



УДК 541.183

## Влияние кислотности среды на сорбцию глауконитом ГБМТО железа (II) из проточных хлоридных растворов

Вигдорович В.И., Богданова Е.П.

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов*

Цыганкова Л.Е.

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», Тамбов*

Поступила в редакцию 5.10.2011 г.

### Аннотация

Изучена динамика адсорбционного извлечения катионов железа (II) из хлоридных растворов 95%-м концентратом глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области, как функция скорости потока через адсорбер, pH среды, продолжительности сорбции, характера предварительной обработки и высоты слоя сорбента.

**Ключевые слова:** глауконит, предварительная подготовка, железо, сорбция, скорость потока, высота слоя

Dynamics of adsorptive extraction of iron (II) cations has been studied in chloride solutions by 95% glauconite concentrate from Bondar field in Tambov region as a function of flux rate through the adsorber, medium pH, sorption duration, character of previous treatment and adsorbent layer height.

**Key words:** glauconite, previous treatment, iron, sorption, flux rate, layer height

### Введение

Известен целый ряд способов удаления катионов тяжелых металлов (ТМ) из водных сред, в которых они присутствуют как отдельно, так и совместно. С этой целью используются реагентные методы с осаждением загрязнителей оксидами, гидроксидами, солями щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов [1]. Однако, осаждение щелочными реагентами, в целом, не решает проблемы очистки стоков от ТМ. Согласно [3], такая обработка позволяет снизить концентрацию катионов ТМ лишь до 5...7 мг/л. Существенным недостатком метода является высокая стоимость реагентов и частое образование при очистке сульфатных сред пересыщенных растворов  $\text{CaSO}_4$  [3].

Глубокая очистка от ТМ возможна при применении сероводорода как осадителя, но  $\text{H}_2\text{S}$  высокотоксичен [4] с предельно-допустимыми концентрациями среднесуточной и рабочей зоны, равными соответственно 0,008 и 10 мг/м<sup>3</sup> [4, 5]. Тот

же фактор сдерживает применение в качестве осадителя сульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов [4].

Общим недостатком всех осадительных реагентных методов является образование плохо осаждающихся и трудно фильтруемых осадков [5].

Нет смысла применять для очистки от железа и электрокоагуляцию, которая ведется на стальных или алюминиевых анодах, опять-таки, с выделением в первом случае железа, и позволяет использовать лишь на 50...70% электроды. Этот способ ведет к образованию большого количества шлама и зашламлению самих электродных систем с последующими частыми короткими замыканиями [6].

Имеются указания на адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов сульфированным бурым углем [6], сорбентами на основе торфа [7], золой теплоэлектроцентралей [8], природным минералом вермикулитом [9].

Применение активных углей и природных минералов сдерживается их низкой удельной емкостью и высокой стоимостью регенерации, составляющей 50% от стоимости угольного адсорбента, их низкими прочностными характеристиками и значительными потерями при фильтрации [7 - 9].

Известен способ очистки от катионов металлов сорбентами на основе магнезиально-железистых шламов цветной металлургии [10]. Но степень очистки на них составляет 65 – 75%, а сам сорбент невозможно регенерировать.

Целью настоящей работы явилось изучение сорбции катионов железа (II) концентратом глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области. Этот сорбент отличается высокой полифункциональностью при сорбции [11, 12], низкой себестоимостью. Он практически не токсичен, в связи с чем используется как биологически активная добавка, вводимая в корм скоту.

## Эксперимент

Сорбцию проводили в специально сконструированном и изготовленном адсорбере [13] с фиксированной высотой слоя сорбента (1, 2, 5 и 10 см), представляющего собой 95%-й концентрат глауконита ГБМО (ТУ – 2164-002-03029858-08) в потоке хлоридного раствора с исходной концентрацией катионов железа (II), равной 190 мг/л. Хлорид железа (II) получен растворением навески углеродистой стали, содержащей 99% основного компонента, в концентрированной соляной кислоте (ч.д.а.). Слой сорбента высотой 1 см имел массу 19 г. Линейная скорость подачи элюата изменялась в пределах 0,05 - 5,0 м/ч. Содержание в растворе железа до начала и в процессе сорбции оценивали комплексометрическим титрованием раствором трилона Б в присутствии сульфосалициловой кислоты [14].

Использован исходный концентрат глауконита, а также сорбент, предварительно прокаленный при 200<sup>0</sup>С в течение 20 минут, либо подвергнутый кислотной обработке (30 минут, 1М HCl). Оцениваемый коэффициент извлечения железа  $\rho$  представляет собой отношение разности исходной и достигнутой к фиксированному моменту времени концентрации катионов к их начальной концентрации.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по методике малых выборок [15] с доверительной вероятностью 0,95 и коэффициентом Стьюдента 2,447. Все исследования проведены при комнатной температуре.

## Обсуждение результатов

Учитывая возможное выпадение в осадок гидроксидов Fe (II) и Fe (III) или образование ими коллоидных растворов, оценим их рН гидратообразования ( $pH_{\text{гидр}}$ ). Легко показать, что связь  $pH_{\text{гидр}}$  с молярной концентрацией ионов Fe (II) и Fe (III) передается зависимостью

$$pH_{\text{гидр}} = -\lg \left\{ \frac{K_W}{\sqrt[Z]{Lp[Fe(OH)_Z] [Fe^{Z+}]}} \right\}, \quad (1)$$

где  $Z$  – заряд катиона железа.

Величины произведения растворимости  $Lp[Fe(OH)_2]$  и  $Lp[Fe(OH)_3]$  равны соответственно [16]:  $1 \cdot 10^{-15}$  и  $3,8 \cdot 10^{-38}$ . Тогда с учетом уравнения (1) при исходной концентрации ионов Fe (II), близкой к  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, их  $pH_{\text{гидр}}$  равен 7,73. Следовательно, в изучаемой области рН образования твердой фазы  $Fe(OH)_2$  не происходит.

Если предположить, что с заметной скоростью протекает процесс окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , то  $pH_{\text{гидр}}$  катионов Fe(II) понижается. Но этот эффект невелик. Так, например, если растворенным кислородом окислится (другие окислители в рабочих растворах отсутствуют) порядка 10% катионов  $Fe^{2+}$ , то  $pH_{\text{гидр}}$  возрастет до величины 7,84, т.е. изменится незначительно, а образование  $Fe(OH)_2$  лишь несколько затруднится.

Иная картина наблюдается по отношению к гидратообразованию катионов  $Fe^{3+}$ . В результате окисления  $3,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,4 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л катионов  $Fe^{2+}$   $pH_{\text{гидр}}$  образующихся ионов  $Fe^{3+}$  (при той же их концентрации) составит соответственно 2,69; 2,96 и 3,35, т.е. уже при  $pH = 2,5$  возможно образование осадка  $Fe(OH)_3$  или опалесцирующего коллоидного раствора на основе этого гидроксида. Однако, при использовании сред с такой величиной водородного показателя визуально не наблюдалось образование осадка и опалесценции растворов, а качественная реакция с KCNS указывала на отсутствие катионов  $Fe^{3+}$ . Дело в том, что в работе использовали только свежие растворы хлорида железа, полученные растворением навески стали в концентрированной HCl, когда катионы  $Fe^{3+}$  не образуются, а процесс  $Fe^{2+} \xrightarrow{[O]} Fe^{3+}$  протекает медленно в силу низкой растворимости кислорода в воде и отсутствия катализатора. Поэтому и в растворах с  $pH = 6,5$  глауконит сорбировав только исходные катионы  $Fe^{2+}$ .

Уже при высоте слоя предварительно не обработанного сорбента в 1 см и  $pH = 2,5$  при двухчасовой очистке рабочего раствора удается извлечь 76% железа. Как и следовало ожидать, коэффициент извлечения  $\rho$  систематически снижается во времени (рис. 1а, кривая 1).

Для природных минералов рекомендуется проведение предварительной кислотной обработки [17, 18], что ведет к повышению их сорбционной емкости без изменения структуры сорбента. Однако, в случае сорбции железа глауконитом, подобная обработка его 1М раствором HCl, ведущая к частичному появлению Н-формы, оказывает отрицательное действие (рис. 1а, кривая 4), а извлечение железа из исходного раствора к 2-м часам сорбции снижается вплоть до 16...19%. Термическая обработка композита сорбента при 200<sup>0</sup>С, напротив, существенно повышает в первые два часа процесса эффективность сорбции. Затем глубина сорбционного извлечения железа резко снижается, составляя к трем часам порядка 7...8% (рис. 1а, кривая 7).

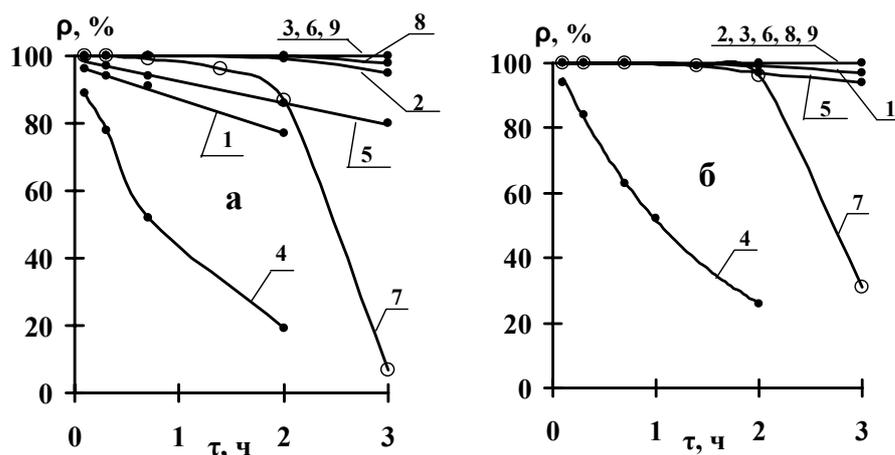


Рис. 1. Зависимость коэффициента извлечения железа (II) из модельного проточного раствора при линейной скорости потока элюата через адсорбер 0,051 м/ч от высоты слоя сорбента и продолжительности сорбции при рН, равном 2,5 (а) и 6,5 (б).  $h$ , см: 1 – 1, 4 и 7; 5 – 2, 5 и 8; 10 – 3, 6 и 9. Характер предварительной обработки: 1...3 – отсутствует, 4...6 – кислотная обработка, 7...9 – термическая обработка при 200°C

Увеличение высоты слоя сорбента в пять раз, что соответствует возрастанию массы сорбента в адсорбере с 19 до 85 г, резко повышает глубину извлечения железа. Через три часа сорбции в случае исходного концентрата глауконита величина  $\rho$  составляет 96% (рис. 1а, кривая 2). Кислотная обработка сорбента вновь приводит к снижению  $\rho$  при неизменной продолжительности сорбции (рис. 1а, кривая 5). Напротив, термическая обработка глауконита позволяет достичь к третьему часу практически 100%-го удаления катионов железа. Увеличение высоты слоя сорбента до 10 см определяет полное извлечение железа как исходным сорбентом, так и при указанных выше способах его предварительной обработки (рис. 1а, кривые 3, 6 и 9).

Повышение рН исходного раствора до 6,5, т.е. переход от слабокислой к нейтральной среде обуславливает заметное повышение глубины извлечения катионов железа из проточного раствора (рис. 1б). В таких условиях практически полная сорбционная очистка в течение трех часов достигается даже при высоте ( $h$ ) слоя сорбента в 1 см. Но это наблюдается лишь на концентрате, прошедшего кислотную или термическую обработку (рис. 1б, кривые 2, 3). Причем, на зависимости в координатах  $\rho, \tau$  для исходного сорбента и  $h = 1$  см вновь наблюдается 2 участка. На первом ( $\tau \leq 2$  ч)  $\rho$  составляет не менее 97%, на втором ( $\tau > 2$ ) – резко падает. Так, через три часа сорбции  $\rho$  близок к 31%, оставаясь, тем не менее, больше почти в 2 раза, чем при рН=2,5 (17...18%). Отметим, что все рассмотренные результаты получены при весьма малой линейной скорости потока элюата (0,051 м/ч).

Представляло интерес изучить динамику сорбции катионов железа глауконитом при значительно большей линейной скорости протекания раствора через адсорбер. С этой целью она была увеличена в десять раз, что привело уже на начальном временном этапе сорбции к резкому снижению величины  $\rho$  при рН = 2,5 и  $h = 1$  см (рис. 2а, кривые 1, 4 и 7). Такая картина, видимо, обусловлена не динамикой сорбции, а малой удельной емкостью сорбента по железу. Подобный вывод базируется на данных, полученных при пятикратном увеличении высоты поглощающего слоя. В этом случае время контакта элюата с каждым горизонтально

расположенным некоторым условным слоем сорбента той же высоты практически не изменяется, а величина  $\rho$  резко возрастает. Это следует из сопоставления кривых 1 и 2, 4 и 5, 7 и 9. При чем при  $h = 10$  вновь достигается полное сорбционное удаление катионов железа в течение третьего часа работы адсорбера без замены сорбента (рис. 2а, кривые 3, 6 и 9).

Переход к нейтральной среде при той же линейной скорости потока элюата через адсорбер значительно повышает глубину извлечения железа при  $\tau = \text{const}$  (рис. 2а и 2б, кривые 1, 2, 5, 8). Естественно, что при  $h = 10$  см вновь достигается полная очистка раствора от железа в течение трех часов сорбции без смены сорбента (рис. 2б, кривые 3, 6, 9).

Последующее десятикратное повышение скорости потока элюата резко снижает эффективность очистки (рис. 3). В этом случае полное извлечение железа достигается лишь в первые 5 минут работы адсорбера. Несложным расчетом можно показать, что в последнем случае такой эффект обусловлен не столько малой сорбционной емкостью глауконитом железа, сколько связан с переходом к меньшему времени контакта раствора с сорбентом. Таким образом, глубина извлечения железа определяется диффузионными затруднениями.

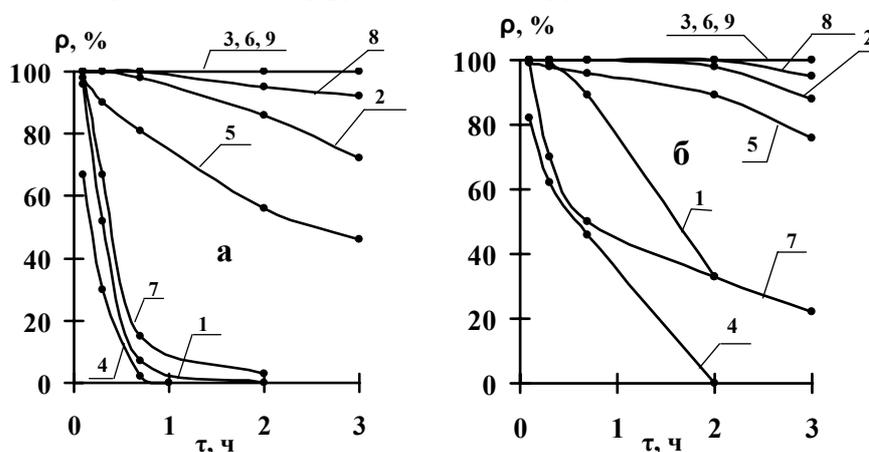


Рис. 2. Зависимость коэффициента извлечения железа ( $\Pi$ ) из модельного проточного раствора при линейной скорости потока элюата через адсорбер 0,51 м/ч от высоты слоя сорбента и продолжительности сорбции при рН, равном 2,5 (а) и 6,5 (б).  $h$ , см: 1 – 1, 4 и 7; 5 – 2, 5 и 8; 10 – 3, 6 и 9. Характер предварительной обработки: 1...3 – отсутствует, 4...6 – кислотная обработка, 7...9 – термическая обработка при 200°C

Согласно [18], существенный вклад в адсорбционную способность глинистых минералов, к которым относится и глауконит, вносит адсорбция поверхностью, удельная величина которой существенно зависит от пористости продукта и фракционного состава пор по размерам. Последние делятся [18] на макропоры (диаметр  $d \geq 100 \dots 200$  нм), переходные ( $d = 1,5 \dots 100$  нм) и микропоры ( $d < 1,5$  нм). Если макропоры насыщаются, то скорость диффузии катионов в поры меньших размеров резко замедляется и может стать лимитирующей, что, видимо, и наблюдается экспериментально (рис. 3).

При линейной скорости потока элюата через адсорбер, равной 5,1 м/ч, когда извлечение катионов железа из раствора лимитируется диффузией (при  $\tau > 5$  минут и  $h = 1$  см), предварительная кислотная обработка, напротив, повышает эффективность сорбента при рН = 2,5 (рис. 3а, кривые 1 и 2), а термообработка его снижает (рис. 3а, кривые 1 и 3). Увеличение высоты слоя концентрата глауконита, как и следовало

ожидать, повышает глубину извлечения железа (рис. 3а, кривые 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6). При высоте поглощающего слоя 10 см эксперимент провести не удалось. В этом случае поток раствора существенно уплотнял сорбент, и скорость его протекания резко падала.

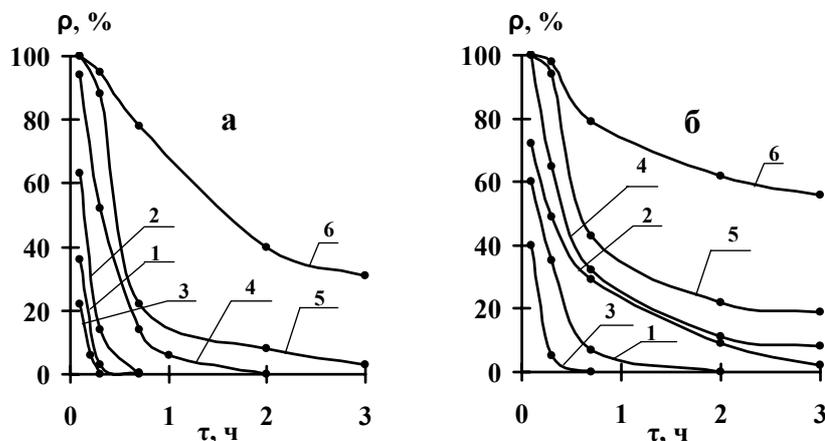


Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения железа (II) из модельного проточного раствора при линейной скорости потока элюата через адсорбер 5,1 м/ч от высоты слоя сорбента и продолжительности сорбции при рН, равном 2,5 (а) и 6,5 (б). h, см: 1 – 1, 4 и 7; 5 – 2, 5 и 8; 10 – 3, 6 и 9. Характер предварительной обработки: 1...3 – отсутствует, 4...6 – кислотная обработка, 7...9 – термическая обработка при 200°C

Повышение величины рН раствора до 6,5 в подобных условиях способствует эффективности сорбции, что вполне понятно, так как при наличии диффузионного контроля кинетика сорбции может практически не зависеть от кислотности элюата.

Важно было сопоставить относительное влияние уменьшения высоты слоя сорбента и возрастания скорости потока элюата на динамику сорбции. С этой целью из растворов с рН = 2,5 и 6,5 сорбцию проводили в следующих условиях: h, см: 2, 1 и 2 при линейной скорости потока, м/ч соответственно: 0,051; 0,102 и 0,102. Сопоставляли результаты при сорбции железа (II) исходным концентратом глауконита и подвергнутым термической обработке, как наиболее эффективные случаи. Кривые 1 и 2 рис. 4 характеризуют результаты исследования, полученные при h = 2 и линейной скорости (v) элюата – 0,051 м/ч. При рН = 2,5 термическая обработка повышает эффективность сорбента (рис. 4а, кривые 1 и 2). С уменьшением высоты слоя сорбента вдвое (v = const) глубина извлечения железа значительно снижается (v = const, τ = const), и при временах 0,3 < τ < 1,5 ч термически обработанный сорбент оказывается более эффективным.

Снижение вдвое скорости потока элюата (0,051 м/ч) при h = 2 увеличивает глубину извлечения железа лишь в начальный период сорбции (τ ≤ 1 ч). Затем (τ > 1 ч) величина ρ становится ниже, чем при v = 0,102 м/ч и той же высоте адсорбционного слоя (рис. 4а, кривые 1 и 5, 2 и 6).

В целом более четкое влияние v и h наблюдается при рН = 6,5 (рис. 4б). В этом случае наименьшая эффективность адсорбционного извлечения железа, как и следовало ожидать, имеет место при наибольшей v и наименьшей высоте слоя адсорбента (рис. 4б, кривые 3 и 4). Рост вдвое высоты адсорбционного слоя заметно повышает величину ρ. Еще больший эффект удастся получить при возрастании h до 5 см. Эти данные однозначно показывают, что рост высоты адсорбционного слоя в

большей мере повышает коэффициент извлечения железа, чем такое же снижение скорости потока элюата через адсорбер (рис. 4б).

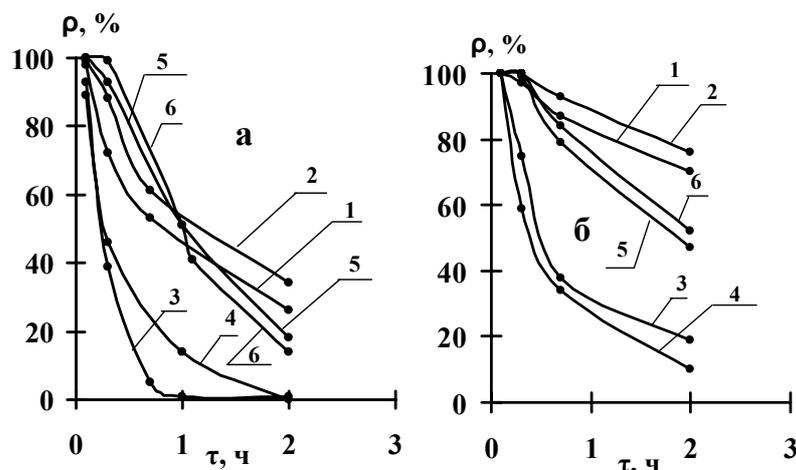


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения железа (II) из модельного проточного раствора от линейной скорости потока, высоты слоя сорбента и характера предварительной обработки при рН, равном 2,5 (а) и 6,5 (б).  $h$ , см: 2 – 1, 2, 5 и 6; 1 – 3 и 4.  $v$ , м/ч: 1,02 – 1, 2, 3 и 4; 0,51 – 5 и 6. Предварительная обработка: 1, 4 и 5 – отсутствует, 2, 3 и 9 – термическая

Оценка адсорбционной емкости глауконита проводилась посредством сорбции 1 граммом концентрата глауконита железа из 100 мл исходного раствора. В каждом случае, после достижения равновесия жидкую фазу удаляли и заливали вновь такой же объем модельного раствора. Эту процедуру продолжали до тех пор, пока адсорбент не перестал извлекать катионы железа. Сорбционная емкость концентрата по железу, как и предполагалось, невелика и зависит от рН модельного раствора и способа предварительной обработки концентрата глауконита (таблица).

Таблица. Зависимость адсорбционной емкости ( $\Gamma$ , мг/г) концентрата глауконита по отношению к железу (II) от способа его предварительной подготовки и водородного показателя хлоридного раствора

рН среды	$\Gamma$ при типе предварительной подготовки		
	1*	2	3
2.5	3.7	2.6	5.7
6.5	7.6	4.9	12.0

1\* - исходный образец, 2 – кислотная и 3 – термическая (200°C) обработка сорбента.

## Заключение

Сорбционную очистку водных проточных хлоридных растворов железа (II) 95 %-м концентратом глауконита целесообразно проводить при рН, равном 6,5, когда удается извлечь катионы  $Fe^{2+}$  практически полностью. Для повышения сорбционной емкости концентрата глауконита следует проводить его предшествующую термическую обработку при 200°C. Рост высоты слоя сорбента в

большей мере повышает коэффициент извлечения железа (II), чем снижение линейной скорости потока.

### Список литературы

1. Вигдорович В.И., Габелко Н.В. Основы промышленной экологии. Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2005. 252с.
2. Баймаханов М.Т., Лебедев К.Б., Антонов В.Н., Озирав А.И. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Металлургия. 1983. 191 с.
3. Kostura J.D. Recovery and treatment of plating and anodizing wastewater. Plating and Surface Finish. 1980. V. 67. № 8. P. 52 – 54.
4. Фишман Г.И., Литвам А.А. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. М.: Химия. 1971. 160 с.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Экология. Химические аспекты и проблемы. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 1994. 148 с.
6. Jbarra J., Moliner R. Fuel. Removal of heavy metal ions from sewage // Geol. Jahrb. 1984. V. 63. № 3. P. 377 – 381.
7. Ludwig G., Simor J. Cleaning of industrial sewage from heavy metals by filters with granular solvent on peat base // Geol. Jahrb. 1983. V. 62. № 6a. P. 365 – 368.
8. Реброва Т.Н., Квятковский А.Н., Кадырова З.О. очистка сточных вод от тяжелых металлов // Труды Казмеханообр. Алма-Ата. 1970. № 4. С. 62 – 65.
9. Keramida V., Etzel J. Cleaning of galvanic sewage by extracting ion-exchange material // Proc 37<sup>th</sup> Jnd. Waste Cont. West Lafayette. Ind. 1983. P. 181 – 183.
10. Зосин А.П., Гуревич Б.И., Милованова И.Б. О сорбционных свойствах шлакосиликата // В кн.: Химия и технология силикатных материалов. Л.: Наука. 350 с.
11. 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 – 678.
12. 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. 2011. Т. 11. № 6. С. 930 – 937.
13. 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.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
15. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского / Л.: Химия. 1971. 424 с.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 376 с.
17. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Локтева Е.С., Лунин В.В. Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глиночественных месторождений // Вестник Московск. ун-та, Серия 2, Химия. 2010. Т. 51. № 2. С. 75 – 80.
18. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев. Наукова думка. 1975. 351 с.

**Вигдорович Владимир Ильич** – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор кафедры «Химия наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов.

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** – д.х.н., проф., зав кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Богданова Елена Павловна** – аспирант 3-го года обучения кафедры «Химия наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

**Vigdorovich Vladimir I.** – doctor of chemical sciences, professor of department «Chemistry of Nanomaterials» in Tambov State Technical University, Tambov

**Tsygankova Lyudmila E.** - doctor of chemical sciences, professor, chief of analytic and inorganic chemistry department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

**Bogdanova Elena P.** – post-graduate 3<sup>rd</sup> year student of department «Chemistry of Nanomaterials» in Tambov State Technical University, Tambov