



УДК 541.183

## Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области

Вигдорович В.И.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов*

Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А.

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

Поступила в редакцию 14.09.2009 г.

### Аннотация

Изучена эффективность сорбции глауконитом катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (как жесткость воды)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , анилина и фенола. Для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  оценено понижение ХПК растворов в процессе сорбции и изменение удельной адсорбции во времени.

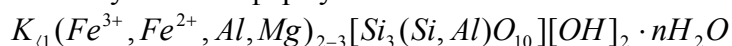
**Ключевые слова:** Глауконит, сорбция, ионы, магний, кальций, свинец (II), медь (II), анилин, фенол, кинетические кривые

Efficiency of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , aniline and phenol adsorption by glaukonit has studied. Decrease of the solution CCO in the phenol presence has been estimated for the sorption and an alteration of the adsorption in time has been measured.

**Key words:** glaukonit, sorption, ions, magnesium, calcium, lead (II), copper (II), aniline, phenol, kinetic curves

### Введение

Все возрастающее загрязнение гидросферы продуктами антропогенного происхождения требует разработки новых путей очистки вод разного происхождения и загрязненности. Одним из таких методов является использование в качестве адсорбента глауконитов, встречающихся на региональных месторождениях. Такими, в частности, являются глаукониты Бондарского месторождения Тамбовской области. Следует отметить, что эти минералы, как экологически чистые сорбенты, являются объектами пристального внимания исследователей [1–3]. К группе глауконитов с условной формулой



относятся слоистые, магниально – железистые гидрослюды, обладающие широкими пределами химического состава, масс. %:  $\text{K}_2\text{O}$  – 9,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5,5÷22,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,1÷27,9;  $\text{FeO}$  – 0,8 ÷ 8,6;  $\text{MgO}$  – 2,4 ÷ 4,5;  $\text{SiO}_2$  – 47,6 ÷ 52,9;  $\text{H}_2\text{O}$  – 4,9 ÷ 13,5 [1, 4]. Интерес к ним настолько велик, что минералогические, физико-химические и сорбционные характеристики исследуются во многих развитых

странах (США, Англия, Япония, Индия [5]). Показано, что они эффективно адсорбируют углеводороды нефти (96 – 97,8 масс.% от исходного количества в воде), фенолы, пестициды, ПАВ, тяжелые металлы (масс.%: Cd – до 98; Pb – до 97,5; Ni – до 96 и др.), различные радионуклиды, хлорорганические соединения.

Для очистки сточных вод с их использованием характерна высокая экономичность, обусловленная малым расходом сорбента, так как отношение «жидкая фаза: сорбент» находится в пределах 400 : 1 ÷ 1000 : 1. Стоимость этого минерала в условиях добычи на открытых разработках многократно ниже таковой известных химических реагентов, сорбентов или затрат на электроэнергию при электрокоагуляции. Принципиально важно, что глауконит – экологически чистый продукт, предлагаемый в качестве пищевой добавки для животноводства (крупнорогатый скот, свиноводство, птицеводство, овцеводство). Существенно, что он является парамагнитным [4], что позволяет использовать это его свойство как основу метода для отделения его от других минералов. Вместе с тем глаукониты различных месторождений существенно различаются по фракционному составу. Так, минерал Багарякского месторождения содержит 97 – 99 масс.% следующих фракций: 420...210 мкм – 15,8...19,6 масс.%; 210 – 150 мкм – 23,9...45,5 масс.%; 150 – 74 мкм – 36,4 – 56,0 масс.%, что существенно отличает его, как показано ниже, от Бондарского месторождения.

Целью настоящей работы явились исследования адсорбционной способности Бондарских глауконитов Тамбовской области по отношению к  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (жесткость воды)  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , фенолу и анилину.

### Методика эксперимента

Фракционный состав минерала изучали посредством ситового анализа, снижение концентрации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в процессе сорбции посредством химического анализа и оценки уменьшения ХПК исходных стандартных растворов как модельных сточных вод в результате сорбции анилина и фенола. Величину ХПК, в свою очередь, оценивали, согласно [6]. Исследуемый глауконит предварительно термически обрабатывали 20 минут в муфельной печи при температуре  $410 \pm 10^0$  С. Больше время прокаливанию эффекта не дает. Растворы готовили на дистиллированной воде с введением солей кальция, магния, меди и свинца квалификации ч.д.а. Фенол и анилин использованы той же квалификации. Сорбцию катионов проводили в течение 20 – 30 минут введением 0,5 – 1 г прокаленного минерала в 100 мл раствора соли заданной концентрации при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Сорбцию анилина и фенола с исходной концентрацией 1, 10, 24 и 50 мг/л фиксировали по изменению величины ХПК исходных растворов и после проведения сорбции. Кроме того,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  анализировали флуорометрическим методом с получением кинетических кривых.

Сорбцию суммы катионов магния и кальция (жесткость воды) и свинца оценивали прямым комплексометрическим титрованием трилоном Б с индикатором эриохромом черным Т, ионов  $\text{Cu}^{2+}$  - обратным титрованием с мурексидом [7]. Изучали также снижение концентрации фенола во времени в процессе сорбции до (250 минут) с получением кинетических кривых процесса.

## Экспериментальные результаты

Исследуемый глауконит имел фракционный состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав исследуемого глауконита

№ п/п	Эффективный размер зерна, мкм	Массовая доля фракции, %
1	400 – 315	2,1
2	250 – 280	4,8
3	180 – 160	13,1
4	125 – 100	61,2
5	71 – 50	15,2
6	45 – 40	3,6

Таким образом, основу минерала составляли частицы размером 180 – 50 мкм с массовой долей 89,5%. Результаты снижения жесткости воды и концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в процессе сорбции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты сорбции катионов глауконитом без разделения его на фракции (по данным химического анализа)

Исследуемый фактор	Продолжительность сорбции, мин.	Массовая доля поглощенного адсорбата, %
Жесткость воды	30	38
$\text{Pb}^{2+}$	20	96
$\text{Cu}^{2+}$	20	94

Глауконит эффективно сорбирует ионы изученных тяжелых металлов. Однако полученные результаты не следует распространять а priori на другие катионы, так как, например, по  $\text{Zn}^{2+}$  сорбционная способность минерала практически равна нулю. В то же время сорбируемость свинца можно повысить на 1 – 2% за счет использования фракции глауконита № 5 (таблица 1).

Перейдем к рассмотрению адсорбционной способности минерала по отношению к  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  посредством оценки снижения химического потребления кислорода. Непрокаленный глауконит в процессе сорбции не снижает, а увеличивает ХПК растворов, очевидно, за счет перехода в них органических продуктов, выступающих в роли восстановителя дихромат – ионов. Их разложение при прокаливании позволяет достичь значительного снижения ХПК в процессе сорбции анилина (рис.1).

Интересно, что величина ХПК исходных растворов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  не пропорциональна его концентрации ( $C_a$ ). Эта связь с наклоном существенно меньшим 1, передается зависимостью

$$\text{ХПК} = A_1 + 0,2 \cdot C_a,$$

после сорбции анилина тангенс угла наклона прямой зависимости ХПК растворов от  $C_{\text{анилина}}$  несколько снижается:

$$\text{ХПК} = A_2 + 0,13 \cdot C_a$$

Подобная картина характерна и для сорбции фенола (рис.2). При этом связь ХПК растворов с концентрацией  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ( $C_{\text{ф}}$ ) имеет вид: исходный раствор

$XPK = A_3 + 0,2 \cdot C_\phi$ , конечный раствор  $XPK = A_4 + 0,14 \cdot C_\phi$ , где размерность концентрации всюду – мг/л.

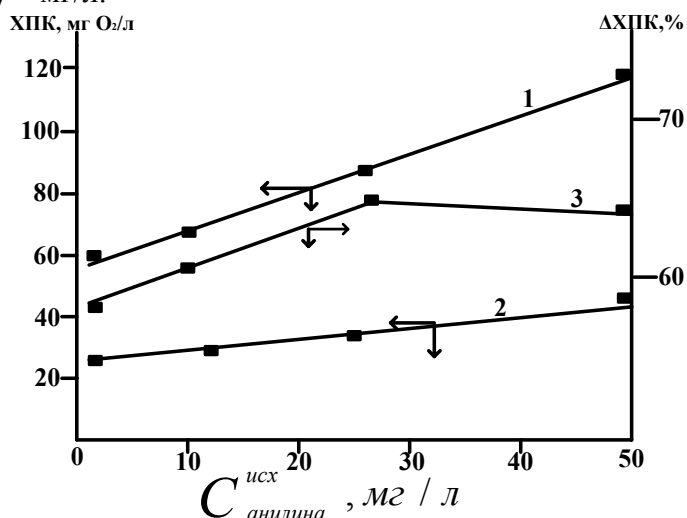


Рис. 1. XPK растворов анилина до (1) и после (2) сорбции  $C_6H_5NH_2$  глаукоцитом и уровень снижения химического потребления кислорода (3).  
Комнатная температура

Снижение XPK при обработке растворов  $C_6H_5OH$  и  $C_6H_5NH_2$  глаукоцитом составляет 60 – 65%, причем для анилина оно больше на 2 – 3%. Зависимость в координатах  $\Delta XPK$ ,  $C_{\text{а}}^{\text{исх}}$  и  $\Delta XPK$ ,  $C_{\text{ф}}^{\text{исх}}$ , проходит через максимум в области 20 – 25 мг/л органических соединений.

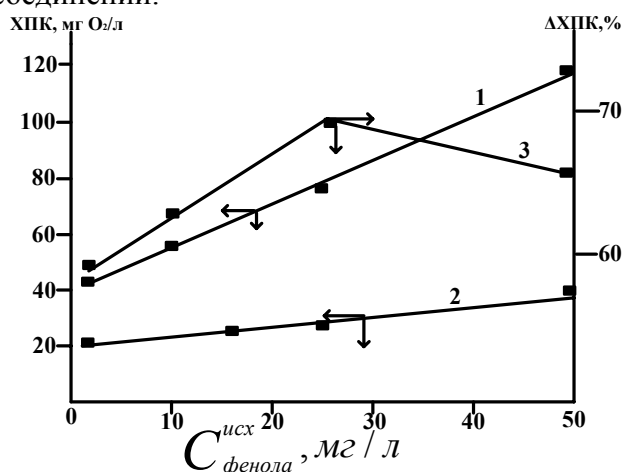


Рис. 2. XPK растворов анилина до (1) и после (2) сорбции  $C_6H_5OH$  глаукоцитом и уровень снижения химического потребления кислорода (3).  
Комнатная температура

На рис. 3 приведена кинетическая кривая сорбции фенола глаукоцитом (0,5г) из 100 мл раствора с исходной концентрацией фенола 20 мг/л (рис. 3, кривая 1). При 20°C (точность термостатирования  $\pm 1^{\circ}C$ ) равновесие сорбции достигается через 150 минут (перемешивание магнитной мешалкой).

На кинетической кривой можно выделить три участка: АБ, представляющий собой инкубационный период, когда удельная адсорбция фенола незначительна, который продолжается до 10 - 20 минут. Затем скорость сорбции резко возрастает (участок БВ) и далее достигается процесс равновесия (участок ВГ). Концентрация

сорбированного фенола в условиях равновесия составляет 1,6 мг/л (0,017 ммоль/л) или порядка 80 масс.% исходной величины. При повышении температуры сорбции до 40<sup>0</sup>С время достижения равновесия заметно снижается (рис.3, кривая 2), одновременно многократно уменьшается равновесная концентрация сорбированного фенола (35,8 %). Фракция глауконита с эффективным размером частиц 45...125 мкм обладает повышенной адсорбционной емкостью, извлекая фенол практически полностью. Напротив, фракция с наименьшим эффективным размером частиц 40 мкм менее характеризуется наименьшей адсорбционной емкостью (20<sup>0</sup>С). Очевидно, что глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области является весьма перспективным сорбентом.

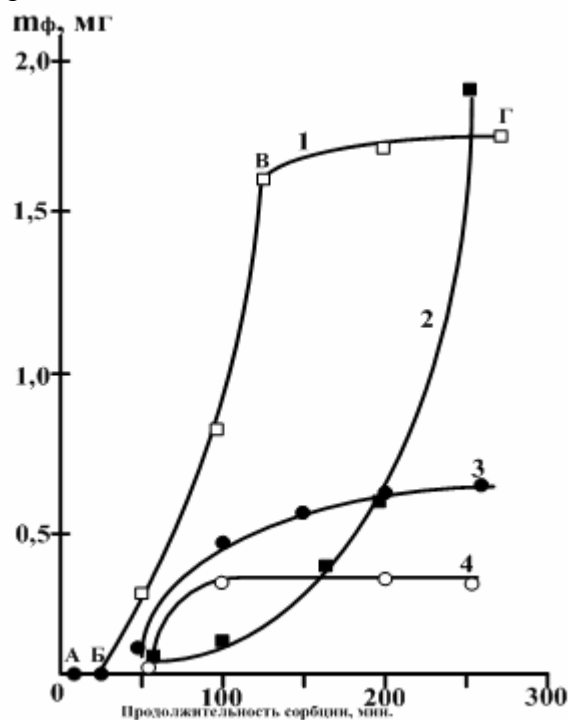


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции фенола глауконитом (1,4) и его фракциями (2,3). Температура С<sup>0</sup>: 1,2 и 3 – 20, 4 – 40. Адсорбент: 1 и 4 – глауконит, 2 – фракция 45 – 125 мкм, 3 – фракция ≤ 40 мкм

## Заключение

1. Глауконит Бондарского района тамбовской области обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к Pb<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, снижение жесткости воды составляет несколько менее 40%.

2. Поглощение фенола глауконитом составляет 65 – 68% и достигается за 20 – 30 минут.

3. Повышение температуры сорбции с 20<sup>0</sup>С до 40<sup>0</sup>С резко снижает сорбционную емкость глауконита, которая для различных фракций существенно различается

## Список литературы

1. Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. В кн.: Проблемы общей и региональной геологии. Новосибирск. 1971. С. 320 – 336.
2. Кацнельсон Ю.Я., Алексоныян О.М. Глауконитсодержащие микроконкрекции как поглотители радионуклидов. // Минералогия и геохимия глауконита. – 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. Патык – Кара Н.Г., Андрианова Е.А., дубинчук В.Т., Левченко Е.Н. типоморфные особенности глауконитов титаноциркониевых россыпью Русской плиты. В кн.: Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы годичной сессии МО РМО, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина. М.: ИГЕМ РАН. 2007. С. 253 – 256.
5. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Структурно – морфологические особенности глауконита Багарякского месторождения. // Известия Челябинского научного центра УРО РАН, раздел «Химия и химическая технология». 2000. № 3. С. 77 – 81.
6. Вигдорович В.И., Вервекина Н.В., Шубина А.Г. Практикум по химической экологии. Тамбов. Издательство Першина. 2007. 263 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.

---

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

**Акулов А.И.** – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Николенко Д.В.** – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Румянцев Фёдор Александрович** – к.х.н., старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, 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

**Akulov A.I.** – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

**Nikolenko D.V.** - post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

**Rumyantsev Fedor A.** – candidate of chemical sciences, senior teacher department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov