



УДК 541.183

Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов

Вигдорович В.И., Богданова Е.П.

Тамбовский государственный технический университет. Тамбов

Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 11.04.2011 г.

Аннотация

Изучена динамика извлечения железа (II), меди (II) и свинца (II) концентратом, содержащим 95% глауконита. Рассмотрено влияние исходной концентрации катионов, продолжительности сорбции и pH растворов. Получены изотермы сорбции.

Ключевые слова: железо (II), медь (II), свинец (II), концентрат, глауконит, сорбция, коэффициент, извлечение, изотерма

Extraction dynamics of iron (II), copper (II), and lead (II) by concentrate containing 95% of glauconite has been studied. Influence of initial concentration of cations, adsorption duration and solution pH is considered adsorption isotherms have been obtained.

Keywords: iron (II), copper (II), lead (II), concentrate, glauconite, sorption, coefficient, extraction, isotherm

Введение

Глауконитовые концентраты как экологически чистые сорбенты являются объектами пристального внимания исследователей [1 – 4]. Глауконит, в связи со спецификой геохимических и структурных особенностей [5 – 7], представляет собой минерал многофункционального назначения. В частности, он применяется в качестве минерального удобрения, смягчителя воды, изготовления масляных красок.

Глауконит является слоистым силикатом с жесткой структурной ячейкой [8]. Все минералы этой группы характеризуются только внешней адсорбирующей поверхностью [8]. Их пористость обусловлена зазорами между контактирующими частицами. Поэтому удельная поверхность таких минералов определяется преимущественно дисперсностью частиц.

В Челябинской области выявлены Каринское и Айтаское проявления с ресурсным потенциалом порядка 45 и 69 млн.т., [4, 9]. В Тамбовской области прогнозные ресурсы глауконитового сырья составляют около 400 млн. м³ [10].

Содержание глауконита колеблется в пределах от 8 до 83%, составляя в среднем 30 – 40%.

Наиболее полные результаты исследований сорбционной способности глауконита (Каринского месторождения Челябинской области) получены в [4]. Там же приведены многочисленные изотермы адсорбции ряда катионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) и радионуклидов. И в положении подчинения их сорбции уравнению Ленгмюра посредством линейаризации найдены входящие в него константы. В [4] представлена сводка публикаций, характеризующих адсорбционную емкость слоистых силикатов, общего с глауконитом типа. Вместе с тем, в [8] указывается, что удельная поверхность подобных минералов при переходе от одного месторождения к другому меняется многократно. Концентрат на основе глауконита ГБРТО эффективно сорбирует фенол [11], катионы меди (II) [12] и свинца (II) [13] из водных растворов.

Отметим что, если методы извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод с высоким содержанием экотоксикантов сравнительно хорошо разработаны [14], то при сравнительно малом их содержании, но многократно превышающем ПДК_i и прежде всего ПДК вод рыбохозяйственного назначения, остаются серьезные проблемы.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияний малых концентраций ионов Fe(II), Cu (II), Pb (II) и pH модельных растворов на динамику и изотермы их сорбции глауконитом ГБРТО.

Эксперимент

Сорбция катионов проводилась концентратом, содержащим 95% глауконита, из хлоридных (Fe^{2+}) и нитратных (Cu^{2+} и Pb^{2+}) растворов, перемешиваемых магнитной мешалкой. Интервал исходных концентраций: Fe(II) – 570...90 мг/л, Cu(II) – 66...9 мг/л, Pb(II) – 185...31 мг/л. Концентрацию катионов Fe^{2+} и Pb^{2+} оценивали комплексометрически прямым, а Cu^{2+} - обратным титрованием раствором трилона Б. Индикаторы: Fe(II) и Pb(II) – эриохром черный Т, Cu(II) – мурексид. Каждый опыт проводился со 100 мл раствора соли соответствующей концентрации при введении массы адсорбента в присутствии железа(II) – 0,5 г, меди(II) и свинца(II) - 1,0 г.

Для сорбции железа использован исходный концентрат после термической обработки (200°C, 20 мин), меди – без предварительной подготовки. Сорбцию свинца проводили продуктом, подвергнутым кислотной обработке (0,5 г, 2,5% раствор HNO_3). Исходные растворы подкисляли кислотой с одноименным анионом, подщелачивали – едким натром.

Хлорид железа (II) получали растворением навески углеродистой стали содержащей 99% основного компонента в концентрированной соляной кислоте квалификации «х.ч.», нитрат меди - металлической Cu чистотой 99,94% – в концентрированной HNO_3 («х.ч.»), а также использован товарный нитрат свинца «ч.д.а.».

Оцениваемый коэффициент извлечения представляет собой отношение разности исходной и достигнутой к фиксируемому моменту времени концентрации изучаемого катиона к его исходной концентрации.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по методике малых выборок [15] с доверительной вероятностью 0,95 (шесть параллельных измерений, коэффициент Стьюдента 2,447). Относительная случайная

ошибка не превышала 5 %. Все исследования проведены при комнатной температуре.

Токсикологическая характеристика катионов

По [16], соли железа (II) применительно к воде рыбохозяйственного назначения относятся к продуктам 4-го класса опасности (умеренная токсичность) с ПДК_{р.х.} равной 0,1 мг/л. Но, присутствие катионов железа Fe^{2+} , легкоокисляющихся растворенным кислородом до Fe^{3+} , ведет к выпадению их в виде $Fe(OH)_3$ с образованием цветного налёта (рН гидратообразования порядка 3). Катионы Cu^{2+} и Pb^{2+} - продукты третьего класса токсичности (средняя опасность) с ПДК_{р.х.}(Cu) = 10^{-3} мг/л [16] и ПДК_{р.х.}(Pb) = 10^{-1} мг/л [16]. Вместе с тем свинец - яд для всего живого [17], вызывающий изменение в нервной системе, системе крови и сосудах, уменьшающий концентрацию SH – групп. ПДК_{а.в.} свинца и его соединений равна 10^{-2} мг/м³. Попадание меди в организм человека ведет к быстрому гомолитическому действию с появлением гемоглобина в плазме крови, снижению резистентности эритроцитов. Величина ПДК меди в виде пыли 1 мг/м³. Константы диссоциации $Pb(OH)_2$ по первой и второй ступеням составляют соответственно $9,6 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-8}$ [18]. Константа диссоциации $Cu(OH)_2$ по второй ступени $3,4 \cdot 10^{-7}$ [17].

Результаты и их обсуждение

Динамика сорбции ионов железа (II) показана на рис. 1. Коэффициент извлечения ρ катионов заметно возрастает с исходной концентрацией адсорбата и рН раствора, что удовлетворительно корректирует с данными большинства исследователей [4]. При одностадийной адсорбции с исходной концентрацией Fe^{2+} , равной 0,57 г/л и рН = 6,5, величина ρ составляет 70%. На кривых в координатах ρ , τ (рис.1) наблюдаются два участка с $dp/d\tau_1 \gg dp/d\tau_2$, где нижний индекс характеризует номер временного интервала. Следует полагать наличие у глауконита двух типов адсорбционных центров с существенно различной энергией сорбции.

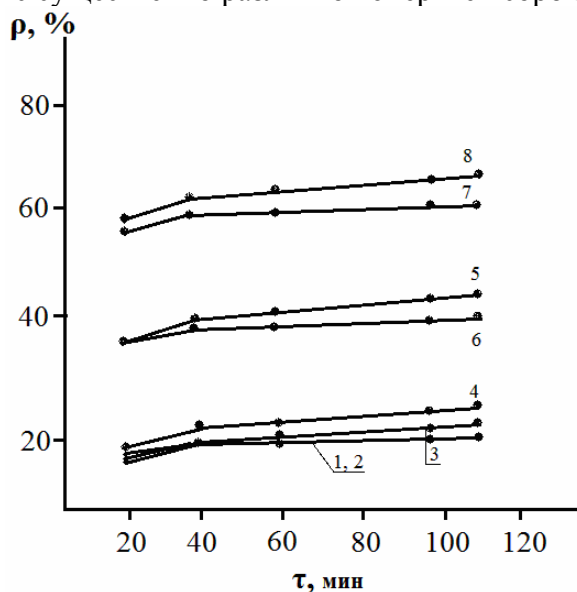


Рис. 1. Зависимость динамики извлечения катионов железа (II) из хлоридных растворов от продолжительности сорбции и величины рН раствора. $C_{исх}$, мг/л: 1 и 5 – 570; 2 и 6 – 380; 3 и 7 – 190; 4 и 8 – 95. рН: 1...4 – 2,5; 5...8 – 6,5

Кроме того, по крайней мере, в случае многостадийной очистки от железа (каждая со свежим сорбентом) оптимальной на каждой стадии является продолжительность процесса τ_c на глауконитовом концентрате порядка 30 мин. Рост τ_c практически в 4 раза позволяет увеличить коэффициент извлечения железа во всем изученном интервале концентрации ионов Fe(II) лишь на 5-7% (рис. 2).

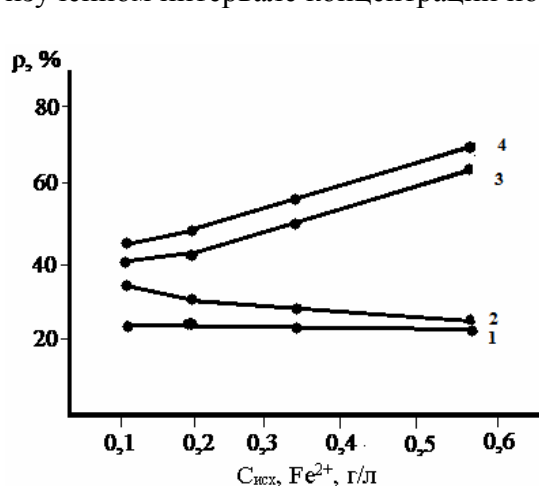


Рис. 2. Зависимость коэффициента извлечения железа (II) ρ концентратом глауконита от исходной концентрации катионов и pH. pH: 1 и 2 – 2,5; 3 и 4 – 6,5. Продолжительность сорбции, мин: 1 и 3 – 30; 2 и 4 – 110

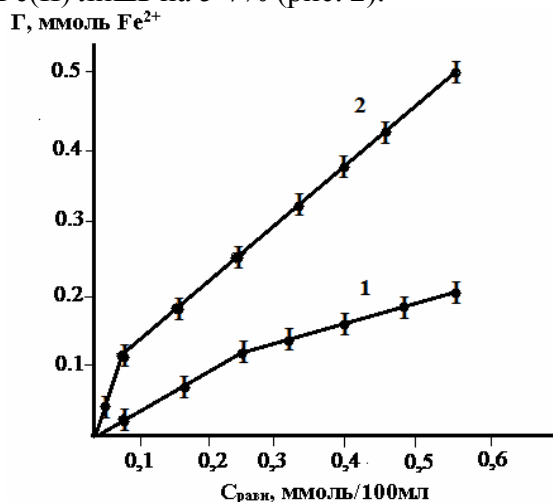


Рис. 3. Изотермы адсорбции железа (II) концентратом глауконита при pH: 1 – 2,5; 2 – 6,5. Удельная масса адсорбента 5 г/л раствора

Изотермы адсорбции железа (II) используемым сорбентом показаны на рис. 3. По внешнему виду они напоминают изотермы адсорбции Лэнгмюра [19] с соответствующим уравнением

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

где Γ – удельная адсорбция, K_1 – константа, определяемая природой системы «адсорбат – адсорбент» и фоновыми частицами среды, C – равновесная концентрация адсорбата, K_2 – предельная удельная адсорбция, моль/г. Однако изломы на кривых рис. 3 хорошо воспроизводимы. Подобный вид изотерм класса L (Ленгмюра) встречается достаточно часто [20].

Линеаризация зависимости (1) в координатах C/Γ , C , когда функция (1) принимает вид

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

приводит при pH = 2,5 (рис. 4) к следующим значениям констант: $K_1 = 0,4$ л/моль, $K_2 = 1,4$ ммоль/г. При понижении кислотности до pH = 6,5 линейный вид функции (2) наблюдается значительно в более узком интервале равновесных концентраций, а надежность оценки величин K_1 и K_2 резко снижается. Величины K_1 и K_2 , равны в этом случае соответственно 1,3 л/моль и 1,5 ммоль/г.

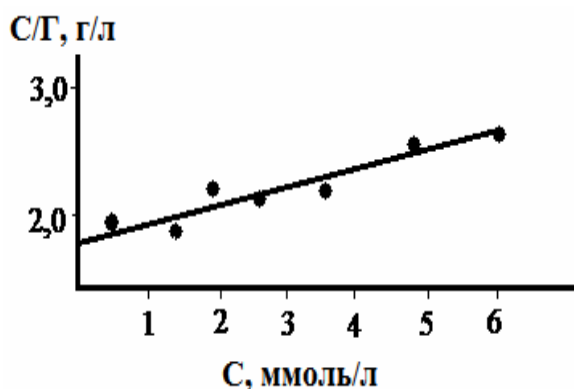


Рис. 4. Изотермы адсорбции железа (II) концентратом глауконита в координатах Лэнгмюра при рН = 2,5. Продолжительность сорбции 110 мин. Масса адсорбента 5 г/л

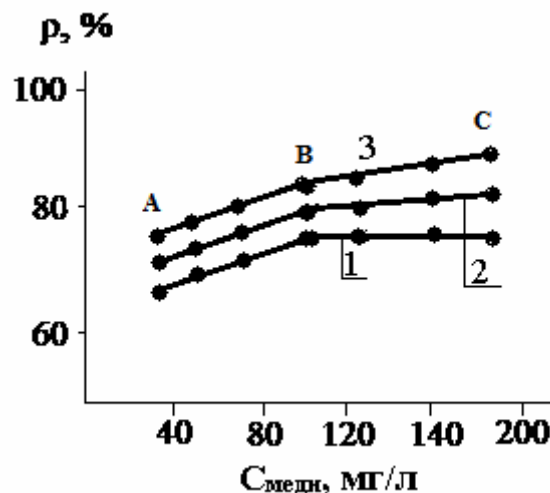


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов меди (II) концентратом глауконита из нитратных растворов от исходных их концентраций и рН среды. рН: 1 – 2; 2 – 6,5; 3 – 10

Сорбция $Cu(II)$. Как и в случае $Fe(II)$, коэффициент извлечения меди (II) концентратом глауконита возрастает с увеличением исходного содержания соли и рН (рис. 5). Вновь на кривых наблюдаются два линейных участка АВ и ВС. В интервале концентраций АВ величина $dp/dt_{медн}$ заметно больше, чем на участке ВС, независимо от рН растворов. Однако, вид изотерм адсорбции при различных значениях водородного показателя существенно различается (рис. 6 и 7). Изотермы, полученные при рН 2 и 6,5, напоминают линейные участки изотермы Лэнгмюра, проходящие через начало координат в соответствии с уравнением (1) при величине произведения $K_1C \ll 1$.

Г, ммоль/10г сорбента

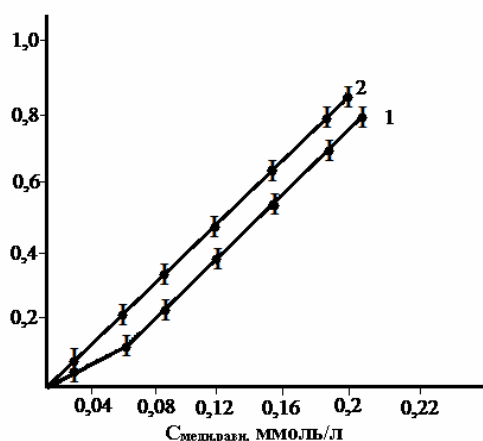


Рис. 6. Изотермы адсорбции меди (II) концентратом глауконита при рН – 2 (1) и 6,5 (2). Время достижения равновесия – 20 мин, удельная масса адсорбента 5 г/л

Г, ммоль/10г сорбента

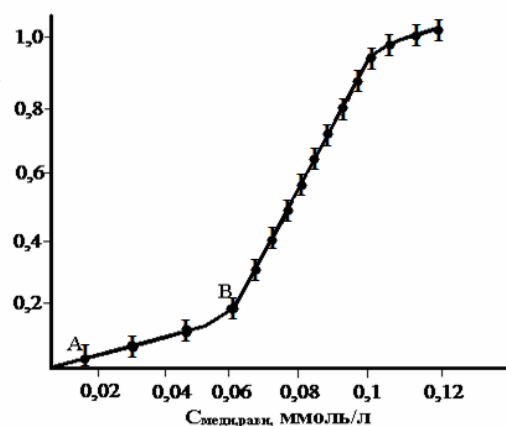


Рис. 7. Изотерма адсорбции меди (II) концентратом глауконита при рН = 10. Время достижения равновесия 20 минут, удельная масса адсорбента 5 г/л

С повышением pH до 10 наблюдается S-образная изотерма (рис. 7). Однако маловероятно, чтобы её вид определялся полимолекулярной сорбцией. Видимо, в этом случае реализуется несколько типов активных центров, каждый из которых характеризуется своей изотермой адсорбции. На это, в частности, указывает тот факт, что на участке АВ для одинаковых равновесных концентраций (рис. 7) удельная адсорбция при различных pH близка.

Адсорбция Pb(II). В случае катионов Pb(II) характер зависимости коэффициента извлечения ионов Pb^{2+} от их исходной концентрации качественно подобен наблюдаемому для Cu(II) (рис. 5 и 8). Однако влияние кислотной среды проявляется при сорбции свинца (II) значительно сильнее, что позволяет извлекать из раствора при одноразовой сорбции и pH = 10 до 80 % катионов Pb^{2+} .

Изотерма адсорбции свинца (II) при всех изученных величинах pH имеет S – образный вид. Но, если при pH = 2 S – образность зависимости в координатах Г,С выражена сравнительно слабо, то при pH = 6,5 она не вызывает сомнений (рис.9). А при pH = 10 ее вид усложняется еще более (кривая 3, рис 9). Подобная картина наблюдается при сорбции на глауконите достаточно часто [4]. Природа S – образной изотермы рассмотрена в [20].

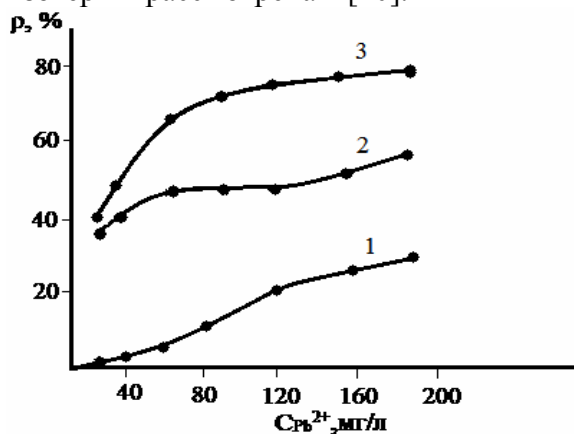


Рис. 8. Зависимость степени извлечения свинца (II) концентратом глауконита из нитратных растворов от их исходной концентрации и pH среды. pH: 1 – 2; 2 – 6,5; 3 – 10. Продолжительность сорбции 20 мин, масса адсорбента 5 г/л

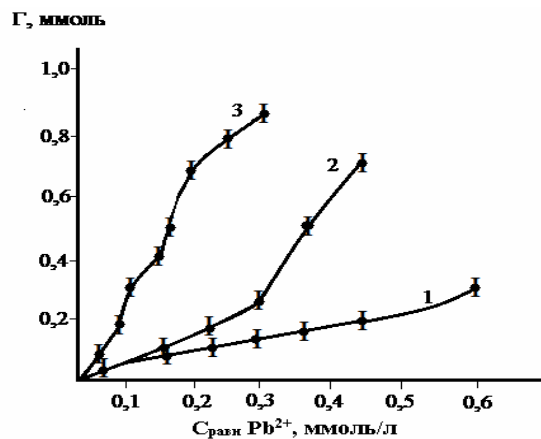
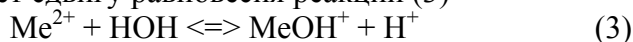


Рис. 9. Изотермы адсорбции свинца (II) из нитратных растворов при pH: 1 – 2; 2 – 6,5; 3 – 10. Масса адсорбента – 10г/л, время достижения равновесия – 20 мин

Таким образом, сорбция глауконитом всех изученных катионов тяжелых металлов возрастает с повышением pH. Возможно, это обусловлено усилением с ростом pH гидролиза ионов Me(II) с образованием гидроксокатионов, которые сорбируются более эффективно, чем негидролизованная форма. Рост водородного показателя среды способствует сдвигу равновесия реакции (3)



вправо, соответственно возрастает и степень гидролиза h. Найдем зависимость h от pH среды. Выражение для константы гидролиза K_h в соответствии с уравнением (3), в которой учтена концентрация воды, имеет вид

$$K_h = \frac{[MeOH^+][H^+]}{[Me^{2+}]}$$

Согласно [21], в этом случае справедлива зависимость

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_B}}$$

где K_w – ионное произведение воды, K_B – константа диссоциации основания по второй ступени, C – равновесная концентрация гидролизующихся катионов, которая часто в силу малости степени гидролиза принимается равной их исходному содержанию в растворе. Однако, эта разница в области больших значений рН может быть существенной, соизмеримой с исходной концентрацией гидролизующихся частиц, т. е. в принципе $C_{исх} > C_{равн}$. Тогда, с учетом зависимости

$$[H^+]^2 = \frac{K_w C}{K_B}$$

концентрация гидролизованных катионов $C_{гидр}$ равна

$$C_{исх} - C_{равн} = C_{гидр} \quad \text{и} \quad C_{гидр} = C_{исх} - \frac{[H^+]^2 K_B}{K_w}$$

Следовательно, величина степени гидролиза может быть рассчитана из зависимости

$$h = 1 - \frac{[H^+]^2 K_B}{K_w C_{исх}}$$

Введем следующие допущения:

1. Гидролиз по катиону протекает в буферном растворе.
2. В процессе гидролиза водородный показатель раствора остается неизменным.
3. Гидролиз протекает в растворах с разной величиной рН и $pH_2 > pH_1$.

Запишем:

$$h_1 = 1 - \frac{[H^+]_1^2 K_B}{K_w C_{исх}}, \quad h_2 = 1 - \frac{[H^+]_2^2 K_B}{K_w C_{исх}},$$

где цифра в нижнем индексе отвечает раствору с соответствующей величиной рН₁. В силу указанного выше неравенства и смещения равновесия уравнения (3) вправо, справедливо второе неравенство $h_2 > h_1$. Тогда разность h_1 равна:

$$\Delta h = 1 - \frac{[H^+]_2^2 K_B}{K_w C_{исх}} - 1 + \frac{[H^+]_1^2 K_B}{K_w C_{исх}}$$

Откуда

$$\Delta h = \frac{K_B}{K_w C_{исх}} ([H^+]_1^2 - [H^+]_2^2)$$

Если различие в величинах рН растворов, из которых ведется сорбция, составляет две и более единицы рН, то $[H^+]_1^2 \gg [H^+]_2^2$ и максимальная величина

Δh_{max} равна:

$$\Delta h_{max} = \frac{[H^+]_M^2 K_B}{K_w C_{исх}}$$

где $[H^+]_M$ – концентрация ионов водорода в растворе с меньшим рН. Пусть $pH_M = 6$, $pH = 10$. Тогда в случае ионов меди (II) с $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л и $K_B = 3,4 \cdot 10^{-7}$ [17], $\Delta h_{max} = 0,034$, т.е. соизмерима с h в исходном растворе с $pH = 6$. Таким образом, концентрация гидроксокатионов $CuOH^+$ при $\Delta pH = 4$ и более возрастает вдвое. С ростом $[Cu^{2+}]$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Δh ($pH = 6$ и 10) увеличивается до значения $0,23$ (23%)

В случае ионов Pb(II) при используемой в работе величине $[Pb^{2+}] = 8,9 \cdot 10^{-4}$ и $K_B = 3 \cdot 10^{-8}$ [17] Δh_{max} в том же интервале pH составляет $3,3 \cdot 10^{-5}$, т. е. достаточно мало. Но при $[Pb^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (наименьшая используемая исходная концентрация) Δh_{max} возрастает до $2 \cdot 10^{-4}$. Вероятно, подобного увеличения Δh достаточно для наблюдаемого экспериментально влияния величины pH на ρ , тем более, что вблизи поверхности глауконита соотношение концентраций ионов водорода может отличаться от существующего в объеме раствора. Хотя, конечно, не исключено влияние и других факторов (например, рост диссоциации групп –ОН, связанных с атомами Si). Учитывая, что наблюдаемый эффект влияния pH на сорбцию катионов тяжелых металлов глауконитом и рядом других природных сорбентов носит общий характер [4], он заслуживает специального изучения.

В целом, на минералах группы глауконита одновременно протекают сорбционные и обменные процессы, но резкую границу между ними провести не удастся [4, 21]. Вместе с тем, согласно [21], с ростом pH вклад второго типа процессов заметно возрастает.

Заключение

Концентрат, содержащий 95% глауконита, при однократной сорбции катионов Fe(II), Cu(II) и Pb(II) эффективно извлекает их из водных растворов. При 20...30-ти минутной сорбции коэффициент извлечения из перемешиваемых растворов составляет при pH = 6,5 - 60% (Pb(II)), 70% (Fe(II)) и 80% (Cu(II)).

С ростом величины pH с 6,5 до 10 коэффициент извлечения катионов меди (II) и свинца (II) в процессе однократной сорбции возрастает на 7 – 10%. Максимальное влияние величины pH достигается при сорбции катионов (Pb(II)).

Есть основания полагать, что рост ρ с повышением pH обусловлен увеличением концентрации гидроксокатионов как продуктов гидролиза катионов Me(II).

Список литературы

1. Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. В кн.: Проблемы общей и региональной экологии. Новосибирск. 1971. С. 320 – 336.
2. Кацнельсон Ю.Я., Алексоьян О.М. Глауконитсодержащие микро-конкреции как поглотители радионуклидов. Новосибирск. 1981. С 80 – 81.
3. Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е., Кувыкина Е.А. Особенности структуры и сорбционно – обменные свойства глауконита Багарякского месторождения.// Известия Челябинского научного центра УРО РАН 1999. №3. С. 64 – 69.
4. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения. Диссертация... канд. хим. наук. Челябинск. 140 с.
5. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. М.: Высшая школа. 1987. 497 с.
6. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: Издательство МГУ. Ч. 2.1996. 255 с.
7. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища Школа. 1981. 328 с.

8. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев. Наукова Думка. 1981. 208 с.
9. Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск. Наука 1977. 158 с.
10. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Тамбовской области в 2009 году. Тамбов «Издательство Юлис». 2010. 222 с.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Влияние рН на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 256 – 263
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. 2010. Т. 10. № 6. С. 930 – 937.
13. 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. № 6. С. 121-126.
14. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов М.: Металлургия. 1980. 196 с.
15. Физико – химические методы анализа /под редакцией В.Б. Амсковского и К.Б. Яцимирского/ Л.: Химия 1971. 424 с.
16. Перечень предельно – допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственного назначения. М.: Медикор. 1995. 220 с.
17. Абрамова Ж.И., Гадакина И.Д., Голубев А.А., Лазарев Л.Н., Левина Э.Н. и др. Вредные вещества в промышленности. Л.: Химия. 1971. Т 2. 624 с.
18. Справочник химика. М.: - Л.: 1964. Т.3. 1004 с.
19. Выцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1964. 575 с.
20. Парфит Г., Рочестер Р. Адсорбция малых молекул. // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел (под ред. Г. Парфита, К. Рочестера). М.: Мир. 1986. С. 13 – 63.
21. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1970. Ч. 1. 472 с.

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

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

Николенко Денис Валериевич – аспирант 3-го года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов.

Богданова Елена Павловна – аспирант 2-го года обучения кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов.

Vigdorovich Vladimir I. – doctor of chemical sciences, professor of department “Chemistry” 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

Nikolenko Denis V. – post-graduate student of the third course in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Bogdanova Elena P. – post-graduate student of the second course in Tambov State Technical University, Tambov