

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БОЛОТНЫХ РУД ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

© А. И. Фоменко, Л. И. Соколов

Вологодский государственный университет, Вологда
E-mail: fomenko1212@inbox.ru

Поступила в Редакцию 28 августа 2018 г.

После доработки 23 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Представлены результаты исследований сорбционных свойств железомарганцевых болотных руд с целью оценки возможности использования их для очистки природной питьевой воды из подземных источников от ионов марганца и железа. Изучены кинетические зависимости процесса сорбции, определены сорбционные характеристики болотных руд по отношению к ионам марганца и железа. Установлено, что исследованный природный материал является эффективным сорбентом для извлечения ионов марганца и железа из подземных вод без применения дополнительных реагентов.

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

DOI: 10.1134/S004446181902018X

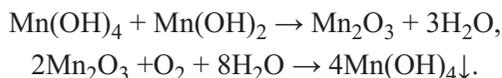
Поиск новых материалов фильтрующей загрузки для удаления ионов марганца и железа из подземных вод в значительной степени обусловлен повышенным содержанием этих примесей в используемых для питьевых целей природных водах. Для удаления ионов марганца и железа из подземных вод используют аэрацию, дегазацию, фильтрование через инертную загрузку [1, 2] или загрузку, предварительно обработанную реагентами, в качестве которых в основном используются водные растворы солей двухвалентного железа и двухвалентного марганца [3, 4] или смеси оксидов марганца [5], водным раствором, содержащим ионы двухвалентного железа [6], и др. Реагентный метод подготовки фильтрующей загрузки является самым распространенным в практике водоподготовки подземных вод для питьевых целей. Реализация таких методов требует значительных расходов химических реагентов, большой продолжительности и трудоемкости при изготовлении материала фильтровально-сорбционной загрузки, сложного аппаратного оформления, необходимости регенерации фильтрующего материала, что приводит к удорожанию способа очистки воды.

Известны работы [7, 8], показывающие, что по сравнению с синтетическими сорбентами, потре-

бляемыми в настоящее время, природные сорбенты обладают рядом ценных особенностей. Природные сорбенты безвредны, позволяют получить воду гарантированного качества по содержанию ионов марганца и железа в одну ступень водоподготовки, производство их экологически безопасно и требует меньших материальных затрат.

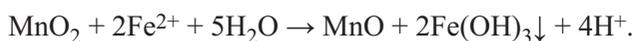
В литературе приведены результаты исследований по изучению сорбционных свойств по отношению к ионам марганца и железа низкосортных марганцевых руд [9, 10] и их использованию в качестве материала фильтровально-сорбционной загрузки при водоподготовке. Показано, что марганцевые руды обладают каталитическими свойствами реакции окисления ионов марганца двухвалентного до четырехвалентного и ионов железа двухвалентного до трехвалентного. Образующиеся малорастворимые соединения удерживаются поверхностью сорбента-катализатора. Установлено, что при фильтровании марганецсодержащей воды через загрузку на поверхности зерен марганцевой руды образуется слой из отрицательно заряженного осадка оксигидрата марганца $Mn(OH)_4$, который адсорбирует Mn^{2+} . Гидролизуясь, эти ионы вступают в реакцию с осадком, образуя Mn_2O_3 , хорошо окисляемый до оксигидрата марганца(IV),

действующего в процессе окисления в качестве катализатора:



Показано, что соединения марганца и других металлов, содержащихся в природном минерале, в очищаемую воду не выделяются. Основным преимуществом использования марганцевых руд для очистки подземных вод перед искусственно полученными фильтрующими материалами является отсутствие необходимости химического возобновления поверхности загрузки в процессе эксплуатации, достаточно отмывки водой. Однако месторождения таких руд встречаются только в определенных регионах, что ограничивает их широкое применение для целей водоподготовки питьевой воды из подземных источников.

В работе [11] в качестве сорбента для очистки воды от ионов железа исследованы железомарганцевые конкреции Финского залива. Показано, что исследованные конкреции характеризуются более высокими значениями динамической емкости, чем импортные пиролюзитсодержащие сорбенты, действие которых основано на реакции окисления Fe(II) до Fe(III) с образованием малорастворимого осадка гидроксида железа(III):



Возможность широкого применения океанских железомарганцевых конкреций также ограничена их малой доступностью для многих регионов.

Целью данной работы являлось исследование сорбционных характеристик болотных руд для их использования в качестве сорбционной загрузки для очистки от ионов марганца и железа питьевой воды из подземных источников в системах водоподготовки небольшой производительности, что характерно для малочисленных населенных пунктов, а также в системах нецентрализованного водоснабжения.

Выбор природного материала обусловлен его доступностью на территориях многих заболоченных регионов. Количественная оценка сорбционной способности болотных руд проведена на примере железомарганцевых болотных руд месторождений Вологодской области.

Железомарганцевые болотные руды, показатели основных адсорбционных свойств которых были исследованы в данной работе, являются полиминеральным природным образованием с преобладающим содержанием рудных Mn- и Fe-минералов сорбционного типа. Основными минеральными фазами марганца являются бер-

несситы $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Li})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, асболаны $(\text{Co}, \text{Ni})_x\text{Mn}^{4+}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тодорокит $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, вернадиты $(\text{Mn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ca}, \text{Na})\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, бузерит $\text{Na}_{0.31}^+(\text{Mn}_{0.69}^{4+}, \text{Mn}_{0.31}^{3+})\text{O}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$. Минеральные фазы железа представлены гидроксидами железа — гетитом $\alpha\text{-FeO(OH)}$, лепидокрокитом $\delta\text{-FeO(OH)}$, $\gamma\text{-FeO(OH)}$, акаганеитом $\beta\text{-FeO(OH)}$, гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, гидратом железа $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Породообразующие минералы в исследованных образцах представлены в основном кварцем, глинистыми минералами. Особенностью железомарганцевых болотных руд является значительное содержание марганца и железа. Химический состав исследованных образцов болотной руды определяется следующим содержанием (мас%): 54.88–60.69 Mn, 26.27–33.0 Fe, 4.62–5.0 Si, 2.58–3.02 Ca, 0.90–0.89 Mg, 1.69–1.79 Al, 0.03–0.60 Na, 1.01–1.02 K, 0.31–0.46 Ba, 0.26–0.29 P [12].

Задача наших исследований состояла в изучении сорбционных характеристик природного материала в его естественном состоянии, что имеет важное значение при использовании его как фильтрующей загрузки для обезжелезивания и деманганации подземных вод в системах водоподготовки для малочисленных населенных пунктов на территориях заболоченных регионов. Для проведения исследований использовались образцы железомарганцевых болотных руд в воздушно-сухом состоянии. Данная руда темно-коричневого цвета, имеет рыхлую механическую структуру и легко измельчается в фарфоровой ступке. Для исследований исходную железомарганцевую болотную руду измельчали до размера естественных гранул, рудную составляющую отделяли от песчано-глинистой составляющей ситовым методом. Подготовленные таким образом пробы болотной руды рассматривались как исходные. Измельченная и подготовленная путем сухого рассева по классам крупности проба хранилась при комнатной температуре в стеклянной посуде с плотной крышкой и являлась материалом для взятия аналитической пробы, предназначенной для лабораторных исследований.

Для сорбции ионов марганца и железа использовали рудную составляющую, представленную смесью фракций класса крупности 0.16–1.25 мм. Сорбцию ионов марганца и железа болотной рудой изучали в статическом режиме при температуре 25°C с использованием модельных растворов, приготовленных на дистиллированной воде, и природных подземных вод при соотношении твердой (т) и жидкой (ж) фаз 1:100. Модельные растворы определяемых ионов готовили по навескам соли сульфата марганца MnSO_4 и желе-

зоаммонийных квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ с повышенными относительно реальной природной воды из подземных источников концентрациями ионов марганца и железа. Эффективность сорбции в каждом конкретном случае оценивали путем сравнения значения исходной концентрации определяемых ионов в растворе с остаточной концентрацией после контакта раствора с сорбентом. Контроль содержания ионов марганца и железа в исходных и равновесных растворах осуществляли фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-2МП по методикам [13]. Исследование сорбции ионов железа проводили методом, основанным на взаимодействии ионов Fe^{3+} с роданидом аммония, при длине волны $\lambda = 540$ нм с использованием кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм. Адсорбционную активность болотных руд по катионам марганца определяли методом, основанным на взаимодействии ионов марганца с персульфатом аммония в кислой среде, при длине волны $\lambda = 540$ нм с использованием кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Пределы допускаемой погрешности при измерении $\pm 0.5\%$. Все реактивы использовали марки х.ч. В процессе исследований pH раствора не корректировали. Измерения pH растворов проводили с использованием иономера И-130М, погрешность метода $\pm 0.05\%$. Во всех экспериментах каждое значение определяемой величины сорбции является средним арифметическим из результата трех измерений. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Для изучения кинетики процесса в конические колбы емкостью 250 мл помещали пробы образца сорбента массой 1 г, добавляли 100 мл модельного водного раствора с фиксированной концентрацией определяемых ионов марганца ($1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и железа общего ($2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$), перемешивали на магнитной мешалке в течение 1–2 мин. Продолжительность контакта раствора с сорбентом составляла 5–90 мин, через каждые 5 мин отбирали пробы очищаемого раствора для анализа. Степень извлечения определяемых ионов из раствора α (%), рассчитывали по разности концентраций начальной c_0 и остаточной в каждый данный момент времени c_τ по формуле

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_\tau)}{c_0} \cdot 100,$$

где c_0 — начальная концентрация определяемых ионов в растворе ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), c_τ — остаточная концентрация определяемых ионов в растворе в момент времени τ ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Результаты экспериментального изучения кинетики сорбции болотной рудой ионов марганца и же-

леза общего обобщены построением графической зависимости концентрации остаточного содержания определяемых ионов в растворе от продолжительности контакта раствора с сорбентом τ в координатах $c_\tau = f(\tau)$ (рис. 1).

Как видно из представленных кинетических кривых, характер сорбционной активности определяемых ионов идентичен, максимальные скорости извлечения ионов марганца и железа общего из раствора отмечаются на начальных стадиях сорбции в интервале первых минут контакта раствора с сорбентом. Степень извлечения ионов марганца в течение первых 5 мин контакта раствора с сорбентом достигала 76.1%, а через 30 мин составила 86.3%, достигая в течение 90 мин 91.5%. Степень извлечения ионов железа общего в данном диапазоне продолжительности сорбции составила 90.8, 96.4 и 98.4% соответственно.

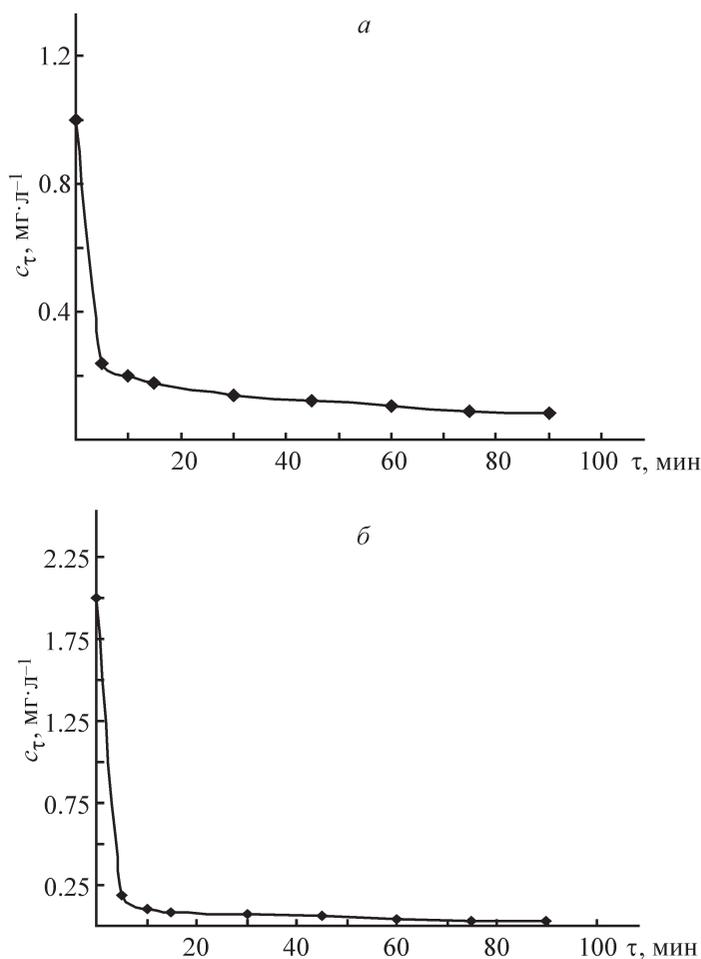


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции определяемых ионов марганца (а) и железа общего (б) из раствора железомарганцевой болотной рудой.

c_τ — остаточное содержание определяемых ионов в растворе, τ — продолжительность контакта раствора с сорбентом.

Адсорбционную активность железомарганцевых болотных руд по извлечению ионов марганца и железа общего из природной подземной воды изучали в аналогичных условиях эксперимента. Степень извлечения определяемых ионов при времени контакта воды с сорбентом в течение 90 мин в анализируемых пробах в интервале концентраций ионов двухвалентного марганца $0.356\text{--}1.920\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и ионов железа общего $0.410\text{--}1.926\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ составила (%): ионов марганца — $94.5\text{--}96.2$, ионов железа — $97.7\text{--}98.8$. Остаточная концентрация определялась в интервале концентраций ионов марганца $0.020\text{--}0.086\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, ионов железа $0.007\text{--}0.035\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, что не превышает установленные нормативы показателей качества питьевой воды по содержанию ионов железа и марганца ($\text{ПДК}_{\text{Fe}} = 0.3$, $\text{ПДК}_{\text{Mn}} = 0.1\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$).

Изучение адсорбционной активности железомарганцевых болотных руд включало исследование возможного механизма процесса. Известно [14], что океанские железомарганцевые конкреции являются природным катионитом с ионообменной функцией. Обменный комплекс океанских железомарганцевых конкреций состоит из главных катионов океанской и морской воды (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) и второстепенных катионов металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} и др.). Известно, что состав обменного комплекса осадочных пород определяется катионным составом вод бассейна седиментации [15]. По этому признаку выделяют два основных типа обменных комплексов — морской и континентальный, в первом из которых преобладают катионы Na^+ и K^+ , во втором — катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обменные реакции являются стехиометрическими. Мерой емкости обмена принято считать количество ионов, поглощенных 100 г на сухую массу вещества и способных к обмену. Для определения емкости обмена минералов в конические колбы емкостью 500 мл помещали навеску воздушно-сухого образца сорбента массой 5 г, добавляли 200 мл модельного водного раствора с фиксированной концентрацией определяемых ионов марганца ($1\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) и железа общего ($2\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$), перемешивали на магнитной мешалке в течение 1–2 мин. Продолжительность контакта раствора с сорбентом составляла 90 мин, сорбент отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». В фильтрате определяли остаточную концентрацию определяемых ионов марганца и железа общего и концентрацию ионов обменного комплекса (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Аналитический контроль состава очищаемых водных растворов по содержанию ионов натрия и калия проводили потенциометрическим методом с использованием натрий-селективного и калий-селективного электродов с рабочим интервалом измерений концен-

трации $10^{-4}\text{--}10^{-1}$ моль·л⁻¹ по стандартной методике [16]. Содержание в фильтрате очищаемого раствора ионов кальция и магния и общую жесткость определяли титриметрическим методом, основанным на титровании пробы воды $0.1\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, по утвержденным стандартным методикам [17, 18]. В данных условиях эксперимента заметного перехода ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в раствор не отмечено. Значения величины содержания ионов натрия и калия в пробе воды, взятой для анализа, ниже предела обнаружения. При определении жесткости и содержания ионов кальция в исследованных пробах воды переход окраски раствора наблюдался до начала титрования. По полученным данным сделан вывод, что механизм по ионно-обменному типу не является определяющим, как это характерно для океанских (морских) железомарганцевых конкреций.

Отличительной особенностью железомарганцевых болотных руд является содержание в их естественном состоянии соединений марганца разной валентности, что позволяет предположить механизм извлечения ионов марганца и железа из очищаемых подземных вод преимущественно по сорбционно-каталитическому типу, описываемому уравнениями согласно данным работ [9, 10] при использовании марганцевых руд в качестве материала фильтровально-сорбционной загрузки при водоподготовке.

Анализ кинетических кривых (рис. 1) показал, что зависимость сорбции от времени контакта фаз нелинейная, отражающая наряду с каталитическим процессом окисления характер сорбционного взаимодействия адсорбата и адсорбента по механизму физической адсорбции, обусловленной наличием таких активных центров, как поверхностные гидроксидные группы, что согласуется с результатами работ [9, 10].

Опыты, необходимые для построения изотерм сорбции, проводили, помещая в модельные водные растворы одинакового объема (100 мл) с разными исходными концентрациями определяемых ионов навески сорбента одинаковой массы (1 г). Изучение равновесия сорбции определяемого иона из растворов проводили в интервале концентраций ионов марганца $0.1\text{--}4\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, ионов железа общего в интервале $1\text{--}4\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Растворы перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 3 мин. После контакта растворов определяемых ионов с исследуемым сорбентом значение pH раствора устанавливалось в интервале 7.6–7.8. Время сорбции, необходимое для установления сорбционного равновесия между сорбентом и определяемыми ионами, выдерживали в течение 90 мин. По истечении заданного времени сорбции сорбент отделяли от раствора фильтро-

ванием через бумажный фильтр «синяя лента», в фильтрате определяли остаточную (равновесную) концентрацию определяемых ионов. Величину адсорбции ионов марганца и железа общего с разной исходной концентрацией на исследуемом сорбенте в условиях установившегося равновесия в системе рассчитывали с использованием экспериментальных данных по формуле

$$A = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}})V}{m_{\text{сорбента}}},$$

где $c_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация определяемых ионов в растворе (мкмоль·л⁻¹), V — объем исследуемого раствора (л), $m_{\text{сорбента}}$ — масса навески сорбента (г), A — сорбционная емкость сорбента (мкмоль·г⁻¹).

Изотермы сорбции, построенные в координатах $A = f(c_{\text{равн}})$ методом переменных концентраций определяемого иона, представлены на рис. 2. При построении изотерм сорбции в координатах уравнения $A = f(c_{\text{равн}})$ (рис. 2) отклонения от линейности весьма заметны, особенно на начальном интервале использованного диапазона равновесных концентраций определяемых ионов.

Для аналитического описания изотерм сорбции использовали уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра [19]. Их математическая обработка позволяет получить количественные характеристики сорбционного процесса. В исследованном интервале концентраций определяемых ионов зависимость сорбционной емкости сорбента от равновесной концентрации адсорбтива хорошо описывается эмпирическим уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха

$$A = Kc^{1/n},$$

где K — величина адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль·л⁻¹; c — равновесная концентрация адсорбтива (моль·л⁻¹); $1/n$ — характеризует степень приближения изотермы к прямой.

Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха строили график зависимости $A = f(c_{\text{равн}})$. Полученные значения констант уравнения Фрейндлиха K и $1/n$ равны для ионов марганца 1.5464 и 0.5313, ионов железа общего 2.8121 и 0.4422 с высокими коэффициентами корреляции R^2 ($R^2 = 0.8684$ и $R^2 = 0.8819$ соответственно). Расчетные значения сорбционной емкости, полученные с использованием модели, согласуются с экспериментальными данными в пределах допустимого уровня (до 10%). Среднюю относительную погрешность (%) вычисляли по формуле

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \cdot 100,$$

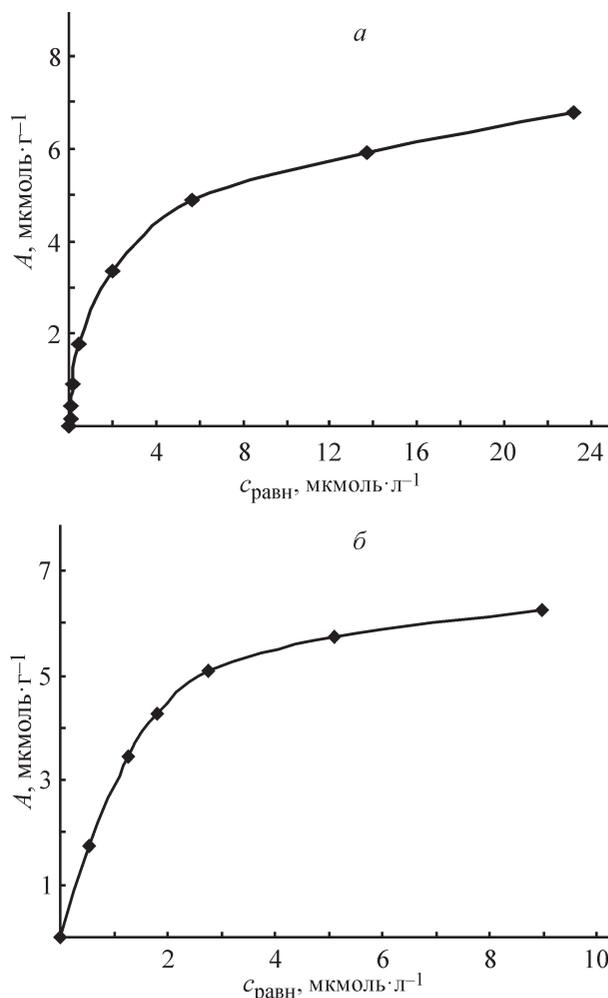


Рис. 2. Изотерма сорбции определяемых ионов марганца (а) и железа общего (б) из раствора железомарганцевой болотной рудой.

A — сорбционная емкость, $c_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация определяемых ионов в растворе после сорбции.

Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели в программе MS Excell.

где y_i — значения величины сорбционной емкости, вычисленные по экспериментальным данным (мкмоль·г⁻¹); \hat{y}_i — значения величины сорбционной емкости, рассчитанные по модели (мкмоль·г⁻¹); i — номер опыта; n — число опытов.

Для ионов марганца средняя относительная погрешность составила 8.5%, ионов железа общего — 4.3%.

Предел адсорбции и константу сорбционного равновесия рассчитывали по линейной форме уравнения изотермы Ленгмюра:

$$\frac{c_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{A_{\text{пр}}k} + \frac{1}{A_{\text{пр}}} c_{\text{равн}},$$

где $A_{\text{пр}}$ — предельная сорбционная емкость (мкмоль·г⁻¹), k — константа сорбционного равновесия.

Значения $A_{\text{пр}}$ и k определены при графическом построении зависимости в координатах $(c_{\text{равн}}/A) = f(c_{\text{равн}})$ с использованием уравнения прямой (рис. 3).

Расчитанные значения предельной сорбции определяемых ионов марганца и железа общего из раствора железомарганцевой болотной рудой одного порядка. Предельная сорбционная емкость болотной руды $A_{\text{пр}}$ в условиях эксперимента по отношению к ионам марганца составила $0.403 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, железа общего — $0.409 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Значения величины эффективной константы сорбционного равновесия равны 380.23 и 695.41 соответственно. Каждая изотерма сорбции характеризуется высоким коэффициентом корреляции R^2 : $R^2 = 0.9741$ (а), $R^2 = 0.9963$ (б).

Наряду с экспериментальным определением изотерм сорбции были проведены испытания на регенерацию отмывкой водой от накопившегося осадка малорастворимых соединений. В коническую колбу емкостью 250 мл помещали навеску воздушно-сухого испытуемого сорбента массой 5 г и 100 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 30 мин. По истечении заданного времени сорбент отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», высушивали в течение 24 ч при температуре 25°C до воздушно-сухого состояния. Анализ эффективности сорбции повторно используемым материалом в отношении ионов марганца и железа общего из водных растворов изучали в аналогичных условиях эксперимента. Заметного изменения сорбционных свойств не отмечено. Степень извлечения определяемых ионов при времени контакта воды с сорбентом в течение 90 мин в анализируемых пробах модельного водного раствора с фиксированной концентрацией ионов марганца ($1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) составила 93.1%, ионов железа общего ($2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) — 96.5%.

Была определена удельная поверхность исследованных образцов природной железомарганцевой болотной руды. Изучение удельной поверхности сорбента проводили по сорбции метиленового голубого из раствора. Для проведения адсорбции был приготовлен $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствор метиленового голубого в дистиллированной воде. В коническую колбу емкостью 250 мл с навеской сорбента массой 1 г была добавлена аликвота раствора метиленового голубого объемом 50 мл. Содержимое колбы перемешивали и оставляли на 24 ч. По истечении заданного времени сорбент отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», в фильтрате определяли остаточную (равновесную) концентрацию метиленового голубого. Определение адсорбционной емкости по отношению к метиленовому голубому

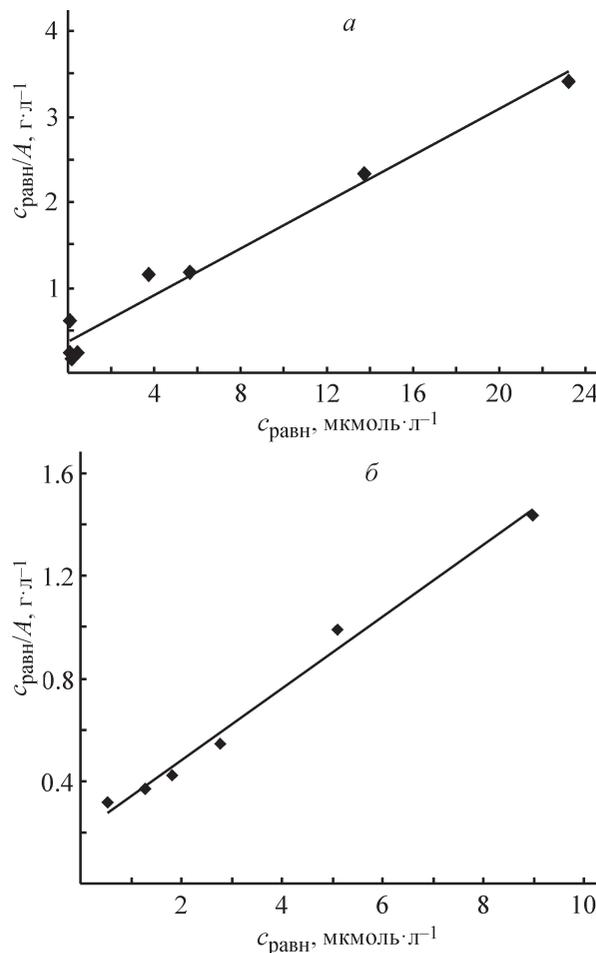


Рис. 3. Изотерма сорбции определяемых ионов марганца (а) и железа общего (б) из раствора железомарганцевой болотной рудой, линеаризованная в координатах уравнения Ленгмюра.

Точки — экспериментальные данные, линия — расчет по модели в программе MS Excell.

проводили колориметрическим методом. Значения оптической плотности отобранных аликвот исходного раствора и раствора после прохождения адсорбции измеряли на фотоколориметре КФК-2МП при длине волны $\lambda = 670 \text{ нм}$ с использованием кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Из полученных данных оптической плотности, а следовательно, и концентрации красителя до и после процесса сорбции была рассчитана величина удельной адсорбции A (моль красителя на 1 г сорбента). По величине удельной адсорбции рассчитывали удельную поверхность сорбента S ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) по формуле

$$S = AN_A W_0,$$

где A — величина емкости сорбента относительно метиленового голубого ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$); N_A — число Авогадро, равное $6.02 \cdot 10^{23}$; W_0 — посадочная

площадь молекулы метиленового голубого, равная $106 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ по данным [20].

Из полученных данных по величине адсорбции при полном насыщении была рассчитана удельная поверхность материала, которая составила на исходных образцах руды $2.97 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Величина удельной поверхности исследованных образцов природной железомарганцевой болотной руды свидетельствует о развитой поверхности, характерной для сорбентов.

Выводы

1. Совокупность полученных результатов позволяет считать перспективным использование железомарганцевых болотных руд в процессах водоподготовки подземных вод с повышенным содержанием ионов марганца и железа. Установлено, что железомарганцевые болотные руды, прошедшие стадию предварительной очистки от песчано-глинистых породообразующих минералов, являются эффективным сорбентом для извлечения ионов марганца и железа общего из подземных вод без применения дополнительных реагентов.

2. Получены равновесные и кинетические характеристики сорбции ионов марганца и железа общего как основа для последующего моделирования процесса и расчета режима работы конкретной производственной установки для обеспечения заданного качества питьевой воды.

3. Показано, что максимальное извлечение определяемых ионов устанавливается в течение первых 5 мин контакта воды с рудой, состояние, близкое к равновесному, достигается по истечении 1.5 ч.

4. Установлено, что степень извлечения из подземных вод ионов марганца достигает более 90%, ионов железа общего — более 98%. Предельная сорбционная емкость железомарганцевых болотных руд в их естественном состоянии по отношению к ионам марганца и железа общего составила 0.403 и $0.409 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Полученные значения предельной сорбции практически не уступают известным образцам фильтрующих материалов на основе осадочных горных пород, полученных обработкой основы раствором реагента.

Результаты исследования получены в рамках выполнения государственного задания (Задание № 11.9503.2017/8.9).

Список литературы

- [1] Пат. РФ 2285669 (опубл. 2005). Способ очистки подземных вод от железа, марганца и солей жесткости.
- [2] Пат. РФ 2182890 (опубл. 2002). Способ глубокой очистки подземных вод.
- [3] Пат. РФ 2091158 (опубл. 1997). Способ получения фильтрующего материала для удаления ионов марганца из воды.
- [4] Буравлев В. О., Комарова Л. Ф., Кондратюк Е. В., Куртукова Л. В. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 6. С. 727–732 [Buravlev V. O., Komarova L. E., Kondratyuk E. V., Kurtukova L. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 6. P. 720–723].
- [5] Пат. РФ 2263535 (опубл. 2005). Сорбент-катализатор для очистки воды от марганца.
- [6] Пат. РФ 2219994 (опубл. 2003). Способ изготовления фильтрующего материала и фильтрующий материал.
- [7] Самонин В. В., Чечевичкин А. В. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 11. С. 1724–1730 [Samonin V. V., Chechevichkin A. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 11. P. 1676–1682].
- [8] Калокова Е. Н., Письменко В. Т., Иванская Н. Н. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 194–200.
- [9] Пушкарева Г. И., Скитер Н. А. // ФТПРПИ. 2002. № 6. С. 103–107.
- [10] Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А. // ФТПРПИ. 2011. № 6. С. 118–123.
- [11] Чиркст Д. Э., Черемисина О. В., Иванов М. В., Чистяков А. А. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 4. С. 599–605 [Chirkst D. E., Chremisina O. V., Ivanov M. V., Chistyakov A. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 4. P. 592–598].
- [12] Chuev A. A., Fedorchuk N. M., Petrova M. V. // J. Chem. Chem. Eng. 2012. N 6. P. 1061–1068.
- [13] Унифицированные методы анализа: 2 изд., испр. / Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
- [14] Новиков Г. В., Свальнов В. Н., Богданова О. Ю., Сивцов А. В. // Литология и полезные ископаемые. 2010. № 5. С. 461–476.
- [15] Попов В. Г., Абдрахманов Р. Ф. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 1996. № 1. С. 85–97.
- [16] Методика определения концентраций ионов с помощью ионселективных электродов «ЭКОМ». М.: Эконикс, 1993. 74 с.
- [17] ПНД Ф 14.1:2.95–97 (2004). М.: Гос. Комитет РФ по охране окружающей среды, 1997. 14 с.
- [18] ПНД Ф 14.1:2.98–97 (2004). М.: Гос. Комитет РФ по охране окружающей среды, 1997. 10 с.
- [19] Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 488 с.
- [20] ГОСТ 13144–79. Графит. Методы определения удельной поверхности. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 8 с.