

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 544.72

ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЛАУКОНИТА БОНДАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ

© О.А. Болдырева, Л.Д. Родионова

Аннотация. Изучены сорбционные способности глауконита по отношению к смеси катионов металлов меди (II) и никеля (II), а также к гептану. По полученным экспериментальным данным дана оценка степени очистки водных сред от неорганических и органических загрязнителей изученным природным сорбентом.

Ключевые слова: сорбция; глауконит; концентрат; медь; никель; гептан; коэффициент извлечения; линейная скорость потока; химическое потребление кислорода

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире сложилась напряженная экологическая обстановка в связи с постоянным ростом концентрации тяжелых металлов и углеводородов в природных водах. Тамбовская область не является исключением, поскольку регион обладает достаточно развитой индустрией [1, с. 19].

Эффективным методом очистки природных и сточных вод является сорбция. Для Тамбовской области несомненный интерес в качестве сорбента представляет глауконит, запасы которого в Бондарском месторождении составляют около 400 млн м³. Данный сорбент обладает явными преимуществами, так как является достаточно дешевым и экологически чистым [2].

В данной работе впервые проведено исследование сорбционной способности 95 %-ного концентрата глауконита по отношению к катионам меди (II) и никеля (II), присутствующим в растворе совместно в различных соотношениях, а также нефтепродуктам, входящим в состав водных эмульсий различной степени разведения.

В ходе проведенных исследований установлен характер влияния высоты слоя сорбента и линейной скорости потока на коэффициент извлечения катионов меди (II) и никеля (II), а также взаимосвязь между размером частиц эмульсии и показателем химического потребления кислорода (ХПК) для исследуемых составов [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе был использован 95 %-ный концентрат глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области, предварительно подвергнутый комбинированной кислотнo-щелочной и солевой обработке по методике, представленной в [4].

Емкость сорбента оценивали пропусканием через адсорбер водных эмульсий углеводов с фиксированной линейной скоростью потока, значения которой составляли 0,3 и 0,5 м/ч при толщине слоя сорбента 1 см (3,76 г). Концентрацию углеводов в водной эмульсии на входе в адсорбер и на выходе из него контролировали по значению ХПК.

Коэффициент извлечения углеводов (ρ) в процессе сорбции оценивали по формуле (1):

$$\rho = (\text{ХПК}_0 - \text{ХПК}_\tau) \text{ХПК}_0 \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где ХПК_0 – химическое потребление кислорода для исходной водной вытяжки на входе в адсорбер; ХПК_τ – химическое потребление кислорода водной вытяжки, прошедшей через слой сорбента, измеренное через время τ от начала эксперимента.

Исследования проведены при комнатной температуре.

Определение ХПК проводили по стандартной методике¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение сорбционной способности глауконита по отношению к смеси катионов металлов. Огромный интерес представляет изучение сорбционной способности глауконита по отношению к смеси катионов металлов. Подобных исследований достаточно мало, что связано со сложностью анализа смеси катионов. Поэтому нами проведено исследование растворов солей меди (II) и никеля (II) с различным соотношением катионов (1:1; 5:1 и 1:5 по массе) [5].

При одинаковой массе катионов в растворе и толщине слоя 0,5 см их степени извлечения близки, но недостаточны для того, чтобы говорить о серьезной эффективности сорбента, поскольку находятся на уровне 30–35 % через 20 минут и снижаются практически до 0 через 60 минут (табл. 1).

¹ ГОСТ 31859-2012. Государственный стандарт. Вода. Метод определения химического потребления кислорода / Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. М.: Стандартинформ, 2014. 15 с.

Таблица 1

Зависимость концентрации и степени извлечения катионов никеля и меди из комплексного раствора, содержащего 3 мг/л Ni(II) и 3 мг/л Cu(II). Линейная скорость 0,5 м/ч

Высота слоя, см	Время, мин	C(Ni(II)), мг/л	C(Cu (II)), мг/л	ρ (Ni(II)), %	ρ (Cu (II)), %
0,5	20	2,0763	2,1032	35,3	30,3
	40	2,5541	2,2508	20,4	25,4
	60	3,1888	2,8908	0,58	4,1
1,5	20	0	1,53620	100	47,3
	40	0,0047	1,81960	99,8	37,6
	60	0,7236	1,95125	76,4	33,1

Увеличение толщины слоя глауконита до 1,5 см приводит к значительному повышению степени извлечения никеля (II). Через 20 минут от начала эксперимента проскока по никелю еще не наблюдается, катионы никеля (II) появляются в растворе только через 40 минут. Но даже через 1 час степень извлечения катионов Ni^{2+} остается на достаточно высоком уровне, тогда как уровень очистки от меди находится в пределах 30–47 % (табл. 1).

При переходе к растворам, содержащим катионы никеля (II) и меди (II) в соотношении 5:1, сорбция Ni^{2+} все равно протекает значительно эффективнее, чем поглощение катионов меди (II) как при толщине сорбента 0,5 см, так и при 1,5 см (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость концентрации и степени извлечения катионов никеля и меди из комплексного раствора, содержащего 5 мг/л Ni(II) и 1 мг/л Cu(II). Линейная скорость 0,5 м/ч

Высота слоя, см	Время, мин	C(Ni(II)), мг/л	C(Cu (II)), мг/л	ρ (Ni(II)), %	ρ (Cu (II)), %
0,5	20	3,4687	1,2940	36,3	17,0
	40	4,6076	1,3672	15,3	12,3
	60	5,1517	1,5388	5,3	1,3
1,5	20	0	0,1518	100	87,6
	40	0,03520	0,4142	99,31	66,2
	60	1,81175	1,1881	64,6	3,0

Однако в случае при толщине слоя сорбента 1,5 см можно получить достаточно хорошие показатели по степени извлечения катионов меди (II) – 88 и 66 % через 20 и 40 минут соответственно. Тем не менее этого оказывается недостаточно, чтобы снизить концентрацию меди до нормативных величин предельно допустимой концентрации (ПДК).

При обратном соотношении катионов степени извлечения катионов вновь сравнимы и достаточно высоки (табл. 3), хотя степень извлечения никеля несколько выше, а в случае использования слоя сорбента 1,5 см достигает 100 % на протяжении всего эксперимента.

Изучение сорбционной способности глауконита по отношению к гептану. Оценка химического потребления кислорода может качественно характеризовать глубину сорбционной очистки водной среды от органических загрязнителей [6, с. 64-68].

Поэтому на первом этапе работы была проведена экспериментальная оценка ХПК для эмульсий гептана с разным объемным соотношением исходных компонентов (табл. 4).

Таблица 3

Зависимость концентрации и степени извлечения катионов никеля и меди из комплексного раствора, содержащего 1 мг/л Ni(II) и 5 мг/л Cu(II). Линейная скорость 0,5 м/ч

Высота слоя, см	Время, мин	C(Ni(II)), мг/л	C(Cu (II)), мг/л	ρ (Ni(II)), %	ρ (Cu (II)), %
0,5	20	0,2044	0,8381	84,7	84,0
	40	0,6841	3,0060	52,1	48,4
	60	0,6401	2,7026	48,8	42,6
1,5	20	0	0,0978	100	98,1
	40	0	0,1012	100	98,1
	60	0	0,2361	100	95,5

Таблица 4

Значения ХПК исходных эмульсий гептана

Соотношение УВ/вода (по объему)	ХПК, мг O ₂ /л
1:10	153
1:100	128
1:200	115
1:500	135

Согласно полученным данным, химическое потребление кислорода водными смесями гептана увеличивается с ростом концентрации углеводородного компонента в эмульсии, что связано с переходом в водную среду большего количества мицелл. Исключение составляет соотношение 1:500, при котором наблюдаемое значение ХПК возрастает по сравнению с эмульсией 1:200.

В динамических условиях при скорости протекания водных эмульсий гептана 0,3 м/ч и продолжительности эксперимента 20 мин ХПК для разведений 1:10 и 1:100 снижается на 36 и 39 %.

Соответственно, для разведения 1:200 наблюдается снижение ХПК на 49 %, а для разведения 1:500 – на 34 %. Через 40 мин наблюдается снижение ХПК наименее разбавленной смеси до 49 %, с разведением 1:100 – до 70 %, для смеси с разведением 1:200 наблюдается увеличение значения ХПК, и степень извлечения уменьшается до 31 % (табл. 5).

Увеличение продолжительности истечения до 60 мин ситуацию с очисткой не меняет для водных смесей с разведением 1:10, 1:100 и 1:200, для смеси с разведением 1:500 степень очистки уменьшается до 49 % (табл. 5).

Таблица 5

Степень извлечения гептана из водных эмульсий. Высота слоя 1 см

Скорость потока, м/ч	Соотношение компонентов УВ/вода	ρ, %			
		10 мин	20 мин	40 мин	60 мин
0,3	1:10	–	36	49	49
	1:100	–	39	70	70
	1:200	–	49	31	31
	1:500	–	34	56	49
0,5	1:10	49	49	49	49
	1:100	6	6	23	23
	1:200	23	23	31	23
	1:500	42	49	59	49

Увеличение скорости потока до 0,5 м/ч в целом ухудшает очистку среды от гептана.

Абсолютные значения ХПК здесь выше, чем при скорости потока 0,3 м/ч. Вероятно, увеличение скорости протекания эмульсии сокращает

время контакта сорбата и сорбента и препятствует эффективному извлечению углеводорода из раствора [7].

ВЫВОДЫ

1. При очистке комплексных растворов, содержащих катионы Ni(II) и Cu(II) совместно, более эффективно сорбируется никель (II). При этом степень извлечения зависит от концентрации ионов в растворе, что, вероятно, обусловлено малой скоростью сорбции катионов Ni(II) и Cu(II) на глауконите.

2. ХПК водных смесей исследуемых углеводородов для любых соотношений компонентов углеводород/вода после пропускания через слой глауконита ниже, чем для исходных эмульсий, что свидетельствует о поглощении углеводорода сорбентом. В основном при более медленной скорости потока этот эффект выражен сильнее, поскольку увеличивается время контакта сорбата и сорбента, и возникают более благоприятные условия для проникновения углеводорода в поры глауконита.

В целом можно сказать о том, что глауконит является многофункциональным сорбентом. Изученный природный минерал может быть рекомендован для изготовления на его основе эффективного сорбента для очистки воды от примесей тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Список литературы

1. Гончаренко И.В., Трофименко А.Л., Кучин В.Д. Вода – это жизнь // Первый независимый научный вестник. 2015. № 1. С. 23-26.
2. Барышникова Е.А., Забенькина Е.О. Использование адсорбционных свойств глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области в процессах водоподготовки // Молодой ученый. 2013. № 12 (59). С. 52-54.
3. Малышкина Е.С., Вялова Е.И., Осипова Е.Ю. Использование природных сорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов // Вестник ТГАСУ. 2019. Т. 21. № 1. С. 188-200.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Есина М.Н., Омутков М.С., Пустынников Я.А. Совместная сорбция катионов Ni(II) и Cu(II) концентратом глауконита из проточных нитратных растворов // Химическая технология. 2017. № 9. С. 426-431.
5. Субочева Е.С., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. Влияние pH, концентрации индифферентного электролита и природы катионов Cu(II) на их сорбцию концентратом глауконита ГБМТО // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. Вып. 1. С. 397-400.

6. Левченко М.Л. Особенности глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2008. № 1. С. 65-69.
7. Кондрашова А.В. Изучение адсорбции тяжелых металлов // Science Time. 2015. № 1 (13). С. 233-234.

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

Отрецензирована 12.03.2020 г.

Принята в печать 24.03.2020 г.

Информация об авторах:

Болдырева Олеся Алексеевна – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: boldirewa.olesia@gmail.com

Родионова Людмила Дмитриевна – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: rld1349@gmail.com

ASSESSMENT OF THE SORPTION CAPACITY OF GLAUCONITE FROM THE BONDARSKY DEPOSIT IN THE TAMBOV REGION

Boldyreva O.A., Master's Degree Student in "Chemistry" Programme. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: boldirewa.olesia@gmail.com

Rodionova L.D., Master's Degree Student in "Chemistry" Programme. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: rld1349@gmail.com

Abstract. We study the sorption ability of glauconite towards a mixture of cations of copper (II) metals and nickel (II), as well as heptane. Based on the obtained experimental data, we evaluate the degree of purification of aqueous media from inorganic and organic pollutants by the studied natural sorbent.

Keywords: sorption; glauconite; concentrate; copper; nickel; heptane; extraction coefficient; linear flow rate; chemical oxygen demand

Received 5 February 2020

Reviewed 12 March 2020

Accepted for press 24 March 2020