

## **Модифицированный композиционный гранулированный материал — пеностеклокерамика для очистки питьевой воды от ионов железа и марганца**

**А. С. Апкарьян, Т. А. Губайдулина, О. В. Каминская**

---

Разработан и исследован новый фильтрующий материал для очистки питьевой воды от ионов железа и марганца, который содержит в качестве основы гранулированную пеностеклокерамику, полученную путём вторичной переработки стеклобоя. Определены физико-технические характеристики пеностеклокерамических гранул. Проведены исследования и лабораторные испытания фильтрующего материала на водах различных источников. Комплекс оксидов и гидроксидов, полученный на поверхности пеностеклокерамических гранул, позволяет удалять из воды железо и марганец.

**Ключевые слова:** стеклобой, пеностеклокерамика, гранулы, плотность, температура, водопоглощение, поры, вода, железо, марганец, оксиды, гидроксиды.

---

### **Введение**

Создание новых материалов, обеспечивающих качественную очистку воды в современных условиях очень актуально. Правительством Российской Федерации разработана Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 года [1]. Этот документ определяет основные направления деятельности по развитию водохозяйственного комплекса страны, обеспечивающего устойчивое водопользование, охрану водных объектов, защиту от негативного воздействия вод, а также по формированию и реализации конкурентных преимуществ Российской Федерации в водной сфере.

В настоящее время для очистки воды для питьевых нужд широко применяют физико-химические методы: сорбцию, коагуляцию, флотацию, фильтрование и реагентные способы. Однако, в северных районах России, где интенсивно ведётся добыча нефти и газа, содержание в воде железа и марганца превышает нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) в 10–20 раз. В соответствии с требованиями Санитарных Норм и Правил, Сан ПиН 2.1.4.559-96 [2] концентрация железа в воде не должна

превышать 0,3 мг/л. Используемые в европейской части России фильтрующие материалы Российского и импортного производства в районах западной и восточной Сибири не справляются с очисткой воды до норм ПДК. Импортные материалы к тому же дороги, не всегда имеются в наличии и не в полной мере соответствуют решению поставленных задач.

Широкое применение для очистки питьевой воды имеет фильтрующий материал “Birm” (Бирм), производитель — Clack Corporation (США). “Birm” — эффективный гранулированный фильтроматериал, для удаления из воды железа и марганца. Он может использоваться для очистки воды, как в напорных, так и в безнапорных системах. По принципу действия фильтрующий материал “Birm” — катализатор, который ускоряет взаимодействие железа с растворенным в воде кислородом, в результате чего образуется нерастворимый в воде гидроксид железа  $Fe(OH)_3$ . После этого железо в нерастворимой форме задерживается в слое фильтроматериала. У обезжелезивателя “Birm” низкая истираемость, что делает продолжительным срок его службы. На эффективность очистки воды фильтроматериалом “Birm” сильно влияет водородный показатель (рН). Для

Таблица 1

Состав шихты пеностеклокерамики (ПСК 200), в масс.%

Номер состава	Бой стекла, %	Газо-образователь (кокс), %	Глина Красная, %	Органические добавки (опилки), %
1	84,0	5,0	8,0	3,0
2	82,0	5,0	10,0	3,0
3	67,0	5,0	25,0	3,0

эффективного удаления железа он должен находиться в диапазоне 6,8 – 8,5; для удаления марганца — более 8. Если водородный показатель ниже, то необходимо довести pH до требуемого значения, иначе “Вirm” теряет свои свойства. Кроме того, очень важно, что он не поддаётся восстановлению.

Цель настоящей работы — разработка фильтрующего материала для очистки воды от ионов железа и марганца до норм ПДК, где в качестве носителя используется гранулированная пеностеклокерамика с нанесённым каталитически активным слоем.

### Материалы и методы

Для экспериментов использовали пеностекло-керамические гранулы ПСК 200 диаметром от 0,8 – 2,0 мм [3].

Исследования показали, что оптимальная плотность гранул 260 – 290 кг/м<sup>3</sup> достигается при концентрации глины от 8 – 25 масс. % (рис. 1).

Изменением содержания легкоплавкого наполнителя — легкоплавкой глины в рациональном составе шихты от 10 до 25 %, тонкомолотого стекла от 70 до 78% и органических добавок от 3 до 5 % была достигнута насыпная плотность материалы 200 – 290 кг/м<sup>3</sup> (табл. 1).

Исследовали три состава шихты (табл. 1).

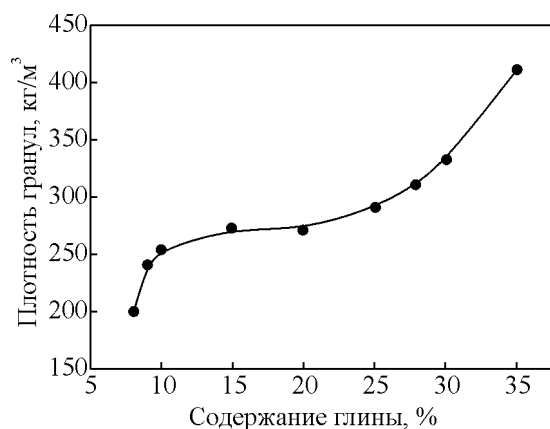


Рис. 1. Влияние содержания глины в шихте на плотность гранул пеностеклокерамики.

Характеристики пеностеклокерамики в зависимости от рационального состава, полученные в процессе экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики пеностеклокерамики (ПСК 200)

№	Показатель	Значение		
		Состав 1	Состав 2	Состав 3
1	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	200	260	290
2	Горючесть	не горючий	не горючий	не горючий
3	Гигроскопичность, масс.% при выдержке в течение 24 ч в эксикаторе при t = 20 °С при 100 % от- носительной влажности воздуха	0,18	0,12	0,10
4	Коэффициент теплопро- водности, Вт/(м·К)	0,06	0,075	0,087
5	Предел прочности на сжатие, МПа	0,82	1,74	2,5
6	Водопоглощение, %	4,8	2,6	1,7

Как и предполагалось, глина проявляет поверхностную активность и повышает плотность, механическую прочность и уменьшает водопоглощение. Рациональный состав шихты подобран таким образом, чтобы парциальное давление газов было меньше сил поверхностного натяжения расплава. Глина, как легкоплавкая добавка в составе шихты, играет роль стабилизатора, повышающего механическую прочность межпоровых перегородок. При введении глины в образующемся расплаве значительно повышаются силы поверхностного натяжения, а давление газа в порах с ростом их размеров снижается. Это способствует увеличению поверхности раздела между фазами и более равномерному распределению пор в расплаве. Образовавшаяся система относится к ярко выраженным дисперсионным системам, в которых дисперсной фазой является поры заполненные газом, а дисперсионной средой — стекло и глина. Параметры ячеистой структуры определяют свойства газонаполненной системы, которая в первую очередь зависит от объёмного

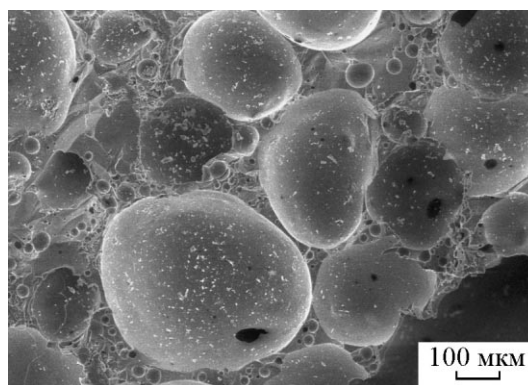
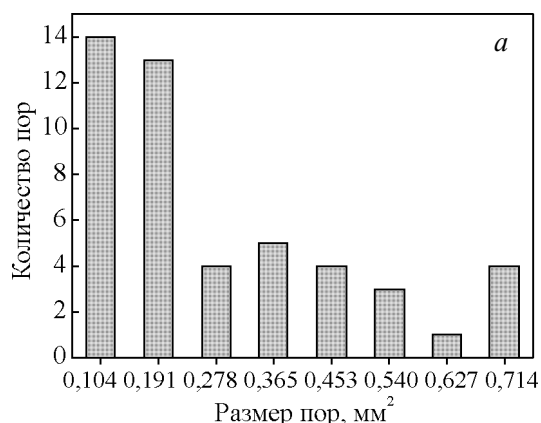


Рис. 2. *a* — распределение пор в гранулах по размерам, *б* — структура ПСК 200 (состава 2).

соотношения газовой и твёрдой фаз, то есть пористости материала. При плотности 260 – 290 кг/м<sup>3</sup> размер пор изменяется от 0,16 – 0,237 мм (200 кг/м<sup>3</sup>) до 0,036 – 0,135 мм (290 кг/м<sup>3</sup>), а толщина перегородок от 0,07 до 50 мкм.

Размеры пор, их расположение по сечению (рис. 2*a*), структуру (рис. 2*б*), толщину перегородок и поверхность гранул изучали на электронном микроскопе ЭМ-9.

Поры имеют форму сот со стеклокерамическими перегородками, неоднородны по размерам и формам. Ближе к поверхности их размеры уменьшаются, перегородки насыщаются углеродом и легкоплавким наполнителем. Исследование гранул проводили по следующим национальным стандартам: ГОСТ17177.3-81, ГОСТ12.044, ГОСТ17177.5.81, ГОСТ7076-99, ГОСТ21520-89.

Установленные закономерности процессов структурообразования при синтезе гранул позволяют направленно влиять на процессы формирования микроструктуры композиционного материала на основе стеклобоя модифицированного легкоплавкой глиной и органическими добавками, обеспечивая требуемые прочностные и теплофизические параметры качества. В сочетании: плотность, механическая прочность и водопоглощение, оптимальными характеристиками обладают гранулы состава 2, который был предложен для исследований в качестве фильтрующего материала, способного очищать воду от ионов железа и марганца.

Для получения фильтрующего материала пеностеклокерамические гранулы подвергали обработке растворами модифицирующих реагентов: марганцем двуххлористым и перманганатом калия. При обработке гранул модифицирующими реагентами, содержащими соединения марганца разной валентности, на их поверхности получен комплекс не только

оксидных Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, но и гидроксидных соединений марганца Mn(OH)<sub>2</sub> [4]. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями, проведёнными с помощью дифрактометра ДРОН-УМ1 с использованием фильтрованного медного излучения (рис. 3).

Основное преимущество такого способа создания фильтрующего материала — образование прочно закреплённых соединений марганца на поверхности гранул пеностеклокерамики при комнатной температуре, то есть создание каталитически активного слоя.

Полученный комплекс оксидных соединений марганца на поверхности носителя, пеностеклокерамической гранулы, вступает во взаимодействие с соединениями марганца и железа, растворёнными в воде с образованием нерастворимых соединений. Кислород, растворённый в воде, адсорбируется на поверхности гранулы, вступая во взаимодействие с ионами железа и марганца, с образованием оксидов или гидроксидов [4].

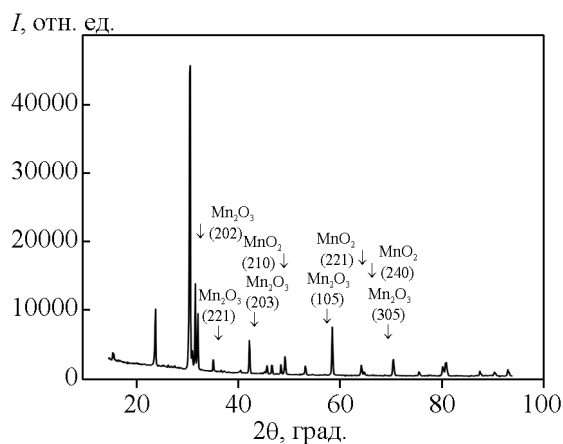


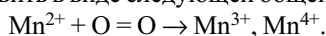
Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы фильтрующего материала с нанесенным каталитически активным слоем.

Таблица 3

Исследование модельного раствора и проб скважинных вод с использованием фильтрующего материала, изготовленного на основе гранул пеностеклокерамики

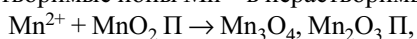
Определяемый показатель	Результат анализа до/после очистки	ПДК по СанПиН 2.1.4.559-96	Погрешность анализа, %	Нормативная документация
Лабораторные исследования модельного раствора				
рН	7,21/7,21	6 – 9	± 0,2	ПНДФ 14.1:2:4.121-97
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	1,9/0,1	0,3	± 17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм <sup>3</sup>	0,25/0,1	0,1	± 17,5	ГОСТ 4974-72
Вода пос. Коларово, Томский район				
рН	7,65/7,67	6 – 9	± 0,2	ПНДФ 14.1:2:4.121-97
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	2,3/0,1	0,3	± 17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм <sup>3</sup>	0,18/0,04	0,1	± 17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг О/дм <sup>3</sup>	3,7/0,6	5,0	± 30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99
Вода с ул. Водяная, г. Томск				
рН	6,45/7,10	6 – 9	± 0,2	ПНДФ 14.1:2:4.121-97
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	17,5/0,18	0,3	± 17,5	ГОСТ 4011-72
Марганец (II), мг/дм <sup>3</sup>	9,6/0,03	0,1	± 17,5	ГОСТ 4974-72
Перманганатная окисляемость, мг О/дм <sup>3</sup>	3,7/1,02	5,0	± 30,0	ПНДФ 14.1:4.154-99

Высокоактивный диоксид марганца, нанесённый на поверхность гранул пеностеклокерамики, образует с растворимым в воде кислородом промежуточный комплекс  $MnO_2 - O_2$ . Реакцию окисления ионов сорбированного диоксидом марганца можно представить в виде следующей общей схемы:



Активными компонентами в реакции окисления ионов  $Mn^{2+}$  нерастворимыми оксидами марганца являются анион-радикалы кислорода  $O_2^-$ , образующиеся на поверхности гранул пеностеклокерамики при сорбции молекул кислорода.

Сорбированный на поверхности гранул диоксид марганца действует как окислитель, переводя растворимые ионы  $Mn^{2+}$  в нерастворимые оксиды:



где П — гранулы пеностеклокерамики.

Оксид  $Mn_2O_3$  также обладает окислительными свойствами и играет важную роль при окислении  $Mn^{2+}$  [5].

Экспериментально было установлено, что комплекс данных соединений обуславливает высокую каталитическую активность загрузки по отношению к различным солям марганца и железа, растворённым в воде.

В табл. 3 приведены результаты исследований модифицированного пеностеклокерамического гранулированного фильтрующего материала.

Как видно из результатов экспериментов (табл. 3), оксиды  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  и гидроксид  $Mn(OH)_2$ , полученные на поверхности материала, позволили снизить содержание растворённых в воде ионов железа и марганца в 10 – 15 раз.

## Выводы

Выявлено, что физико-технические характеристики полученных гранул расширяют диапазон применения пеностеклокерамики и позволяют рекомендовать ее в качестве эффективного фильтрующего материала для очистки питьевой воды.

Установлено, что на поверхности основы, пеностеклокерамических гранул, после обработки модифицирующими реагентами, образован каталитически активный слой, содержащий смесь гидроксида марганца  $Mn(OH)_2$  и оксидов марганца  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ .

Показано, что оксиды  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  и гидроксид  $Mn(OH)_2$ , полученные на поверхности пеностеклокерамических гранул, позволяют удалять из воды железо и марганец, снижая их содержание 10 – 15 раз.

Определено, что средняя плотность пеностеклокерамических гранул в 2 – 2,5 раза меньше, чем гранул “Вirm”, что уменьшает вес фильтров, изготовленных с их применением, это важное преимущество для переносных фильтров, используемых в походных условиях.

Значительным преимуществом по отношению к известному фильтрующему материалу “Вirm” является, то, что пеностеклокерамические гранулы подлежат многократному модифицированию реагентами с целью получения на их поверхности оксидов  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  и гидроксида  $Mn(OH)_2$ , в то время как “Вirm” не восстанавливается.

Использование этого метода позволяет не только утилизировать стеклобой, но и создавать из него на основе вторичной переработки высокоэффективный материал, позволяющий очищать воду до норм ПДК.

Таким образом, модифицированный пеностекло-керамический материал многократного пользования российского производства можно рекомендовать для очистки питьевой воды, как импортозамещающий.

*Работа проведена в рамках выполнения госконтракта № 2882p/5309 “Гранулированное стекло” с фондом содействия развитию малых форм в научно-технической сфере.*

#### Литература

1. [www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=1288717](http://www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=1288717).
2. [www.vashdom.ru/sanpin/214559-96](http://www.vashdom.ru/sanpin/214559-96)
3. Апкарьян А. С. Христюков В. Г. Способ приготовления пеностеклокерамики. Патент РФ №2374191. Заявлен 18.12.2006. Опубликовано 27.11.2009 г. Бюллетень №33.
4. Губайдулина Т.А., Мельников А.Г. Зернистый каталитически активный материал для очистки питьевой воды от железа и марганца. “Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты”: Труды IX

Междунар. научно-практ. конф., г. Кемерово, 16 – 17 мая 2006. Кемерово, 2006, с. 204 – 206.

5. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1975, 670 с.

#### References

1. [www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=1288717](http://www.mnr.gov.ru/regulatory/detail.php?ID=1288717).
2. [www.vashdom.ru/sanpin/214559-96](http://www.vashdom.ru/sanpin/214559-96)
3. Apkaryan A.S., Khristyukov V.G. *Sposob prigotovleniya penosteklokeramiki* [The way of foam-glass-ceramics obtaining]. Patent RF no. 2374191, 2009, Nov 27, Bulletin no. 33.
4. Gubaydulina T.A., Melnikov A.G. [Granular catalytically active material for drinking water purification from iron and manganese]. *Trudy IX Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. Khimiya-XXI vek: novye tekhnologii, novye produkty* [Proc. IX Int. Conf. “Chemistry-XXI century: New technologies, new products”]. Kemerovo, Russia, 2006, May 16-17, pp. 204 – 206.
5. Akhmetov N.S. *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1975, 670 p.

*Статья поступила в редакцию 6.06.2014 г.*

**Апкарьян Афанасий Саакович** — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН) (г. Томск), Томский университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), кандидат технических наук, руководитель структурного подразделения Научно-образовательного центра по нанотехнологиям ИФПМ СО РАН, специалист в области получения наноматериалов и исследования нанопокрытий. E-mail: [asaktc@ispms.tsc.ru](mailto:asaktc@ispms.tsc.ru).

**Губайдулина Татьяна Анатольевна** — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН) (г. Томск), Томский политехнический университет, Институт воды, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области получения покрытий с применением наноматериалов химическим и электрохимическим способами, разработки материалов для очистки воды и воздуха от вредных веществ и их исследование. E-mail: [goub2002@mail.ru](mailto:goub2002@mail.ru).

**Каминская Ольга Викторовна** — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН) (г. Томск), ведущий инженер испытательной лаборатории “МЕТАЛЛ-ТЕСТ”, специалист в области неорганической химии. E-mail: [ovk@ispms.tsc.ru](mailto:ovk@ispms.tsc.ru).

## **Composite granular material — foam glass ceramics for purification of water from iron and manganese**

**A. S. Apkaryan, T. A. Gubaydulina, O. V. Kaminskaya**

The environmentally safety and resource-saving technology for obtaining thermal insulation material - granular foamed glass ceramic is developed on the base of using domestic and industrial broken glass, red clay and organic additive. Defined physical and technical characteristics granules foamed glass ceramic. Conducted research and laboratory testing of the filter material on the waters of different sources.

**Key words:** broken glass, foamed glass, ceramic granular, density, temperature, water absorption, pores, water, iron, manganese, oxide, hydroxide.

---

*Apkaryan Afanasy* — Institute of strength physics and materials science, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia, PhD, e-mail: [asakte@ispms.tsc.ru](mailto:asakte@ispms.tsc.ru).

*Gubaydulina Tatyana* — Institute of strength physics and materials science, PhD, research worker, e-mail: [goub2002@mail.ru](mailto:goub2002@mail.ru).

*Kaminskaya Olga* — Institute of strength physics and materials science, research worker, e-mail: [ovk@ispms.tsc.ru](mailto:ovk@ispms.tsc.ru).