

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГЛАУКОНИТА ГБРТО НА ЕГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ КАТИОНОВ МЕДИ (II) И СВИНЦА (II)

© 2012 В. И. Вигдорович¹, Е. П. Богданова¹, Л. Е. Цыганкова², Д. В. Николенко², А. И. Акулов²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина,
ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 28.04.2011 г.

Аннотация. Изучено влияние термической в интервале температур 200—400 °С и кислотной обработок глауконита на рентгеноструктурные характеристики минерала и его адсорбционную емкость по отношению к катионам Pb²⁺ и Cu²⁺ в нитратных растворах при различной величине рН.

Ключевые слова: глауконит, температура, прокаливание, дифрактограмма, катионы, свинец, медь, кислотная промывка, адсорбция, емкость.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее показана высокая адсорбционная емкость глауконита ГБРТО по отношению к фенолу и ионам меди (II), позволяющая практически нацело извлекать их из проточных модельных растворов [1]. Вместе с тем для понижения ХПК модельных растворов C₆H₅OH и C₆H₅NH₂ исходный глауконит необходимо предварительно подвергать термической обработке [2]. В противном случае химическое потребление кислорода модельными растворами в его присутствии не снижается, а растет [2]. Вместе с тем, подобный процесс (с нагревом до 400 °С) незначительно сказывается на сорбционной способности глауконита из проточного раствора по отношению к оксибензолу, когда определяющее значение имеет рН раствора и высота поглощающего слоя сорбента [3]. Причем его адсорбционная способность по C₆H₅OH предварительно была оценена как 3,77 кг/т 95%-го продукта. Вместе с тем, согласно [4], сорбционная емкость бентонитовых глин существенно зависит от характера предшествующей кислотной обработки. Но не существует универсальных условий подобной процедуры, позволяющей получить максимальную удельную поверхность глин разных месторождений, хотя этот процесс — необходимая составляющая в технологии приготовления подобных сорбентов, параметры которых при этом меняются мало [4].

Катионы Cu (II) и Pb (II) отличаются высокой токсичностью. Соединения свинца являются веществами первого класса опасности [5, 6]. Их предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК_{р.з.}) равна 0,05 мг/м³. ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения — 0,1 мг/л [6], в морских водоемах — 0,2 мг/л [6]. Свинцовые отравления, сопровождаемые тошнотой, рвотой, сладковатым вкусом во рту, отечностью, склеротизацией нервных клеток, вызывают изменения в нервной системе, системе крови и сосудах. Свинец действует как яд на все живое [7].

Предельно-допустимая концентрация соединений меди (II) в воздухе рабочей зоны — 0,5 мг/м³ (2-й класс опасности [6]). В воде рыбохозяйственного назначения она составляет 10⁻³ мг/л [6]. Отравление катионами Cu²⁺ сопровождается тошнотой, рвотой, желтушностью, анемией. Острые отравления наблюдаются, начиная с 0,22 мг/м³ [7].

Цель настоящей работы — изучение влияния термической и кислотной обработки глауконита ГБРТО на его рентгеноструктурные характеристики и сорбционную емкость при извлечении катионов Cu(II) и Pb(II) из модельных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использован 95%-й концентрат глауконита месторождения Бондарского района Тамбовской области (ТУ 2164-002-03029858-08).

В процессе термической обработки его выдерживали в течение 20 минут в муфельной печи при 200, 250, 300 и 400 °С с предварительным и последующим (после термической обработки) снятием дифрактограмм (на установке ДРОН-3) порошка сорбента. Применяли геометрию измерений Брегга — Брентано, пошаговый режим сканирования со скоростью 0,02 градуса, время накопления сигнала на каждой точке — 1 с, CuK_α излучение с длиной волны 0,154 нм, никелевый фильтр для устранения K_β .

Методика сорбции из проточного раствора и схема адсорбера приведены в [1]. Характер предварительной кислотной обработки глауконита указаны в таблицах для каждого варианта подготовки сорбента. Адсорбционную емкость оценивали последовательным стадийным пропусканием через адсорбер фиксированного объема модельного раствора с контролем концентрации ионов меди (II) и свинца (II) (нитратные растворы) на входе и выходе посредством комплексонометрического титрования трилоном Б [8]. Дополнительно применяли метод сорбции из фиксированного объема перемешиваемого (магнитная мешалка) раствора с многократной его сменой до полного прекращения извлечения катионов постоянной навеской адсорбента.

Отметим, что согласно [9], наиболее интенсивные межплоскостные расстояния кристаллической решетки глауконита составляют, нм: 0,367; 0,361; 0,333; 0,329 и 0,256. А его моноклинная синтогония характеризуется параметрами $a_0 = 5,24$; $b_0 = 9,07$; $c_0 = 20,08$; $\beta = 95^\circ$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные дифрактометрии глауконита. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма исходного концентрата глауконита. В целом, характеристические межплоскостные расстояния исходного и подвергнутого термической обработке (d_M) минерала и соответствующие интенсивности брэгговских рефлексов (I_M) как функция температуры приведены в табл. 1. Там же указаны литературные данные, касающиеся межплоскостных расстояний глауконита, d_H , заимствованные в [9].

Величины d_M исходного продукта и подвергнутого термической обработке в широком интервале температуры в большинстве случаев совпадают (табл. 1). Однако в результате прокаливания появляются новые межплоскостные расстояния, нм: 0,426; 0,319; 0,259 и 0,181, что можно связать с наличием фазовых превращений в минерале. Для уточнения их характера требуются дополнительные исследования. К сожалению, сопоставление величин d_H и d_M затруднено, так как справочные данные имеются только в узком интервале значений θ [9], что определялось, видимо, техническими возможностями оборудования.

Сорбционная емкость. В табл. 2 показана зависимость сорбционной емкости 95%-го концентрата глауконита по отношению к катионам Pb (II) от температуры его термической и наличия предшествующей кислотной обработок и величины водородного показателя модельного раствора, из которого проводилась сорбция. Прокаливание глауконита и повышение температуры этого процесса при постоянстве продолжительности снижает его сорб-

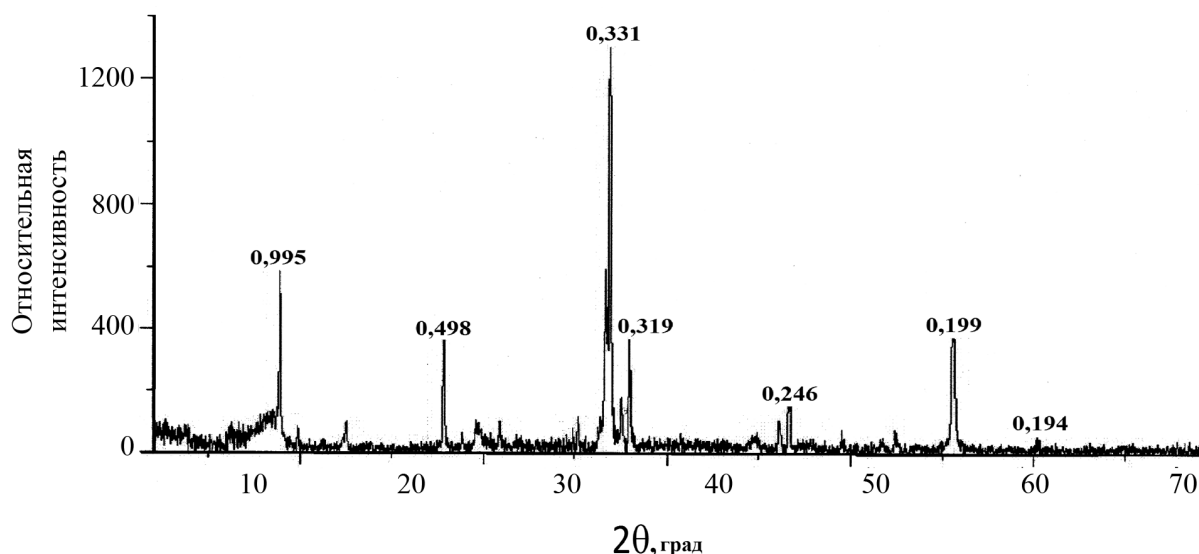


Рис. 1. Дифрактограмма исходного сорбента, содержащего 95 % глауконита, не подвергнутого термической обработке

Таблица 1. 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 | 0.199 | 19 | 0.199 | 29 | 0.228 | 33 |
| 7 | — | 0.224 | 8 | 0.194 | 8 | 0.137 | 40 | 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 подвергнутый термической обработке; ** d_M — нм, I — относительная интенсивность, %.

Таблица 2. Влияние термической и кислотной обработки 95 %-го концентрата глауконита на его сорбционную емкость (Γ , мг/г) по отношению к катионам Pb (II). Здесь и далее комнатная температура

| Условия сорбции | Температура термической обработки сорбента, °С | Γ при величине pH среды: | | |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|------|--|
| | | 5 | 10 | |
| Перемешивание раствора магнитной мешалкой | Кислотная обработка отсутствует | | | |
| | Отсутствует | 13,7 | 18,8 | |
| | 250 | 2,1 | 3,5 | |
| | 400 | 7,3 | 2,2 | |
| | Предварительная промывка смесью кислот* | | | |
| | Отсутствует | 27,5 | 34,9 | |
| | 250 | 22,0 | 30,5 | |
| | 400 | 14,3 | 15,8 | |
| В потоке раствора через адсорбер | Кислотная обработка отсутствует | | | |
| | отсутствует | 17,3 | 29,8 | |
| | 250 | 9,2 | 23,1 | |
| | 400 | 6,7 | 16,0 | |
| | Предварительная промывка смесью кислот* | | | |
| | отсутствует | 34,9 | 48,5 | |
| | 250 | 28,0 | 42,4 | |
| | 400 | 18,2 | 22,1 | |

* Раствор с 2,5 % HNO_3 и 7,0 % HCl .

ционную способность при извлечении катионов Pb (II) из перемешиваемого модельного раствора.

Предварительная кислотная промывка смесью, содержащей 2,5% HNO₃ и 7,0% HCl, напротив, ее существенно повышает. Ранее целесообразность такого подхода применительно к глинистым минералам отмечалась в [4]. Подобное влияние оказывает и рост pH модельного раствора.

Тождественная картина наблюдается и при проведении сорбции из проточного раствора. Неожиданным оказалось повышение сорбционной способности глауконита в потоке по сравнению со стационарной методикой сорбции из механически перемешиваемого раствора. Наблюдаемый эффект, видимо, обусловлен тем, что в последнем случае сорбция протекает из растворов с большей концентрацией, так как при этом убыль адсорбата тут же восполняется новыми порциями поступающего элюата. В остальном закономерности остаются прежними.

Сорбционная способность изучаемого концентрата глауконита по отношению к катионам меди (II) как функция тех же факторов приведена в табл. 3. Величина $\Gamma_{\text{меди}} \ll \Gamma_{\text{свинца}}$. При извлечении ионов Cu²⁺ проведение термической обработки и рост ее температуры также понижают сорбционную емкость. Рост величины pH растворов вновь, напротив, ее существенно увеличивает. Особенно сильно адсорбции катионов меди (II) является сни-

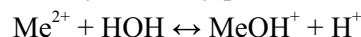
жение сорбционной емкости при проведении предварительной кислотной промывки. Этот эффект имеет место при использовании адсорбента, не подвергнутого термической обработке. В случае прокаленного глауконита предварительная обработка сильноокислым раствором повышает его сорбционную емкость.

Следует отметить еще один момент. При сопоставлении Γ_i , выраженных не в весовых, а в мольных величинах, в случае исходного глауконита и подвергнутой термической обработке при 250 °C наблюдается обращение приведенного выше неравенства, т.е.

$$\Gamma_{\text{меди}} > \Gamma_{\text{свинца}}$$

хотя различие величин Γ_i невелико. В остальных случаях указанная ранее картина сохраняется.

Рост сорбции глауконитом катионов Pb (II) и Cu (II) с повышением pH растворов, возможно, обусловлен усилением их гидролиза с образованием гидроксокатионов, которые взаимодействуют с адсорбентом более эффективно, чем негидролизованная форма. Увеличение водородного показателя среды способствует сдвигу равновесия



вправо. Хотя, конечно, не исключено влияние и других факторов, в частности, возрастания диссоциации групп –ОН, связанных с атомами кремния.

Таблица 3. Влияние термической и кислотной обработки 95 %-го концентрата глауконита на его сорбционную емкость (Γ , мг/г) по отношению к катионам Cu (II)

| Условия сорбции | Температура термической обработки сорбента, °C | Γ при величине pH среды | | |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----|------|
| | | 2 | 5 | 10 |
| Перемешивание раствора магнитной мешалкой | Кислотная обработка отсутствует | | | |
| | отсутствует | 1,7 | 4,9 | 8,5 |
| | 250 | 0,4 | 1,0 | 1,8 |
| | 400 | 0,0* | 0,2 | 0,4 |
| | Предварительная промывка адсорбента 10 % - м раствором HCl | | | |
| | отсутствует | 0,9 | 2,0 | 5,8 |
| | 250 | 0,9 | 2,0 | 3,0 |
| | 400 | 0,4 | 0,6 | 0,9 |
| В потоке раствора через адсорбер | Кислотная обработка отсутствует | | | |
| | отсутствует | 4,1 | 6,1 | 14,1 |
| | 250 | 8,1 | 5,3 | 11,8 |
| | 400 | 2,9 | 5,0 | 9,6 |

* В пределах чувствительности эксперимента.

В целом, на минералах типа глауконита одновременно протекают сорбционные и обменные процессы, но резкую границу между ними провести не удастся [10, 11].

ВЫВОДЫ

1. Термическая обработка сорбента, содержащего 95 % глауконита, в интервале температур 200...400 °С сказывается на его рентгеноструктурных характеристиках. В частности, появляются новые межплоскостные расстояния, меняется относительная интенсивность рефлексов, характерных для исходного продукта.

2. Сорбционная емкость глауконита по катионам Pb^{2+} существенно зависит от температуры термической и наличия предшествующей кислотной обработок. Наибольшая величина, составляющая 48,5 мг/г, достигается при сорбции катионов Pb^{2+} из проточного раствора сорбентом без его предварительного прокаливания, но подвергнутым кислотной обработке.

3. Адсорбционная емкость глауконита по катионам Pb^{2+} и Cu^{2+} возрастает с величиной водородного показателя среды, что, вероятно, обусловлено усилением гидролиза по катиону.

4. Максимальная адсорбционная емкость по ионам Cu^{2+} составляет 14,1 мг/г и достигается в проточном модельном растворе с $pH = 10$ при сорбции на адсорбенте, не подвергнутом термической и кислотной обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930—937.
2. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 121—126.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Акулов А. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 256—263.
4. Панкова Г. В., Чернавский П. А., Локтева Е. С. и др. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2010. Т. 51. № 2. С. 75—80.
5. Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1986. 528 с.
6. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны ГН 2.2.5.1313-03. Утверждено главным санитарным врачом РФ 27.04.2003 г. Введено в действие 15.06.2003. 78 с.
7. Вредные вещества в промышленности. Неорганические и элементоорганические соединения / под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1971. Т. II. 624 с.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
9. Бетехтин А. Г. Курс минералогии М.: Недра, 1956. 558 с.
10. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. // Киев: Наукова Думка, 1981. 208 с.
11. Григорьева Е. А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения. Диссертация...канд. хим. наук. Челябинск. 140 с.

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Цыганкова Людмила Евгеньевна — д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Николенко Денис Валериевич — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Акулов Антон Иванович — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина

Богданова Елена Павловна — аспирант кафедры химии наноматериалов Тамбовского государственного технического университета

Vigdorovich Vladimir I. — grand PhD (chemistry science), professor of Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Lyudmila E. — grand PhD (chemistry science), professor, chief of analytic and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin

Nikolenko Denis V. — post-graduate student, Tambov State University named after G. R. Derzhavin

Akulov Anton I. — post-graduate student, Tambov State University named after G. R. Derzhavin

Bogdanova Elena P. — post-graduate student department of chemistry of nanomaterials, Tambov State Technical University