



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013119295/05, 26.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.09.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.09.2010 GR 20100100541

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2014 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 10.06.2016 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 101024160 A, 29.08.2007. SU 1443340 A1, 27.12.1995. SU 1443341 A1, 10.10.1995. SU 1143456 A1, 27.12.1995. RU 2228304 C1, 10.05.2004. НОВИКОВ В.Г., Ионообменные свойства рудных минералов железомарганцевых образований мирового океана, автореферат дисс. на соиск. уч. степ. докт.геол.-мин. наук, Москва 2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 29.04.2013

(86) Заявка РСТ:
GR 2011/000042 (26.09.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/042282 (05.04.2012)

Адрес для переписки:

191002, Санкт-Петербург а/я 5, ООО "Ляпунов и партнеры"

(72) Автор(ы):

МИТРАКАС Манассис (GR),
СИМЕОНИДИС Константинос (GR),
ТРЕСИНТСИ София (GR)

(73) Патентообладатель(и):

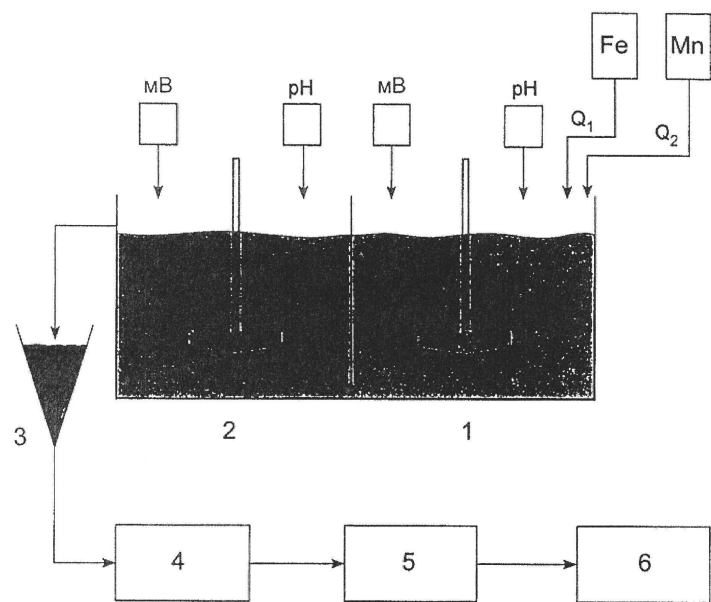
ЛУФАКИС КЕМИКАЛС С.А. (GR)

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ФЕРОКСИГИТА МАРГАНЦА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ВОДЫ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу синтеза адсорбционного материала, состоящего из однофазного четырехвалентного марганцевого фероксигита ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$), в котором 0,05-25% железа изоморфно замещено атомами марганца. Синтез проводят в проточном реакторе

непрерывного действия при слабокислых условиях (рН 4-7) и высоком окислительно-восстановительном потенциале (300-800 мВ). Полученный сорбент рекомендован для удаления как пятивалентного, так и трехвалентного мышьяка. 3 н. и 2 з.п. ф-лы, 4 ил., 4 пр.



Фигура 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 20/06 (2006.01)*B01J* 20/30 (2006.01)*C02F* 1/28 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013119295/05, 26.09.2011

(24) Effective date for property rights:
26.09.2011

Priority:

(30) Convention priority:
28.09.2010 GR 20100100541

(43) Application published: 10.11.2014 Bull. № 31

(45) Date of publication: 10.06.2016 Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: 29.04.2013

(86) PCT application:
GR 2011/000042 (26.09.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/042282 (05.04.2012)

Mail address:

191002, Sankt-Peterburg a/ja 5, OOO "Ljapunov i
partnery"

(72) Inventor(s):

**MITRAKAS Manassis (GR),
SIMEONIDIS Konstantinos (GR),
TRESINTSI Sofiya (GR)**

(73) Proprietor(s):

LUFAKIS KEMIKALS S.A. (GR)(54) **METHOD FOR SYNTHESIS OF TETRAVALENT MANGANESE FEROXYHITE FOR ARSENIC REMOVAL FROM WATER**

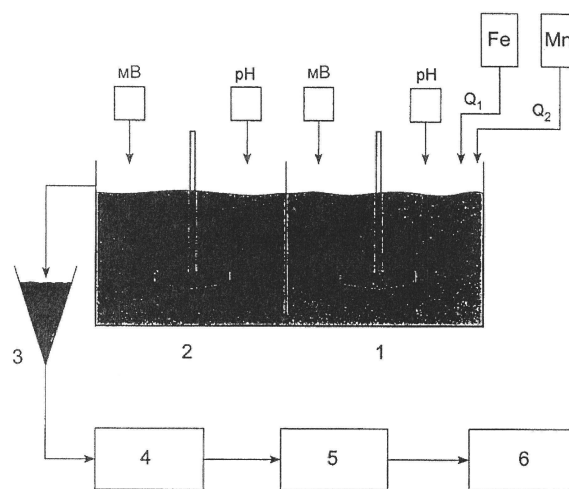
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method for synthesis of adsorption material consisting of single-phase tetravalent manganese feroxyhite ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$), in which 0.05-25% of iron is isomorphically substituted with manganese atoms. Synthesis was carried out in a continuous flow reactor under slightly acidic conditions (pH 4-7) and high redox potential (300-800 mV).

EFFECT: obtained sorbent is recommended for removal of both pentavalent and trivalent arsenic.

5 cl, 4 dwg, 4 ex



Фигура 1

Изобретение относится к области химической инженерии, в частности к технологии очистки воды твердыми абсорбентами. В современном уровне техники твердые адсорбенты применяют как заполняющую среду в слое колонки для удаления адсорбцией тяжелых металлов и в особенности мышьяка из питьевой воды и отходов.

Присутствие мышьяка (As) в питьевой воде является одной из наиболее важных и наиболее распространенных проблем загрязнения воды. Доказано, что долгосрочное потребление воды с повышенной концентрацией мышьяка связано с риском сердечно-сосудистых заболеваний, сахарного диабета, также как и рака кожи, легких и мочевого пузыря, и, как следствие, к увеличению смертности. Предел общей концентрации мышьяка в питьевой воде был установлен до значения 10 мкг/л с 2001 года в США и с 1998 года в странах Европейского Союза. Появление мышьяка в основном является проблемой, возникающей в подземных водах, образующихся из природных источников (аллювиальных отложений и минеральных вод) или в результате антропогенной деятельности. Как правило, мышьяк встречается в форме пятивалентных As(V)

оксианионов $[\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-}]$ или в незаряженной форме трехвалентного As(III) H_3AsO_3 в соотношении, определяющемся окислительно-восстановительными свойствами среды и кислотностью (pH). В частности, окислительные условия способствуют присутствию отрицательно заряженных оксианионов As(V), в то время как в восстановительной среде доминирует незаряженная форма As(III). Степень окисления мышьяка напрямую связана с его токсичностью, так как As(III) в 60 раз более токсичен, чем As(V).

Способы удаления мышьяка подразделяют на относительно селективные и неселективные. Неселективные (нанофильтрация, обратный осмос) не являются предпочтительными по причине их высокой стоимости и изменения состава воды. Среди относительно селективных способов удаления мышьяка основными являются соосаждение с трехвалентным железом и адсорбция. Более конкретно, несмотря на то, что соосаждение имеет относительно низкую стоимость эксплуатации, оно требует высокоспециализированного контроля работы, в том числе контролируемого добавления такого химического реагента, как трехвалентное железо, а также сгущения и обезвоживания полученного осадка, содержащего удаленный мышьяк. По этой причине применение расходуемых адсорбентов в настоящее время является основной тенденцией, так как представляет собой наиболее простой способ удаления мышьяка.

Большинство способов адсорбции мышьяка относятся к применению слоев колонки, включающих активированный оксид алюминия (Al_2O_3), оксид титана (TiO_2) или оксигидроксиды железа. В последние годы, как правило, предпочтительным является применение оксигидроксидов железа в адсорбционном слое по следующим причинам:

- удовлетворительная адсорбционная емкость, которую они демонстрируют
- снижение концентрации мышьяка до уровня ниже 1 мкг/л
- процесс требует минимального контроля в течение операции
- выполнение требований выщелачивания для безопасной утилизации насыщенных оксигидроксидов на свалках в качестве инертных отходов

Однако оксигидроксиды железа способны удалить только ионные формы As(V) $[\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-}]$, в то время как их вклад по сравнению с незаряженными формами As(III) в составе H_3AsO_3 очень ограничен. Потребность в удалении As(III) делает оксигидроксиды железа менее конкурентоспособными, поскольку стоимость очистки становится значительно выше по причине низкой адсорбционной емкости в отношении

As(III), а также необходимости добавления дополнительного этапа окисления для As(III). Главным образом существуют два подхода к преодолению проблемы удаления As(III) с помощью адсорбентов:

1. применение двух соединений, первое из которых (MnO_2) окисляет As(III) до As(V), а второе (оксигидроксид железа) сорбирует полученный As(V),

2. применение смешанного соединения (железо/трехвалентный марганцевый оксигидроксид), которое действует как окисляющий реагент на As(III) и одновременно как адсорбирующая среда для образовавшегося As(V).

В рамках первого подхода для эффективного удаления As(III), как и As(V), применяют двухфазные адсорбенты на основе оксигидроксида железа и оксида марганца (MnO_2).

Роль MnO_2 состоит в окислении As(III) до As(V), который затем адсорбируется и связывается оксигидроксидом железа. Процедурой получения таких материалов является осаждение марганца в форме MnO_2 путем восстановления $KMnO_4$ в щелочной среде ($pH > 7$) и его присоединение к оксигидроксиду железа.

Соответственно EP 2168677 описывает методику синтеза и применение способа удаления As(III) двухфазным железо-марганцевым оксидом. Выработка данного материала происходит на месте эксплуатации на носителе в результате реакции сульфата железа ($FeSO_4$), или треххлористого железа ($FeCl_3$), или сульфата марганца ($MnSO_4$) с

перманганатом калия ($KMnO_4$). Данный патент относится к синтезу смеси двух различных материалов: гидроксида железа и MnO_2 . Данный адсорбент успешно окисляет

As(III) с помощью MnO_2 и адсорбирует полученный As(V) с помощью фазы гидроксида железа. Дополнительная информация, полученная тем же исследователем, представлена в публикациях G. Zhang et al., Water Research 41 (2007) 1921 и G. Zhang et al., Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 820, где способ синтеза двухфазного железо-марганцевого оксида описан реакцией $FeSO_4$ с $KMnO_4$ при pH 7-8, протекающей в реакторе

периодического действия. Структуру продукта характеризуют как смесь оксигидроксида железа и MnO_2 в аморфном состоянии. Окислительная способность MnO_2 позволяет улучшить адсорбцию As(III) оксигидроксидом железа, хотя максимальная адсорбционная емкость, по-видимому, намного ниже в отношении As(V), чем в отношении As(III).

Окончательно материалы, о которых сообщается в трех вышеуказанных документах, содержат MnO_2 , адсорбционная емкость которого в отношении As(V) является очень низкой, и увеличение его процентного содержания при синтезе двухфазного оксида является причиной снижения общей адсорбционной емкости и увеличения стоимости очистки.

Аналогично, в публикации H. Zeng et al., Water Research, 42 (2008) 4629 представлено исследование адсорбента на основе оксигидроксида железа, содержащего около 20% марганца. Материал состоит из двух отдельных фаз: оксигидроксид железа

(ферригидрит) и MnO_2 в форме бернессита. Кроме того, марганцевая фаза расположена во внутренней части материала далеко от поверхности, таким образом, происходит контакт с очищенной водой, а также ожидаемое окислительное действие является ограниченным.

Способ удаления As(III), в котором в качестве первого этапа применяют слой колонки, содержащий MnO_2 , для окисления As(III) до As(V) с последующим этапом осаждения с Fe(III), при котором происходит связывание As(V), описан в US 2010/0051555. Однако применение данного способа является достаточно сложным и требующим контроля

двух основных способов удаления мышьяка: процесса адсорбции и гораздо более сложного осаждения с Fe(III). Для второго способа требуется (1) контролируемое добавление химического реагента Fe(III), (2) стадия фильтрации осадка, (3) еще одна сложная стадия обработки железного осадка (содержащего удаленный мышьяк) со сгущением и механическим обезвоживанием.

При втором подходе удаление мышьяка осуществляют трехвалентным марганцем, замещающим оксигидроксид железа. В целом, в связанных по тематике публикациях описан процесс приготовления таких материалов в результате периодических процессов при щелочных условиях (pH-12), высоких температурах и длительном времени реакции (>1 дня) с тем, чтобы сделать возможным окисление Mn(II) до Mn(III) барботирующим атмосферным кислородом и включение Mn(III) в структуру оксигидроксида железа.

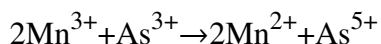
Применяя данный способ в публикации S.S. Mohanty et al., *Chemistry and Ecology*, 24 (2008) 23 исследовали ряд марганцевых ферригидритов, в которых атомы железа замещены на атомы марганца в процентном соотношении от 0 до 100%. Для синтеза два раствора - марганца и трехвалентного железа соосаждались при значении pH около 12 и барботировании кислородом при температуре 70°C при длительности реакции 24 часа. Периодический режим, высокие значения pH и температуры, а также длительность реакции ответственны за повышенную энергию и расход реагентов, а также за низкую производительность процесса. Очень мало информации предоставлено для реагентов, и поскольку в соответствии с конкретными условиями реакции (барботажа кислорода, pH 12) параллельного осаждения Fe(III) и окисления-осаждения Mn(II) не ожидается (M. Stumm and J. Morgan, *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* 2nd Ed., 1981), не известно, будет ли образовываться железо-марганцевый оксигидроксид. Более того, отсутствуют какие-либо измерения, подтверждающие наличие фазы железо-марганцевого гидроксида. Однако наиболее важным недостатком данных материалов являлась низкая адсорбционная емкость (q₁₀) при равновесной концентрации, равной максимальному уровню загрязнения 10 мкг/л, что составляет не более чем 1 мкг As(V)/Mr при pH 7, при отсутствии данных по адсорбционной емкости в отношении As(III), который характерен для твердых веществ данной категории.

В публикации X Sun et al., *Clays and Clay Minerals*, 47 (1999) 474 получали оксигидроксид железа (гетит), в котором атомы железа частично замещены атомами марганца (0-10%). Марганцевый гетит получали при периодическом режиме путем соосаждения трехвалентного нитрата железа [Fe(NO₃)₃] и двухвалентного нитрата марганца в сильнощелочной среде в присутствии 0,3 М NaOH и с длительным химическим созреванием в течение 15 дней при высокой температуре 60°C для того, чтобы окислить Mn(II) до Mn(III) кислородом. В данной публикации с применением рентгеновской спектроскопии исследовали окисление As(III) вместе с восстановлением Mn(II). Результаты показали, что скорость окисления As(III) очень низкая, и, как было измерено при комнатной температуре, через 5 дней только 20% As(III) было окислено до As(V). Кроме того, окисление As(III) сочетается с восстановлением Mn(III) до растворимого Mn(II), что ухудшает качество очищенной воды.

В публикации P. Lakshmipathiraj et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2006) 317 изучали адсорбционную способность в отношении трехвалентного и пятивалентного мышьяка, частично замещенного марганцем оксигидроксида железа в процентном соотношении 13% (Mn_{0,13}Fe_{0,87}OOH). Для его синтеза FeSO₄ и MnSO₄ применяли вместе с Na₂CO₃ и сурфактантом SLS при pH 10-12 для того, чтобы обеспечить условия для параллельного осаждения железа и марганца. При данных условиях и при

барботировании кислородом образовывалась промежуточная зеленая ржавчинная карбонатная соль, после чего замещение атомов на Mn(III) приводило к образованию $(\text{Mn}_{0,13}\text{Fe}_{0,87}\text{OOH})$.

Восстановление Mn(III) в соответствии с реакцией:



приводит к выщелачиванию Mn(II) в очищенную воду. Представленные измерения демонстрируют, что адсорбционная емкость материала по сравнению с обычными адсорбентами на основе оксигидроксида железа на порядок ниже ($q_{\text{max}}=5.72$ мкг/мг) в отношении As(V) и в 2-3 раза ниже ($q_{\text{max}}=4.58$ мкг/мг) в отношении As(III) в дистиллированной воде при pH 7.

Синтез оксигидроксида железа, где атомы железа частично заменены на Mn(III), как описано в вышеуказанной публикации, имеет следующие недостатки:

- Высокая стоимость производства по причине применения периодического режима, а также по причине высокой температуры, сильнощелочного pH и длительного времени реакции в целях обеспечения окисления Mn(II) до Mn(III) мягким окислителем, таким как кислород.

- Получение оксигидроксидов при высоких значениях pH (высокой концентрации гидроксила) в присутствии ограниченного количества положительных зарядов на их поверхности, что влечет за собой низкую адсорбционную емкость относительно As(V) оксид-ионов.

- Низкая окислительная способность Mn(III) вместе с низкой скоростью окисления As(III) соответственно является причиной низкой адсорбции As(III).

- Помимо этого окисление As(III) посредством Mn(III) является причиной выщелачивания Mn(II) в очищенную воду.

Настоящее изобретение относится к способу синтеза адсорбционного материала, состоящего из однофазного четырехвалентного марганцевого фероксигита $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}]$, при $0,05 < x < 0,25$, в котором от 0,05 до 25% атомов железа заменены атомами Mn(V) в проточном реакторе непрерывного действия при слабокислых условиях (pH 4-7) и высоком окислительно-восстановительном потенциале (300-800 мВ) с последующей стадией сгущения.

Настоящее изобретение решает указанные проблемы следующими способами:

- Адсорбент состоит из единственной фазы, которая способна эффективно адсорбировать как As(V) так и As(III), поскольку одна и та же структура способна окислять As(III) и затем адсорбировать его в единую структуру оксигидроксида.

- При этом окисление As(III) посредством Mn(IV) и, следовательно, адсорбция As(V) на оксигидроксид является очень быстрым способом. Кроме того, полученный Mn(III) остается в структуре фероксигита в трехвалентном состоянии без выщелачивания в воду.

- Его получение в кислой среде (высокой концентрации H^+) обеспечивает высокую плотность положительных зарядов на его поверхности и в результате высокую адсорбционную емкость в отношении оксид-ионов мышьяка.

- Получение в проточном реакторе непрерывного действия при слабокислых условиях и температуре окружающей среды обеспечивает высокую производительность при низкой стоимости и хорошем контроле параметров синтеза.

- Кроме того, легкий и точный контроль pH и, что еще более важно, окислительно-восстановительного потенциала позволяет получать материалы с варьированием

замещения Fe на Mn в процентном соотношении, в диапазоне от 0,05 до 25%, что эквивалентно варьированию содержания марганца в диапазоне от 0,2 до 13% и содержанию железа от 50 до 35% в сухом материале соответственно. В зависимости от процента замещения Mn возможно контролировать процент конечной адсорбции As (III), сохраняя адсорбцию As(V) на высоком уровне.

Настоящее изобретение может быть понято из нижеследующего аналитического описания способа синтеза, фигур и примеров применения способа синтеза адсорбционного материала.

Прилагаемые фигуры описывают:

- Блок схема способа синтеза адсорбента в соответствии с описанным способом (Фигура 1).
- Схема способа выращивания гранул материала с полый архитектурой (Фигура 2).
- График ДРЛ (дифракции рентгеновских лучей), который подтверждает, что структурой продукта является четырехвалентный марганцевый фероксигит (Фигура 3).
- График корреляции емкости адсорбента для As(III) и As(V) с процентом Mn и pH воды (Фигура 4).

Целью настоящего изобретения является получение адсорбента на основе четырехвалентного марганцевого фероксигита $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}]$, при $0,05 < x < 0,25$ с полый сферической архитектурой, обеспечивающей высокую адсорбционную емкость в отношении мышьяка, в особенности в отношении As(III), а также других тяжелых металлов, содержащихся в воде. Данная цель достигается способом реакции солей Fe (II) и Mn(II) в двухступенчатом проточном реакторе непрерывного действия:

- в слабокислой среде, где pH доводят до постоянного значения в диапазоне 4-7 добавлением растворов NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH, KHCO_3 , K_2CO_3
 - и при управляемом высоком окислительно-восстановительном потенциале, доведенным до постоянного уровня в диапазоне 300-800 мВ добавлением сильных окислителей KMnO_4 , NaClO_2 , ClO_2 , $2\text{KHSO}_5\text{-KHSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 - с последующим применением способа химического созревания в смесительном баке.
- Более конкретно, способ синтеза адсорбента на основе четырехвалентного марганцевого фероксигита $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}]$, при $0,05 < x < 0,25$ осуществляют следующим образом:

Применяют проточный реактор непрерывного действия с мешалкой с двумя ступенями (1) и (2) (Фигура 1). Время удержания в каждой ступени составляет по меньшей мере 30 минут. Количество полученного продукта зависит от потока железного и марганцевого реагентов Q_1 и Q_2 при условии времени удержания реакции по меньшей мере 30 минут для каждого из двух реакторов. В реактор (1) одновременно добавляют водный раствор FeSO_4 или FeCl_2 в концентрации 1-100 г/л и водный раствор KMnO_4 , или MnSO_4 , или MnCl_2 , или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации 1-100 г/л. Контроль отношения потоков Fe(II) и Mn(VII) или Mn(II), а также концентрации раствора Mn позволяет получить материалы с процентным содержанием Mn(IV), варьирующим в пределах 0,2-13 масс. %, и имеющие структуру типа $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$, при $0,05 < x < 0,25$.

В обоих реакторах (1) и (2) во время реакции значение pH доводят до постоянного значения в диапазоне 4-7 с оптимальным значением pH от 5,5 до 6, добавлением одного или более щелочных реагентов NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH, KHCO_3 , K_2CO_3 . В то же время окислительно-восстановительный потенциал корректируют до постоянного

уровня в диапазоне 300-800 мВ добавлением раствора одного или более сильных окислительных реагентов KMnO_4 , ClO_2 , NaClO_2 , $(2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4)$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, с оптимальным значением окислительно-восстановительного потенциала от 600 до 650 мВ при оптимальном значении pH.

Полученная смесь выходит из оттока реактора (2) и ее удерживают в чане-сгустителе при медленном перемешивании в течение 1-48 часов, с целью обеспечить преобразование геометрии гранул из неправильной формы в полую сферическую. Механизмом, объясняющим формирование полых сферической геометрии гранул, является первоначальное получение микропористых сфер материала, состоящих из агрегатов частиц разного размера, поглощение более мелких частиц, расположенных в центре, более крупными расположенными в оболочке гранулы, и в результате формирования пористой сферической гранулы с полостью (Фигура 2). Данный способ описан как механизм созревания по Отсвальду, и его выход и, как следствие, диаметр полостей зависит от времени удержания в чане-сгустителе.

Осадок после сгущения механически обезвоживают (4), формируют до размеров 250-2500 мкм (5) и высушивают (6) (Фигура 1).

Адсорбционный материал может быть применен для адсорбции всех форм мышьяка из воды, а также других тяжелых металлов, таких как ванадия, сурьмы, ртути, никеля и свинца, преимущественно в слое колонки. Применение данного материала относится к устройствам для очистки воды для бытового, промышленного и коммунального водоснабжения, а также очистки промышленных и коммунальных сточных вод.

В соответствии со способом, описанным выше, четырехвалентный марганцевый фероксигит может быть образован при диапазоне pH 4-9. Однако при pH выше 7 адсорбционная емкость в отношении As(III) и As(V) резко снижается.

На графике ДРЛ для материала с процентом замещения 25% ($\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{OOH}$), приведенном в Фигуре 3, был обнаружен оксигидроксид железа со структурой ферокситта, в котором атомы железа частично заменены на четырехвалентный марганец.

Корректировка окислительно-восстановительного потенциала до значений более 600 мВ не имеет серьезного влияния на адсорбционную емкость материала, но повышает стоимость получения в связи с потреблением окислителя. Наоборот, его корректировка до значений менее 300 мВ приводит к низкой валентности марганца [Mn(III)] в фероксигите, то есть более низкой адсорбционной емкости в отношении As(III).

Более конкретно, в состоянии твердого вещества четырехвалентный марганцевый фероксигит имеет удельную поверхность 100-300 м²/г и размер гранул 250-2500 мкм. Его максимальная адсорбционная емкость (q_{max}) при pH 6-8 и в среде 10 мМ NaCl составляет 48-87 мкг As(III)/мг и 62-117 мкг As(V)/мг.

Способность материала адсорбировать As(III) и As(V) из природной воды с pH 6-8 и в то же время снижать остаточную концентрацию до предела 10 мкг/л (параметра q_{10}) показана на графике Фигуры 4. Измерения относятся к адсорбентам с процентом замещения 0%, 12% и 25%. В данном эксперименте исследуемая вода была получена в соответствии со стандартом NSF (National Science Foundation, Национального Научного Фонда США), и по своему составу она соответствует характеристике большинства типов природной воды, включая большинство параметров, влияющих на адсорбцию мышьяка. Состав воды, приготовленной по стандарту NSF, включает 88,8 мг/л Na^+ , 40 мг/л Ca^{2+} , 12,7 мг/л Mg^{2+} , 183 мг/л HCO_3^- , 50 мг/л SO_4^{2-} , 71 мг/л Cl^- , 2 мг/л NO_3^- -N, 1

мг/л F^- , 0,04 мг/л PO_4^{3-} -P и 20 мг/л SiO_2 . Максимальные значения q_{10} обнаруживаются при pH воды 6 в отношении As(V) при 18 мкг/мг для $Fe_{0,88}Mn_{0,12}OOH$, и в отношении As(III) при 7,5 мкг/мг для $Fe_{0,75}Mn_{0,25}OOH$. По-видимому, изменение содержания Mn (IV) в фероксигите серьезно не влияет на адсорбционную способность в отношении As (V), но, напротив, при уменьшении концентрации Mn(IV) адсорбционная емкость в отношении As(III) снижается до минимального значения, полученного для нулевой концентрации Mn(IV). Этот факт делает возможным получение фероксигита с композицией, соответствующей конкретным качествам очищенной воды в отношении соотношения концентраций $[As(V)]/[As(III)]$.

Пример 1 применения способа

Раствор $FeSO_4 \cdot H_2O$ в концентрации 45 г/л подводят потоком $Q_1=1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и смешивают с раствором $KMnO_4$ в концентрации 15 г/л при потоке $Q_2=1 \text{ м}^3/\text{ч}$ в реактор с мешалкой (1) объемом 2 м^3 . Поток $KMnO_4$ регулируют таким образом, чтобы сохранить величину окислительно-восстановительного потенциала в диапазоне $625 \pm 25 \text{ мВ}$. pH реакционной смеси доводят до $5,5 \pm 0,1$ добавлением раствора NaOH с концентрацией 30% масс./масс. Аналогичные окислительно-восстановительный потенциал и pH поддерживают во втором реакторе (2) путем добавления небольших количеств $KMnO_4$ и NaOH. Продукт из оттока реактора (2) поступает в чан-сгуститель, где его оставляют на 24 часа при медленном перемешивании, затем его механически обезвоживают, например, с помощью центрифуги или фильтр-пресса, формируют до размера 250-2500 мкм и высушивают при температуре 110°C . Полученный продукт имеет тип структуры $Fe_{0,75}Mn_{0,26}OOH$ и валентность марганца 4,0. Адсорбционная емкость в отношении As(V) составляет 11 мкг/мг, а в отношении As(III) 5 мкг/мг в воде, соответствующей стандарту NSF с pH 7,0.

Пример 2 применения способа

Раствор $FeSO_4 \cdot H_2O$ в концентрации 45 г/л подводят потоком $Q_1=2 \text{ м}^3/\text{ч}$ и смешивают с раствором $KMnO_4$ в концентрации 23 г/л при потоке $Q_2=0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ в реактор с мешалкой (2) объемом 2 м^3 . Окислительно-восстановительный потенциал доводят до значения в диапазоне $625 \pm 25 \text{ мВ}$ добавлением раствора $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ в концентрации 100 г/л. pH реакционной смеси доводят до $5,5 \pm 0,1$ добавлением раствора NaOH с концентрацией 30% масс./масс. Аналогичные окислительно-восстановительный потенциал и pH поддерживаются во втором реакторе (2) путем добавления небольших количеств $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ и NaOH. Продукт из оттока реактора (2) поступает в чан-сгуститель, где его оставляют на 24 часа при медленном перемешивании, затем его механически обезвоживают, например, с помощью центрифуги или фильтр-пресса, формируют до размера 250-2500 мкм и высушивают при температуре 110°C . Полученный продукт имеет тип структуры $Fe_{0,88}Mn_{0,12}OOH$ и валентность марганца 4,0. Адсорбционная емкость в отношении As(V) составляет 11 мкг/мг, а в отношении As(III) 3,5 мкг/мг в воде, соответствующей стандарту NSF с pH 7,0.

Пример 3 применения способа

Раствор $FeSO_4 \cdot H_2O$ в концентрации 40 г/л и $MnSO_4 \cdot H_2O$ в концентрации 5,5 г/л подводят потоком $Q_1=20 \text{ м}^3/\text{ч}$ в реактор с мешалкой (1) объемом 20 м^3 . Окислительно-

восстановительный потенциал доводят до значения в диапазоне 625 ± 25 мВ добавлением раствора NaClO_2 с концентрацией 25% масс./масс. pH реакционной смеси доводят до $5,5 \pm 0,1$ добавлением раствора NaOH с концентрацией 30% масс./масс. Аналогичные окислительно-восстановительный потенциал и pH поддерживают во втором реакторе (2) путем добавления небольших количеств NaClO_2 и NaOH . Продукт из оттока реактора (2) поступает в чан-сгуститель, где его оставляют на 24 часа при медленном перемешивании, затем его механически обезвоживают, например, с помощью центрифуги или фильтр-пресса, формируют до размера 250-2500 мкм и высушивают при температуре 110°C . Полученный продукт имеет тип структуры $\text{Fe}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{OOH}$ и валентность марганца 4,0. Адсорбционная емкость в отношении As(V) составляет 11 мкг/мг, а в отношении As(III) 5 мкг/мг в воде, соответствующей стандарту NSF с pH 7,0.

Способ, который описывается данным изобретением, может применяться в лабораторных или промышленных масштабах в зависимости от производительности проточного реактора непрерывного действия.

Продукт, полученный описанным способом синтеза по данному изобретению, может применяться для адсорбции мышьяка, в особенности форм As(III), а также других тяжелых металлов, включая ванадий, сурьму, ртуть никель и свинец, предпочтительно в слое колонки или в форме дисперсного порошка.

Пример 4 применения способа

Раствор $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрации 40 г/л и $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрации 2,1 г/л

подводят потоком $Q_1 = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$ в реактор с мешалкой (1) объемом 20 м^3 . Окислительно-восстановительный потенциал доводят до значения в диапазоне 800 ± 25 мВ добавлением раствора NaClO_2 с концентрацией 25% масс./масс. pH реакционной смеси доводят до $4 \pm 0,1$ путем добавления раствора NaOH с концентрацией 30% масс./масс. Аналогичные окислительно-восстановительный потенциал и pH поддерживают во втором реакторе (2) путем добавления небольших количеств NaClO_2 и NaOH . Продукт из оттока реактора (2) поступает в чан-сгуститель, где его оставляют на 24 часа при медленном перемешивании, затем его механически обезвоживают, например, с помощью центрифуги или фильтр-пресса, формируют до размера 250-2500 мкм и высушивают при температуре 110°C . Полученный продукт имеет тип структуры $\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{OOH}$ и валентность марганца 4,0. Адсорбционная емкость в отношении As(V) составляет 15 мкг/мг, а в отношении As(III) 3,5 мкг/мг в воде, соответствующей стандарту NSF с pH 7,0.

Формула изобретения

1. Способ синтеза четырехвалентного марганцевого фероксигита ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$), где x составляет от 0,05 до 0,25, отличающийся тем, что его проводят в проточном реакторе непрерывного действия при слабокислых условиях и контролируемом окислительно-восстановительном потенциале и осуществляют посредством следующих стадий:

i) в реактор (1) в качестве источника железа добавляют FeSO_4 или FeCl_2 , в качестве источника марганца добавляют KMnO_4 , или MnSO_4 , или MnCl_2 , или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации 1-100 г/л, pH для реакции доводят до слабокислого значения в диапазоне 4-7 добавлением одного или более из следующих реагентов: NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 , в то же время окислительно-восстановительный потенциал доводят до значения в диапазоне 300-800 мВ добавлением одного или комбинации более чем

одного из следующих реагентов: KMnO_4 , NaClO_2 , ClO_2 , $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$;

ii) далее реакцию завершают в реакторе (2), значение pH в реакторе (2) также доводят до слабокислого значения в диапазоне 4-7 добавлением одного или более из следующих реагентов: NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 , и в то же время окислительно-восстановительный потенциал доводят до значения в диапазоне 300-800 мВ добавлением одного или более чем одного из следующих реагентов: KMnO_4 , NaClO_2 , ClO_2 , $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$;

iii) время удержания в каждом из двух реакторов должно быть по меньшей мере 30 минут;

iii) затем после выхода продукта из реактора (2) его направляют в чан-сгуститель и оставляют там при медленном перемешивании в течение 1-48 часов.

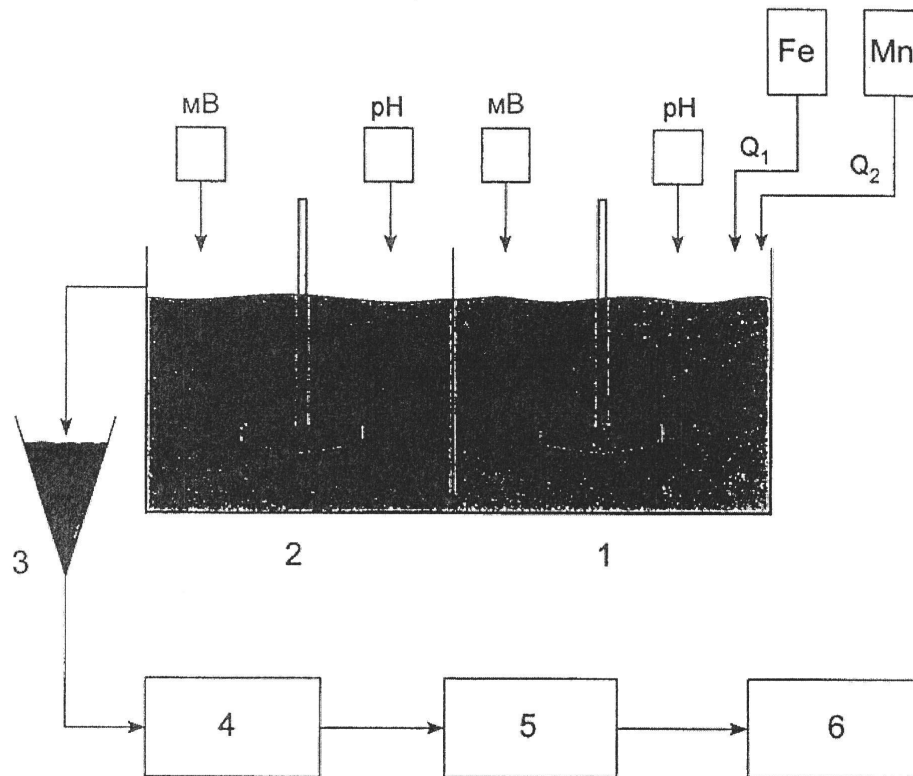
2. Способ синтеза четырехвалентного марганцевого ферроксигита ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$) по п. 1, отличающийся тем, что для оптимального осуществления способа pH реакционной смеси доводят до значения 5,5 с варьированием 0,5 и окислительно-восстановительный потенциал доводят до значения 600 мВ с варьированием 50 мВ.

3. Способ синтеза четырехвалентного марганцевого ферроксигита ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$) по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что продукт после осуществления способа механически обезвоживают (4), формируют в гранулы размером предпочтительно 250-2500 мкм (5) и высушивают при температуре 100-200°C (6).

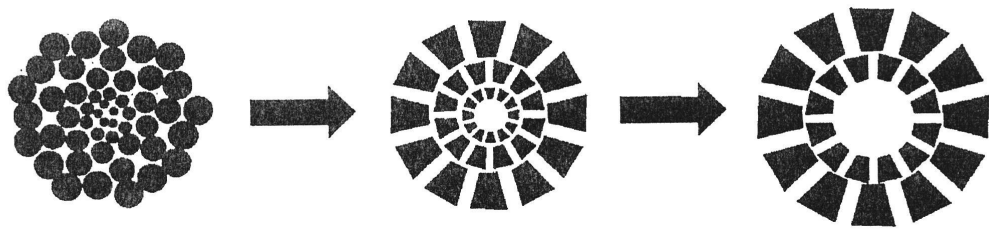
4. Адсорбционный материал, полученный согласно способу по пп. 1-3, отличающийся тем, что он состоит из однофазного четырехвалентного марганцевого ферроксигита ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$), где x составляет от 0,05 до 0,25, в котором 0,05-25% железа изоморфно замещено атомами марганца, с геометрией от неправильных сфер до полых сфер, с удельной поверхностью от 100 м²/г до 300 м²/г и размером гранул предпочтительно 250-2500 мкм.

5. Применение адсорбционного материала по п. 4, полученного в соответствии со способом по пп. 1-3, для удаления трехвалентного и/или пятивалентного мышьяка из воды в слое колонки или в форме дисперсного порошка.

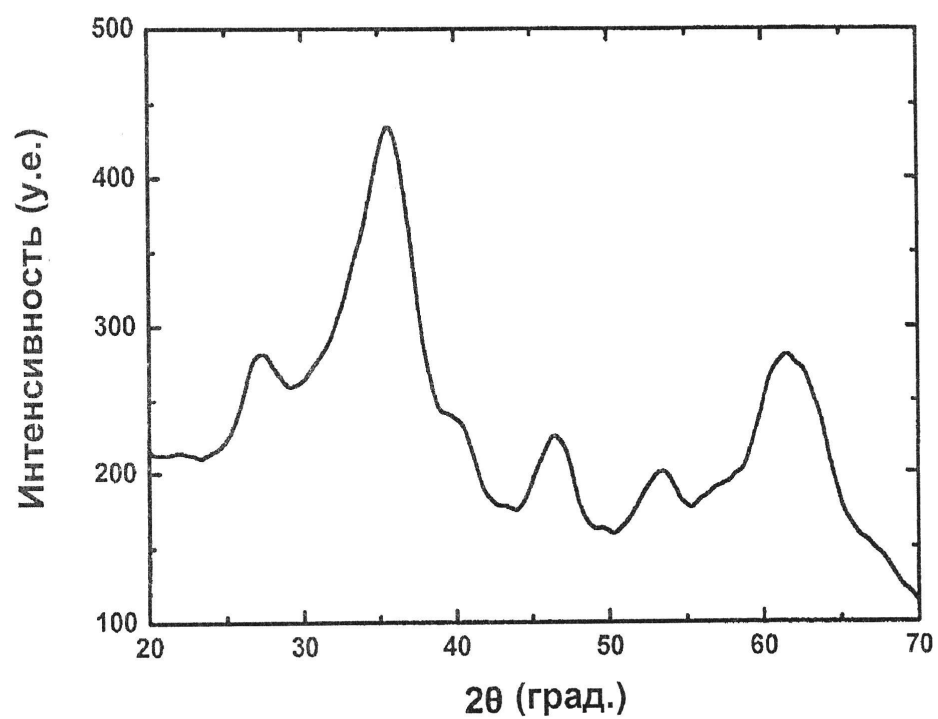
Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3



Фигура 4

