

высоким содержанием натрия обладают высокой обменной способностью.

На основании проведенных исследований выявлено, что сорбент на основе бентонита содовой активации и модифицированных древесных опилок может применяться для очистки воды от ионов меди. При этом вид модификатора практически не влияет на сорбционные свойства и структуру материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salwa A. Ahmed // Carbohydrate Polymers. 2011. N. 83. P. 1470 – 1478
2. Meng-Wei Wana, Chi-Chuan Kan, Buenda D. Rogel, Maria Lourdes P. Dalida // Carbohydrate Polymers. 2010. N. 80. P. 891–899
3. S.R. Shukla, Roshan S. Pai, Adsorption of Cu (II) // Bioresource Technology. 2005. N 96. P. 1430–1438
4. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 171–176.
5. David William O'Connell, Colin Birkinshaw, Thomas Francis O'Dwyer // Bioresource Technology. 2008. N. 99. P. 6709–6724

6. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №1. С. 1 – 7.
7. Marina Šćiban, Bogdanka Radetić, Žarko Kevrešan, Mile Klačnja // Bioresource Technology 2007. N. 98. P. 402–409
8. Пат. 2345834 РФ, МПК51 B01J20/16, B01D39/06. Способ получения фильтровально-сорбционного материала / Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Лебедев И.А., Сомин В.А.; заявл. 23.07.2007; опубл. 10.02.2009
9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов – Л: Химия, 1982. – 168 с.
10. Bamidele I. Olu-Owolabi, Emmanuel I. Unuabonah // Journal of Hazardous Materials. 2010. N. 184. P. 731–738
11. Пат. 2394628 РФ МПК51 B01D 39/14 Способ получения сорбционно-ионообменного материала / Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Кондратюк Е.В., Лебедев И.А. Куртукова Л.В.; заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010
12. Emin Argun // Journal of Hazardous Materials. 2008. N. 150. P. 587–595.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

В.О. Буравлев, Л.Ф. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, М.А. Булах

В работе представлены способы очистки воды от соединений железа и марганца с помощью известных фильтрующих материалов, а также разработанных волокнистых сорбентов-катализаторов, описана схема их получения.

Ключевые слова: сорбент, катализатор, очистка воды, фильтроцикл, железо, марганец.

На сегодняшний день проблемы, связанные с недостатком качественных источников водоснабжения, становятся одними из наиболее актуальных во всем мире. Поверхностные водные объекты уже давно испытывают значительное антропогенное воздействие и вследствие этого имеют широкий спектр несвойственных им загрязнений. Поэтому наиболее микробиологически безопасными и стабильными по химическому составу считаются подземные источники (скважины).

Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [1] максимальные концентрации железа и марганца в питьевой воде должно составлять 0,3 мг/л и 0,1 мг/л соответственно. Анализ подземных вод многих районов Алтайского края и Новосибирской области показал, что в них наблюдается превышение содержания железа и марганца до 50 ПДК. В совокупности с невы-

соким рН в диапазоне от 6,3 до 7,3 и содержанием гидрокарбонатов до 700 мг/л это делает воду практически непригодной для использования как в хозяйственно-бытовых целях, так и питьевых, без ее предварительной очистки.

Основным принципом обезжелезивания и деманганизации воды является окисление ионов Fe (II) до Fe (III) и Mn (II) до Mn (III-IV), с последующей фильтрацией образовавшихся хлопьев [2].

Процесс окисления соединений железа и марганца можно осуществить с помощью химических реагентов (KMnO₄, Ca(OH)₂, Cl₂ и пр.) или аэрационных методов (упрощенная или глубокая аэрация), а также с применением каталитических материалов в качестве загрузки фильтров [2].

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

Очистка воды от железа чаще всего не представляет большой трудности, так как на сегодняшний день разработано большое количество технологий, а удаление соединений марганца является более сложной технической задачей.

Основываясь на литературных данных и исходя из диаграммы Пурбэ для соединений железа и марганца [3], можно утверждать, что окисление ионов Mn (II) до Mn (IV) происходит только в щелочной среде при pH более 8,5. При наличии в воде катализатора процесс можно осуществить при pH 7,5 и ниже.

Поэтому наиболее эффективным способом удаления марганца из воды считается ее предварительная аэрация и последующее доокисление ионов Mn^{2+} контактным способом на каталитической загрузке.

Наибольшее распространение в качестве фильтрующих загрузок получили зернистые материалы, такие как Birm, MGS, МЖФ и др [4]. Основным сходством всех указанных материалов является наличие в составе 3-х или 4-х валентных оксидов марганца, а достоинством - возможность регенерации обратным током воды одновременно с их взрыхлением, что позволяет эффективно очистить зерна загрузки от накопленных загрязнений практически по всей высоте слоя.

Альтернативой зернистым загрузкам являются волокнистые сорбенты. Большой перспективой обладают базальтовые волокна в качестве матрицы для нанесения на них различных оксидных композиций с целью получения каталитически активных материалов. Такие сорбенты имеют высокоразвитую поверхность, низкую плотность загрузки ($250-350 \text{ кг/м}^3$), позволяют очищать воду от частиц размером 2-5 мкм, организовывать технологический процесс на основе картриджных или патронных фильтров [5].

Для возможности промышленного применения сорбентов необходимо изучить данный тип и получить технологические параметры: продолжительность фильтроцикла, сорбционную емкость, количество регенераций и т.п.

В целях проведения экспериментальных исследований были собраны опытный реактор для синтеза каталитических материалов и фильтровальная установка для изучения их свойств.

Реактор представляет собой пластиковый сосуд объемом 60 л, оснащенный специальным перемешивающим устройством для предварительного размельчения и гомогенизации базальтовых волокон. Реактор снабжен

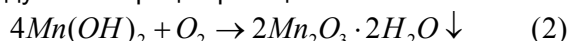
системой аэрации воды с помощью компрессора.

Известно, что одним из самых эффективных катализаторов реакции окисления ионов железа и марганца являются оксиды железа и марганца. Стандартные способы получения аналогичных каталитических материалов подразумевают использование в процессе $KMnO_4$ (например, как в патенте №2275335 [6]), но ввиду законодательных ограничений РФ применение данного реактива значительно ограничено, нами предложен другой путь синтеза оксидных пленок.

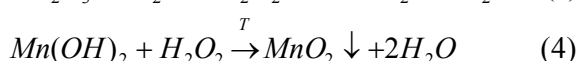
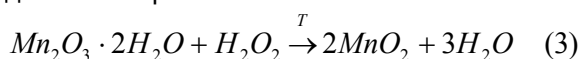
В качестве поставщика Mn^{2+} для получения каталитической оксидной пленки выбран $MnSO_4 \cdot H_2O$, как стабильный и доступный реактив. В щелочной среде преимущественной формой марганца является его гидроксид (II), представляющий собой белый хлопьевидный осадок:



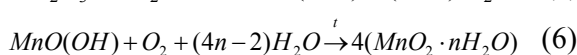
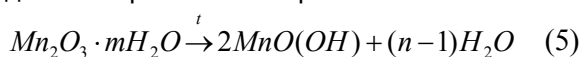
Присутствующий в воде кислород окисляет $Mn(OH)_2$ и осадок приобретает бурый цвет. Для более эффективного протекания реакции проводится дополнительная воздушная аэрация реакционной смеси:



Для химического закрепления оксидной пленки в реакционную среду добавляется пероксид водорода, который в свою очередь переводит Mn (II-III) в Mn (IV), последний выпадает в осадок и приобретает цвет от серого до темно коричневого:



В целях более эффективного закрепления каталитической пленки на поверхности базальтовых волокон проводится двухстадийная термическая обработка:



Полученный таким способом волокнистый каталитический материал получил рабочее название «Марганосорб».

Для изучения сорбционно-каталитических свойств различных фильтрующих загрузок были проведены экспериментальные исследования на материалах, исходные параметры которых приведены в таблице 1.

Начальная концентрация ионов марганца в модельном растворе составляла

0,5 мг/л, скорость фильтрования во всех случаях – 12 м/ч, реакция pH – от 7 до 7,3.

Таблица 1

Параметры исследуемых фильтрующих загрузок

Загрузка	Параметр	
	масса, г	высота*, мм
Birm	200	150
Природный цеолит	250	150
«Марганосорб»	7	150

* Высота загрузки определялась исходя из геометрических размеров фильтрующего модуля (H=170 мм, D=55 мм).

На рисунке 1 представлена графическая зависимость эффективности деманганизации воды от пропущенного объема, из которой видно, что обе зернистые загрузки (цеолит, Birm) имеют значительно меньшую сорбционную емкость, по сравнению с волокнистым сорбентом.

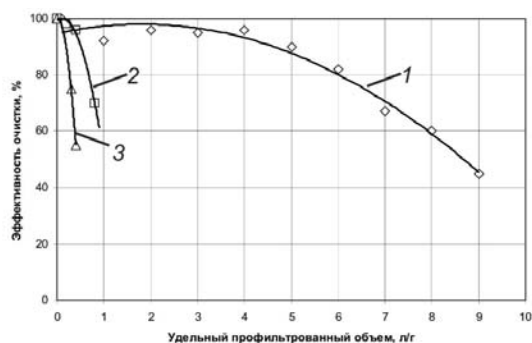


Рисунок 1. Зависимость эффективности деманганизации воды от удельного пропущенного объема воды: 1 – «Марганосорб», 2 – Birm (США), 3 – Природный цеолит (Украина).

Это может быть обусловлено тем, что волокнистая матрица имеет большее количество активных центров, на которых осуществляется каталитическое окисление марганца, чем гранулированный Birm и зернистый цеолит. Данный факт напрямую связан с доступной контурной поверхностью материалов.

На рисунке 2 представлены потери давления на загрузке, из которого видно, что волокнистый сорбент имеет значительно большее гидравлическое сопротивление по сравнению с другими материалами. В предыдущих работах [7,8] были проведены предварительные гидравлические испытания базальтовых волокон и сорбентов на их основе, из которых следует, что наиболее рациональным способом их применения являются картриджные фильтр-элементы. В основном повышенное гидравлическое сопротивление создается при «тупиковой фильтрации» [9], а

применение частичного сброса концентрата позволяет его снизить.

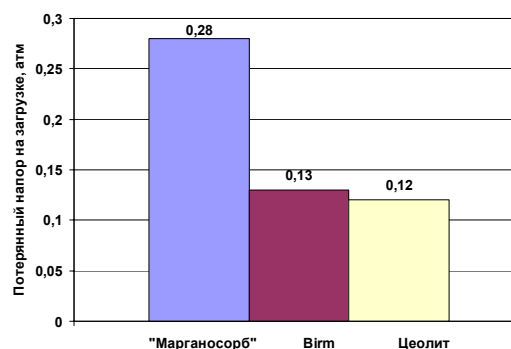


Рисунок 2. Потерянный напор на фильтрующих загрузках.

Предложенный способ синтеза имеет значительные перспективы в производстве каталитических материалов, что доказывает высокая эффективность очистки воды от ионов марганца с помощью «Марганосорба».

Большой перспективой обладает направление картриджных фильтров работающих как с «тупиковой фильтрацией», так и с частичным сбросом концентрата. С помощью таких материалов можно организовать и бессточные системы очистки воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
2. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М.: Стройиздат, 1978. - 160 с.
3. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М.: Стройиздат, 1975. - 176 с.
4. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. - 240 с.
5. Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Буравлев В.О. // Вода Magazine, - 2008. - №8 (12). - С. 36-38.
6. Пат. 2275335 Российской Федерации, МПК⁷ C02F1/64, B01D39/06, B01J20/06, B01J20/30, C02F103/04. Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа, способ его получения и способ очистки воды от марганца и железа / Губайдуллина Т.А., Почуев Н.А.; заявитель и патентообладатель Губайдуллина Т.А. - 2004119351/15; заявл. 24.06.2004; опубл. 20.12.2005.
7. Буравлев В.О., Панасенко А.В., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. // Ползуновский вестник. - 2010. - №3. - С. 284-287.
8. Кондратюк Е.В., Буравлев В.О., Панасенко А.В., Комарова Л.Ф. // Вода Magazine. - 2009. - №25(12). - С. 42-44
9. Munir Cheryan: Handbuch Ultrafiltration. B. Behr's Verlag GmbH&Co, 1990, ISBN 3-925673-87-3.