

зали исследования в растворе находятся ионы  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ , которые полимеризуясь через ол- и оксо- группы образуют, например, с ионами  $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$  комплекс  $[\text{Fe}(\text{II})\text{Al}(\text{III})\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$ , придающий раствору бледно-голубую окраску. С течением времени в результате контакта с атмосферой или искусственным путем происходит окисление  $\text{Fe}(\text{II})$  в  $\text{Fe}(\text{III})$ , что сопровождается сменой окраски сначала на зеленую, а затем на желто-коричневую. Проведенный анализ, как химического состава, так и показателей качества такого коагулянта показывает, что последний по ряду показателей не уступает отечественным и зарубежным аналогам.

В заключение можно отметить, что предлагаемый комплексный подход позволяет обеспечить:

- высокую степень извлечения железа в виде дисперсного металлического порошка с размерами частиц в пределах 1–100 мкм;
- проводить очистку промышленных стоков от ионов и взвешенных частиц железа до уровня экологических требований;
- различные варианты рентабельного использования железного порошка;
- резкое снижение объемов отходов основного производства.

Литература.

1. Гиршов В.Л. Переработка металлической стружки способами порошковой металлургии и пластической деформации / В.Л. Гиршов, А.И. Рудской, В.Н. Цеменко // Тр. СПбГТУ. – 2009. – № 510. – С. 18-28.
2. Глубокая переработка отходов металлургического производства / Т.В. Башлыкова, Г.А. Пахомова, А.Б. Живаева и др. // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: сб. науч. тр. – 2007. – Вып. 5. Материалы 5 Междунар. науч.-техн. конф. – С. 163-166.
3. Гоник И.Л. Оксидоуглеродный брикет – современный способ переработки железосодержащих металлургических отходов / И. Л. Гоник, Н.А. Зюбан, Н.А. Новицкий // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов «ТЕХНОГЕН – 2012»: тр. Междунар. конгресса, посвящ. 80-летию науки Урала. – Екатеринбург, 2012. – С. 259-261.
4. Евдокимов С.И. Переработка отходов металлургического производства с целью комплексной утилизации / С.И. Евдокимов, В.С. Евдокимов // Цветная металлургия. – 2013. – № 4. – С. 57-63.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗВЕСТНЫХ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЗАГРУЗОК

*Д.В. Мартемьянов, инж., Ю.Р. Мухортова, инж., Д.Н. Мухортов, инж.  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-41-69-76  
E-mail: martemdv@yandex.ru*

Одной из самых распространённых проблем, при использовании воды из подземных источников, является наличие в ней в растворённом виде железа и часто марганца [1-2]. В подземных водах присутствует, в основном, растворённое двухвалентное железо в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а также марганца  $\text{Mn}^{2+}$ . Для извлечения растворённых в воде  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  сначала необходимо их окислить и перевести в нерастворимую форму. На практике, в качестве окислителей применяют кислород воздуха, перманганат калия, хлор и озон и др. Окисленное железо и марганец в виде гидроокисей отфильтровывается на гранулированной загрузке. Данная стадия обычно сопряжена с механической фильтрацией воды и может производиться на таких загрузках как: песок, гравий, антрацит. Однако их эффективность улавливания очень низкая, из-за длительности процесса окисления и формирования хлопьев. Данные загрузки более эффективно начинают работать только после образования и накопления на поверхности их гранул слоёв гидроокиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , действующей как катализатор с дальнейшим окислением [3-4].

Для лучшего окисления, растворённого в воде  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , применяют специальные сорбционно-каталитические загрузки, позволяющие с высокой эффективностью проводить обезжелезивание и деманганацию воды. Нормы содержания в питьевой воде  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  составляют по СанПиН 2.1.4.1074-01 0,3 мг/дм<sup>3</sup> для железа и 0,1 мг/дм<sup>3</sup> для марганца. Среди широко применяемых сорбционно-каталитических загрузок, рассмотрим загрузки: Бирм (Birm), МФО-47, МС, ОДМ-2Ф. В различных литературных источниках, производители представленных и других сорбционно-каталитических загрузок, зачастую указывают противоречивую информацию об эффективности производимой ими продукции. Поэтому актуальной является задача исследования свойств данных загрузок, с целью определения сравнительной эффективности представленных образцов при идентичных условиях.

### Материалы и методы исследования

В данной работе осуществляется сравнение полученных структурных и сорбционных характеристик образцов загрузок, а также их окислительной способности, при извлечении железа из модельного раствора. Образцы сорбционно-каталитических загрузок брались со следующим размером гранул: Бирм (Birm) (0,42 - 2 мм); МФО-47 (0,5 - 1,5 мм); МС (0,7 - 1,5 мм); ОДМ-2Ф (0,5 - 2) мм.

Структурные характеристики сорбционно-каталитических материалов определяли с использованием метода тепловой десорбции азота. Проводя измерения на анализаторе «СОРБОМЕТР М», оценивали площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и значения удельного объема пор ( $P$ ) исследуемых образцов.

Сорбционные характеристики образцов исследуемых материалов определяли в процессе осадительной сорбции, с применением раствора содержащего  $Fe^{2+}$ . Модельный раствор готовился из железа (II) сернокислого 7-водного (ХЧ), на дистиллированной воде, с концентрацией  $C(Fe^{2+}) = 10,47 \text{ мг/дм}^3$ . Навеску каждого образца массой 1 г и помещали в 100  $\text{см}^3$  модельного раствора. Процесс осадительной сорбции проводился на магнитной мешалке в течении 1, 5, 10, 30 и 60 минут, с дальнейшим отделением фильтрата на бумажном фильтре «синяя лента». Равновесные концентрации ионов железа определяли методом фотоколориметрии. Данная методика эксперимента описана в [5].

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические параметры исследуемых сорбционно-каталитических загрузок: химический состав, удельная поверхность и удельный объем пор.

Таблица 1

Химический состав и структурные характеристики образцов сорбционно-каталитических загрузок

Образец	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$P$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Химический состав, %
Бирм (Birm)	3,1	0,001	MnO; $Fe_2O_3$ ; Na $[AlSiO_4] \times (2,3) H_2O$ .
МФО-47	4,3	0,002	$SiO_2 - 68,7$ ; $Al_2O_3 - 21,5$ ; $Fe_2O_3 - 4,7$ ; MgO; MnO; $Mn_2O_3$ ; $MnO_2$ и остальное - 5,6.
МС	11,2	0,005	$SiO_2 - 13 - 47$ ; MgO - 43 - 47; $Fe_2O_3 - 4 - 5$ ; $Al_2O_3 - 2,5 - 3$ .
ОДМ-2Ф	28,1	0,012	$SiO_2$ до 84%; $Fe_2O_3$ не более 3.2%; $Al_2O_3$ ; MgO; CaO - 8%.

Как видно из таблицы, образец ОДМ-2Ф имеет гораздо большую поверхность и удельный объем пор по сравнению с другими образцами сорбционно-каталитических загрузок. Самую малую удельную поверхность и удельный объем пор имеют образцы Бирм (Birm) и МФО-47. Следует предположить, что высокая удельная поверхность и удельный объем пор материала, должны сыграть положительную роль при извлечении ионов  $Fe^{2+}$  и образующихся в процессе окисления  $Fe^{3+}$  из модельного раствора, при малом времени контакта.

В работе определена эффективность представленных сорбционно-каталитических загрузок при извлечении ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из модельного раствора. Эксперимент проводился на растворе, приготовленном из железа (II) сернокислого 7-водного (ХЧ), на дистиллированной воде, с концентрацией  $C(Fe^{общ}) = 10,47 \text{ мг/дм}^3$  (где  $C(Fe^{2+}) = 9,42 \text{ мг/дм}^3$ ). Наличие в растворе  $Fe^{3+}$ , говорит о частичном окислении  $Fe^{2+}$  до начала анализа исходного раствора. В графике 1 представлены сорбционные свойства рассматриваемых загрузок.

Как видно из рисунка 1, наилучшими сорбционными свойствами при извлечении ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из модельного раствора, на протяжении всего времени контакта обладает материал Бирм (Birm). Так как у Бирм (Birm) самые малые удельная поверхность и удельный объем пор, а сорбция наилучшая, следует предположить, что эффективность обеспечивается за счёт хемосорбции, при наличии больших количеств активных компонентов. На 1 и 5 минутах хорошие сорбционные свойства показывает материал ОДМ-2Ф, но затем его эффективность снижается. Это можно объяснить тем, что на первых минутах положительную роль играет высокая удельная поверхность и удельный объем пор материала. Далее происходит постепенное вымывание активного компонента ( $Fe_2O_3$ ) в фильтрат, где высокие структурные характеристики материала начинают оказывать скорее негативную роль. Сорбционно-каталитическая загрузка МС на 30 и 60 минутах практически не уступает по эффективности

материалу Бирм (Birm). Самые низкие свойства по извлечению ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из модельного раствора видны у материала МФО-47.

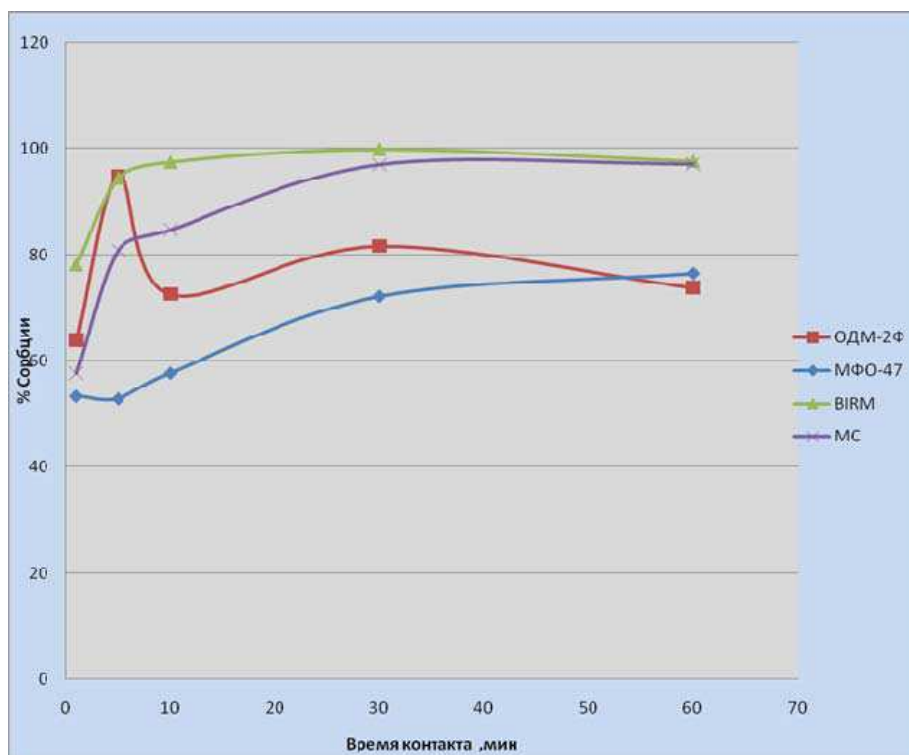


Рис. 1. Сравнение сорбционных характеристик различных загрузок при извлечении ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из водного раствора

Кроме сорбционных характеристик у исследуемых образцов, необходимо определить окислительную способность материалов. Для этого была проведена серия экспериментов при вышеперечисленных условиях по определению  $Fe^{2+}$  в фильтрате (сколько железа окислилось и перешло в  $Fe^{3+}$ ). Отчасти, на процесс окисления  $Fe^{2+}$  в исходном растворе, оказывало влияние перемешивание модельного раствора на магнитной мешалке, в результате чего происходило более интенсивное насыщение раствора кислородом воздуха. В табл. 2 показано, какое влияние оказывает перемешивание на процесс окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , при разных временных показателях без участия сорбционно-каталитических загрузок.

Таблица 2

Определение степени окисления модельного раствора содержащего  $Fe^{2+}$ , в результате перемешивания на магнитной мешалке

Фактор влияющий на окисление	Время перемешивания, мин.	Концентрация $Fe^{общ}/Fe^{2+}$ в растворе до перемешивания, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация $Fe^{2+}$ в растворе после перемешивания, мг/дм <sup>3</sup>	Степень окисления, %
Перемешивание	1	10,47/9,42	9,292	1,36
	5		9,017	4,28
	30		8,78	6,8
	60		8,469	10,1

Как видно из таблицы 2, в результате перемешивания на магнитной мешалке, происходит насыщения кислородом раствора содержащего  $Fe^{2+}$ , что приводит к его окислению в  $Fe^{3+}$ . Степень окисления  $Fe^{2+}$  в растворе за 60 минут достигла 10,1 %. При определении каталитических свойств исследуемых загрузок, необходимо учитывать тот вклад, который оказывает перемешивание на окисление  $Fe^{2+}$ .

Далее определяли степень окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  в растворе, в результате действия исследуемых сорбционно-каталитических загрузок при различном времени контакта. В табл. 3 показана каталитическая (окислительная) способность исследуемых материалов.

Таблица 3

Каталитическая (окислительная) способность образцов сорбционно-каталитических загрузок

Фактор влияющий на окисление	Время перемешивания, мин.	Концентрация $Fe^{общ}/Fe^{2+}$ в растворе до перемешивания, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация $Fe^{2+}$ в растворе после перемешивания, мг/дм <sup>3</sup>	Степень окисления, %
ОДМ-2Ф	1	10,47/9,42	3,5	62,92
ОДМ-2Ф	5		2,64	72,04
ОДМ-2Ф	30		1,66	82,48
ОДМ-2Ф	60		0,92	90,33
Бирм (Birm)	1		1,3	86,29
Бирм (Birm)	5		0,02	99,86
Бирм (Birm)	30		0,05	99,42
Бирм (Birm)	60		0,06	99,46
МС	1		3,57	62,17
МС	5		2,94	68,87
МС	30		0,13	98,67
МС	60		0,09	99,09
МФО-47	1		3,46	63,31
МФО-47	5		3,46	63,31
МФО-47	30		1,66	82,48
МФО-47	60		1,043	88,93

Из таблицы видно, что наиболее хорошие каталитические (окислительные) свойства, на всех временных точках проявляет материал Бирм (Birm). Материал МС обладает немного меньшими окислительными свойствами чем Бирм (Birm), но на 30 и 60 минутах позволяет достиг значений ПДК. Намного худшими каталитическими свойствами обладают материалы ОДМ-2Ф и МФО-47 (не в одной временной точке не было достигнуто значений ПДК). Основываясь на результатах каталитических исследований, можно предположить, что структурные характеристики материалов не оказывают особого влияния на их окислительную способность.

#### Выводы

По итогам проведённых исследований получены сравнительные структурные характеристики сорбционно-каталитических загрузок: Бирм (Birm), МФО-47, МС, ОДМ-2Ф. В результате процессов осадительной сорбции (при перемешивании) определено, что загрузка Бирм (Birm) наиболее эффективно удаляет  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из водного раствора при разном времени контакта. Было показано, какое влияние оказывает на окисление  $Fe^{2+}$  процесс перемешивания без загрузок. Определены сравнительные каталитические характеристики исследуемых загрузок, где наилучшие окислительные свойства показал материал Бирм (Birm).

#### Литература.

1. Клячков В. А., Апелцин И. Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат. 1971. 579 с.
2. Николадзе Г. И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978.
3. Аюкаев Р. И Мельцер В. З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. 1985.
4. Печенюк С. И. / Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами. //Успехи химии, 1992. Т.61. вып.4. С.711-733.
5. Жантуаров С. Р., Умирзаков А. Г., Мартемьянов Д. В. Определение сорбционных характеристик природных цеолитов различных месторождений, по извлечению ионов железа из водных сред // Перспективы развития фундаментальных наук: тезисы докладов X Международной конференции студентов и молодых учёных. - Томск, 23–26 апреля 2013. - С. 312-314.