



УКРАЇНА

(19) UA (11) 23026 (13) C1

(51)6 C 02 F 1/64

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МАРГАНЦЕВІСНОГО ФІЛЬТРІВНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

1

(21) 95031117

(22) 10.03.95

(24) 30.06.98

(46) 30.06.98. Бюл. № 3

(56) R. Aiello, A. Nastro, C. Caiella, Effluent and roater treatment Journal 1978, v. 18, p. 611-617.

(72) Поляков Валерій Омелянович, Остапенко Володимир Трохимович, Полякова Ірина Григорівна, Тарасевич Юрій Іванович, Шовгай Олександр Степанович, Кулішенко Олексій Юхимович

(73) Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

2

(57) 1. Способ получения марганецсодержащего фильтрующего материала для очистки воды, включающий обработку природного цеолита последовательно растворами соли двухвалентного марганца и перманганата калия, отличающийся тем, что обработку раствором соли двухвалентного марганца ведут до введения в обменный комплекс цеолита 0,090-0,130 % мас. марганца (II) от массы цеолита, а обработку раствором перманганата калия ведут в присутствии соли щелочного металла.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют 1,0-2,0 % мас. раствор соли щелочного металла.

Изобретение относится к области обработки воды, в частности, к способам получения фильтрующего материала, и может быть использовано для деманганизации питьевых и сточных вод.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения марганецсодержащего фильтрующего материала для удаления ионов железа из воды (R. Aiello, A. Nastro, C. Caiella, Effluent and roater treatment Journal, 1978, v. 18, p. 611-617) [1].

В качестве исходных природных цеолитов использовали шабазитсодержащие и клиноптилолитсодержащие туфы зернением 35-50 меш (0,5-0,3). Для введения марганца в цеолит 5 г образца помещали в стеклянные колонки диаметром 20 мм, снабженные пористой перегородкой. Через предварительно промытую загрузку высотой 25 мм пропускали 0,7 дм³ 1 М раствора

MgCl₂ (12,6 % мас.) со скоростью 0,4 м/ч в течение 5-6 часов (Т:Ж=1:140), и после промывки фильтровали 0,7 дм³ 0,5%-го раствора KMnO₄ со скоростью 0,4 м/ч. Содержание катиона Mn(II) в образцах в результате их обработки раствором MnCl₂ составило 0,63-0,80 % мас. (определено методом атомноадсорбционной спектроскопии-AAS).

Для исследования селективности поглощения ионов железа через марганецсодержащий цеолит в той же колонке пропускали раствор сульфата железа с концентрацией Fe(II) от 1 до 5 мг/дм со скоростью 0,8-1,6 м/ч. Время контакта составляло 55-110 с. Жидкость в колонке поддерживалась над загрузкой на высоте 30 мм и не контактировала с кислородом воздуха.

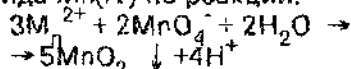
Показано, что полученные материалы способны действовать как Mn-цеолиты - эффективно удаляют ионы железа (II). Однако

(19) UA (11) 23026 (13) C1

в материалах [1] отсутствуют данные о возможности использования полученного марганецсодержащего цеолита для удаления из воды ионов марганца. Для определения эффективности Mn-цеолитов в процессе удаления из воды ионов марганца, нами были осуществлены опыты по введению марганца в клиноптилолит согласно известной технологии [1].

В качестве исходного фильтрующего материала использовали природный клиноптилолит Сокирницкого месторождения размером зерен 1-3 мм. В колонку диаметром 0,2 мм загружали 75 г клиноптилолита. Через слой загрузки высотой 2,34 дм (объем клиноптилолита $V_{\text{кл}} = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3$) пропускали 10,5 дм³ 1М раствора MnCl_2 (Г:Ж=1:140) со скоростью 6 м/ч в течение 5,6 часа. Затем обработанный солью марганца клиноптилолит отмывали десятию колоночными объемами воды $V_{\text{пр}} = 0,735 \text{ дм}^3$ со скоростью 2,6 м/ч в течение 0,9 часа от избытка соли марганца. Количество Mn(II) , введенное обменным путем в образец клиноптилолита, составило 0,63 мас. % (472 мг Mn(II) на количество цеолита в колонке). Отмытый клиноптилолит подвергали обработке 10,5 дм³ раствора перманганата калия концентрацией 5 г/дм³ со скоростью 6 м/ч в течение 5,6 ч.

Перманганат калия окисляет Mn(II) до оксида Mn(IV) по реакции:



После обработки перманганатом калия визуально наблюдалось почернение зерен клиноптилолита вследствие образования на его поверхности пленки диоксида марганца ("черный" клиноптилолит).

В описании известной технологии [1] не отражена операция отмывки обработанного перманганатом калия образца цеолита. Однако промывка необходима, так как нами показано, что после промывки "черного" клиноптилолита промывные воды содержали большое количество дисперсного осадка MnO_2 , не связанного с поверхностью клиноптилолита. Это свидетельствует о том, что содержание Mn(II) в образце значительно выше, чем необходимо для образования прочно удерживаемой пленки MnO_2 на поверхности зерен клиноптилолита. Промывку вели пятью объемами колонки $V_{\text{пр}} = 0,368 \text{ дм}^3$ со скоростью 2,5 м/ч в течение 0,45 часа, что обеспечивало удаление избытка перманганата калия и свободной двуокиси марганца. Затем отмытый марганецсодержащий клиноптилолит использовали для очистки воды от ионов Mn(II) . Опыты прово-

дились в динамических условиях в той же колонке. Массовая концентрация ионов Mn(II) в модельной воде, поступающей на фильтр, была равна 2,67 мг/дм³, жесткость и щелочность составляли 2,5 мг-экв/дм³ (каждая), pH среды 6,9-7,1 (по составу модельная вода аналогична артезианской воде). Воду фильтровали со скоростью 1,5 м/ч. Данные представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1 полученный марганецсодержащий фильтрующий материал не представляется возможным использовать для удаления марганца (II) из воды: концентрация Mn(II) в первой порции составляет 1,5 мг/дм³ и, пройдя через максимум 8,37 мг/дм³, снижается до исходной (2,67 мг/дм³) позиции 1-8. Это можно объяснить следующим образом. Известный способ обеспечивает получение фильтрующего материала, содержащего пленку диоксида марганца. Однако, реализуемые условия обработки цеолита марганецсодержащими реагентами приводят к тому, что введенное в ионообменные позиции минерала количество двухвалентного марганца значительно превышает то количество, которое необходимо для образования прочно удерживаемой пленки диоксида марганца на поверхности цеолита, и при этом остается неокисленным в процессе приготовления. В процессе фильтрования модельной воды, содержащей Mn(II) полученный Mn-цеолит ведет себя как ионообменник, т.е. неокисленный Mn(II) , находящийся в обменном комплексе, замещается на ионы Na, Ca, содержащиеся в модельной воде, и вытесняется из Mn-цеолита в фильтрат, что и обуславливает нарастание содержания Mn^{2+} до 8,37 мг/дм³ за первые 1,5 часа фильтрования. Понижение содержания Mn(II) в фильтрате при последующем фильтровании до исходного содержания Mn(II) в очищаемой воде обусловлено отработкой цеолита как ионообменника при заданных условиях эксперимента (содержание Ca^{2+} и Na^+ ионов, скорость фильтрования).

Таким образом, марганецсодержащий фильтрующий материал, полученный по известному способу [1], не представляется возможным использовать для удаления ионов Mn(II) из воды: при этом способ характеризуется значительными расходами реагентов и промывной воды, и большой продолжительностью получения материала.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способ получения марганецсодержащего фильтрующего материала путем изменения параметров и условий обработки цеолита марганецсодержащими реагентами, что обеспечило

бы формирование каталитически активной пленки диоксида марганца, эффективно удаляющей ионы марганца из воды, а следовательно, привело бы к достижению большой продолжительности фильтроцикла; а также обеспечило бы значительное уменьшение расходов реагентов и промывной воды, сокращение длительности получения пленки диоксида марганца.

Для решения поставленной задачи предложен способ получения фильтрующего материала для удаления ионов марганца из воды, состоящий в обработке природного цеолита последовательно раствором соли двухвалентного марганца до введения в обменный комплекс цеолита 0,090-0,130 мас. % марганца (II) от массы цеолита и раствором перманганата калия в присутствии соли щелочного металла. Причем, используют 1,0-2,0 мас. % раствор соли щелочного металла.

Отличительными признаками предложенного способа являются обработка цеолита раствором соли двухвалентного марганца до введения в обменный комплекс цеолита 0,090-0,130 мас. % марганца (II) от массы цеолита и обработка раствором перманганата калия в присутствии соли щелочного металла с использованием 1,0-2,0 мас. % раствора соли.

В результате детального исследования процесса получения марганецсодержащего цеолита установлено:

при окислении введенного любого избыточного количества $Mn(II)$ в обменный комплекс цеолита максимальное количество прочно связанной с цеолитом хемосорбированной пленки MnO_2 составляет 0,342 мас. %;

оптимальное количество хемосорбированной пленки MnO_2 , которое обеспечивает эффективную работу марганецсодержащего цеолита в процессе удаления ионов $Mn(II)$ из воды, составляет 0,250-0,342 мас. %;

заявляемое количество введенного в обменный комплекс цеолита $Mn(II)$ - 0,090-0,130 мас. % и обеспечивает, при условии полного окисления, образование 0,250-0,342 мас. % хемосорбированной пленки MnO_2 ;

полное окисление введенного в обменный комплекс цеолита $Mn(II)$ при значительном избытке перманганата калия, обеспечивается только в присутствии соли щелочного металла.

В табл. 2 представлены сопоставительные данные, полученные при окислении $Mn(II)$ введенного в цеолит, в диоксид марганца в присутствии хлорида натрия и в отсутствии указанной соли.

Как следует из данных таблицы, полнота окисления $Mn(II)$ в диоксид марганца зависит от участия в процессе окисления соли щелочного металла - хлорида натрия. В отсутствие хлорида натрия (условия известного способа [1]) только незначительная часть $Mn(II)$ окисляется до MnO_2 . Неокисленный $Mn(II)$, находящийся в обменном комплексе цеолита, как следует из данных табл. 2, вытесняется в фильтрат при пропускании через марганецсодержащий цеолит воды, содержащей ионы $Mn(II)$, соли жесткости. При проведении процесса окисления $Mn(II)$ в присутствии хлорида натрия создаются условия, обеспечивающие полное вытеснение марганца (II) из обменного комплекса цеолита и его полное окисление в избытке $KMnO_4$ с образованием хемосорбированной пленки MnO_2 и диоксида марганца, не связанного с цеолитом и переходящего в жидкую фазу (условия предложенного способа).

Таким образом, отличительные признаки предложенного способа получения марганецсодержащего фильтрующего материала - 0,090-0,130 % мас. $Mn(II)$, введенного в обменный комплекс цеолита и окисление $Mn(II)$ в присутствии соли щелочного металла - обеспечивают достижение технического результата: получение хемосорбированной каталитически активной пленки MnO_2 на цеолите при минимальных затратах реагентов и промывочной воды. Следует отметить, что достигаемая продолжительность фильтроцикла при пропускании марганецсодержащей воды через Mn -цеолит находится на уровне известного способа. Однако, продолжительность фильтроцикла в известном способе резко уменьшается от цикла к циклу, а в предложенном - остается на уровне и даже растет от цикла к циклу (см. табл. 1). Это свидетельствует о получении эффективного фильтрующего материала для удаления $Mn(II)$ из воды.

Способ реализуется следующим образом. Для получения марганецсодержащего фильтрующего материала используют природный цеолит - закарпатскую клиноптилитовую породу Сокирницкого месторождения с содержанием цеолита 60-70 мас. % [ТУ 21 УССР 485-90 "Щебень и песок дробленые из цеолитов"]. Исходный цеолит фракции 1-3 мкм загружают в колонку и обрабатывают раствором соли двухвалентного марганца массовой концентрации 0,400-0,870 мас. % (в пересчете на $Mn(II)$) при времени контакта 1,0-1,5 ч и отношении Т:Ж=1:0,7, что соответствует такому объему жидкой фазы, который достаточен для заполнения межзернового пространства загрузки и полного ее покрытия раствором

реагента. В качестве соли марганца используют $MnCl_2$ [ГОСТ 612-75], $Mn(NO_3)_2$ [ГОСТ 6203-67]. Обработанный солью марганца цеолит промывают от избытка соли. Такие условия обработки обеспечивают введение в обменный комплекс цеолита 0,090-0,130 мас. % марганца (II) от массы цеолита. Затем загрузку цеолита обрабатывают раствором перманганата калия [ГОСТ 4527-65] с массовой долей 0,3-0,4 %, содержащего 1-2 мас. % соли щелочного металла, при Т:Ж=1:0,7 и времени контакта 1,5-2,0 часа. В качестве солей щелочного металла используют $NaCl$ [ГОСТ 4233-77], KCl [ГОСТ 4234-69].

В результате окисления $Mn(II)$ на поверхности цеолита образуется 0,250-0,342 мас. % диоксида марганца. Заключительным этапом является отмывка цеолита, содержащего хемосорбированную пленку диоксида марганца, от избытка перманганата калия.

Методики определения.

1. Определение введенного в обменный комплекс клиноптилолита $Mn(II)$.

Навеску воздушно-сухого (сушка при 60°C) клиноптилолита после обработки раствором соли двухвалентного марганца и отмывки водой обрабатывают 3-4 раза раствором хлористого аммония с массовой долей 5 % при отношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:10 и времени контакта 1,5-2,0 часа. Затем навеску отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Собирают вместе маточный раствор и отмывочную воду и доводят до определенного объема V_1 . Отбирают аликвотную часть исследуемого раствора V_2 и анализ на содержание $Mn(II)$ проводят по ГОСТ 4974-72 "Вода питьевая. Методы определения содержания марганца".

Массовая доля $Mn(II)$ введенного в цеолит, определяется по следующей формуле:

$$Mn(II), \% = \frac{a \cdot V_1}{V_2 \cdot g \cdot 10}$$

где g — навеска анализируемого материала (Mn -цеолита), г;

a — массовое количество $Mn(II)$, определенное по стандартной шкале или калибровочному графику, мг;

V_1 — общий объем раствора, полученный после обработки цеолита NH_4Cl и промывки, $см^3$

V_2 — объем пробы, взятой для анализа, $см^3$

2. Определение количества диоксида марганца в модифицированном клиноптилолите.

Навеску воздушно-сухого (сушка при 60°C) клиноптилолита (1-2 г), содержащего диоксид марганца, обрабатывают 20 $см^3$ серной кислоты (1:1) с добавлением 2-3 $см^3$ 3%-ного раствора перекиси водорода для восстановления $Mn(IV)$ до $Mn(II)$. Если на зернах клиноптилолита остались темные пятна, обработку необходимо повторить. Затем цеолит промывается водой. Маточный раствор и промывные воды собирают в одну емкость. Получают раствор объемом V_1 . Отбирают от объема V_1 пробу объемом V_2 для анализа на содержание $Mn(II)$. Анализ проводят по ГОСТ 4974-72 "Вода питьевая. Методы определения содержания марганца".

Массовая доля MnO_2 в модифицированном цеолите определяется по следующей формуле:

$$MnO_2 \% = \frac{a \cdot V_1 \cdot 0,158}{V_2 \cdot g}$$

где a — массовое количество Mn , найденное по стандартной шкале или калибровочному графику, мг;

g — навеска анализируемого цеолита, г;

V_1 — общий объем раствора, полученный после обработки цеолита. H_2SO_4 и его промывки, $см^3$;

V_2 — объем пробы, взятой для анализа, $см^3$.

Пример реализации способа.

В колонку диаметром 0,2 дм загружают природный цеолит — Закарпатскую клиноптилолитовую породу Сокирницкого месторождения фракции 1-3 мкм в количестве 75 г. Высота слоя загрузки составляет 2,34 дм, объем клиноптилолита — 0,0735 $дм^3$. Загрузку обрабатывают 0,053 $дм^3$ раствора азотнокислого марганца концентрации 0,870 мас. % (в пересчете на $Mn(II)$) при Т:Ж=1:0,7 и времени контакта 1,5 ч. Обработанный солью марганца клиноптилолит промывают 3-мя колоночными объемами воды ($V_{пр}=0,220$ $дм^3$) со скоростью 1 м/ч в течение 0,27 часа. Согласно анализу, в обменный комплекс клиноптилолита введено 0,130 мас. % $Mn(II)$. После промывки загрузку обрабатывают 0,053 $дм^3$ раствора перманганата калия концентрации 0,4 мас. %, содержащего 2 мас. % хлорида натрия. Время контакта 2 ч, Т:Ж=1:0,7. Визуально наблюдается почернение клиноптилолита вследствие образования пленки диоксида марганца.

Затем загрузку промывают одним колоночным объемом воды ($V_{пр}=0,074$ $дм^3$), что является достаточным для промывки от избытка перманганата калия и хлорида натрия

(условия аналогичны промывке от соли $Mn(II)$).

Анализ полученного марганецсодержащего фильтрующего материала (клиноптилолита) показывает, что он содержит 0,342 мас. % MnO_2 , который находится на поверхности клиноптилолита в виде хемосорбированной пленки.

Для определения эффективности полученного модифицированного клиноптилолита через ту же колонку пропускали модельную воду, содержащую 2,67 мг/дм³ ионов $Mn(II)$ при жесткости и щелочности, равных 2,5 мг-экв/дм³, со скоростью 1,5 м/ч. Данные представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что полученный согласно предложенному способу марганецсодержащий клиноптилолит может быть успешно использован для глубокой очистки воды от марганца (II). При этом продолжительность фильтрования в двух циклах фильтрация-регенерация составляет 42,0 и 45,5 часов.

Существенным моментом является количество введенного в обменный комплекс цеолита двухвалентного марганца. Установлено, что заявляемое количество $Mn(II)$ — 0,090–0,130% мас. — выбрано из условий, обеспечивающих образование в процессе окисления оптимального количества хемосорбированной, каталитически активной пленки диоксида марганца и, следовательно, получение фильтрующего материала, характеризующегося достаточно большой продолжительностью фильтроцикла в процессе очистки воды от ионов марганца (II), составляющей 32,4–42 ч. Это подтверждается данными табл. 4 (примеры 5–11).

При введении в обменный комплекс цеолита двухвалентного марганца в количестве ниже заявляемого предела, например, 0,085%, хемосорбированная пленка диоксида марганца образуется, но ее количество недостаточно для эффективной работы фильтрующего материала (пример 4).

Вводить двухвалентный марганец в количестве выше заявляемого, например 0,137% и 0,212%, является экономически нецелесообразным: количество диоксида марганца, образованное из избыточного количества $Mn(II)$ переходит в жидкую фазу (примеры 12, 13).

В табл. 4 также отражена оптимальная концентрация соли двухвалентного марганца, на примере $Mn(NO_3)_2$, обеспечивающая в условиях эксперимента введение заявляемого количества марганца (II) в обменный комплекс клиноптилолита, которая составляет 0,400–0,870 % мас. в пересчете на $Mn(II)$.

Необходимым условием полного окисления $Mn(II)$, введенного в обменный комплекс клиноптилолита в заявляемом количестве, при достаточном избыточном количестве окислителя (перманганата калия) является проведение процесса окисления в присутствии соли щелочного металла.

В табл. 5 отражена зависимость степени окисления двухвалентного марганца от концентрации перманганата калия в присутствии различного количества соли щелочного металла. Время контакта 2 ч, Т:Ж=1:0,7.

Как следует из представленных в табл. 5 данных, полнота окисления 0,090–0,130 мас. % марганца (II) в диоксид марганца достигается при использовании раствора перманганата калия концентрации 0,30–0,40 мас. % (примеры 2–5). При этом концентрация хлорида натрия обеспечивает практически полное вытеснение $Mn(II)$ из обменного комплекса клиноптилолита и делает доступным его для полного окисления.

При запредельном снижении концентрации перманганата калия, например, до 0,25 мас. %, его количество для окисления всего введенного марганца (II) оказывается недостаточным. В этих условиях пленка диоксида марганца образуется, но в количестве не обеспечивающем эффективную работу фильтрующего материала (пример 1). Верхний предел концентрации перманганата калия ограничен тем, что увеличение концентрации является экономически нецелесообразным, т.к. приводит к увеличению расхода без получения дополнительного результата (пример 6).

Заявляемая концентрация раствора соли щелочного металла (на примере NaCl) выбрана из условий, обеспечивающих количественное вытеснение 0,090–0,130 мас. % двухвалентного марганца из обменного комплекса клиноптилолита в процессе обработки последнего перманганатом калия. В таких условиях происходит образование диоксида марганца в виде хемосорбированной пленки на поверхности клиноптилолита (примеры 8–10, 12–14).

Недостаток соли щелочного металла в процессе окисления, наблюдаемый при запредельном снижении концентрации соли приводит к тому, что часть марганца (II) остается в обменном комплексе и количество образованной пленки диоксида марганца находится за пределами оптимального значения (пример 7). Кроме того, нами показано, что неокисленный марганец переходит в фильтрат в процессе очистки исходной воды.

Запредельное повышение концентрации соли щелочного металла приводит лишь к перерасходу соли при достижении того же результата (пример 11).

В табл. 6 представлены оптимальные параметры процесса получения марганецсодержащего клиноптилолита предложенным способом, обеспечивающие высокую эффективность фильтрующему материалу в процессе очистки воды от ионов марганца (II), что характеризуется достаточно большей продолжительностью фильтроцикла.

Сравнительные результаты по удельному расходу реагентов в процессе обработки цеолита и промывной воды, а также затраты времени при получении марганецсодержащего фильтрующего материала предложенным и известным способом [1] представлены в табл. 7.

Данные табл. 7 показывают, что предложенный способ получения фильтрующего материала, модифицированного диоксидом марганца, приводит к резкому уменьшению расхода реагентов (в 180-2000 раз) и промывных вод (в 4,5 раза). Следует также отметить, что время получения фильтрующего материала уменьшается в 3 раза.

Преимущества предложенного способа получения марганецсодержащего фильтрующего материала по сравнению с известным состоят в следующем.

Предложенный способ обеспечивает получение фильтрующего материала, модифицированного диоксидом марганца, при использовании которого достигается эффективная очистка воды от марганца II при длительности фильтроцикла 32,6-42,3 ч. Как

указывалось ранее, фильтрующий материал, полученный по способу [1], невозможно использовать для очистки воды от ионов марганца (II).

Получение эффективного фильтрующего материала предложенным способом обеспечивается значительно меньшим количеством реагентов и промывной воды, чем это требуется в способе [1]: удельный расход соли марганца (в пересчете на $Mn(II)$) уменьшается в 900-2000 раз, перманганата калия – в 180-240 раз; промывной воды в 4,5 раза. Длительность процесса получения материала сокращается в 3 раза.

Достоинством фильтрующего материала, полученного предложенным способом, является возможность его использования и для очистки воды от железа (II).

Представляем данные, табл. 8, подтверждающие эффективную очистку предложенным способом воды, содержащей наряду с ионами марганца ионы железа. Опыты проводили с использованием фильтрующего материала – клиноптилолита, содержащего 0,290 мас. % диоксида марганца. Очистке подвергали воду, содержащую 0,44 мг/дм³ железа (II) и 1,44 мг/дм³ марганца (II). Данные представлены в таблице 8 (см. приложение).

Как следует из представленных в табл. 8 данных, полученный по предложенному способу марганецсодержащий фильтрующий материал обеспечивает глубокую очистку воды от ионов железа и марганца при продолжительности фильтроцикла 73-75 часов.

Таблица 1

$P=75$ г; $H=23,4$ см; $W=1,5$ м/ч; $C_{исх}Mn(II)=2,67$ мг/дм³

№№ п/п	Время от начала фильтрования, ч	Объем пропущенного раствора, дм ³	Концентрации $Mn(II)$ в фильтрате, мг/дм ³
1	0,52	0,24	1,50
2	1,04	0,49	3,04
3	1,43	0,67	8,37
4	4,20	1,98	6,10
5	12,50	5,88	3,70
6	23,70	10,95	2,86
7	25,30	11,95	2,67
8	35,00	16,55	2,67

Таблица 2

Условия: р-р KMnO_4 - 0,63 мас. %, Т:Ж=1:1.

Кол-во Mn(II) , введенное в цеолит, %	Кол-во MnO_2 при полном окислении Mn(II) , %	в отсутствии NaCl			в присутствии 2% NaCl			
		окислено Mn(II) в MnO_2 , %	к-во MnO_2 в виде пленки, %	к-во MnO_2 в жидкой фазе, %	окисл. Mn(II) в MnO_2 , %	общее к-во MnO_2 , %	к-во MnO_2 в виде пленки, %	к-во MnO_2 в жидкой фазе, %
0,112	0,295	15,5	0,046	—	100	0,295	0,295	—
0,190	0,502	17,4	0,087	сл.	100	0,502	0,342	0,160
0,305	0,804	29,5	0,240	сл.	100	0,804	0,342	0,462

Таблица 3

Р=75 г; Н=2,34 дм; W=1,5 м/ч. $\text{С}_{\text{исх}}\text{Mn(II)}=2,67 \text{ мг/дм}^3$.

№№ пп	Время от начала фильтрования, ч	Концентрация Mn(II) в фильтрате, мг/дм^3	Время от начала фильтрования, ч	Концентрация Mn(II) в фильтрате, мг/дм^3
	I фильтроцикл		II фильтроцикл	
1	1,0	н/о	1,0	н/о
2	3,5	н/о	4,0	н/о
3	10,5	н/о	13,5	н/о
4	18,0	н/о	21,0	н/о
5	25,5	н/о	29,0	н/о
6	36,0	н/о	38,5	н/о
7	42,0	0,1	45,5	0,1

Таблица 4

5

Условия: 1. $\text{Mn(NO}_3)_2$, Т:Ж=1:0,7; $\tau=1,5$ ч.
2. KMnO_4 - 0,4%; NaCl - 1%; Т:Ж=1:0,7; $\tau=2,0$ ч.

№№ пп	Концентрация азотнокислого марганца в пересчете на Mn(II) , %	Количество Mn(II) введенного в цеолит, %	Количество диоксида марганца		Продолжительность фильтроцикла, *
			в виде пленки на цеолите, %	в жидкой фазе, %	
1	0,276	0,073	0,195	—	9,6
2	0,307	0,078	0,202	—	10,8
3	0,337	0,080	0,210	—	13,2
4	0,368	0,085	0,227	—	20,4

Продолжение табл. 4

№№ пп	Концентрация азотнокислого марганца в пер- есчете на Mn (II), %	Количество Mn (II) введенного в цеолит, %	Количество диоксида марганца		Продолжитель- ность фильтро- цикла, *
			в виде пленки на цеолите, %	в жидкой фа- зе, %	
5	0,400	0,090	0,250	—	32,4
6	0,460	0,096	0,270	—	36,7
7	0,522	0,099	0,280	—	37,6
8	0,614	0,112	0,290	—	38,4
9	0,675	0,118	0,310	—	40,3
10	0,768	0,127	0,335	—	42
11	0,870	0,130	0,342	0,005	42
12	0,920	0,137	0,342	0,038	42
13	1,910	0,212	0,342	0,230	42

* Очищаемая вода содержит 2,67 мг/дм³ ионов Mn(II)
 фильтрование до содержания в фильтрате Mn(II) на уровне 0,1 мг/дм³.

Таблица 5

Условия: соль $Mn(NO_3)_2$; T:Ж=1,0,7; $\tau = 1,5$ ч;
 обработка $KMnO_4$ T:Ж=1,0,7; $\tau = 2$ ч

№№ пп	Количество Mn(II) вве- денного в цеолит, %	Концентра- ция перман- гата калия, %	Концентра- ция раство- ра хлорида натрия, %	Количество диоксида марганца, %		
				при полном окислении (теоретич)	в виде плен- ки	в жидкой фа- зе
1	0,090	0,25	2,0	0,250	0,235	—
2	0,090	0,30	2,0	0,250	0,250	—
3	0,099	0,30	2,0	0,280	0,282	—
4	0,118	0,35	2,0	0,311	0,311	—
5	0,130	0,40	2,0	0,343	0,343	—
6	0,130	0,45	2,0	0,342	0,342	—
7	0,090	0,40	0,75	0,250	0,220	—
8	0,090	0,40	1,00	0,250	0,250	—
9	0,118	0,40	1,50	0,310	0,310	—
10	0,130	0,40	2,0	0,342	0,342	—
11	0,130	0,40	2,25	0,342	0,342	—
12	0,090	0,30	0,75	0,250	0,251	—
13	0,099	0,30	1,00	0,280	0,281	—
14	0,118	0,35	1,50	0,311	0,312	—

Таблица 6

№№ п/п	Обработка солью двухвалентного марганца			Кол-во введенного в цеолит Mn (II), мас. %	Обработка перманганатом калия в присутствии соли щелочного металла				Кол-во диоксида марганца в твердой фазе, мас. %	Продолжительность фильтроцикла, ч
	наименование соли	концентрация соли в пересчете на Mn (II), мас. %	время обработки, ч		концентрация KMnO ₄ , мас. %	наименование соли	концентрация соли, мас. %	время обработки, ч		
1	MnCl ₂	0,400	1,0	0,091	0,30	NaCl	1,0	1,5	0,251	32,6
2		0,522	1,0	0,100	0,30	— " —	1,2	1,8	0,282	37,0
3		0,675	1,5	0,118	0,35	— " —	1,5	2,0	0,311	40,0
4		0,870	1,5	0,130	0,40	— " —	2,0	2,0	0,343	42,1
5		0,522	1,0	0,099	0,30	KCl	1,5	2,0	0,309	39,8
6		0,870	1,5	0,130	0,40	— " —	2,0	2,0	0,342	42,3
7		0,400	1,0	0,090	0,30	— " —	1,0	1,5	0,250	32,2
8	Mn(NO ₃) ₂	0,460	1,0	0,095	0,30	NaCl	1,0	1,5	0,271	37,0
9		0,614	1,3	0,112	0,35	— " —	1,2	1,5	0,292	39,0
10		0,768	1,5	0,127	0,40	— " —	1,8	1,5	0,333	41,8
11		0,400	1,0	0,090	0,30	KCl	1,0	1,5	0,250	32,8
12		0,614	1,3	0,112	0,35	— " —	1,5	1,5	0,289	38,6
13		0,870	1,5	0,130	0,40	— " —	2,0	2,0	0,342	42,1

17

23026

18

Таблица 7

№ п/п	Вид реагента для обработки цеолита	Предложенный способ		Известный способ [3]	
		удельный рас- ход реагента	время обра- ботки, ч	удельный рас- ход реагента	время обра- ботки, ч
1	Соль двухвалентно- го марганца / в пе- ресчете на Mn (II), г/г цеолита	0,039-0,0085	1,0-1,5	7,7	5,6
2	Промывная вода, г/дм ³ цеолита	0,00294	0,269	0,0098	0,9
3	Перманганат калия, г/г	0,0029 0,0039	1,5-2,0	0,7	5,6
4	Соль щелочного ме- талла, г/г	0,00098- 0,000196		-	-
5	Промывная вода, дм ³ /г	0,00098	0,09	0,0049	0,45

Таблица 8

$P=75$ г; $H=2,34$ дм; $\tau=1,5$ м/ч; $C_{\text{исх Mn(II)}}=1,44$ мг/дм³; $C_{\text{исх Fe(II)}}=0,44$ мг/дм³

№№ п/п	Время от на- чала филь- рования, ч	Концентра- ция Mn (II) в фильтрате, мг/дм ³	Концентра- ция Fe (II) в фильтрате, мг/дм ³	Время от на- чала филь- рования, ч	Концентра- ция Mn (II) в фильтрате, мг/дм ³	Концентра- ция Fe (II) в фильтрате, мг/дм ³
I фильтроцикл				II фильтроцикл		
1	10,0	н/о	н/о	10,0	н/о	н/о
2	20,0	н/о	н/о	21,5	н/о	н/о
3	30,0	н/о	н/о	32,0	н/о	н/о
4	40,0	н/о	н/о	42,5	н/о	н/о
5	50,0	н/о	н/о	53,0	н/о	н/о
6	60,0	н/о	н/о	62,5	н/о	н/о
7	70,0	0,05	0,03	71,5	0,05	0,02
8	73,0	0,1	0,05	75,0	0,1	0,05

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор М.Керецман

Замовлення 4516

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101