

В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО
БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА ИЗ ВОДЫ**

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Получены экспериментальные данные о сорбционных свойствах нового материала на основе базальтового волокна и функционального покрытия из MnO_2 по отношению к Mn^{2+} в воде. Определены кинетические параметры химической реакции на поверхности материала.

Ключевые слова: базальтовое волокно, деманганация воды, катализатор, оксид марганца, сорбент, модель химической кинетики.

Введение. Одним из самых эффективных способов удаления ионов марганца и железа из воды является ее аэрирование с целью десорбции растворенных газов (CO_2 и H_2S) и насыщения кислородом воздуха, при этом повышается ее окислительно-восстановительный потенциал (Eh) [1]. Образовавшиеся гидроксиды Fe (III) и Mn (III,IV) можно удалить на фильтрах-осветлителях. Процесс интенсифицируется применением каталитически активных загрузок, которые могут окислять Fe^{2+} и Mn^{2+} на своей поверхности при минимальном содержании кислорода в воде и $pH < 8,5$. Основная сложность возникает при одновременном удалении железа и марганца. Как правило, на первой стадии удается осуществить деферризацию воды и только после этого ее деманганацию. Известно, что оксиды Mn (III,IV) оказывают каталитическое действие на процесс окисления ионов железа и марганца в воде [1]. На этом свойстве основаны большинство каталитически активных загрузок.

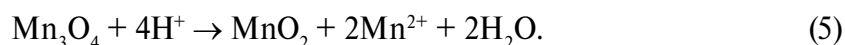
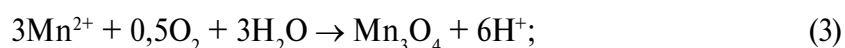
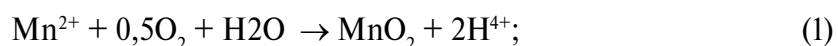
В настоящее время наибольшее распространение получил фильтрующий каталитический материал Birgm[®] ("Clack Co.", США) [2]. Следует отметить, что зачастую в качестве носителей для катализатора используют природный цеолит [3]. Его получают путем обработки

© В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, 2013

перманганатами калия в щелочной среде с последующим закреплением персульфатами натрия, или термической обработкой. Основным недостатком указанных типов зернистых материалов – их интенсивное истирание во время эксплуатации. К тому же площадь контакта ограничивается поверхностью зерен фильтрующего материала, имеющей условно форму близкую к шару, основной объем которого занимает внутреннее неиспользуемое пространство.

Большой перспективой в настоящее время обладают волокнистые сорбционные и каталитические материалы с высокоразвитой поверхностью. В частности, для обезжелезивания воды был апробирован материал "Бентосорб" [4], который имеет сорбционно-ионообменные свойства за счет модификации поверхности базальтовых волокон (БВ) активированными ионообменными бентонитовыми глинами. Нами путем модификации БВ оксидными композициями марганца получен сорбционно-каталитический материал под рабочим названием "Марганосорб" [5]. Проведенные предварительные испытания химической стойкости нанесенного покрытия сорбента показали, что он в воде в диапазоне значений рН от 6,5 до 9 не растворяется.

Процесс окисления ионов марганца (II) в воде довольно сложен, но наиболее вероятны, на наш взгляд, следующие реакции [6]:



Эти реакции на полученном сорбенте могут протекать с изменением некоторых стадий за счет активности каталитического слоя.

Цель данной работы – изучение сорбционно-каталитических характеристик волокнистого материала с функциональным покрытием, используемого при водоочистке, а также механизмов процессов, протекающих на поверхности полученного материала, и кинетики сорбции Mn^{2+} из водного раствора.

Методика эксперимента. В качестве носителя для каталитического слоя использовали непромасленные базальтовые ультратонкие волокна (г. Кемерово), которые предварительно измельчали в реакторе периодического действия с мешалкой. Получение нового волокнистого сорбента осуществляли по классической схеме химического осаждения гидроксидов Mn (III,IV) в щелочной среде. Основное отличие заключалось в замене перманганата калия на пероксид водорода из-за меньшей доступности первого – как более эффективного, по нашему мнению, реагента. Термическое закрепление полученной оксидной пленки происходило в муфельной печи при 350°C [5].

Определение кинетики сорбции ионов марганца на "Марганосорбе" осуществляли путем перемешивания в колбах растворов объемом 100 см³ с концентрацией марганца 200 мг/дм³ (раствор готовили на основе соли MnSO₄) и сорбента массой 1 г с последующими отбором пробы (в интервале 0,3 – 24 ч) и анализом. Концентрацию катионов марганца определяли до и после процесса сорбции фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3 МП по методу с сульфасалициловой кислотой с предварительным построением калибровочной кривой.

Результаты и их обсуждение. Одним из важнейших факторов изучения сорбционных свойств БВ является построение кривых кинетики сорбции веществ на материале.

На рис. 1 изображена кинетическая кривая сорбции ионов марганца на "Марганосорбе". Видно, что равновесие в системе достигается за 14 ч. В течение первого часа сорбционная емкость материала достигает 7 мг/г, что составляет почти половину от максимально возможной емкости в этих условиях. Первым этапом изучения кинетики сорбции является определение лимитирующей стадии данного процесса, который укрупненно можно представить в виде:

- внешняя диффузия извлекаемых компонентов через пленку на поверхности материала;
- внутренняя диффузия тех же компонентов в порах сорбента;
- химическая реакция на нанесенном катализаторе.

Для внешнелимитируемых процессов кинетическая кривая описывается уравнением [7]

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t + c, \quad (6)$$

где F – скорость достижения равновесия, рассчитываемая как $F = a_t/a_e$ (здесь a_t и a_e – сорбционная емкость материала соответственно в момент времени t и в состоянии равновесия, мг/г); γ и c – постоянные величины для данных условий; t – время, ч.

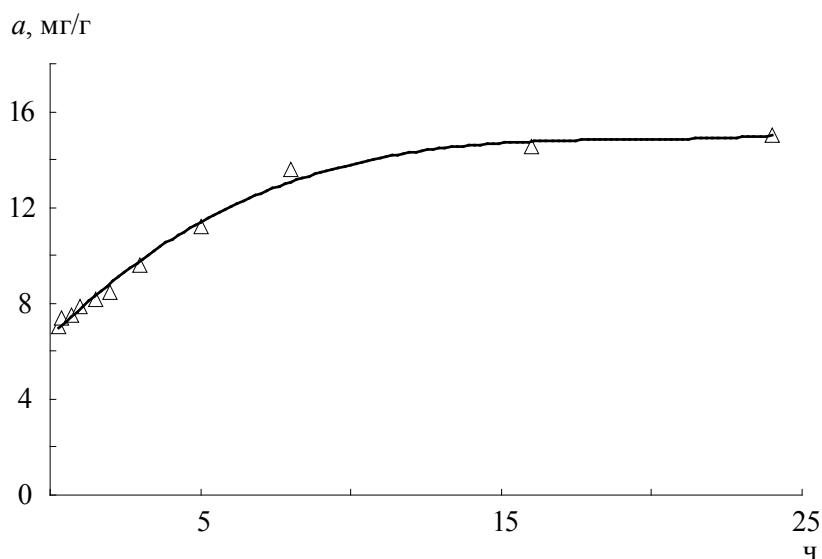


Рис. 1. Кинетика изменения сорбционной емкости (a) "Марганосорба" в зависимости от времени при $C_{нач}(Mn^{2+}) = 200 \text{ мг/дм}^3$.

С целью определения влияния внешней диффузии на скорость сорбции была проведена соответствующая обработка интегральных кинетических кривых. Зависимость $-\ln(1 - F) = f(t)$ для процесса, происходящего на "Марганосорбе", приведена на рис. 2 и достаточно точно описывается линейным уравнением, поэтому можно считать, что вклад внешней диффузии в механизм сорбции является значительным. Следует отметить, что в данном случае рассматриваемая зависимость (см. рис. 2) не выходит из начала координат и отсекает на оси ординат определенный участок. Следовательно, процесс может идти в смешанно-диффузионном режиме, т.е. контролируется одновременно диффузией в пленке раствора и диффузией в порах сорбента.

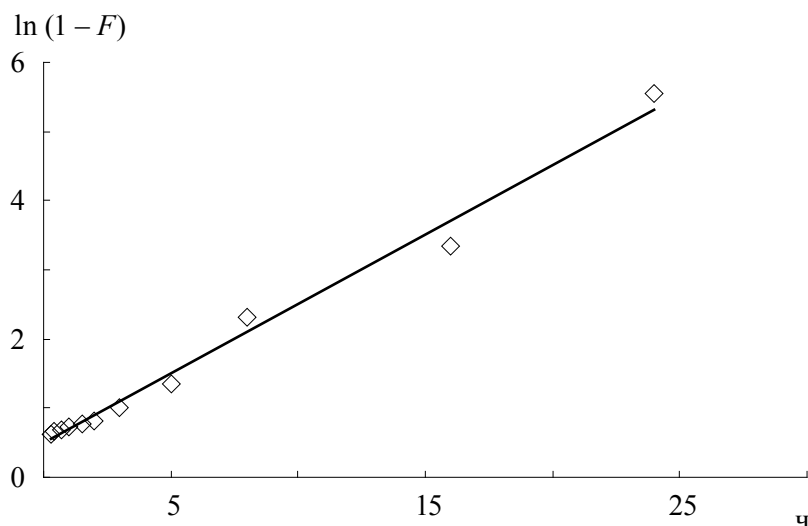


Рис. 2. Зависимость $-\ln(1-F)=f(t)$ при сорбции ионов марганца на "Марганосорбе".

Доказательством того, что одной из стадий, лимитирующих сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $a_t = f(t^{1/2})$. Кривая, представленная на рис. 3, является мультлинейной. Она не выходит из начала координат и описывается уравнением

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A, \quad (7)$$

где k_d – константа скорости внутренней диффузии, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$; A – отрезок, отсекаемый $a_t = f(t)$ на оси ординат.

Первый участок на рис. 2 относится к диффузии сорбата из раствора к поверхности сорбента через пленку, второй участок характеризует диффузию в порах [7]. Это позволяет сделать вывод о том, что на сорбционный процесс оказывает влияние внутренняя и внешняя диффузия. Константы скоростей внешней и внутренней диффузии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости внутренней и внешней диффузии

Константы скорости диффузии	
внешней	внутренней
$\gamma = 0,21; c = 0,49$	$k_d (I) = 1,57; A(I) = 6,26$
	$k_d (II) = 3,59; A(II) = 9,36$
	$k_d (III) = 0,70; A(III) = 11,66$

Для исследуемого материала возможно проявление хемосорбционных свойств, поэтому существенный вклад в кинетику извлечения ионов марганца из раствора может вносить также стадия химической реакции на поверхности материала. Нами были обработаны экспериментальные данные применимости моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии в процесс сорбционного извлечения ионов марганца из воды.

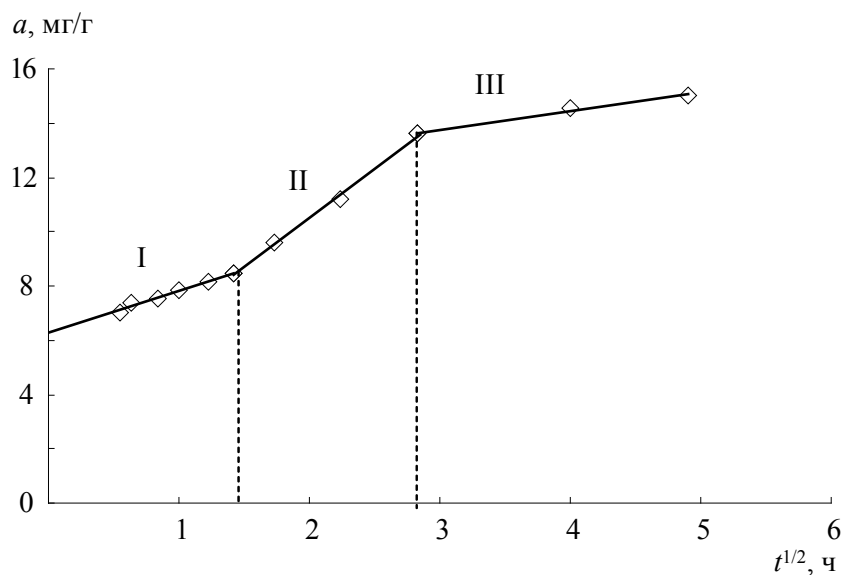


Рис. 3. Зависимость $a = f(t^{1/2})$ при сорбции ионов марганца на "Марганосорбе".

Считается, что большинство химических реакций, протекающих на поверхности сорбента, происходят практически мгновенно и не влияют на общую скорость сорбции [7]. Однако, если сорбируемые ионы подвержены гидролизу, или процесс сопровождается ионными реакциями, такими, как нейтрализация или комплексообразование, то данное допущение может быть неправильным, и лимитирующей стадией могут быть химические взаимодействия. Для установления влияния хемосорбции на общую скорость процесса были проверены кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядка, модифицированного второго порядка, а также уравнение Еловича [8] (табл. 2).

Таблица 2. Уравнения моделей химической кинетики

Модель	Кинетические уравнения сорбции		R^2
	Интегральная формула	Параметры кинетических моделей	
Псевдопервого порядка	$a_t = a_e(1 - e^{-k_1 \cdot t})$	$a_e = 15,04$ $k_1 = 0,01$	0,988
Псевдвторого порядка	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$	$a_e = 15,04$ $k_2 = 0,0015$	0,995
Модифицированного второго порядка	$a_t = a_e(1 - \frac{1}{b + k_2 \cdot t})$	$a_e = 15,04$ $k_2 = 0,02$ $b = 0,80$	0,936
Еловича	$a_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a \cdot b \cdot t)$	$\alpha = 8,40$ $\beta = 0,59$	0,973

Примечание. k_1 , k_2 , k_2' – константы скорости сорбции модели соответственно псевдопервого порядка (мин^{-1}), псевдвторого порядка ($\text{г}(\text{мг} \cdot \text{мин})^{-1}$), модифицированного второго порядка (мин^{-1}); b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b < 1$; α – начальная скорость сорбционного процесса ($\text{г}(\text{мг} \cdot \text{мин})^{-1}$); β – константа уравнения Еловича ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$); R^2 – величина достоверности аппроксимации (логарифмированного уравнения).

Следует отметить, что наиболее подходящей в данном случае ($R^2 = 0,995$) является модель псевдвторого порядка, согласно которой хи-

мическая реакция на поверхности сорбента лимитирует сорбционный процесс [8]. Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов марганца с сорбентом оказывает влияние на общую скорость процесса. Разделить же вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений достаточно сложно. Скорее всего, здесь наблюдается суммарный эффект всех стадий процесса.

Выводы. В результате проведенных исследований определено влияние стадий сорбционного процесса извлечения Mn^{2+} из воды с помощью полученного материала "Марганосорб". Изучено воздействие диффузионных ограничений на общую скорость сорбции, предложена модель химической кинетики псевдвторого порядка.

Резюме. Одержано експериментальні дані сорбційних властивостей нового матеріалу на основі базальтового волокна та функціонального покриття з MnO_2 по відношенню до іонів Mn^{2+} у воді. Визначені кінетичні параметри хімічної реакції на поверхні матеріалу.

V.O. Buravlev, E.V. Kondratyuk, L.F. Komarova

INVESTIGATED OF THE SORBTIONAL PROPERTIES MODIFIED BASALT FIBER FOR MANGANESE IONS REMOVAL FROM WATER

Summary

Experimental data about sorption properties of material on the basis of basalt fiber and a functional coating MnO_2 to Mn^{2+} ions in water are obtained. Kinetic parameters of chemical reaction to material surfaces are defined.

Список использованной литературы

- [1] *Николадзе Г.И.* Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. — М.: Высш. шк., 1987. — 479 с.
- [2] *Водоподготовка: Справочник /*Под ред. С.Е. Беликова. — М.: Аква-Терм, 2007. — 240 с.

- [3] *Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Ivanova Z.G., Krysenko D.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N2. – P. 85 – 91.
- [4] *Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Буравлев В.О.* // Вода Magazine. – 2008. – №8(12).– С.36 – 38.
- [5] *Буравлев В.О., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. и др.* // Ползуновский вест. – 2011. – № 4/2 – С. 186 – 188.
- [6] *Viatah R.* Adsorptive Removal of Manganese, Arsenic and Iron from Groundwater: Diss. The Degree of DOCTOR. – Delft (Netherlands), 2009. – 198 p.
- [7] *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г.* Адсорбционная технология очистки сточных вод. – К.: Наук. думка, 1981. – 175 с.
- [8] *Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G.* //J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2003. – **78**, N 5.– P. 562 – 571.

Поступила в редакцию 11.07.2012 г.