

ДЕМАНГАНАЦИЯ ВОДЫ НА УГЛЕРОД-СИЛИКАТНОМ КОМПОЗИТЕ

Е.И. Горелова, В.В. Котов, Г.Н. Данилова

Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

С целью очистки воды от примесей синтезирован композит на основе активированного угля БАУ-А, диоксида кремния и каолина с добавкой серебра. Методом растровой микроскопии установлено повышение степени дисперсности до наночастиц фрагментов композита после обработки его раствором NaOH. Исследованы процессы сорбции ионов Mn^{2+} из водных растворов. Установлены физико-химические свойства (предельная удельная сорбция, коэффициент селективности, коэффициент распределения). Предложен механизм сорбции Mn^{2+} , заключающийся в том, что при его малых концентрациях имеет место ионообменная сорбция, а при высоких — абсорбционный процесс с перераспределением ионов между равновесным раствором и поровым пространством. Выявлены концентрации, ниже которых сорбционная очистка достигает ПДК, а также верхний предел концентраций, при котором композит сохраняет селективность.

Ключевые слова: деманганация, сорбент, углерод-силикатный композит, наночастицы, вода

Water Demanganation with the Help of the Carbon-Silicate Composite

E.I. Gorelova, V.V. Kotov, G.N. Danilova

Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, 394087 Voronezh, Russia

Composite activated carbon BAU-A, silica and kaolin with addition of silver has been synthesized for the purpose of water purification from impurities. The increase in the degree of composite fragments dispersion to nanoparticles after treatment with NaOH with the help of microscopy scanning method has been revealed. Processes of ions Mn^{2+} sorption from aqueous solution have been investigated. Physico-chemical properties (limiting specific adsorption, selectivity coefficient, distribution coefficient) have been established. The mechanism of Mn^{2+} sorption has been proposed. It shows that when its concentrations is low, then ion-exchange sorption takes place, while at high concentration, the absorption process with ion redistribution equilibrium between the solution and the pore space takes place. The concentration, lower which the sorption clearing reaches MPC has been revealed, as well as the upper limit of the concentration at which the composite preserves selectivity.

Keywords: demanganation, sorbent, carbon silicate composite, nanoparticles, water

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-04-12-15

В настоящее время в мире наблюдается тенденция возрастающего дефицита питьевой воды. Кроме того, расширение техногенной нагрузки на окружающую среду вызывает снижение качества воды вследствие загрязнения ее поллютантами. Одними из наиболее вредных токсикантов, содержащихся в питьевой воде, являются ионы тяжелых металлов, которые, попадая в животные организмы, блокируют их ферментные системы и вызывают канцерогенное и мутагенное воздействия [1].

Марганец, наряду с железом и некоторыми другими тяжелыми металлами, входит в состав всех подземных и поверхностных вод. Источниками его попадания в воду являются минеральный состав горных пород водоносных горизонтов, а в гораздо большей степени — выбросы металлургических предприятий, особенно в местах, находящихся выше водозаборов.

Эффективными методами очистки воды от тяжелых металлов являются сорбционные методы, использование которых позволяет достичь ПДК. Для

очистки воды от соединений марганца используют ионообменные смолы, синтетические и природные модифицированные сорбенты. Широко применяется способ извлечения перманганат-ионов из водных растворов сорбцией на анионите АМ-26 [2] при их высоких концентрациях. Сорбция двухзарядных ионов марганца с исходным содержанием 3 мг/л может быть осуществлена на алюмосиликате, модифицированном оксидами марганца и железа (сорбент Birm компании Clack Corporation, США) [3]. В работе [4] предло-

жена технология очистки воды от ионов Mn^{2+} путем введения в нее перманганата калия. Технология не позволяет достичь ПДК по марганцу, а для более полной очистки требуется введение дополнительных окислителей (гипохлорид натрия), что вызывает необходимость дополнительной технологической операции для его удаления. В работах [5, 6] по сорбции ионов Mn^{2+} на природных сорбентах опоке и доломите [5], а также шунгите [6] установлены сорбционные характеристики фильтрующих материалов и сделаны выводы об их перспективности вследствие дешевизны. В работе [7] сделана попытка увеличения эффективности сорбции ионов марганца из воды на диоксиде титана в поле постоянного электрического тока. Однако практически во всех упомянутых работах нет данных о достижении ПДК по марганцу, что связано с недостаточно высокой эффективностью сорбционного процесса.

В связи с вышесказанным необходима разработка новых, более эффективных сорбентов для деманганации воды. Нами в работе [8] при извлечении ионов марганца из воды был использован композитный сорбент БАКС-003 на основе активированного угля, диоксида кремния и синтетического коалина. В ходе опытов было отмечено увеличение обменной емкости сорбента с повышением pH, связанное с переходом кремниевых форм сорбента из кислотных в солевые. Однако исследование проводилось при высоких концентрациях марганца, что не позволило выявить сорбционную способность при концентрациях, близких к ПДК.

Для повышения эффективности сорбционного процесса была разработана рецептура нового сорбента (БАКС-004), представляющего собой модифицированный сорбент БАКС-003.

Цель работы — установление сорбционных характеристик сорбента БАКС-004 и условий его использования для очистки воды до уровня ниже ПДК по марганцу.

Экспериментальная часть

Получение сорбента включало несколько стадий. Обезво-

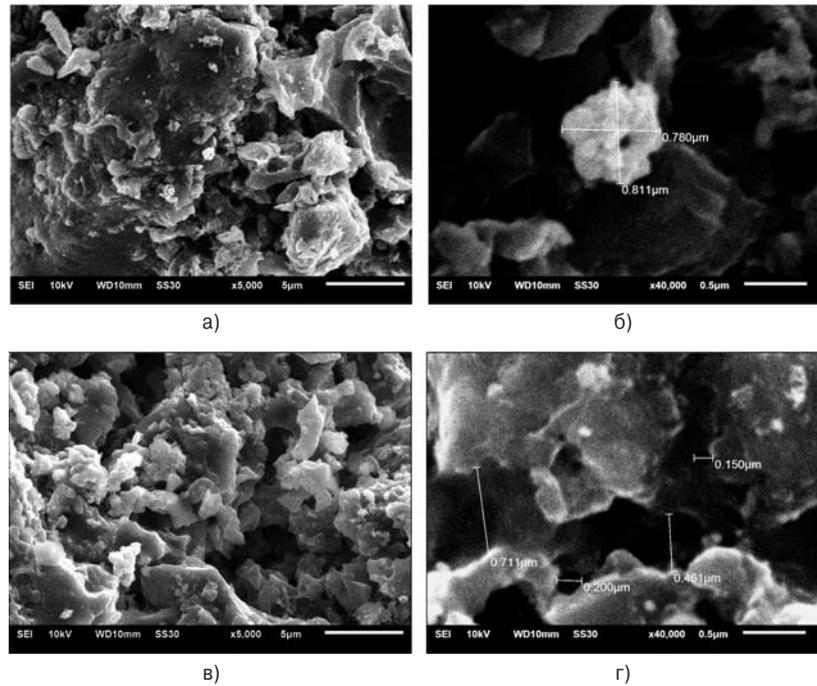


Рис. 1. Растровое электронномикроскопические фотографии сорбентов до обработки (а — $\times 5000$; б — $\times 40000$) и после обработки (в — $\times 5000$; г — $\times 40000$) раствором NaOH

Fig. 1. Raster electron microscopic photographs of sorbents before processing (a — $\times 5000$; b — $\times 40000$) and after processing (c — $\times 5000$; g — $\times 40000$) NaOH solution

женный при 423 К аморфный диоксид кремния, а также уголь БАУ измельчали на коллоидной мельнице. Параллельно получали наночастицы серебра обработкой глюкозой гидроксида диамминсеребра, а также синтетический коалин действием сульфата алюминия на силикат натрия. Далее проходило смешивание полученных ингредиентов с добавлением сульфата марганца, концентрирование полученной массы до глинообразного состояния и ее гранулирование. Массовое соотношение компонентов композиции составило, %: активированный уголь — 69; диоксид кремния, коалин и сульфат марганца — 10; серебро — 1.

Гранулы композита высушивали при 373 К и прокачивали при 973 К без доступа кислорода. Полученный сорбент выдерживали в 1 М растворе серной кислоты и отмывали от примесей, в том числе $MnSO_4$, дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Состав композита предполагает возможность комплексной очистки вод от ионизированных примесей, органических веществ и микроорганизмов, при этом сорбция тяжелых металлов, в

частности марганца, должна проходить при ионном обмене с фиксированными ионами силикатного компонента.

Часть полученного исходного сорбента обрабатывалась 0,1 М раствором гидроксида натрия с целью повышения его обменной емкости.

Фотографии образцов сорбента, полученные методом растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM6510-LV (Япония) с энергодисперсионной приставкой Bruker, показаны на рис. 1. Сравнение образцов до (рис. 1, а, б) и после обработки раствором NaOH (рис. 1, в, г) показывает увеличение степени дисперсности после обработки. В структуре образцов имеются фрагменты менее 1 мкм. После обработки NaOH встречаются наноразмерные участки (менее 0,1 мкм).

Выявленные особенности структуры композитов позволяют предположить их достаточно высокие сорбционные свойства, в особенности у образца, обработанного гидроксидом натрия.

Сорбция ионов марганца на полученном композите осуществлялась из растворов суль-

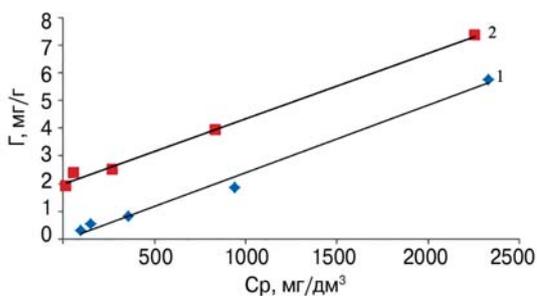


Рис. 2. Зависимость удельной сорбции от равновесной концентрации растворов Mn^{2+} на БАКС-004 без обработки (1) и с обработкой (2) раствором NaOH

Fig. 2. Dependence of specific sorption on the equilibrium concentration of Mn^{2+} solutions on BAKS-004 without treatment (1) and with treatment (2) with NaOH solution

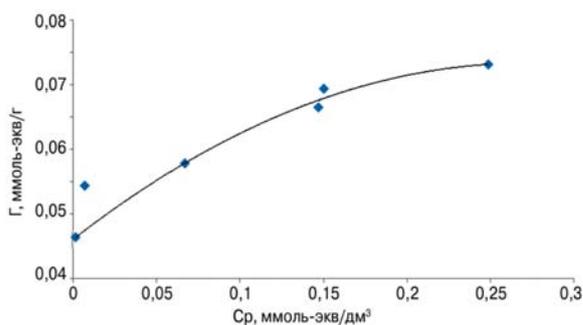


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Mn^{2+} на сорбенте БАКС-004, обработанном 0,1 n раствором NaOH

Fig. 3. Sorption isotherm of Mn^{2+} ions on the BAKS-004 sorbent treated with 0.1 n NaOH solution

фата марганца с концентрацией от 0,5 до 2,6 г/дм³ методом ограниченного объема при температуре $293 \pm 0,5$ К.

Определение содержания ионов Mn^{2+} в растворах относительно высоких концентраций проводилось трилометрически, а относительно низких — фотометрически после окисления его персульфатом аммония до MnO_4^- [9].

По полученным данным рассчитывалась удельная сорбция Γ :

$$\Gamma = (C_0 - C_p)V/m, \quad (1)$$

где C_0 и C_p — исходная и равновесная концентрации раствора Mn^{2+} ; V — объем раствора; m — масса сорбента.

Также рассчитывался коэффициент распределения K_p между сорбентом и раствором

$$K_p = \Gamma \cdot 10^3 / C_p. \quad (2)$$

Степень очистки воды от ионов Mn^{2+} (R) определялась по формуле

$$R = [(C_0 - C_p)/C_0]100\%. \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны изотермы сорбции ионов Mn^{2+} на сорбенте БАКС-004 не обработанном (1) и обработанном щелочью (2). Из полученных данных следует, что модификация исходного сорбента позволяет резко увеличить его селективность. Это, по-видимому, связано с переходом кислотной формы функциональных групп в солевую под действием гидроксида натрия, что повышает ионообменную емкость сорбента, а также с увеличением его степени дисперсности (см. рис. 1). Между величинами удельной сорбции и равновесной концентрации наблюдаются линейные зависимости с коэффициентом корреляции $R^2 \sim 0,99$.

Следует отметить, что исследуемые системы содержат Mn^{2+} в концентрациях, значительно превосходящих его содержание в водах, и поэтому необходимым является исследование сорбционного процесса при низких концентрациях сорбата, близких к ПДК (ГОСТ 4974-72. Вода питьевая. Методы определения марганца).

На рис. 3 приведена изотерма сорбции ионов Mn^{2+} на обрабо-

танном NaOH сорбенте. Полученная кривая по форме соответствует изотерме Ленгмюра.

Обработка данных в соответствии с ее линейным видом [10] позволила получить следующую зависимость: $C_p/\Gamma = 11,52C_p + 0,311$ ($R^2 = 0,998$), из которой были рассчитаны предельная удельная сорбция $\Gamma_x = 0,087$ ммоль-экв/г, коэффициент селективности $K = 37$ дм³/ммоль-экв. Довольно низкая величина Γ_x указывает на невысокое содержание в сорбенте активных центров, однако достаточно высокое значение K говорит о значительной интенсивности взаимодействия функциональных групп с ионами Mn^{2+} , причиной чего, возможно, является помимо ион-ионных взаимодействий и процесс комплексообразования.

Сопоставление данных, показанных на рис. 2 (кривая 2) и рис. 3 позволяет предположить, что механизм сорбции ионов Mn^{2+} на исследуемом композите изменился. С повышением концентрации раствора сначала проходит процесс ионообменного взаимодействия сорбент-сорбат, а после его завершения наблюдается абсорбция сорбата с перераспределением между раствором и поровым пространством сорбента.

Далее была выявлена зависимость коэффициента распределения от концентрации равновесного раствора. Предварительный расчет K_p показал очень высокие его значения (тысячи и десятки тысяч) при малых равновесных концентрациях ионов Mn^{2+} , что подтвердило высокую селективность сорбента к этим ионам.

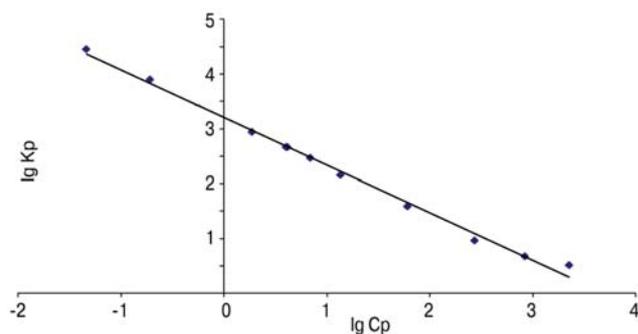


Рис. 4. Зависимость K_p – C_p в билогарифмических координатах

Fig. 4. Dependence of K_p – C_p in log-log coordinates

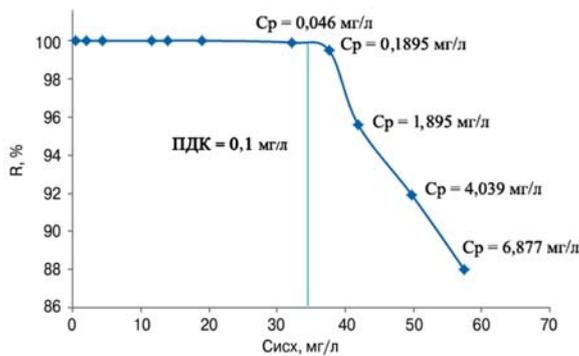


Рис. 5. Зависимость степени очистки растворов Mn^{2+} от исходной концентрации

Fig. 5. Dependence of the degree of purification of Mn^{2+} solutions on the initial concentration

Выводы

С повышением концентрации равновесного раствора коэффициенты распределения резко снижались и, начиная с концентрации около 200 мг/л, их величины опускались ниже 10, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. Снижение K_p с увеличением концентрации растворов связано с изменением рассмотренного механизма сорбции. Полученные данные позволили сделать предположение о гиперболической зависимости K_p-C_p . На рис. 4 показано, что зависимость K_p-C_p в билигарифмических координатах, представляющая собой прямую с коэффициентом корреляции $R^2 \sim 0,99$. Потенцирование полученной логарифмической зависимости $\lg K_p = -0,8676 \lg C_p + 3,2063$ показало, что

$$K_p = 1608/C^{0,87}. \quad (4)$$

Полученные данные (рис. 4) позволили рассчитать предель-

ную концентрацию Mn^{2+} , выше которой сорбционный процесс становится неэффективным (при $\lg K_p = 0$ ($K_p = 1$) $C_p = 4,96$ г/л).

Поставленная в работе цель предполагает установление концентраций ионов Mn^{2+} , ниже которой возможно достижение его ПДК при сорбционной очистке вод. На рис. 5 приведена зависимость степени очистки растворов от исходной концентрации ионов марганца.

Данные показывают, что ниже концентраций 35 мг/л степень очистки является практически полной, а остаточное содержание Mn^{2+} не превышает ПДК. Обычно содержание Mn^{2+} в водах не превышает нескольких миллиграмм на литр, и поэтому исследуемый композитный сорбент можно считать достаточно эффективным для деманганации природных вод.

Исследован процесс сорбции ионов Mn^{2+} на модифицированном композитном сорбенте, включающем двуоксид кремния, активированный уголь и коалин.

Предложен механизм сорбции, заключающийся в том, что при малых концентрациях Mn^{2+} проходит ионообменная сорбция, а при высоких — абсорбция с перераспределением сорбата между раствором и поровым пространством сорбента.

Установлена гиперболическая зависимость коэффициента распределения ионов марганца от равновесной концентрации раствора.

Выявлены концентрация ионов Mn^{2+} в растворе, при которой достигается ПДК и практически полная деманганация воды, а также верхний предел концентрации, ниже которого сорбент проявляет селективность.

Литература

1. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л., Химия, 1979. 160 с.
2. Воропанова Л.А., Фролова Н.В. Патент РФ № 2183686. Способ извлечения марганца из водных растворов. Заявл. 23.01.2001. Оpubл. 20.06.2002. Бюл. № 17. 14 с.
3. Сорбент Birm 2350 [Электронный ресурс] URL: http://www.clackcorp.com/downloads/ion_exchange_resin_and_filter_media/birm_2350.pdf (дата обращения 24.03.2019).
4. Мигалатий Е.В. Удаление железа и марганца на самомодифицирующихся загрузках. Матер. Междунар. конф. "Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов". Кемерово, 2014. С. 206–208.
5. Калокова Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами. Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 195–200.
6. Кислова Е.В. Исследование процесса сорбции катионов марганца(II) на доломите и шунгите. Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2013. № 4 (13). С. 36–38.
7. Черепанова А.И. Влияние постоянного электрического поля на сорбцию растворимых примесей двухвалентных катионов железа, марганца и никеля. Матер. X Междунар. конф. студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук". Томск, 2013. С. 477–479.
8. Горелов И.С., Горелова Е.И., Котов В.В., Данилова Г.Н. Сорбция тяжелых металлов на новых композитных материалах. Матер. междунар. конф. "Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов". Кемерово, 2014. С. 161–163.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия природных и сточных вод. М., Химия. 1984. 448 с.
10. Герасимов Я.Н., Древинг В.П., Еремин Е.Н. Курс физической химии. Учеб. пособие. Т.1. Под общ. ред. Я.И. Герасимова. М., Химия, 1970. 592 с.

References

1. Grushko Ya.M. Vrednye neorganicheskie soedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh. L., Khimiya, 1979. 160 s.
2. Voropanova L.A., Frolova N.V. Patent RF № 2183686. Sposob izvlecheniya margantsa iz vodnykh rastvorov. Zayavl. 23.01.2001. Opubl. 20.06.2002. Byul. № 17. 14 s.
3. Sorbent Birm 2350 [Elektronnyi resurs] URL: http://www.clackcorp.com/downloads/ion_exchange_resin_and_filter_media/birm_2350.pdf (data obrashcheniya 24.03.2019).
4. Migalatiy E.V. Udaleniye zheleza i margantsa na samomodifitsiruyushchikhsya zagruzkakh. Mater. Mezhdunar. konf. "Teoreticheskie i prakticheskie aspekty sorbtionnykh i membrannykh protsessov". Kemerovo, 2014. S. 206–208.
5. Kalyukova E.N. Adsorbtsiya kationov margantsa i zheleza prirodnymi sorbentami. Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy. 2010. T. 10. Vyp. 2. S. 195–200.
6. Kislova E.V. Issledovanie protsessa sorbtсии kationov margantsa(II) na dolomite i shungite. Vestnik SGASU. Gradostroitel'stvo i arkhitektura. 2013. № 4 (13). S. 36–38.
7. Cherepanova A.I. Vliyanie postoyannogo elektricheskogo polya na sorbtiiyu rastvorimyykh primesei dvukhvalentnykh kationov zheleza, margantsa i nikelya. Mater. Kh Mezhdunar. konf. studentov i molodykh uchenykh "Perspektivy razvitiya fundamental'nykh nauk". Tomsk, 2013. S. 477–479.
8. Gorelov I.S., Gorelova E.I., Kotov V.V., Danilova G.N. Sorbttsiya tyazhelykh metallov na novykh kompozitnykh materialakh. Mater. mezhdunar. konf. "Teoreticheskie i prakticheskie aspekty sorbtionnykh i membrannykh protsessov". Kemerovo, 2014. S. 161–163.
9. Lur'e Yu.Yu. Analiticheskaya khimiya prirodnykh i stochnykh vod. M., Khimiya. 1984. 448 s.
10. Gerasimov Ya.N., Dreving V.P., Eremin E.N. Kurs fizicheskoi khimii. Ucheb. posobie. T.1. Pod obshch. red. Ya.I. Gerasimova. M., Khimiya, 1970. 592 s.

Е.И. Горелова — аспирантка, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, 394087 Россия, г. Воронеж, ул. Мичурина 1, e-mail: elena2280@ya.ru • В.В. Котов — д-р хим. наук, профессор, e-mail: vkotov.vsau@mail.ru • Г.Н. Данилова — канд. техн. наук, ассистент, e-mail: dgn.vsau@mail.ru

E.I. Gorelova — Post-graduate Student, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, 394087 Russia, Voronezh, e-mail: elena2280@ya.ru • V.V. Kotov — Dr. Sci. (Chem.), Professor, e-mail: vkotov.vsau@mail.ru • G.N. Danilova — Assistant, Cand. Sci. (Eng.), e-mail: dgn.vsau@mail.ru