DOI: 10.17117/na.2016.03.03.388

Поступила (Received): 30.03.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.03.03.388.pdf>

Нефедьева Т.А., Калюкова Е.Н.
Адсорбция катионов марганца комбинированными
природными фильтрующими материалами

Nefedyeva T.A., Kaljukova E.N.
Adsorption of cations of manganese the
filtering materials combined natural

Исследован процесс адсорбции катионов марганца из растворов на природных сорбентах. Получены количественные характеристики процесса адсорбции данных катионов. Установлена более высокая адсорбционная способность катионов марганца комбинированными сорбентами по сравнению с нативными сорбентами

Ключевые слова: адсорбция, природные сорбенты, изотермы сорбции, количественные характеристики процесса адсорбции

Нефедьева Татьяна Александровна

Аспирант, ведущий инженер

Ульяновский государственный университет

Научно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы

г. Ульяновск, ул. Университетская набережная, 1

Калюкова Евгения Николаевна

Кандидат химических наук, доцент

Ульяновский государственный технический университет

университет

г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32

Process of adsorption of cations of manganese of solutions on natural sorbents is investigated.

Quantitative characteristics of process of adsorption of these cations are received. Higher adsorptive ability of cations of manganese by the combined sorbents in comparison with native sorbents is established

Key words: adsorption, natural sorbents, sorption isotherms, the quantitative characteristics of the adsorption process

Nefedyeva Tatyana Aleksandrovna

Graduate, Leading Engineer

Ulyanovsk state university

Research institute of technology named S.P. Kapitsa

Ulyanovsk, Universitetskaya Embankment st., 1

Kaljukova Eugenia Nikolaevna

Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor

Ulyanovsk state technical university

Ulyanovsk, Severny Venets st., 32

Природные воды сильно различаются как по общему содержанию растворенных солей, так и по относительному содержанию различных ионов. Это различие может существенно отражаться на свойствах воды, важных для той или другой области ее применения: промышленности, бытовых нужд, науки и техники. Железо и марганец придают воде неприятную красно-коричневую окраску и ухудшают ее вкус, вызывают развитие железобактерий, отложение осадка в трубопроводах и их засорение.

В подземных водах марганец чаще всего встречается в форме гидрокарбоната марганца – $Mn(HCO_3)_2$, хорошо растворимого в воде, в концентрациях от 0,5 до 4 мг/л.

Требования, предъявляемые к содержанию марганца в воде, используемой в технологических процессах некоторых производств текстильной, бумажной и других отраслей промышленности и подаваемой хозяйственно-питьевыми централизованными водопроводами ($Mn^{2+} \leq 0,1$ мг/л), вызывают необходимость деманганизации воды.

Источниками попадания марганца в поверхностные водотоки преимущественно в виде $MnSO_4$ являются сточные воды промышленных предприятий. При наличии в поверхностных водах гумусовых соединений, марганец присутствует в виде устойчивых, трудно окисляемых органических комплексов.

Среди методов, успешно применяющихся для очистки природных и производственных сточных вод от ионов металлов, используется сорбционная очистка воды. Проблема обеспечения населения доброкачественной водой становится все более актуальной. Катионы марганца являются обязательной составной частью природной воды, поскольку входят в состав различных почв и пород, по которым протекает вода. Поэтому проблема марганца в воде – одна из самых распространенных. Пока не существует универсального экономически оправданного метода, используемого для очистки воды.

Для удаления марганца из воды, его необходимо перевести в нерастворимое состояние окислением Mn^{2+} в Mn^{3+} и Mn^{4+} . Окисленные формы марганца гидролизуются с образованием практически нерастворимых гидроксидов $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Таким образом, наиболее распространенным методом удаления марганца из воды является метод окисления с последующим осаждением и фильтрацией. Для эффективного окисления марганца необходимо, чтобы величина pH очищаемой воды была на уровне 8,0–8,5. Для очистки природных и производственных сточных вод от катионов после реагентной очистки для доочистки воды широко используется сорбционная очистка воды с использованием как природных, так и синтетических сорбентов, позволяющая снижать содержание в воде загрязнений органического и неорганического происхождения до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости. При очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов практическая задача заключается в подборе местных природных материалов, оптимально сочетающих невысокую стоимость и достаточную глубину очистки.

В связи с этим было решено проверить сорбционную способность по отношению к катионам марганца(II) некоторых природных сорбентов Ульяновской области, таких как опока, диатомит и доломит и сравнить их сорбционную способность нативных и в комбинации с добавкой термически модифицированного доломита. Эти природные сорбенты имеют невысокую стоимость, и в сочетании с достаточной глубиной очистки по отношению к катионам металлов, могли бы использоваться для решения вопросов защиты окружающей среды.

Опока – легкие плотные тонкопористые породы, состоящие в основном из мельчайших частиц кремнезема. Окраска опок может быть от светло-серой до темно-серой. Опока не размокает в воде, ее особенностями являются мезопористая структура и высокая механическая устойчивость. Опоки отличаются повышенным содержанием Fe_2O_3 и MgO . Опоки имеют состав: SiO_2 – 75-80%; Al_2O_3 – 23-18%; Fe_2O_3 – 0,5-1%; H_2O – 0,2-0,5%; CaO – 1-1,2%, остальное – оксиды Mg, Na,

К. Пористость достигает 55% от суммарного объема пор (обычно 30 – 40%). Размер основного количества пор – $2 r_{эф} = 6,0-10,0$ нм.

Диатомит – рыхлая или сцементированная кремнистая горная порода белого, светло-серого или желтоватого цвета. Диатомит более чем на 50 % состоит из панцирей диатомей. Диатомиты обладают большой пористостью, малой плотностью (не тонут в воде), адсорбционными и теплоизоляционными свойствами. Химически диатомит на 96 % состоит из водного кремнезема.

Природный доломит – осадочная карбонатная горная порода, белого, серого или другого цвета, целиком или преимущественно состоящая из породообразующего минерала класса карбонатов – доломита, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Эксперимент

В работе был проведен ряд экспериментов, для определения эффективности очистки сточных вод от катионов марганца(II) сорбционным методом и определения количественных характеристик процесса сорбции на данном природном сорбенте. Сорбционные свойства сорбента определяли статическим методом. Для исследования методом разбавления из раствора сульфата марганца(II) были приготовлены модельные растворы с различным довольно высоким содержанием катионов Mn^{2+} в растворе от 5 мг/л до 150 мг/л. В эксперименте использовалась фракция измельченного сорбента размером частиц 2–3 мм. Сорбент массой 1 г помещали в колбу и заливали раствором, содержащим исследуемый катион с определенной исходной концентрацией, объемом, равным 50 мл. Раствор перемешивали в течение одного часа и затем отфильтровывали. В работе использовались природные сорбенты в нативном состоянии и в комбинации с термически модифицированным доломитом (ДКТ) с массовой долей, равной 1 % по отношению к основному сорбенту. В воде pH раствора не корректировался и не добавлялись окислители.

Природный доломит (доломитовую крошку – ДК) прокаливали при температуре 800-900°C и использовали в качестве добавки к исследуемым сорбентам (ДКТ). Исследуемые сорбенты с добавкой термически модифицированного доломита – это комбинированные сорбенты.

Нативные сорбенты с добавкой, термически модифицированного доломита будем дальше называть комбинированным сорбентом и обозначать «КС-О», «КС-Д» или «КС-ДК».

В работах [1-3] определяли сорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам марганца(II).

Концентрацию катионов марганца определяли до и после процесса сорбции фотометрическим методом на фотоколориметре КФК–2 МП по стандартной методике, основанной на окислении его соединений до MnO_4^- в кислой среде персульфатом аммония или калия в присутствии ионов серебра в качестве катализатора [4].

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре. Количественно адсорбция

Γ определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесным количеством данного вещества. Сравнивая значения исходной концентрации исследуемых ионов с остаточной концентрацией этих ионов в растворе, после контакта раствора с сорбентом, можно сделать вывод об адсорбционной способности данного иона на исследуемом сорбенте и свойствах самого сорбента [5]. Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению (1):

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m_{\text{сорбента}}} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация катионов марганца(II) в растворе, ммоль/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация катионов в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Степень очистки растворов определяли по формуле (2):

$$h = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}})}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация катионов марганца(II) в растворе, мг/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация катионов в растворах после процесса сорбции, мг/л.

Результаты анализов обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения величины адсорбции для каждой исследуемой концентрации из трех выполненных экспериментов.

Обсуждение результатов

По полученным экспериментальным данным была рассчитана адсорбция Γ ионов Mn^{2+} из растворов сульфата марганца на исследуемом природном сорбенте и комбинированном сорбенте с разной исходной концентрацией, и построены изотермы адсорбции (рис. 1).

Опока в нативном состоянии обладает самой высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам марганца по сравнению диатомитом и особенно доломитом. Комбинированные сорбенты всех исследуемых природных фильтрующих материалов обладают повышенной адсорбционной способностью по сравнению с нативными сорбентами. Добавка 1 %-та термически модифицированного доломита к нативной форме исследуемого фильтрующего материала в большей степени отразилась на сорбционных свойствах диатомита и в меньшей степени доломита.

Рис. 1. Изотермы сорбции катионов Mn^{2+} :
а) на нативных опоке, диатомите и доломите; б) на комбинированных сорбентах в зависимости от концентрации исходного раствора

По результатам исследований можно сделать вывод, что степень извлечения катионов марганца(II) на исследуемых сорбентах зависит от исходной концентрации раствора (рис. 2).

Рис. 2. Изменение степени извлечения катионов Mn^{2+} в зависимости от вида сорбента и исходной концентрации раствора: а) диатомит; б) доломит

С увеличением исходной концентрации раствора степень извлечения катионов Mn^{2+} уменьшается в большей степени при адсорбции на нативных сорбентах. Степень извлечения катионов марганца из растворов самая высокая при использовании опоки в нативном и комбинированном состояниях.

Степень очистки раствора от катионов Mn^{2+} и величина адсорбции (Γ) резко увеличивается на комбинированном сорбенте «диатомит-ДКТ» по срав-

нению с исходным диатомитом. При использовании нативного доломита влияние добавки «ДКТ» проявилось только при повышенных концентрациях марганца в очищаемых растворах.

По результатам исследований можно сделать вывод, что степень извлечения катионов марганца(II) на комбинированных сорбентах выше, чем на нативных фильтрующих материалах. На комбинированных сорбентах степень извлечения катионов Mn^{2+} в меньшей степени зависит от исходной концентрации раствора.

Из зависимости $lg\Gamma - lgC_{равн}$ были определены константы уравнения Фрейндлиха для процесса сорбции на доломите. Для определения максимальной адсорбции построили графики в координатах $1/\Gamma - 1/C$ и определили значение максимальной адсорбции, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя (рис. 3 и табл.1).

Рис. 3. Изотермы сорбции катионов Mn^{2+} на нативной и комбинированной опоке в координатах: а) $lg\Gamma - lgC_{равн}$; б) $1/\Gamma - 1/C$

Таблица 1. Сравнение количественных характеристик процесса сорбции катионов марганца(II) на доломите и комбинированном сорбенте

Mn^{2+}	Степень адсорбции, %	Уравнение Фрейндлиха	Γ , ммоль/л ($C_{равн} = 1$ ммоль/л)	$\Gamma_{макс.}$	$\Gamma_{макс.}$
				ммоль/г	мг/г
Диатомит	62-7	$\Gamma = 0,032 \cdot C^{0,54}$	0,032	0,11	6,1
Комбинированный сорбент КС-Д	99,9-63	$\Gamma = 0,13 \cdot C^{0,25}$	0,13	0,18	9,9
Доломит	53 - 14	$\Gamma = ,0085 \cdot C^{0,43}$	0,0085	0,16	8,8
Комбинированный сорбент КС-ДК	52 - 50	$\Gamma = 0,021 \cdot C^{0,97}$	0,021	0,065	21,3
Опока (нативная)	99 - 77	$\Gamma = 0,17 \cdot C^{0,71}$	0,17	0,23	12,6
Комбинированный сорбент (КС-О)	100 - 94	$\Gamma = 0,3 \cdot C^{0,35}$	0,30	0,075	4,1

Аналогично были определены количественные характеристики процесса сорбции на исследуемых диатомите и доломите. Результаты количественных характеристик процесса сорбции катионов Mn^{2+} на нативных и комбинированных сорбентах приведены в таблице 1.

Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что нативная опока обладает более высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам марганца по сравнению с нативными диатомитом и доломитом. Комбинированные сорбенты обладают более высокой адсорбционной способностью по сравнению с нативными сорбентами. В большей степени 1%-ная добавка термически модифицированного доломита сказалась на сорбционных свойствах диатомита.

На всех комбинированных сорбентах получена более высокая степень очистки раствора от катионов Mn^{2+} . На комбинированной опоке степень извлечения катионов Mn^{2+} для растворов с концентрацией от 10 до 100 мг/л достигала практически 100%, а концентрация ионов Mn^{2+} в очищенных растворах была ниже ПДК. Степень извлечения катионов марганца(II) на комбинированном диатомите достигала практически 100% в растворах с концентрацией исходного раствора от 5 до 20 мг/л, а остаточная концентрация катионов Mn^{2+} в исследуемых растворах была ниже или равна ПДК. Таким образом, комбинированные сорбенты обладают повышенной адсорбционной способностью.

Список используемых источников:

1. Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Деманганизация водных растворов природным сорбентом // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. № 4. С. 1340-1342.
2. Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н., Письменко В.Т. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 194-200.
3. Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Количественные характеристики процесса сорбции катионов никеля и марганца на природном сорбенте опока // Башкирский химический журнал. 2009. № 3. С. 55-58.
4. ПНД Ф 14.1: 2.61-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.