

Охрана окружающей среды

УДК 544.47+628.161+553.32

**Мамченко А.В., Якупова И.В.,
Савченко О.А., Чернова Н.Н., Кий Н.Н.**

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев

Исследование физико-химических свойств и морфологии поверхности марганцевой руды при синтезе фильтрующей загрузки для удаления ионов марганца из воды

Исследованы физико-химические свойства и морфология поверхности оксидно-карбонатной марганцевой руды и образцов фильтрующей загрузки, синтезированной на ее основе. Выявлено, что термическая обработка руды приводит к изменению ее состава, который представлен преимущественно оксидами марганца (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) и карбонатом кальция со слоистой структурой, и влияет на повышение прочности кристаллической структуры. Стадия химической модификации обожженной руды приводит к образованию кристаллического слоя на ее поверхности. Установлено, что наличие соединений марганца в составе руды обеспечивает прочную адгезию кристаллической пленки с минеральной подложкой.

Ключевые слова: очистка воды, деманганация, фильтрующая загрузка.

Досліджено фізико-хімічні властивості та морфологію поверхні оксидно-карбонатної марганцевої руди та зразків фільтруючого завантаження, синтезованого на її основі. Виявлено, що термічна обробка руди призводить до зміни її складу, який представлено здебільшого оксидами марганцю (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) й карбонатом кальцію з шаруватою структурою, та впливає на підвищення міцності кристалічної структури. Стадія хімічної модифікації обпаленої руди призводить до утворення кристалічного шару на її поверхні. Встановлено, що наявність сполук марганцю у складі руди забезпечують міцну адгезію кристалічної плівки з рудою.

Ключові слова: очищення води, деманганация, фільтруюче завантаження.

Проблема обеспечения населения качественной питьевой водой с каждым годом становится все острее. Это вызвано тем, что существующие технологии подготовки питьевой воды устарели, так как они были рассчитаны на воды I–II класса, а постоянно возрастающий уровень антропогенной нагрузки привел к деградации водных ресурсов до уровня III–IV класса качества.

В настоящее время активное развитие получили локальные системы средней и небольшой производительности для очистки воды от определенных типов загрязнителей, в том числе от ионов тяжелых металлов, в частности, железа и марганца. Для удаления таких соединений в процессах водоподготовки часто используются загрузки с каталитическими свойствами, в том чис-

ле фильтрующие материалы на основе природных руд [1–4]. Для получения таких загрузок применяют метод нанесения активного компонента в виде тонких пленок на подложку инертного материала. Вследствие своих физических и химических свойств, разнообразия полиморфных, морфологических и туннельных структур диоксид марганца является одним из важнейших оксидов переходных металлов, который широко используется в качестве катализатора.

С целью очистки воды от соединений железа и марганца разработана технология получения фильтрующей загрузки модификацией минерального сырья неорганическими оксидами [5, 6]. В качестве минерального сырья использовали оксидно-карбонатную марганцевую руду Никопольского месторождения (Украина). Фильтрующую загрузку получали двухстадийной последовательной термической и химической модификацией.

Для марганцевых руд ($MnCO_3 \cdot CaCO_3$) характерны следующие свойства [7, 8]: 1) основная масса карбонатов представлена изоморфным рядом манганокальцита — кальциевого родохрозита. В зоне перехода окисных руд в карбонатные с различной степенью интенсивности развиты процессы окисления, обусловившие образование окисно-карбонатных руд, характеризующихся специфическими взаимоотношениями между карбонатными и окисными минералами; 2) отсутствие в окисных рудах мономинеральных рудных агрегатов. Чаще это комплекс нескольких рудных мелко- и тонкозернистых минералов, тесно ассоциированных друг с другом; 3) в вертикальном разрезе рудного горизонта проявляется неправильная грубая слоистость, обусловленная перемежаемостью нескольких слоев различных текстурно-минералогических разновидностей руд; 4) как правило, в слое определенной текстурно-минералогической разновидности руд присутствуют в переменном количестве агрегаты другого минерального состава и текстуры.

По данным Никопольского ГОКа, примесь кварца SiO_2 составляет 10–15 %, кальцита $CaCO_3$ — 5–8 %, гематита Fe_2O_3 — 1–1,5 %.

Специфические особенности состава и структуры руды каждого отдельного месторождения могут в значительной степени влиять на ее поведение в технологических процессах, поэтому практика изучения вещественного состава руд показывает, что ограничиваться только исследованиями химического состава нельзя.

Цель настоящей работы — изучение физико-химических свойств конечного продукта и образцов после промежуточных стадий модификации для понимания механизма процессов в технологическом цикле, протекающих на поверхности и в приповерхностных слоях гранул фильтрующей загрузки.

Для выполнения исследований использовали оксидно-карбонатную марганцевую руду как наиболее распространенную на территории Украины и синтезированную на ее основе фильтрующую загрузку. Для сравнения были исследованы наиболее используемые для деманганации воды фильтрующие загрузки $Purolox$ и $Birm$, содержащие в качестве каталитического агента кристаллическую пленку MnO_2 .

Исходные и полученные термической активацией образцы исследовали дифференциально-термическим методом на дериватографе Q1000 фирмы MOM (ВНР) при скорости нагрева 10 и 4 °С/мин.

Фазовый состав определяли рентгенографическим методом. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-1. Использовали CoK_{α} -излучение. Режим работы трубки: $U = 35$ кВ, $I = 10$ А, скорость развертки — 1 и 2 град./мин.

Измерение площади и объема пор адсорбции азота при температуре его кипения 77 К на порометре Quantachrome Instruments 2.01. Все исследуемые образцы предварительно вакуумировали в течение 20 ч при 180 °С.

Исследование морфологии поверхности сорбентов-катализаторов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6060LA. Для наблюдения поверхности в случае низкой электропроводности на минеральную матрицу напыляли слой золота.

Для диагностики термоактивных фаз использовался термический анализ.

На рис.1 представлены дериватограммы сырой марганцевой руды, а также руды после обжига. Можно выделить основную группу совпадающих эффектов, которым соответствуют фазовые превращения, отвечающие диссоциации $MnCO_3$ с образованием MnO (550–650 °С), а также перекрывающиеся эффекты от реакций окисления MnO до курнакита Mn_2O_3 (730–800 °С) и разложения $CaCO_3$ (815–950 °С), сопровождающиеся изменением массы образца [9–11].

Таким образом, после стадии термического обжига марганцевой руды состав основной фазы обожженного образца представлен преимущественно оксидами марганца и карбонатом кальция ($MnCO_3 \cdot CaCO_3$). В результате дегидратации и перекристаллизации формируется новая минеральная фаза со слоистой структурой.

Для карбонатных структур характерны слабые эндотермические эффекты при 150, 300 и 600 °С, которым отвечают процессы перекристаллизации. Из-за специфических взаимоотношений между карбонатными и окисными минера-

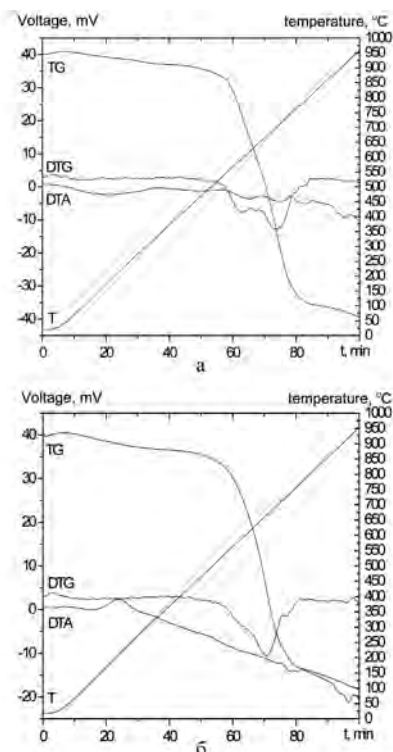


Рис.1. Дериватограммы образцов сырой (а) и обожженной (б) марганцевой руды.

лами с образованием фазы взаимодействия, обусловленными когерентностью кристаллических решеток карбонатов кальция и марганца, прокаливание при высоких температурах приводит к тому, что новая структура активного компонента и оставшийся каркас карбоната кальция находятся в еще более тесном дисперсном взаимодействии. Повышение прочности кристаллической структуры подтверждается исследованием механических свойств образцов (табл.1).

Данные о тесном дисперсном взаимодействии карбонатных структур с соединениями марганца подтверждают результаты рентгенофазового анализа, представленные на рис.2.

Для всех образцов на основе марганцевой руды хорошо заметны окристаллизованные пики кварца (SiO_2) и арагонита (CaCO_3). При этом несмотря на значительную концентрацию оксидов марганца пики, относящиеся к оксидам марганца, на дифрактограммах не появляются ни до, ни после прокаливания. Отсутствует так называемый гало-эффект, который ха-

Таблица 1. Механическая прочность образцов после отдельных стадий модификации

Образец	Измельчаемость, %	Истираемость, %
Марганцевая руда сырая	0,195	0,022
Марганцевая руда обожженная	0,056	0,018
Фильтрующая загрузка на основе марганцевой руды	0,028	0,0068

рактерен для тонкозернистых фаз. Это означает, что оксиды марганца рентгеноаморфны и находятся в дисперсном, структурно неупорядоченном состоянии. Оксиды марганца сами по себе являются трудными объектами для рентгенофазового анализа, так как обычно их дифрактограммы содержат ограниченный набор диффузных отражений. При значительном содержании рентгеноаморфных фаз резко снижается порог обнаружения присутствующих минеральных фаз, которые плохо или недостаточно хорошо окристаллизованы. Это объясняет набор сложных рефлексов, характерных для соединений ортоклаза из группы полевого шпата $2\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] = \text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, клиноптилолита $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, вермикулита $(\text{MgFe})_3[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из группы гидрослюд, глауконита из группы железистых гидрослюд переменного состава (рис.2) [8, 11–13]. Влияние рентгеноаморфных фаз на общую картину объясняет отсутствие пиков кристаллического оксида марганца образца фильтрующей загрузки, синтезированной на основе марганцевой руды после второй ступени модификации.

Известно, что термическая обработка руды способствует активации поверхности [14–16]. Для марганцевых карбонатных руд это объясняется разложением MnCO_3 до оксидов металла и CO_2 , а также растрескиванием породы при вы-

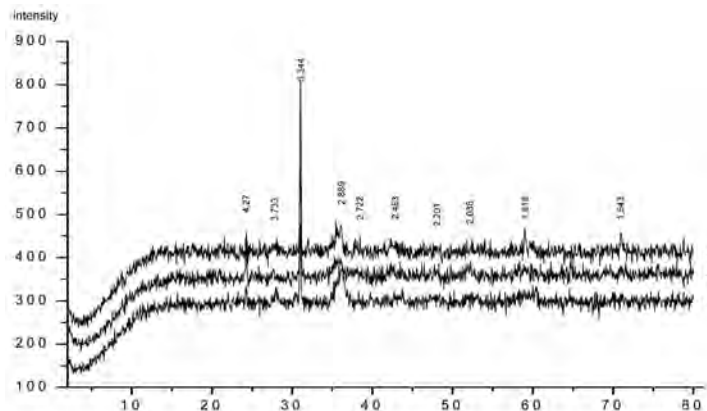


Рис.2. Результаты рентгенофазового анализа образцов: 1 — сырая марганцевая руда; 2 — обожженная марганцевая руда; 3 — фильтрующая загрузка на основе марганцевой руды.

Таблица 2. Характеристики сорбентов

Образец	Общий объем пор, $\times 10^{-3}$, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Радиус пор, занимающих максимальный объем, нм
Марганцевая руда	12,78	8,03	2,65
Марганцевая руда обожженная	62,96	13,92	5,45–8,95; 13,2–13,6
Фильтрующая загрузка на основе марганцевой руды	70,32	19,74	2,65
Birm	53,37	10,96	2,74
Purolox	31,14	9,99	2,65

делении адсорбционной воды [17] и резкого охлаждения материала после обжига. Это отражается на приросте площади поверхности и объеме пор материала. Результаты измерения площади и объема пор образцов сорбентов, измеренные методом эталонной порометрии по сорбции азота, приведены в табл.2. Из нее видно увеличение общего объема пор и удельной поверхности образцов руды на разных стадиях модификации. Из сравнения этих значений для образцов готовых фильтрующих загрузок следует, что наибольшими общим объемом пор и удельной поверхностью обладает образец фильтрующей загрузки на основе марганцевой руды.

Это подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис.3, а-г). На рис.3, а-в можно наблюдать эволюцию поверхности руды в результате обжига, а также появление сложного рельефа поверхности образца обожженной руды, а после стадии химической модификации — образование кристаллического слоя на ее поверхности. Оксиды марганца, находящиеся в структуре подложки, в процессе химического взаимодействия с раствором модификатора окисляются до MnO₂ и являются центрами зародышеобразования, обеспечивая прочную адгезию растущего кристалла с минеральной подложкой. Наличие развитой поверхности и центров кристаллизации в насы-

щенных растворах создает условия для роста крупных агрегатов. На рис.3, в видны крупные друзы с развитой поверхностью, являющиеся трехмерными кристаллами. Несмотря на то, что неравномерность заполнения впадин и выступов исходного рельефа в условиях роста пленки вносит неопределенность в оценке ее толщины, видно, что оксидная структура представлена крупными кристаллическими друзами, монолитно сцепленными с подложкой. С учетом масштабирования СЭМ приблизительная толщина каталитического слоя составляет 1–20 мкм. На рис.3, в-д показано, что образец фильтрующей загрузки обладает наиболее развитой поверхностью.

На основании данных, полученных методом сканирующей микроскопии, лабораторных испытаний механической прочности и химической стойкости сорбентов-катализаторов сделано предположение, что наиболее вероятным механизмом связи подложка-кристалл-среда является механизм Странжко-Крастанова, который характеризуется хорошей адгезией первого монослоя с подложкой и слабой адгезией с ней трехмерных агрегатов типа друз.

Выводы

Исследование морфологии поверхности и физико-химических свойств оксидно-карбонатной марганцевой руды и образцов фильтрующей загрузки, синтезированной на ее основе, показало, что стадия термического обжига является важным этапом обработки материала.

Разложение в процессе термического обжига входящих в состав руды карбонатов марганца до оксидов марганца благоприятно сказывается на процессе химической модификации подложки при формировании кристаллической пленки.

Оксиды марганца, находящиеся в структуре подложки, в процессе химического взаимодействия с раствором модификатора окисляются до MnO₂ и являются центрами зародышеоб-

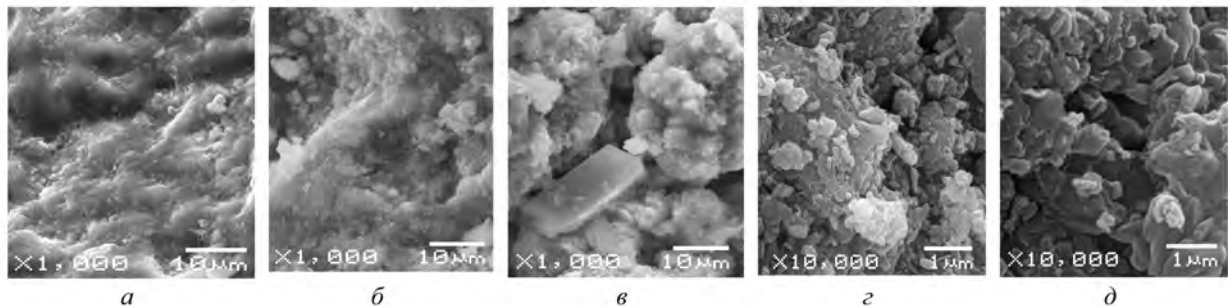


Рис.3. Вид поверхности мезопор образцов: а — сырая руда; б — обожженная руда; в — фильтрующая загрузка на основе марганцевой руды; г — Purolox; д — Birm.

разования, обеспечивая прочную адгезию растущего кристалла с минеральной подложкой.

Исследование химического состава показало наличие в теле руды значительных примесей кварца, который заметно отличается по физическим свойствам от основной фазы минерала и обуславливает технологические трудности при дроблении материала. Однако с точки зрения эксплуатации фильтрующей загрузки на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды в процессах очистки воды от ионов марганца наличие кварца положительно сказывается на гидродинамике процесса водоочистки и является важным фактором сохранения гранулометрической стабильности зерен материала.

Список литературы

1. Гончарук В.В. // Химия и технология воды. — 1994. — Т. 16, № 5. — С. 467–472.
2. Мильнер А.А., Резников Г.Д. // Там же. — 1996. — Т. 18, № 1. — С. 83–88.
3. Лукашевич О.Д. // Там же. — 2006. — Т. 28, № 2. — С. 196–206.
4. Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. — М. : Высш. шк., 1984. — 368 с.
5. ТУ У 24.6-05417348-011:2009. Сорбент-катализатор для удаления ионов марганца и железа из воды. — Введ. 14.12.09.
6. Пат. 84108 Укр., МПК⁸ В 01 J 20/02, С 02 F 1/64. Спосіб одержання завантаження та спосіб його використання для очистки води від марганцю і/або заліза / В.В.Гончарук, О.В.Мамченко, М.М.Кий та ін. — Опубл. 10.09.08, Бюл. № 17.
7. Пирогов Б.И., Пирогова В.В. Минералогическое исследование железных и марганцевых руд. — М. : Недра, 1973. — 214 с.
8. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. — М. : Наука, 1989. — 208 с.
9. Берг Л.Г. Введение в термографию. — М. : Изд-во АН СССР, 1969. — 395 с.
10. Топоров Н.А., Булак Н.М. Кристаллография и минералогия. — Л. : Химия, 1972. — 503 с.
11. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М. : Высш. шк., 1981. — 335 с.
12. Сметанникова О.Г. Методические указания по рентгеновскому исследованию оксидов и гидрооксидов марганца. — Л., 1988. — 32 с.
13. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. — Новосибирск : Наука, 1982. — 111 с.
14. Корнева Т.А., Николаева И.В. // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. — 1971. — Вып. 144. — С. 132–144.
15. Технологическая оценка минерального сырья. Нерудное сырье : Справ. / Под ред. П.Е.Остапенко. — М. : Недра, 1995. — 507 с.
16. Мамченко А.В., Кий Н.Н., Чернова Л.Г. и др. // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30, № 3. — С. 347–357.
17. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. — Киев : Гостехиздат УССР, 1951. — 688 с.

Поступила в редакцию 31.05.12

Mamchenko A.V., Yakupova I.V., Savchenko O.A., Chernova N.N., Kij N.N.

The Institute of Colloid and Water Chemistry of NASU, Kiev

The Research of Physicochemical Properties and Surface Morphology of the Manganese Ore by Filtration Medium Synthesis for Manganese Ions Removal from Water

The physicochemical properties and surface morphology of oxide-carbonate manganese ore and samples of filter media synthesized on its basis are investigated. It is founded that heat treatment of ore leads to its composition change which is represented mainly by manganese oxides (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) and layered structure calcium carbonate and affects on crystal structure strength increase. The stage of burned ore chemical modification causes crystalline layer formation on its surface. It is established that manganese availability in ore provides strong adhesion of the crystal film and mineral substrate.

Key words: water purification, manganese removal, filtration medium.

Received May 31, 2012