

СОРБЦИЯ ГЛАУКОНИТОМ ГБРТО КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В. И. Вигдорович¹, Е. П. Богданова¹, Л. Е. Цыганкова²

*Тамбовский государственный технический университет
Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина*

Поступила в редакцию 01.03.2011 г.

Аннотация. Изучен коэффициент извлечения катионов железа (II) глауконитом месторождения Бондарского района Тамбовской области из перемешиваемых растворов, содержащих $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л Fe^{2+} . Рассмотрено влияние удельной массы глауконита, температуры его термической обработки (250...400 °С), рН среды (3,0—6,5) и продолжительности сорбции (до 110 минут).

Ключевые слова: Глауконит, катионы железа, сорбция, коэффициент извлечения, температура, масса сорбента, удельная емкость.

Abstract. Coefficient of iron cations (II) extraction by glauconite of Bondar region field of Tambov region has been studied from the stirred solutions containing $3,4 \cdot 10^{-3}$ M Fe^{2+} . The influence of specific mass of glauconite, temperature of its thermal processing (250...400 °C), medium pH (3,0—6,5) and sorption duration (up to 110 minutes), has been considered.

Keywords: glauconite, iron cations, sorption, extraction coefficient, temperature, sorbent mass, specific capacity.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что глауконит месторождения Бондарского района Тамбовской области ГБРТО эффективно сорбирует анилин и фенол [1,2], катионы жесткости [1], меди (II) [3] и свинца (II) [1] из перемешиваемых и проточных водных растворов. Из этих работ следует существенное влияние рН и скорости потока на глубину сорбции $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [4]. Исследовано и воздействие термической обработки сорбента (250...400 °С) на коэффициент извлечения указанных выше токсичных адсорбатов [3,4].

Представляет определенный интерес оценка глубины извлечения ионов железа (II) из модельных растворов. Это важно для разработки технологии обезжелезивания сточных и особенно питьевых вод сорбцией глауконитом.

Следует указать, что соли железа (II) относятся к продуктам 4-го класса опасности, их предельно-допустимая концентрация (ПДК) рабочей зоны — 10 мг/м³ [5]. Однако, в воде рыбохозяйственного назначения ПДК существенно понижена и составляет 0,1 мг/л [6]. Кроме того, присутствие катионов железа Fe^{2+} , легкоокисляющихся растворенным кислородом до Fe^{3+} , ведет к выпадению их в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (рН гидратообразования этого гидроксида

не превышает 3), что резко снижает качество водопроводной воды.

Отметим, что глауконит отличается низкой себестоимостью формы, готовой для технологических целей. Одновременно он характеризуется высокой экологической чистотой и рекомендуется для использования в качестве биологически активной добавки для скота.

В развитие проведенных исследований целью настоящей работы явилось изучение сорбции глауконитом ионов железа (II) из механически перемешиваемых водных растворов как функции величины их рН, удельной массы концентрата адсорбента (на единицу массы адсорбата), его термической обработки, температуры системы и продолжительности эксперимента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Использовали адсорбент с содержанием глауконита ГБРТО 40 и 95 % (здесь и далее всюду указан процент по массе). Железо (II) сорбировали при комнатной температуре из хлоридного раствора с концентрацией $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л ионов Fe^{2+} . Содержание железа оценивали комплексометрически титрованием Трилоном Б в присутствии сульфосалициловой кислоты [7]. Хлорид железа (II) получали растворением навески углеродистой стали с содержанием основного компонента 99 % в концентрированной HCl квалификации «х.ч.».

© Вигдорович В. И., Богданова Е. П., Цыганкова Л. Е., 2011

После чего соль количественно переносили в мерную колбу. Вода — дистиллят. Продолжительность сорбции в конкретных случаях указана в тексте.

Использован адсорбент без разделения на фракции и предварительной обработки, а также прокаленный в течение 20 минут в муфельной печи при температурах 250, 300, 350 и 400 ± 10 °С для удаления органических примесей. Рентгенофазовый анализ сорбента, содержащего 95 % глауконит, проводили по методу порошка на установке ДРОН-3. Использована геометрия измерений Брегга-Брентано, пошаговый режим сканирования со скоростью 0,02 градуса, время накопления сигнала на точке — 1с, CuK_α излучения с длиной волны 0,154 нм, никелевый фильтр. Согласно литературным данным [8], наиболее интенсивные межплоскостные расстояния (d_H) глауконита соответствуют величинам, указанным в таблице. Оцененные по дифрактограммам значения d_M сопоставляли с d_H [8] с целью выяснения влияния термической обработки на фазовую стабильность глауконита. Использовали концентраты адсорбента массой 0,25 и 0,5 г. на 100 мл раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, в качестве примера приведена дифрактограмма глауконита, прокаленного при 400 °С, когда наиболее вероятны фазовые превращения минерала. Общая картина, обусловленная температурной обработкой, показана в таблице, где указаны величины взятых из дифрактограммы наиболее интенсивных I_T межплоскостных расстояний d_T и соответственно заимствованные в [8].

К сожалению, сопоставление величин d_H и d_M затруднено, так как справочные данные имеются только в узком интервале значений [8], что определялось, видимо, техническими возможностями оборудования. Отметим, что при прокаливании появились новые межплоскостные расстояния, нм: 0,426; 0,319; 0,259; 0,181. Это можно связать с наличием протекающих при температурной обработке фазовых превращений минерала, вклад которых, однако, невелик.

Перейдем к рассмотрению адсорбционной способности глауконита.

СЛАБОКИСЛЫЕ РАСТВОРЫ С $\text{pH} = 3$

Как и следовало ожидать, при постоянной температуре термической обработки (250 °С) увеличение массы концентрата с 40%-ми адсорбента с 0,25 до 0,50 г на 100 мл раствора с концентрацией катионов Fe^{2+} 3,4 ммоль/л повышает коэффициент излучения на 5—8 % (рис. 2а). Подобный эффект оказывает и переход с 40%-го на 95%-й концентрат глауконита (рис. 2а).

При этом выполняется зависимость

$$\rho = k m_{\text{адс}}^r,$$

где $m_{\text{адс}}$ — масса адсорбента, вводимого в раствор с постоянным объемом, из которого адсорбируются катионы железа Fe^{2+} . Величина r близка к 0,5.

В целом, сорбционная способность глауконита по отношению к железу (II) сравнительно невелика и зависит от удельной массы адсорбента, под которой понимается масса концентрата, отнесенная к массе адсорбата в растворе. При использовании 40%-го продукта адсорбционная емкость с точно-

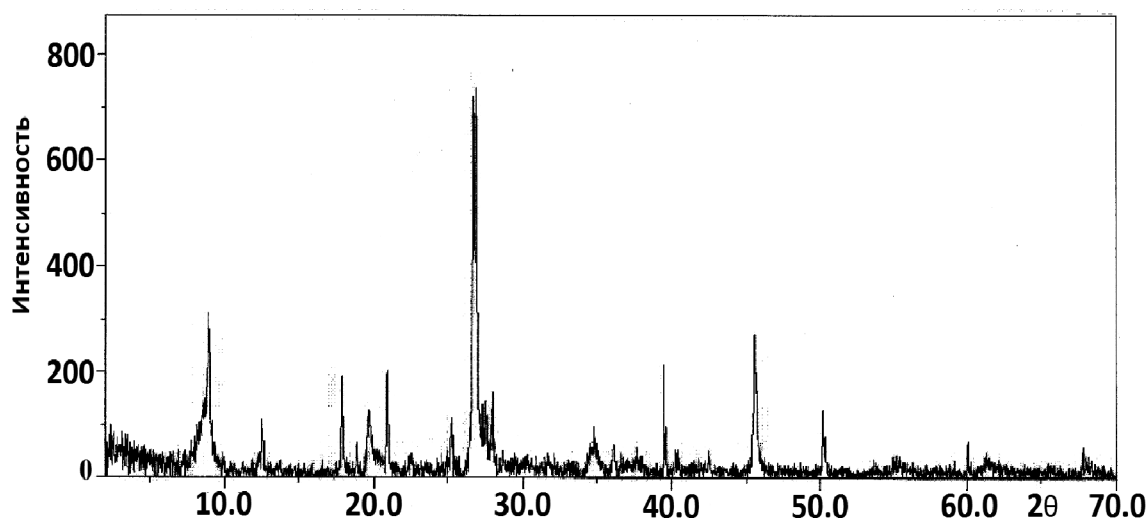


Рис. 1. Дифрактограмма сорбента с 95%-м глауконитом после термической обработки при температуре 400 °С в течение 20 минут

Результаты рентгеноструктурного анализа адсорбента, содержащего 95% глауконита

№ п/п	d_H , нм по [6]	Температура прокаливания									
		Н*		200		250		300		400	
		d_M^{**}	I^{**}	d_M	I	d_M	I	d_M	I	d_M	I
1	0,367	0,995	33	0,995	15	0,995	21	0,997	33	0,994	34
2	0,361	0,498	29	0,498	18	0,498	13	0,498	18	0,497	32
3	0,333	0,331	100	0,336	100	0,334	100	0,426	28	0,425	28
4	0,329	0,319	32	0,259	10	0,258	10	0,334	100	0,334	100
5	0,256	0,246	32	0,247	6	0,228	18	0,259	5	0,259	10
6	—	0,199	40	0,228	12	0,190	19	0,199	29	0,228	33
7	—	0,224	8	0,194	8	0,137	42	0,181	24	0,199	42
8	—	0,194	3	0,180	3	0,154	10	0,154	10	0,187	24
9	—	—	—	0,154	15	—	—	—	—	0,154	13

*Н — образец глауконита не подвергнутого термической обработке, ** d_M — нм, I — относительная интенсивность, %.

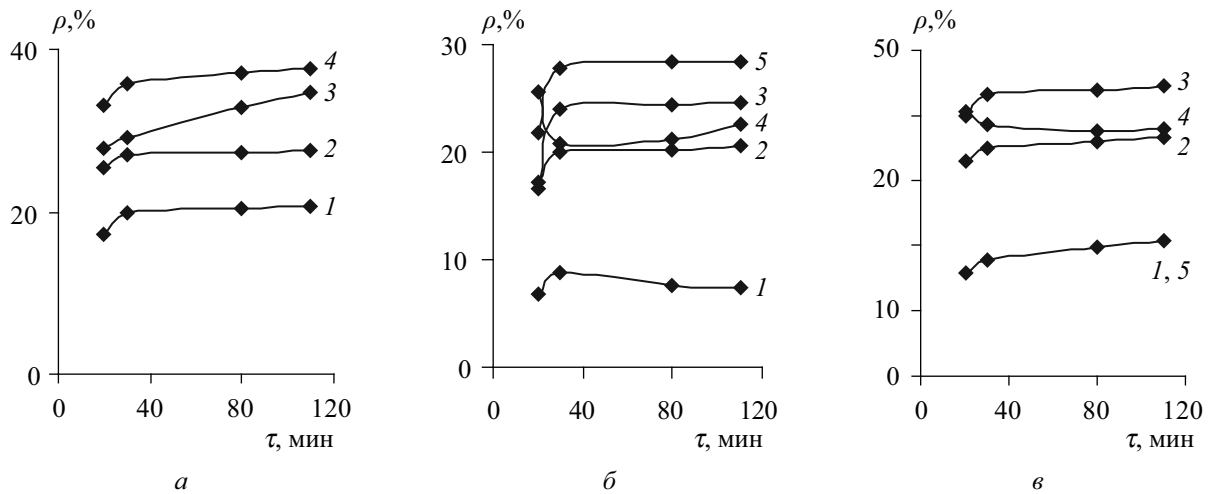


Рис. 2. Зависимость коэффициента извлечения железа из 3,4 мМ раствора его соли с рН=3,0 от продолжительности сорбции: а — $m_{\text{адс}}$, г: 1 и 3 — 0,25; 2 и 4 — 0,50. Адсорбент прокален при 250 °С. Массовая доля глауконита в адсорбенте, %: 1 и 2 — 40; 3 и 4 — 95; б — $m_{\text{адс}}$, г=0,25 г; температура прокаливания адсорбента с массовой долей глауконита 40%, °С: 1 — без термической обработки, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350, 5 — 400; в — $m_{\text{адс}}$, г=0,5 г; температура прокаливания адсорбента с массовой долей глауконита 95%, °С: 1 — без прокаливания, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350, 5 — 400. Во всех случаях приведена масса адсорбента $m_{\text{адс}}$ на 100 мл раствора

стью до 2% составляет 15,6 и 10,4 г/кг при использовании удельной массы адсорбента УМА соответственно 13,2 и 23,3 кг концентрата на 1 кг Fe^{2+} . Таким образом, рост УМА снижает его адсорбционную емкость, но увеличивает коэффициент извлечения железа ρ . Приведенные данные характерны для адсорбента, содержащий 40%-в глауконита. В случае 95%-го продукта адсорбционная емкость

составляет 26,9 г и 14,3 г Fe^{2+} на 1 кг адсорбента при указанных выше УМА.

Влияние температуры на величину ρ носит более сложный характер и существенно зависит от массовой доли глауконита в адсорбенте. В случае 40%-го продукта функция $\rho=f(t)$ проходит через максимум (рис. 2б) с t_{max} , равным 300 °С, а величина ρ за 110 минут сорбции достигает ~35%. Рост

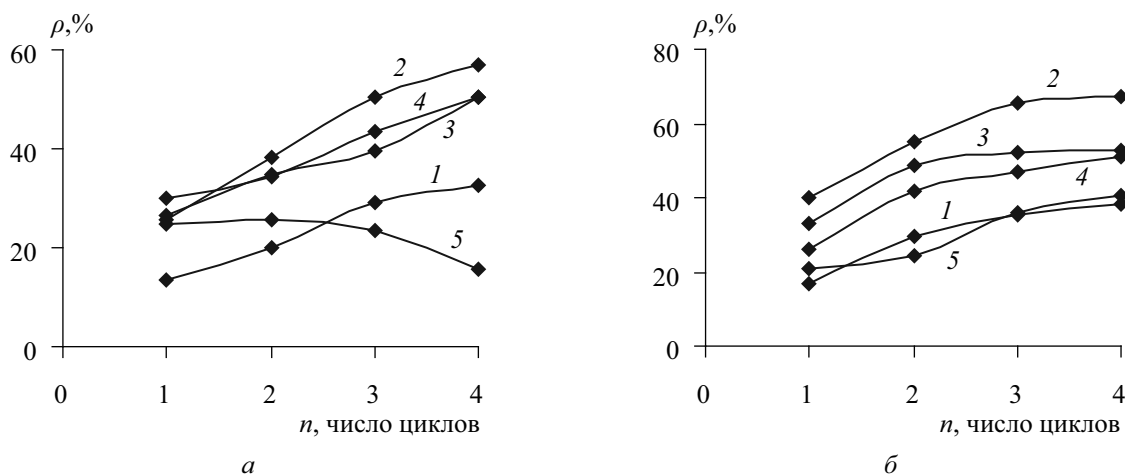


Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения железа из 3,4 мМ раствора его соли с рН=3 от числа циклов сорбции при массе адсорбента 0,5 г для 40% (а) и 95%-го концентратов глауконита (б) и температуры прокаливания, °С: 1 — без температурной обработки, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350 и 5 — 400

содержания глауконита в адсорбенте в 2,375 раза (95 %) не изменяет величины t_{\max} , а повышение температуры обработки глауконита до 400 °С увеличивает ρ в 2 и более раз (рис. 2в).

В отсутствие термической обработки 40%-й концентрат показывает наилучший результат (рис. 2б), тогда как 95%-й сорбирует также, как прокаленный при 400 °С. Величина ρ в этом случае существенно снижается (рис. 2в).

Для поиска условий повышения величины ρ проводили каскадную очистку раствора. С этой целью из 100 мл раствора в течении 20 минут сорбировали катионы Fe^{2+} посредством введения 0,5 г 40% или 95%-го сорбента. Затем раствор фильтровали, оценивали долю оставшегося в фильтрате железа, вновь вводили 0,5 г сорбента и опять сорбировали при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Процесс повторяли 4 раза, моделируя таким образом каскадную очистку. В этом случае, вновь эффективность очистки зависит от температуры обработки адсорбента (рис. 3а). Наилучшие результаты наблюдаются при 250 °С. Рост температуры прокаливанию заметно снижает коэффициент извлечения. Качественно картина остается той же (рис. 3б) при использовании 95%-го продукта. Не подвергнутые термической обработке концентраты вместе с прокаленными при 400 °С показывают худшую сорбционную способность.

РАСТВОРЫ С рН=6.5

Рост величины рН снижает сорбционную эффективность термически обработанного концентрата, содержащего 95% глауконита. Это следует из сопоставления рис. 3а и 4а и рис. 3б и 4б. Так, если

при рН=3 максимальная величина ρ составляет 67% (рис. 4б), то со снижением кислотности до рН=6,5 ρ_{\max} уменьшается до 56% (95%-й продукт). Следует полагать, что изменение величины ρ не связано с массой вводимого адсорбента или точнее, не только с ней. Более того, снижение ρ (при постоянной температуре термической обработки адсорбента) наблюдается при всех режимах прокалывания глауконита. Следует отметить и общую особенность влияния циклирования на коэффициент извлечения железа глауконитом. Если прокалывать глауконит при 400 °С, то начиная с 4-го цикла сорбции введение 0,5 г 40%-го сорбента на 100 мл раствора соли железа (II) ведет к «отрицательной адсорбции» катионов Fe^{2+} при обоих изученных величинах водородного показателя (рис. 3а и 4а). Однако, при переходе с 40% на 95%-й концентрат при рН=3 этот эффект исчезает (рис. 2а и 2б). Но при рН=6,5 снижение ρ с ростом номера цикла наблюдается по-прежнему (рис. 4б) не зависимо от содержания глауконита в адсорбенте.

Особенностью влияния повышенной величины рН растворов является наибольший сорбционный эффект концентратов, не подвергнутых термической обработке (рис. 4). Причем при использовании 95%-го продукта он существенно проявляется уже на 2-м цикле сорбции, а ρ_{\max} достигает 72%, снижаясь затем до 68% (4-й цикл).

Подробные данные, характеризующие влияние продолжительности эксперимента на величину ρ , полученные при рН=6,5, в статье не сообщаются в силу того, что при прочих постоянных условиях, во всех изученных случаях снижение кислотности среды приводит к зависимости (кроме термически необработанных проуктов)

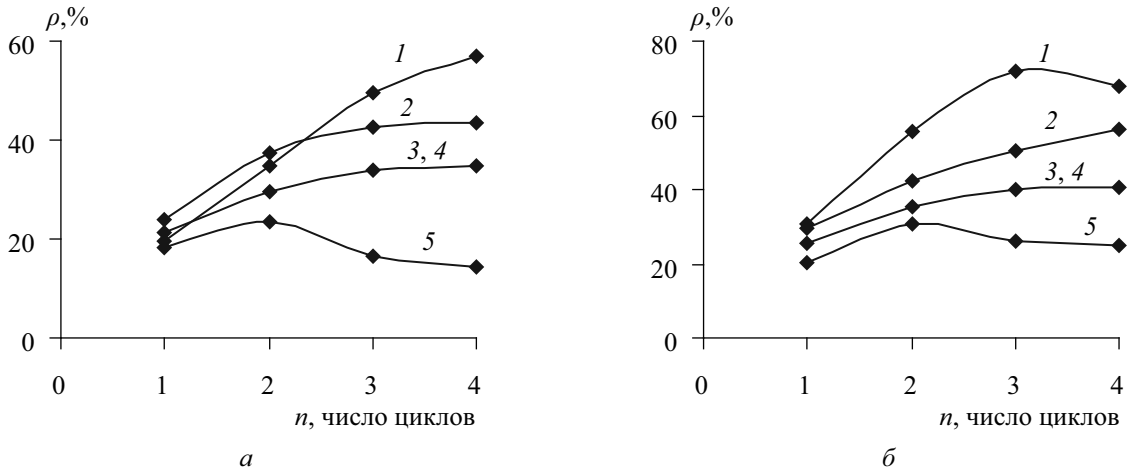


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения железа из 3,4 мМ раствора его соли с рН=6,5 от числа циклов сорбции при массе адсорбента 0,5 г для 40% (а) и 95%-го глауконита (б) и температуры прокаливания, °С: 1 — без термической обработки, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350 и 5 — 400

$$\rho_{3,0} > \rho_{6,5},$$

а разность $\rho_{3,0} - \rho_{6,5}$ колеблется в интервале от 5 до 20% (индекс в знаменателе соответствует величине рН раствора). Другой дополнительной информации эти результаты не несут.

Влияние кислотности среды на величину ρ может быть связано, по крайней мере, с двумя причинами. Во-первых, рост рН ведет к увеличению объемной концентрации ионов OH^- , которые, адсорбируясь на активных центрах глауконита, могут снижать величину ρ . Этому, казалось бы, должны должны противодействовать противоположные знаки зарядов ионов Fe^{2+} и OH^- . В связи со сказанным, такой подход требует введения дополнительных предположений. В частности, в подобном случае активные центры глауконита должны сорбировать заряженные ионы независимо от знака заряда. Но тогда следует ожидать наличия у них способности и по отношению к нейтральным частицам адсорбата. Это действительно имеет место. Так, согласно [4], глауконит сорбирует молекулы фенола в интервале $3 \leq \text{pH} \leq 10$, когда в растворе существует только молекулярная ($\text{pH}=3$), либо в значительном количестве одновременно и анионная ($\text{pH}=10$) форма адсорбата [4].

Второе возможное объяснение влияния водородного показателя среды на сорбционную способность глауконита связана с гидролизом катионов Fe^{2+} по первой ступени (рН гидратообразования этих ионов близок к 8). Реакция протекает по уравнению

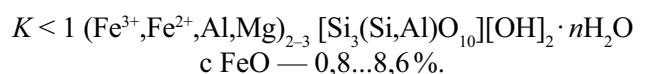


и ведет к подкислению среды, что, кстати, дополнительно затрудняет гидратообразование.

При рН=3 гидролиз затруднен за счет повышенной концентрации ионов водорода, сдвигающего равновесие реакции (1) влево. С ростом величины водородного показателя до 6,5 степень гидролиза по катионам возрастает. Если принять, что гидроксокатионы $\text{Fe}(\text{II})$ сорбируются глауконитом хуже, чем негидролизованная форма Fe^{2+} , то такой подход качественно объясняет экспериментальные результаты. По нашему мнению, скорее всего имеют место оба эффекта.

Несколько иная картина, наблюдаемая с использованием концентратов, не подверженных термической обработке (рис. 4б), что, видимо, связано со значительной адсорбцией воды, удаляемой при повышенных температурах. Молекулы H_2O , очевидно, адсорбционно вытесняются в равной мере как катионами Fe^{2+} , так и FeOH^+ .

Сложнее объяснить факт «отрицательной адсорбции» катионов железа (II) при введении свежего адсорбента на основе глауконита (предварительно прокаленного при 400 °С) в 3-м и 4-м циклах сорбции (рис. 3а и 4). Видимо, в процессе термической обработки при этой температуре происходит частичное фазовое превращение минерала с образованием формы, характеризующейся избирательным растворением железа. Подобная возможность подтверждается тем, что в исходном глауконите имеется значительное количество $\text{Fe}(\text{II})$, находящегося, согласно [9], в виде оксида FeO . Условная молекулярная формула глауконита, по [9] имеет вид:



Поэтому, если в исходном растворе концентрация катионов Fe^{2+} достаточно велика, то масса сорбированного железа превышает количество его, переходящее в раствор, и величина ρ формально растёт. Но в 4-м цикле адсорбции наблюдается обратная картина, поэтому интегральный коэффициент извлечения железа, каким и является ρ , снижается. Этим, отчасти, можно объяснить и наличие максимума на зависимости $\rho=f(t)$ (рис. 2). С указанным эффектом связан и кажущийся рост сорбционной способности глауконита со снижением удельной массы адсорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование адсорбента, содержащего 95% глауконита, позволяет извлекать из перемещаемого раствора в условиях каскадной очистки до 67% катионов железа Fe^{2+} .

2. Повышение pH исходного раствора с 3,0 до 6,5 и увеличение термической обработки глауконита до 350...400 °C заметно снижает его сорбционную способность по отношению к катионам Fe^{2+} .

3. Оптимальная продолжительность сорбции ионов Fe^{2+} из водных растворов глауконитом в зависимости от условий ее проведения составляет 1...2 часа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В., Акулов А. И., Румянцев Ф. А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбов-

ской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10 № 1. С. 126—132.

2. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В., Акулов А. И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 505—511.

3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В., Акулов А. И. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 926—933.

4. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Акулов А. И. Влияние pH на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 256—263.

5. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313.-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны (утв. Главным санитарным врачом РФ 27. 04. 2003г).

6. Перечень предельно-допустимых концентраций ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственного назначения. М.: Медицина. 1995. 220 с.

7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 359 с.

8. Батехтин А. Г. Курс минералогии. М.: Недра. 1956. 558 с.

9. Николаева И. В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава // Проблемы общей и региональной экологии. Новосибирск. Изд-во: НГУ. 1971. С. 320—336.

Вигдорович Владимир Ильич — профессор, д.х.н., профессор Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Богданова Елена Павловна — аспирант Тамбовского государственного технического университета

Цыганкова Людмила Евгеньевна — профессор, д.х.н., заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина; e-mail: vits21@mail.ru

Vigdorovich Vladimir I. — doctor of chemical sciences, professor of department «Chemistry» in Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Bogdanova Helena P. — post-graduate student in Tambov State Technical University

Ludmila Tsygankova E. — doctor of chemical sciences, professor, chief of analytic and inorganic chemistry department in Tambov G. R. Derzhavin State University; e-mail: vits21@mail.ru