

УДК 541.183

## СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) ГЛАУКОНИТОМ ГБРТО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© Л.Е. Цыганкова, Е.П. Богданова

*Ключевые слова:* глауконит; катионы железа; сорбция; коэффициент извлечения; температура; масса сорбента; удельная емкость.

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 ( $250 \dots 400$  °С), pH среды (3,0–6,5) и продолжительности сорбции (до 110 минут).

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее одним из авторов настоящей работы 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 pH и скорости потока на глубину сорбции  $C_6H_5OH$  [4]. В них исследовано и воздействие термической обработки сорбента ( $250 \dots 400$  °С) на коэффициент извлечения указанных выше токсичных адсорбатов.

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 –  $10 \text{ мг/м}^3$  [5]. Однако в воде рыбохозяйственного назначения ПДК существенно понижена и составляет  $0,1 \text{ мг/л}$  [6]. Кроме того, присутствие катионов железа  $Fe^{2+}$ , легкоокисляющихся растворенным кислородом до  $Fe^{3+}$ , ведет к выпадению их в виде  $Fe(OH)_3$  (pH гидратообразования этого гидроксида не превышает 3), что резко снижает качество водопроводной воды.

Отметим, что глауконит отличается низкой себестоимостью получения в виде готовой для технологических целей формы. 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 pH, массы адсорбента, 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 комплексонометрическим 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.», после чего соль количественно переносили в мерную колбу. Вода – дистиллят. Продолжительность сорбции в конкретных случаях указана в тексте.

Исходный адсорбент без разделения на фракции предварительно был подвергнут обработке в течение 20 минут в муфельной печи при температурах 250, 300, 350, и  $400 \pm 10$  °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 – 1 с,  $CuK_{\alpha}$  излучения с длиной волны 0,154 нм, никелевый фильтр. Согласно литературным данным [8], наиболее интенсивные межплоскостные расстояния ( $d_H$ ) глауконита соответствуют величинам, указанным в табл. 1. Оцененные по дифрактограммам значения  $d_M$  сопоставимы с  $d_H$  [8] с целью выяснения влияния термической обработки на фазовую стабильность глауконита. Использовали адсорбент массой 0,25 и 0,5 г на 100 мл раствора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифрактограмма глауконита, прокаленного при 400 °С, приведена на рис.1, а величины полученных из дифрактограммы наиболее интенсивных ( $I_T$ ) межплоскостных расстояний  $d_T$  и заимствованных в [8] – в табл. 1.

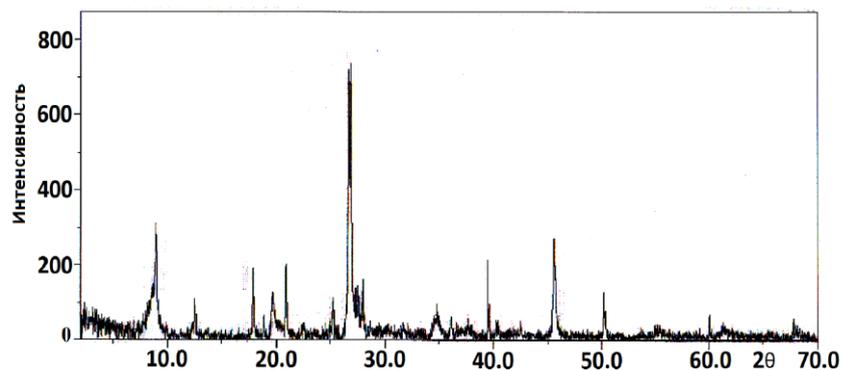


Рис. 1. Дифрактограмма сорбента с 95 %-ным глауконитом после термической обработки при температуре 400 °С в течение 20 минут

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа адсорбента, содержащего 95 % глауконита

№ п/п	$d_H$ , нм по [6]	Температура прокаливания									
		$H^*$		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

\* $H$  – образец глауконита не подвергнутого термической обработке, \*\* $d_M$  – нм,  $I$  – относительная интенсивность, %.

К сожалению, сопоставление величин  $d_H$  и  $d_M$  затруднено, т. к. 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 в небольшой степени фазовых превращений минерала.

Перейдем к рассмотрению адсорбционной способности глауконита.

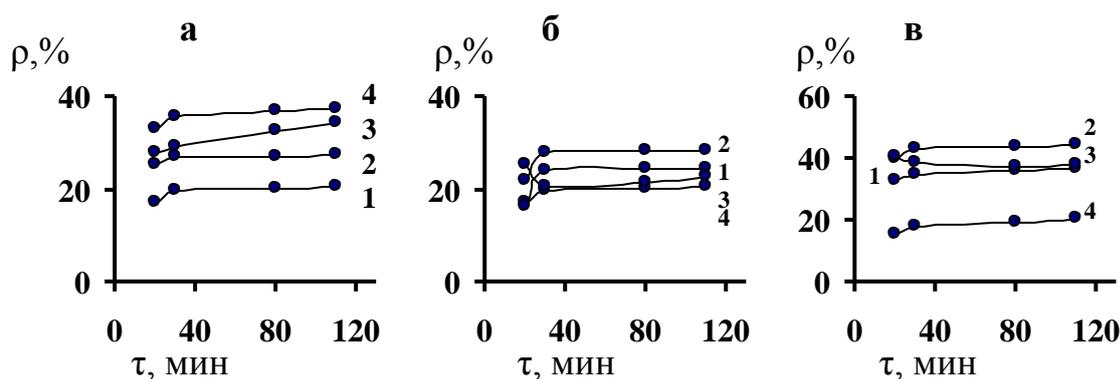
*Слабокислые растворы с Ph = 3.* Как и следовало ожидать, при постоянной температуре термической обработки (250 °С) увеличение массы адсорбента с 0,25 до 0,50 г на 100 мл раствора с концентрацией катионов 3,4 ммоль/л повышает коэффициент извлечения на 5–8 % (рис. 2а). Подобный эффект оказывает и переход с 40 %-го на 95 %-ный адсорбент (рис. 1а), при этом выполняется зависимость

$$\rho = km_{\text{адс}}^r,$$

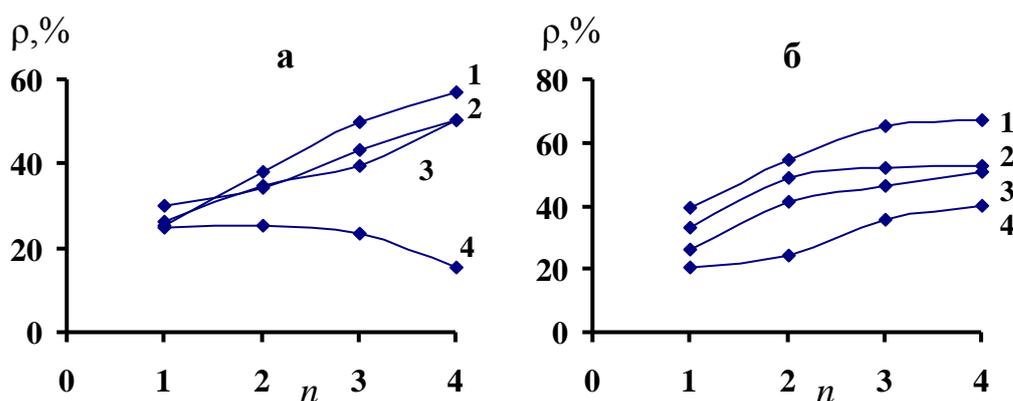
где  $m_{\text{адс}}$  – масса адсорбента, вводимого в раствор с постоянным объемом, из которого адсорбируются катионы железа  $Fe^{2+}$ . Величина  $r$  близка к 0,5.

В целом, сорбционная способность глауконитом железа (II) сравнительно невелика и зависит от удельной массы адсорбента, под которой понимается масса глауконита, отнесенная к массе адсорбата в растворе. При использовании 40 %-ного продукта адсорбционная емкость с точностью до 2 % составляет 15,6 и 10,4 кг/т при использовании удельной массы адсорбента УМА соответственно 13,2 и 23,3 кг глауконита на 1 кг  $Fe^{2+}$ . Таким образом, рост УМА снижает его адсорбционную емкость, но увеличивает коэффициент извлечения железа  $\rho$ . Приведенные данные характерны для адсорбента, содержащего 40 % глауконита. В случае 95 %-ного продукта адсорбционная емкость составляет 26,9 кг и 14,3 кг  $Fe^{2+}$  на 1 т адсорбента при указанной выше УМА.

Влияние температуры на величину  $\rho$  носит более сложный характер и существенно зависит от массовой доли глауконита в адсорбенте. В случае 40 %-ного продукта функция  $\rho = f(t)$  проходит через максимум (рис. 2а) с  $t_{\text{max}}$ , равным 350 °С, а величина  $\rho$  за 110 минут сорбции достигает ~35 %. Рост содержания глауконита в адсорбенте в 2,375 раза (95 %) обуславливает снижение  $t_{\text{max}}$  до 300 °С. Причем повышение температуры обработки глауконита до 400 °С уменьшает  $\rho$  в 2 и более раз (рис. 2в).



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента извлечения железа из 3,4 мМ раствора его соли с  $\text{pH} = 3,0$  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; температура прокаливания адсорбента с массовой долей глауконита 40 %, °С: 1 – 250, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 400. в.  $m_{\text{адс}}$ , г = 0,5; температура прокаливания адсорбента с массовой долей глауконита 95 %, °С: 1 – 250, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 400. Во всех случаях приведена масса адсорбента  $m_{\text{адс}}$  на 100 мл раствора



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента извлечения железа из 3,4 мМ раствора его соли с  $\text{pH} = 3$  от числа циклов сорбции при массе адсорбента 0,5 г для 40 % (а) и 95 %-го глауконита (б) и температуре его прокаливания, °С: 1 – 250, 2 – 300, 3 – 350 и 4 – 400 ( $n$  – номер цикла адсорбции)

Для поиска условий повышения величины  $\rho$  проводили каскадную очистку раствора. С этой целью из 100 мл раствора в течение 20 минут сорбировали катионы  $\text{Fe}^{2+}$  посредством введения 0,5 г 40 % и 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 200 °С. Рост температуры прокаливанию заметно снижает коэффициент извлечения. Качественно картина остается той же для сорбента с 95 %-ным содержанием глауконита на 100 мл раствора  $\text{Fe}^{2+}$  (3,4 ммоль/л).

*Растворы с  $\text{pH} = 6,5$ .* Рост величины  $\text{pH}$  существенно снижает сорбционную эффективность продукта, содержащего 95 % глауконита. Это следует из сопос-

тавления рис. 3б и 4а и рис. 3б и 4б. Так, если при  $\text{pH} = 3$  максимальная величина  $\rho$  составляет 67 % (рис. 4б), то со снижением кислотности до  $\text{pH} = 6,5$   $\rho_{\text{max}}$  уменьшается до 56 %. Таким образом, изменение  $\rho$  не связано с массой вводимого адсорбента или, точнее, не только с ней. Более того, снижение  $\rho$  (при постоянной температуре термической обработки адсорбента) наблюдается при всех режимах прокаливанию глауконита. Следует отметить и общую особенность влияния циклирования на коэффициент извлечения железа глауконитом. Если прокалывать глауконит при 400 °С, то начиная с 3-го цикла сорбции введение 0,5 г 40 %-ного сорбента на 100 мл раствора соли железа (II) ведет к «отрицательной адсорбции» катионов  $\text{Fe}^{2+}$  при обоих изученных величинах водородного показателя (рис. 3а и 4а). Однако при переходе с 40 % на 95 %-ный глауконит при  $\text{pH} = 3$  этот эффект исчезает (рис. 2а и 2б). Но при  $\text{pH} = 6,5$  снижение  $\rho$  с ростом номера цикла наблюдается по-прежнему (рис. 4б).

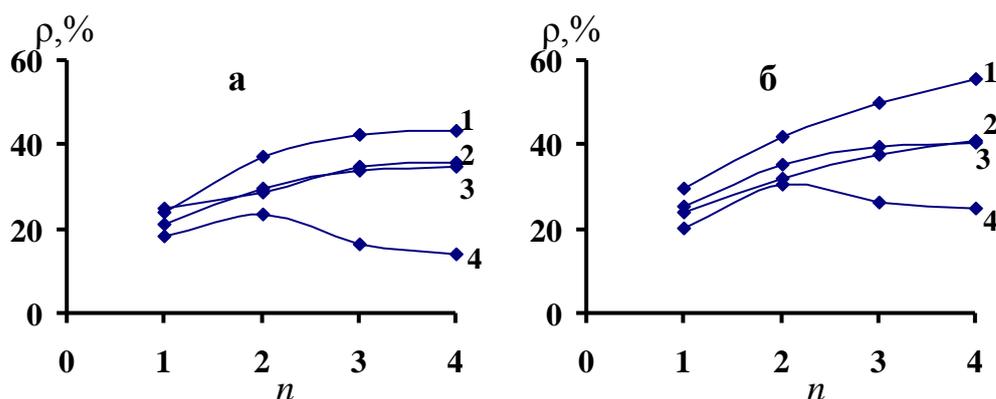


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения железа из 3,4 мМ раствора его соли с рН = 6,5 от числа циклов сорбции при массе адсорбента 0,5 г для 40 % (а) и 95 %-ного глауконита (б) и температуре его прокаливания, °С: 1 – 250, 2 – 300, 3 – 350 и 4 – 400 ( $n$  – номер цикла адсорбции)

Подробные данные, характеризующие влияние продолжительности эксперимента на величину  $\rho$ , 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

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

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  $\rho$  может быть связано, по крайней мере, с двумя причинами. Во-первых, рост рН ведет к увеличению объемной концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , которые, адсорбируясь на активных центрах глауконита, могут снижать величину  $\rho$ . Этому, казалось бы, должны противодействовать противоположные знаки зарядов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ . 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 (рН = 3), либо в небольшом количестве одновременно и анионная (рН = 10) форма адсорбата [4].

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

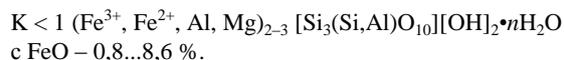


и ведет к подкислению среды, что, кстати, дополнительно затрудняет гидратообразование.

При рН = 3 гидролиз затруднен за счет повышенной концентрации ионов водорода, сдвигающего рав-

новесие 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  $\text{Fe}^{2+}$ , то такой подход качественно объясняет экспериментальные результаты. По нашему мнению, скорее всего имеют место оба эффекта.

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. 2а и 3). 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  $\text{FeO}$ . Условная молекулярная формула глауконита по [9] имеет вид:



Поэтому, если в исходном растворе концентрация катионов  $\text{Fe}^{2+}$  достаточно велика, то масса сорбированного железа превышает количество его, переходящее в раствор, и величина  $\rho$  формально растет. Но в 3-м и 4-м циклах адсорбции наблюдается обратная картина, поэтому интегральный коэффициент извлечения железа, каким и является  $\rho$ , снижается. Этим, отчасти, можно объяснить и наличие максимума на зависимости  $\rho = f(t)$  (рис. 1). С указанным эффектом связан и кажущийся рост сорбционной способности глауконита со снижением удельной массы адсорбента.

## ВЫВОДЫ

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

2. Повышение pH исходного раствора с 3,0 до 6,5 и увеличение термической обработки глауконита до 350...400 °С существенно снижает его сорбционную способность по отношению к катионам Fe<sup>2+</sup>.

3. Оптимальная продолжительность сорбции ионов Fe<sup>2+</sup> из водных растворов глауконитом в зависимости от условий ее проведения составляет 1...2 часа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А.* Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской 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. 2003 г.).
6. Перечень предельно-допустимых концентраций ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственного назначения. М.: Медицина, 1995. 220 с.
7. *Шварценбах Г., Фашика 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.

Поступила в редакцию 20 января 2011 г.

#### Tsygankova L.E., Bogdanova E.P. SORPTION OF IRON CATIONS (II) BY GLAUCONITE FROM MODEL SOLUTIONS

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<sup>2+</sup>. 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.

*Key words:* glauconite; iron cations; sorption; extraction coefficient; temperature; sorbent mass; specific capacity.