



:: Марганец как простое вещество — твёрдый, но хрупкий металл серебристо-белого цвета

Исследование сорбционно-каталитических свойств доступного марганцевого сырья

Рецензия эксперта на статью получена 10.12.2024 [The expert review of the article was received on December 10, 2024]

Применение минеральных смесей для обезжелезивания и деманганации воды описано во множестве работ. Известно, что большинство минеральных загрузок удаляет из воды железо, а марганец извлекается при повышенном pH. Объект исследования — недорогой и бедный катализатором материал. Цель — выявить пределы работы материала по железу и марганцу. Материал может быть использован без больших финансовых затрат.

Проведённый обзор исследований по сорбционно-каталитической способности марганцевой руды включал анализ специалистов в области водоподготовки или обогащения материалов. Общие каталитические свойства марганцевых руд при водоподготовке описаны в работе Т. Г. Гавриловой [1]. В особенности бедная марганцевая руда описана в работе Г. И. Пушкарёвой [2], где исследована работа материала на сорбцию органических веществ. В работе Н. В. Вадулиной [3] и в ряде патентов [4–7] описана работа искусственных материалов на основе марганца или с марганцевой плёнкой, но не замечено предела работы необогащённой марганцевой руды на железо и марганец.

Испытуемая минеральная смесь (далее — материал) представляет собой бедную руду,

взятую из карьера уральского региона. Материал содержит в себе минерал пиролюзит на основе диоксида марганца, за счёт чего была выдвинута гипотеза, что термическая активация приведёт к раскрытию диоксида марганца и появлению каталитического свойства к железу и марганцу в воде. Сравнительный состав материала и широко известных загрузок представлен в табл. 1, а химический анализ материала, выполненный на приборе EDX-7000, представлен в табл. 2.

Чтобы понять, какой сорт материала будет работать лучше, руда была разделена на две фракции: 0,5–2 и 2–10 мм. Крупная фракция обжигалась два часа при температуре 700 °С, мелкая фракция обжигалась двумя порциями — два часа при 700 °С и полтора часа при 1000 °С.

Испытуемый материал — бедная руда из карьера уральского региона. Материал содержит в себе пиролюзит. Была выдвинута гипотеза, что термическая активация приведёт к раскрытию диоксида марганца и появлению каталитического свойства к железу и марганцу в воде

УДК 542.67. Научная специальность: 2.1.4.

Исследование сорбционно-каталитических свойств доступного марганцевого сырья

М. П. Копырин, аспирант, кафедра «Водное хозяйство и технологии воды» (ВХТВ), Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ, г. Екатеринбург), инженер НПК «Вагнер-Екатеринбург»; **Н. А. Николаев**, к.э.н., доцент, кафедра «Экономика труда и управление персоналом», Уральский государственный экономический университет (УрГЭУ, г. Екатеринбург), директор НПК «Вагнер-Екатеринбург»; **Н. С. Царёв**, к.т.н., доцент, кафедра «Водного хозяйства и технологии воды», УрФУ

Применение минеральных смесей для обезжелезивания и деманганации воды описано во множестве работ. Известно, что большинство минеральных загрузок удаляет из воды железо, и что марганец извлекается при повышенном pH. Объект исследования — недорогой и бедный катализатором материал (руда из карьера уральского региона). Цель — выявить пределы работы материала по железу и марганцу. Материал может быть использован без больших финансовых затрат.

Ключевые слова: железо, марганец, обезжелезивание, деманганация, загрузки, катализатор, пиролюзит, обжиг, фильтрация, pH, окислитель.

UDC 542.67. The number of scientific specialty: 2.1.4.

Investigation of sorption-catalytic properties of available manganese raw materials

M. P. Kopyrin, postgraduate student, the Department of Water Management and Water Technology, Ural Federal University named after the First President of Russia Boris Yeltsin (UrFU, Yekaterinburg), Engineer of the "Wagner-Yekaterinburg" Scientific and Production Company; **N. A. Nikolaev**, PhD in Economics, Associate Professor, the Department of Labor Economics and Personnel Management, Ural State University of Economics (USUE, Yekaterinburg), Director of the "Wagner-Yekaterinburg" Scientific and Production Company; **N. S. Tsarev**, PhD, Associate Professor, the Department of Water Management and Water Technology, UrFU

The use of mineral mixtures for iron elimination and demanganing of water is described in many works. It is known that most mineral loadings remove iron from the water, and that manganese is extracted at elevated pH. The object of the study is an inexpensive and catalyst — poor material (ore from a quarry in the Ural region). The aim is to identify the limits of the material's work on iron and manganese. The material can be used without large financial costs.

Keywords: iron, manganese, iron elimination, demanganation, loading, catalyst, pyrolusite, roasting, filtration, pH, oxidizer.

Материал и прочие загрузки*

табл. 1

Содержимое на основе, %	Материал	Pyrolox	Сорбент МС	Сорбент АС	МЖФ	Birm
Fe	24	< 1	5	5	< 1	< 1
Mn	21	80	< 1	2	< 1	24
Mg	3	< 1	45	< 1	21	< 1
Si	31	18	45	78	< 1	35
Al	12	< 1	3	7	< 1	35
Ca	5	< 1	< 1	2	30	< 1
K	2	< 1	< 1	2	< 1	< 1
S	1	< 1	< 1	2	< 1	< 1
P	1	< 1	< 1	2	< 1	< 1
CO ₂	0	0	0	0	47	0
Стоимость, руб/кг	25	709	74	66	162	377

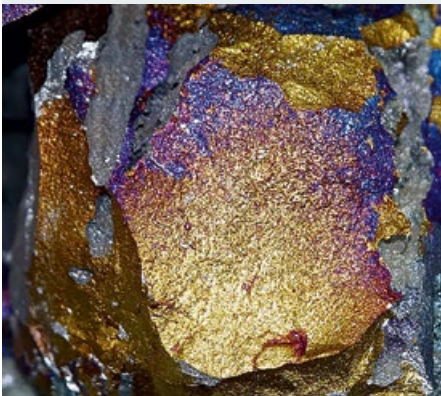
* Примечание: использованы данные «1С» и сети Интернет.

Состав материала (дата проведения испытаний*: 24 сентября 2024 года, 19:10:13)

табл. 2

Аналитика	Результат, %	Методика расчёта [3-сигма]	Линейная интерполяция (имп. в сек/мкА)
Si	31,616	[0,255] Кол-ФП	SiKa 102,0818
Fe	24,662	[0,045] Кол-ФП	FeKa 1762,3002
Mn	21,951	[0,051] Кол-ФП	MnKa 1229,1159
Al	12,180	[0,248] Кол-ФП	AlKa 14,4461
Ca	5,197	[0,045] Кол-ФП	CaKa 88,1795
K	2,708	[0,040] Кол-ФП	KKa 28,9082
Ba	0,776	[0,012] Кол-ФП	BaLa 8,1976
Ti	0,530	[0,008] Кол-ФП	TiKa 16,9679
Sr	0,221	[0,003] Кол-ФП	SrKa 33,1981
S	0,053	[0,012] Кол-ФП	SKa 0,5806
Zn	0,053	[0,003] Кол-ФП	ZnKa 3,5136
Ni	0,024	[0,004] Кол-ФП	NiKa 1,1433
Zr	0,016	[0,002] Кол-ФП	ZrKa 2,6325
As	0,011	[0,013] Кол-ФП	AsKb 0,2256

* Условия измерений: прибор — EDX-7000, атмосфера — вакуум, коллиматор — 10 мм, кювета — полипропилен.



Образцы марганцевой руды, состоящие в основном из пиролюзита (диоксида марганца MnO₂)

В опыте был взят 1 л исходной воды. Для создания высокого рН добавляется гидроксид натрия, водородный показатель воды принимает значение 12. По итогу содержание общего железа в воде упало до 0,3 мг/л

Для проведения испытания фильтрующих свойств каждой фракции была взята вода с разным содержанием общего железа и марганца (II). Для приготовления воды с определёнными показателями использовались государственные стандартные образцы железа (III) ГСО 7476–98 и марганца (II) ГСО 7266–96 с концентрациями растворов 10 и 1 г/л. Для измерения содержания компонентов в обработанной воде использовались тест-система «Гейзер» для определения железа общего и тест-система МЭТ-Мп (II) для определения марганца. Исходные растворы разбавлялись в небольшом объёме воды до получения нужной концентрации. Загрязнённая вода без напора проходила через трубку, заполненную материалом высотой 1 м, и корзинку с гравием.

Испытание фракции 2–10 мм
Извлечение железа
при безреагентной фильтрации

Для определения содержания общего железа в исходной воде и фильтрате использовались простейшие тест-системы, доступные по цене и типу измерения любому человеку. Все фильтрующие материалы извлекают железо проще марганца, к тому же крупная фракция имеет меньшую активную площадь поверхности, поэтому на испытании рассматривалась только работа по железу. Исходная вода имеет содержание железа 5 мг/л. После фильтрации вода имеет заметную мутность органического железа. При этом содержание общего железа снизилось с 5 до 1 мг/л. Содержание общего железа незначительно уменьшилось, но для приведения к питьевому нормативу к воде применили подщелачивание.

Извлечение железа
при фильтрации с щёлочью

В опыте был взят 1 л исходной воды. Концентрация гидроксида натрия — 98% в сухом реагенте. Для создания высокого рН добавляется гидроксид натрия, водородный показатель воды принимает значение рН = 12. По итогу содержание общего железа в воде упало до 0,3 мг/л. Можно сказать, что в щелочной воде крупная фракция во всяком случае сорбирует железо до 5 мг/л.

Исследование извлечения марганца

На всех обезжелезивающих загрузках в той или иной степени задерживается железо, но задержания марганца не происходит без повышения pH. В данном случае применим тот же метод. В опыте был взят 1 л исходной воды с содержанием марганца (II) 3 мг/л. В исходную воду добавили гидроксид натрия до состояния pH = 12. В итоге содержание марганца практически не поменялось. Крупная фракция точно не работает при превышении марганцем концентрации 1 мг/л.

Испытание фракции 0,5–2 мм с обжигом (700 °С)

Извлечение железа и марганца безреагентной фильтрацией

Мелкая фракция содержит частицы размером 0,5–2 мм. С уменьшением частиц и их дроблением увеличивается активная поверхность, что приводит к лучшему извлечению совокупности элементов. Обжиг массы проводился два часа при температуре 700 °С. Для начала исходная вода принята с содержанием железа 3 мг/л и марганца 1 мг/л. Профильтровано 2 л исходной воды. После фильтрации вода стала питьевого качества по железу. В случае марганца его содержание после безреагентной фильтрации составило 0,5 мг/л — всё-таки уменьшилось, но незначительно. Для проверки значение железа постепенно увеличивалось с 3 до 8 мг/л. Во всех случаях фильтрат имел питьевое качество. Пробирки с фильтратом и цветовой шкалой представлены на рис. 1.

Можно сказать, что материал и без подщелачивания уверенно уменьшает содержание железа с 10 мг/л до питьевой нормы.

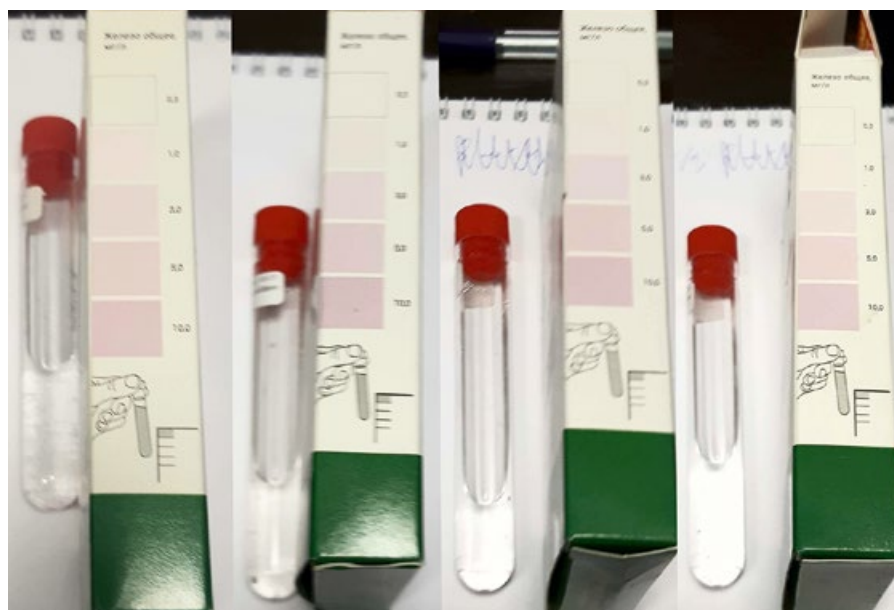


Рис. 1. Очищение воды от железа (слева направо — по возрастанию исходного значения железа, цветовая шкала имеет деления 0,3; 1; 3; 5 и 10 мг/л)



Рис. 2. Удаление марганца при 0,5 мг/л

Извлечение марганца

Поскольку для извлечения марганца повышения pH было недостаточно, к щелочи добавили окислитель — гипохлорит натрия. Содержание железа — 3 мг/л, марганца — 1 мг/л. В фильтрате содержание марганца упало до 0,2 мг/л, что всё-таки недостаточно для питьевой нормы 0,1 мг/л.

Обжиг массы проводился два часа при температуре 700 °С. Для начала исходная вода принята с содержанием железа 3 мг/л и марганца 1 мг/л. Профильтровано 2 л исходной воды. После фильтрации вода стала питьевого качества по железу

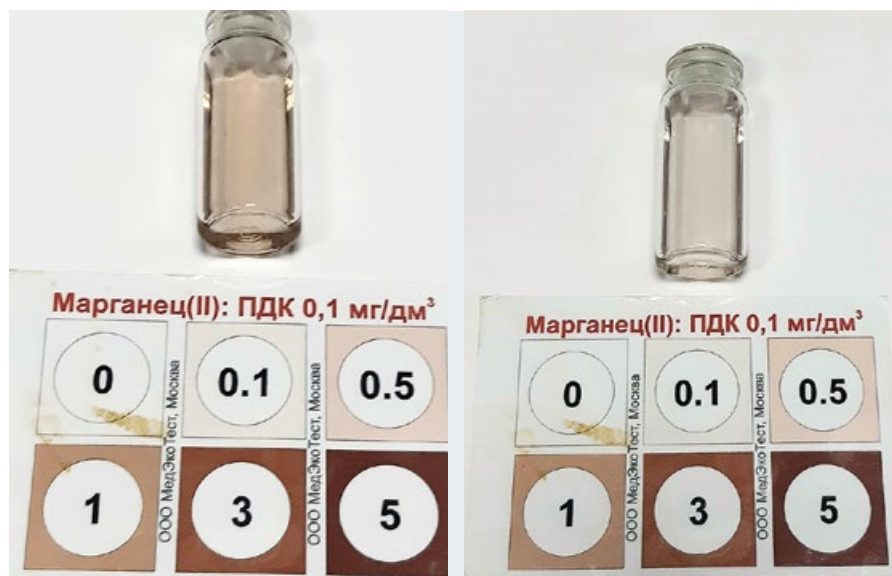


Рис. 3. Сравнение разных результатов удаления марганца при начальных 1 мг/л (слева — при безреагентной фильтрации, справа — при фильтрации с подщелачиванием)

Испытание фракции 0,5–2 мм с обжигом (1000 °С)

Мелкая фракция содержит частицы размером 0,5–2 мм. Обжиг массы проводился 90 минут при температуре 1000 °С. Каталитические и сорбционные свойства обожжённой массы испытывались при фильтровании через неё тестовых растворов с концентрациями марганца 0,5; 1,0 и 2,0 мг/л без применения реагентов и с ними. Данные концентрации марганца соответствуют распространённой загрязнённости природной воды.

Работа материала при значении марганца < 1 мг/л

Для начала фильтрация проводилась на воде с содержанием марганца 0,5 мг/л. Результат представлен на рис. 2 — материал отработал хорошо.

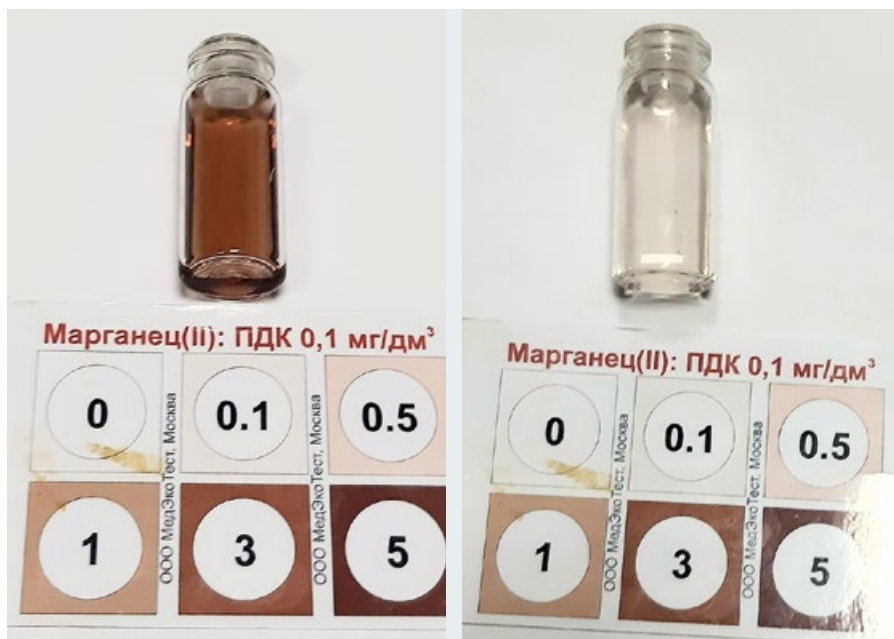


Рис. 4. Сравнение разных результатов удаления марганца при начальных 2 мг/л (слева — при безреагентной фильтрации, справа — при фильтрации с подщелачиванием и окислением)

Работа материала при значении марганца ≥ 1 мг/л

К фильтрации взята вода с содержанием марганца 1 мг/л. Сравнительные результаты, полученные после безреагентной фильтрации и фильтрации с подщелачиванием до pH = 12, представлены на рис. 3. Как видно, материалу требуется подщелачивание.

Для воды с содержанием марганца 2 мг/л также получены сравнительные результаты после безреагентной фильтрации и фильтрации с подщелачиванием до pH = 12 и окислением, представленные на рис. 4. Материалу требуется подщелачивание и окисление.

Заключение

При температуре обжига 700 °C в течение двух часов на крупной фракции материала процесс удаления железа был неустойчив (с 5 до 1 мг/л) даже при применении подщелачивания и окисления. Изменения содержания марганца в исходной и профильтрованной воде не происходит в том числе при высоком pH (концентрация марганца снизилась с 3 до 2–3 мг/л).

При температуре обжига 700 °C в течение двух часов на мелкой фракции извлечение железа происходит до питьевой нормы при исходном значении общего железа менее 10 мг/л, а содержание марганца даже после фильтрации с повыше-

нием pH и окислением не достигает значения питьевой нормы 0,1 мг/л (концентрация марганца снизилась с 1 до 0,3 мг/л).

При температуре обжига 1000 °C в течение полутора часов на мелкой фракции марганец легко извлекается при содержании менее 0,6 мг/л. При больших значениях требуется введение щелочи или окислителя. Совокупные результаты приведены в табл. 3.

При температуре обжига 1000 °C в течение полутора часов на мелкой фракции марганец легко извлекается при содержании менее 0,6 мг/л. При больших значениях требуется введение щелочи или окислителя

В целом подобные материалы с содержанием диоксида марганца до 20 % и фракцией 0,5–2 мм могут применяться для удаления железа и марганца при предварительном обжиге (1000 °C, полтора часа) с введением щелочи или окислителя для исходного содержания железа до 15 мг/л и марганца 2 мг/л. Дальнейшее исследование связано с обогащением материала или получением композита на его основе. ●

Работа материала в разных условиях

табл. 3

Температура обжига, °C	Фракция, мм	На входе, мг/л	Фильтрация	Щелочь	Окисление	На выходе, мг/л
700	2–10	Mn (II)				
700	2–10	3	да	да	нет	3
700	0,5–2	Fe общ.				
700	0,5–2	3	да	нет	нет	0,3
700	0,5–2	5	да	нет	нет	0,3
700	0,5–2	6	да	нет	нет	0,3
700	0,5–2	8	да	нет	нет	0,3
700	0,5–2	Mn (II)				
700	0,5–2	1	да	нет	нет	0,5
700	0,5–2	1	да	да	да	0,2
1000	0,5–2	Mn (II)				
1000	0,5–2	0,5	да	нет	нет	0,1
1000	0,5–2	1	да	нет	нет	0,5
1000	0,5–2	1	да	да	нет	0,1
1000	0,5–2	2	да	нет	нет	2
1000	0,5–2	2	да	да	да	0,1

1. Гаврилова Т.Г., Цицилина Д.М., Ларичкин В.В. Перспективы использования марганцевых руд для очистки природных и сточных вод // Научно-исследовательские публикации, 2015. №11. С. 39–44.
2. Пушкарева Г.И. Использование низкосортных марганцевых руд Сибири для решения экологических проблем / Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: сб. мат. XIII Межд. выставки и науч. конгресса «Интерэкспо Гео-Сибирь 2017» (19–21.04. 2017, г. Новосибирск). — Новосибирск: СГУГиТ, 2017. Т.1. С. 264–267.
3. Вадулина Н.В. Разработка способа утилизации отходов горно-обогатительных комбинатов созданием активных фильтрующих обезжелезивающих материалов // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов, 2018. Т. 329. №11. С. 37–43.
4. Патент РФ №2162737. МПК B01J 20/02, B01D 39/02, B01J 20/06, B01J 20/30. Способ получения гранулированного фильтрующего материала / Д.В. Дудин, Б.О. Бодягин, А.О. Бодягин. Патентообл.: Д.В. Дудин, Б.О. Бодягин, А.О. Бодягин. Заявл. 26.07.2000; опубл. 10.02.2001.
5. Патент РФ №2184600. МПК B01D 39/06, B01J 20/04, C02F 1/64. Активный обезжелезивающий фильтрующий материал / В.Д. Назаров, Н.В. Вадулин: Патентообл.: УГНТУ. Заявл. 24.08.2000; опубл. 10.07.2002.
6. Патент РФ №2226511. МПК C02F 1/64, C02F 1/72, C02F 103/04. Способ очистки воды от марганца и/или железа / Г.Р. Бочкарев, А.В. Белобородов, Г.И. Пушкарева, Н.А. Скитер. Патентообл.: Институт горного дела СО РАН. Заявл. 30.04.2003; опубл. 10.04.2004.
7. Патент РФ №2229336. МПК B01J 20/12, B01J 20/06. Сорбционно-фильтрующий материал для очистки воды и способ его получения / А.А. Иванов, А.Ю. Палажченко, М.А. Спевак. Патентообл.: А.А. Иванов, А.Ю. Палажченко, М.А. Спевак, ЗАО «Мембранная техника и технология». Заявл. 15.05.2003; опубл. 27.05.2004.

References — see page 80.

Investigation of sorption-catalytic properties of available manganese raw materials. Pp. 19–22.

Makar P. Kopyrin, postgraduate student, the Department of Water Management and Water Technology, Ural Federal University named after the First President of Russia Boris Yeltsin (UrFU, Yekaterinburg), Engineer of the “Wagner-Yekaterinburg” Scientific and Production Company; **Nikolay A. Nikolaev**, PhD in Economics, Associate Professor, the Department of Labor Economics and Personnel Management, Ural State University of Economics (USUE, Yekaterinburg), Director of the “Wagner-Yekaterinburg” Scientific and Production Company; **Nikolay S. Tsarev**, PhD, Associate Professor, the Department of Water Management and Water Technology, UrFU

1. T.G. Gavrilova, D.M. Tsitsilina, V.V. Larichkin. *Perspektivy ispol'zovaniya margantsevykh rud dlya ochistki prirodnykh i stochnykh vod* [Prospects for the use of manganese ores for the purification of natural and waste waters]. *Nauchno-issledovatel'skie publikatsii* [“Research publications” Magazine]. 2015. No. 11. Pp. 39–44. [In Russian]
2. G.I. Pushkareva. *Ispol'zovanie nizkosortnykh margantsevykh rud Sibiri dlya resheniya ekologicheskikh problem* [Use of low-grade manganese ores of Siberia to solve environmental problems]. *Nedropol'zovanie. Gornoe delo. Napravleniya i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopaemykh. Ekonomika. Geojekologiya* [Subsoil Use. Mining. Directions and Technologies for Prospecting, Exploration, and Development of Mineral Deposits. Economy. Geoecology]. *Sb. mat. XIII Mezhd. vystavki i nauch. kongressa “Interjekspo Geo-Sibir” 2017” (19–21.04.2017, g. Novosibirsk)* [Coll. vol. of the XIII International Exhibition and Scientific Congress “Interexpo Geo-Siberia 2017” (April 19–21, 2017)]. Novosibirsk. *Izd-vo SGUGiT* [Publishing House of the Siberian State University of Geosystems and Technologies (SSUGT)]. 2017. Vol. 1. Pp. 264–267. [In Russian]
3. N.V. Vadulina. *Razrabotka sposoba utilizatsii othodov gorno-obogatitel'nykh kombinatov sozdaniem aktivnykh fil'truyushikh obezhelezivayushikh materialov* [Development of a method for recycling mining and processing plant waste by creating active filtering iron-removing materials]. *Izvestiya TPU. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Series: Georesources Engineering]. 2018. Vol. 329. No. 11. Pp. 37–43. [In Russian]
4. Patent RU 2162737 C1. IPC B01J 20/02, B01D 39/02, B01J 20/06, B01J 20/30. *Sposob polucheniya granulirovannogo fil'truyushogo materiala* [Method for producing granulated filter material]. D.V. Dudin, B.O. Bodyagin, A.O. Bodyagin. Patent holder: D.V. Dudin, B.O. Bodyagin, A.O. Bodyagin. Appl.: July 26, 2000; publ.: February 10, 2001. [In Russian]
5. Patent RU 2184600 C2. IPC B01D 39/06, B01J 20/04, C02F 1/64. *Aktivnyy obezhelezivayushiy fil'truyushiy material* [Active iron-removal filter material]. V.D. Nazarov, N.V. Vadulin. Patent holder: UGNTU [Ufa State Petroleum Technological University]. Appl.: August 24, 2000; publ.: July 10, 2002. [In Russian]
6. Patent RU 2226511 C1. IPC C02F 1/64, C02F 1/72, C02F 103/04. *Sposob ochistki vody ot margantsa i/ili zheleza* [Method for purifying water from manganese and/or iron]. G.R. Bochkarev, A.V. Beloborodov, G.I. Pushkareva, N.A. Skeeter. Patent holder: Institut gornogo dela SO RAN [Institute of Mining, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences]. Appl.: April 30, 2003; publ. April 10, 2004. [In Russian]
7. Patent RU 2229336 C1. IPC B01J 20/12, B01J 20/06. *Sorbtsionno-fil'truyushiy material dlya ochistki vody i sposob ego polucheniya* [Sorption-filtering material for water purification and method for its production]. A.A. Ivanov, A.Ju. Palazhchenko, M.A. Spevak. Patent holder: A.A. Ivanov, A.Ju. Palazhchenko, M.A. Spevak, ZAO “Membrannaya tekhnika i tekhnologiya” [“Membrane Equipment and Technology”, JSC]. Appl.: May 15, 2003; publ.: May 27, 2004. [In Russian]