

УДК 541.13

СОРБЦИЯ ГЛАУКОНИТОМ ГБМТО КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ (II)

© В.И. Вигдорович, И.В. Морщинина, Л.Е. Цыганкова

Ключевые слова: глауконит; кальций; константы скорости и адсорбционного равновесия; извлечение; глубина. Изучена сорбция катионов кальция 95 %-ным концентратом глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области из хлоридных растворов. Оценено влияние исходной концентрации кальция (II), продолжительности сорбции и массы сорбента при постоянстве объема раствора. Получены данные по глубине извлечения катионов, изотерма сорбции, величины предельной удельной адсорбции, константы адсорбционного равновесия, скорости процесса и изменения свободной энергии Гиббса при его протекании.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционная способность природных глинистых минералов многие годы систематически изучается исследователями в силу их широкого распространения, относительно низкой стоимости и экологической чистоты [1–3]. Наиболее подробно изучены физико-химические характеристики минералов типа монтмориллонитов, вермутита, палыгорскита [1, 2]. На рис. 1 приведены характерные изотермы адсорбции ряда катионов существенно различающейся природы на подобных сорбентах. Их недостатком, согласно [2], является низкая сорбционная емкость ионных загрязнителей, не превышающая 0,4 ммоль/г. В частности, для глауконита, по данным [2], она колеблется в пределах 0,07–0,20 ммоль/г [2], но существенно зависит от природы катиона (рис. 1 [1]).

Вместе с тем для глауконита характерна высокая полифункциональность. Он эффективно адсорбирует фенол [4–10], анилин [4], свинец [11, 12], медь [11, 13], железо [14, 15].

Систематическое исследование сорбционной способности глауконитов Челябинской области предпринято в [16]. Недавно опубликована работа, посвященная

исследованию сорбции ионов никеля (II) на сорбентах – продуктах переработки ископаемых углей, в частности, на AD-05-2 [17]. В кислой среде его сорбция мала и не превышает 0,5 мг/г. Модифицированный диметилглиоксимом продукт повышает удельную сорбционную способность в нейтральной среде до $\approx 2,0$ мг/г, которая далее возрастает до $\approx 3,0$ мг/г при защелачивании рабочего раствора аммиаком до $\text{pH} \geq 10$.

Целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности 95 %-ного концентрата глауконита по отношению к ионам Ca (II). При проведении исследований учитывалось, что гидрослюда сами могут содержать ионы Mg^{2+} в межслойном пространстве, кроме того, их наличие не исключено в них в виде примесей [1].

Источником катионной емкости подобных природных сорбентов являются гидроксильные группы, расположенные на боковых гранях и ребрах кристаллитов, связанные с атомами кремния [1]. Все это учитывалось при проведении эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Использован 95 %-ный концентрат глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области (ТУ 2164-002-03029858-08). В соответствии с рекомендациями [1], подобные сорбенты целесообразно подвергать предварительной 5–6-кратной промывке в 1 М растворе хлорида натрия с последующей отмывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион. При этом учтено, что катионы натрия легко вытесняются с обменных позиций ионами других металлов [1].

Сорбцию проводили при комнатной температуре из перемешиваемых растворов (магнитная мешалка) объемом 100 мл, в которые вводили от 1 до 5 г сорбента, отмывого от ионов Mg^{2+} 3 М раствором NaCl. Таким образом, можно считать, что сорбирована исходная На-форма глауконита. Продолжительность сорбции варьировалась от 5 до 60 мин. в зависимости от времени достижения равновесия. Некоторые другие особенности эксперимента приведены в [18].

Отметим, что катионы кальция малотоксичны. Их предельно-допустимая концентрация в воде рыбохо-

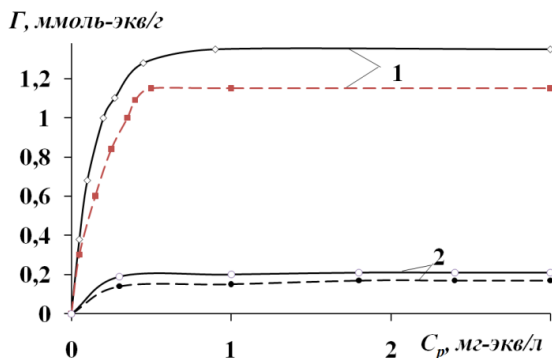


Рис. 1. Изотермы адсорбции катионов Ca^{2+} (темные точки, штриховая линия) и адсорбции додециламмонийхлорида (светлые точки, сплошная линия) на пылевом монтмориллоните (1) и черкасском палыгорските (2) [2]

зяйственного назначения составляет 180 мг/л [19]. Сорбция катионов Ca (II) целесообразна при умягчении жесткой воды, т. к. предельно-допустимая концентрация солей жесткости составляет 7 ммоль-экв/л. Превышение жесткости сверх указанной величины ПДК питьевой воды следует устранять. Другим важным фактором является подготовка воды, используемой в котельной практике, где извлечение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} должно быть существенно более глубоким.

Стандартные рабочие растворы готовили раствором рассчитанной массы безводной соли CaCl_2 квалификации «ч.д.а.». Исходная концентрация Ca^{2+} составляла 100 мг/л (5 моль-экв/л). Коэффициент извлечения ρ представляет собой отношение разности масс катионов в исходном растворе и в среде по завершению сорбции к их начальной величине. Эксперименты проводили следующим образом: 50 мл исходного стандартного раствора с его удвоенной по отношению к рабочей концентрации доводили в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой с отрицательной реакцией на катионы Mg (II) и Ca (II), переносили количественно в коническую колбу, вводили в среду заданную массу сорбента и проводили сорбцию фиксированное время при перемешивании магнитной мешалкой. Исходную и конечную концентрацию ионов кальция в растворах оценивали комплексометрическим титрованием стандартным раствором трилона Б с индикатором эриохромом черным Т [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в исходный рабочий раствор 1 г 95 %-ного концентрата глауконита позволяет за первые 5 мин. снизить исходное содержание катионов Ca (II) на 15 %. Последующая сорбция в течение еще 15 мин. ведет к возрастанию ρ до 26 % (рис. 2). Дальнейшее проведение экспериментов не изменяет величину ρ . Таким образом, адсорбционное равновесие устанавливается, в первом приближении, достаточно быстро (рис. 2).

Сорбционная емкость адсорбата по катионам Ca (II) невелика. Это подтверждается и увеличением предельной величины ρ до 44 % с повышением вдвое массы сорбента (рис. 2). Причем следует отметить, что увеличение ρ меньше, чем соответствующее возрастание количества концентрата глауконита, что представляется достаточно неожиданным. Последующее возрастание

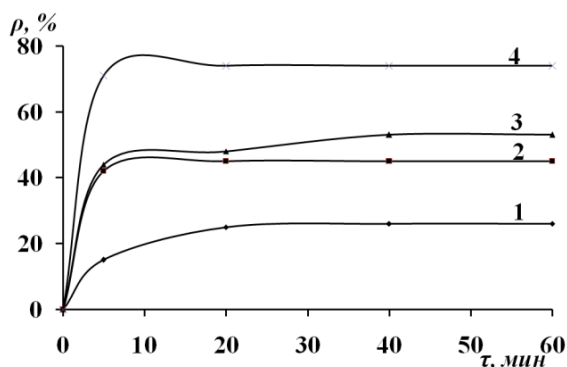


Рис. 2. Зависимость коэффициента извлечения катионов Ca (II) из модельного хлоридного раствора с исходным содержанием адсорбата 100 мг/л 95 %-ным концентратом глауконита. Масса сорбента, г: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5

массы (сорбента) еще в 1,5 раза приводит к ρ , равному 52 %, а введение его 5 г позволяет достичь ρ порядка 74 %. То есть отношение масс m_5/m_1 , где индекс характеризует используемую массу сорбента в граммах, существенно больше отношения ρ_5/ρ_1 , равного 2,8 (нижний индекс у ρ имеет тот же смысл).

Другим доказательством сравнительно малой адсорбционной емкости концентрата глауконита, что вообще характерно для глинистых минералов [1, 2], являются данные экспериментов с модельным раствором, содержащим вдвое меньшую концентрацию катионов кальция (рис. 3). В этом случае, при массе сорбента, равной 1 г, предельная величина ρ составляет 53,3 %.

Следовательно, из раствора с 100 мг/л Ca концентрат глауконита сорбировал 2,60 мг Ca, а из раствора с вдвое меньшим содержанием адсорбата – 2,66 мг. Различие можно связать с ошибкой эксперимента, составляющей порядка 2,2 %, что вполне приемлемо. В экспериментах с менее концентрированным исходным раствором рост массы сорбента также приводил к повышению ρ . Но при отношении $m_5/m_1 = 5$, величина ρ_5/ρ_1 составила всего $\approx 1,5$ раза. Таким образом, наблюдался тот же эффект отсутствия пропорциональности между отношениями масс адсорбата и ρ_i . Наблюдаемую картину можно объяснить слипанием частиц сорбента при используемом способе перемешивания, что приводит к снижению их эффективной удельной площади поверхности $S_{уд}$. Рост массы глауконита в перемешиваемом растворе способствует увеличению числа частиц сорбента в единице объема раствора и частоте их соударений, что, в целом, обуславливает инициирование их слипания и снижение $S_{уд}$. Подобная интерпретация удовлетворительно объясняет данные рис. 2 и 3. Такая же картина наблюдается и при последующем снижении концентрации ионов Ca^{2+} до 25,0 и 12,5 мг/л. Эти данные в статье не приводятся, т. к. не несут серьезной дополнительной информации.

Изотерма адсорбции катионов Ca (II) используемым концентратом глауконита приведена рис. 4. Она подобна наблюдаемым для катионов другой природы (рис. 1), в силу чего можно предположить, что адсорбция Ca^{2+} удовлетворительно описывается изотермой Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 C}{1 + K_2 C}, \quad (1)$$

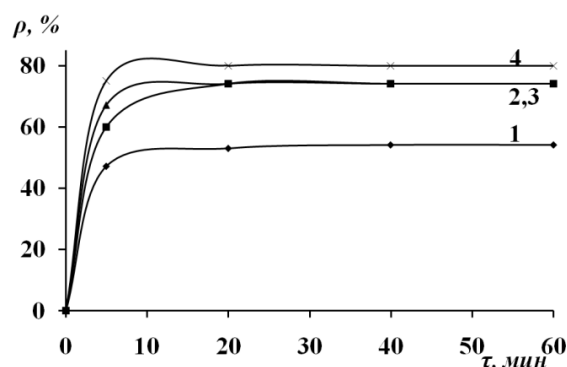


Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения катионов Ca (II) из модельного хлоридного раствора с исходным содержанием адсорбата 50 мг/л 95 %-ным концентратом глауконита. Масса сорбента, г: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5

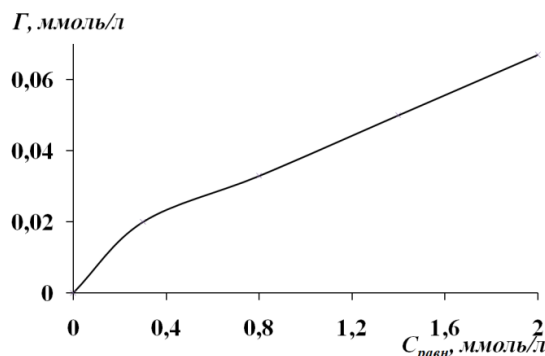


Рис. 4. Изотерма адсорбции катионов Ca (II) используемым концентратом глауконита

В уравнении (1) Γ – удельная адсорбция; C – равновесная концентрация катионов; K_1 и K_2 – соответственно константа адсорбционного равновесия и предельная удельная адсорбция, Γ_∞ .

Для нахождения величин K_1 и K_2 преобразуем уравнение (1), приводя его к известным Ленгмюровским координатам, позволяющим спрямить функциональную зависимость Γ от C и графическим методом оценить значения констант. С этой целью запишем после несложных преобразований:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{C}{K_2} \quad (2)$$

График функции (2), построенный по экспериментальным данным, приведен на рис. 5.

Величина предельной удельной адсорбции катионов Ca (II) составляет $1,2 \cdot 10^{-1}$ ммоль/г (4,8 мг/г), что, согласно [1, 2], удовлетворительно коррелирует с данными для глинистых минералов различной природы.

Константа их адсорбционного равновесия K_1 на 95 %-ном концентрате глауконита из хлоридных растворов равна 3120 л/моль. С использованием уравнения:

$$\Delta G = -2,3RT \lg K_1$$

рассчитана величина ΔG адсорбции катионов кальция при температуре 293 К, она составляет $\sim -19,6$ кДж/моль,

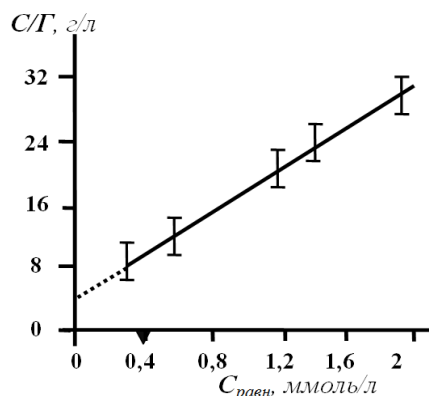


Рис. 5. Изотерма адсорбции катионов Ca (II) используемым концентратом глауконита, представленная в ленгмюровских координатах $C_{\text{равн}}/\Gamma$, $C_{\text{равн}}$

что практически не отличается от данных, полученных для катионов Ni (II) при их адсорбции на ископаемом угле AD-05-2 в сернокислотных средах [17].

Константу скорости адсорбции K_c катионов Ca (II) оценивали с использованием уравнения [21]:

$$d\Gamma/d\tau = K_c(\Gamma_\infty - \Gamma_t),$$

где Γ_t – удельная адсорбция к времени τ . Производную $d\Gamma/d\tau$ находили графическим дифференцированием. Исходя из полученных экспериментальных данных $K_c = (0,165 \pm 0,02) \text{ мин.}^{-1}$.

ВЫВОДЫ

1. Сорбция катионов кальция на 95 %-ном концентрате глауконита при комнатной температуре протекает с достаточно высокой скоростью, в силу чего адсорбционное равновесие достигается за 5–20 мин., но удельная предельная адсорбция составляет всего $\approx 4,8$ мг/г.

2. Следует полагать, что Γ_∞ может быть повышена при перемешивании раствора наложением ультразвукового поля, что будет препятствовать коагуляции частиц адсорбата и повышению его удельной поверхности.

3. Концентраты глауконита могут быть использованы для снижения концентрации катионов кальция в жесткой воде на 60–80 %, что обычно достаточно для достижения предельно-допустимой концентрации по солям жесткости. Но применять его для умягчения котельной воды нельзя. В этом случае сорбционная очистка воды может быть только первой стадией ее умягчения. Далее следует применять более радикальные методы в соответствии с [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.
3. Тарасевич Ю.И. Использование природных дисперсных минералов в процессах предмембранной очистки воды // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 7. С. 640–648.
4. 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. 121–126.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 500–505.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930–937.
7. 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.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Сорбция фенола глауконитом ГБРТО из его разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 5. С. 673–673.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Изотерма сорбции фенола концентратом глауконита и его фракциями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 4. С. 614–618.
10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Регенерация глауконита, сорбирующего фенол из модельных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 465–470.
11. Вигдорович В.И., Богданова Е.Л., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II),

- меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 913-921.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. Сорбционная очистка растворов от катионов Pb (II) концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 393-400.
 13. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. Сорбционная очистка проточных растворов от меди (II) концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 4. С. 442-448.
 14. Вигдорович В.И., Богданова Е.Л., Цыганкова Л.Е. Влияние кислотности среды на сорбцию глауконитом ГБРТО железа (II) из проточных хлоридных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 274-282.
 15. Способ очистки промышленных и питьевых вод на глауконите от катионов железа (II): патент РФ № 2483027 CO2F1/28. Опубликовано в бюл. изобр. 27.05.2013.
 16. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2004.
 17. Дударева Г.Н., Петухова Г.А., Нгуен А.Т.Н., Сырых Ю.С. Исследование сорбции ионов никеля (II) на углеродных сорбентах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 389-396.
 18. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Морицина И.В., Баженова Е.А., Заратина И.В. Сорбция глауконитом ГБМТО катионов магния (II) // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. № 5. С. 2810-2813.
 19. Перечень предельно-допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: Мединор, 1995. 120 с.
 20. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
 21. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.

Поступила в редакцию 19 ноября 2013 г.

Vigdorovich V.I., Morschina I.V., Tsygankova L.E.
SORPTION OF CALCIUM (II) CATIONS BY GBMTO
GLAUCONITE

Sorption of calcium cations by 95 % concentrate of Bondar deposit of Tambov region glauconite is studied from chloride solutions. Effect of initial calcium (II) concentration, sorption duration and sorbent mass at constant solution volume is estimated. Data about cation extraction depth, sorption isotherm, value of maximum specific adsorption, adsorption equilibrium constant, process rate and Gibbs free energy change is obtained.

Key words: glauconite; calcium; rate constant; adsorption equilibrium constant; extraction; depth.