



УДК 661.183.124

Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами

Калюкова Е.Н., Письменко В.Т., Иванская Н.Н.

ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», Ульяновск

Поступила в редакцию 7.12.2009 г.

Аннотация

Исследован процесс адсорбции катионов железа и марганца из растворов на природных сорбентах опока и доломит. Получены количественные характеристики процесса адсорбции данных катионов. Установлена более высокая адсорбционная способность опоки для исследованных катионов по сравнению с доломитом.

Ключевые слова: адсорбция, природные сорбенты, изотермы сорбции, количественные характеристики процесса адсорбции

The process of iron and manganese cations adsorption to natural sorbents opoka and dolomite from the solution was investigated. Quantitative characteristics of the adsorption process for the studied cations are defined. For the studied cations a higher adsorption property of opoka compared to dolomite was found.

Keywords: adsorption, natural sorbents, sorption isotherms, the quantitative characteristics of the adsorption process

Введение

Проблема обеспечения населения доброкачественной водой становится все более актуальной. Железо и марганец являются обязательной составной частью природной подземной воды, поскольку входят в состав различных почв и пород, по которым протекает вода. Поэтому проблема железа и марганца в воде – одна из самых распространенных. Пока не существует универсального экономически оправданного метода, используемого для очистки воды. В воде растворимые соединения двухвалентного железа под действием кислорода воздуха переходят в соединения трёхвалентного железа, образуя нерастворимый гидроксид железа(III). Поэтому процесс очистки воды от ионов железа сводится к двум основным процессам: во-первых, окислению двухвалентного растворимого железа до трёхвалентного и, во-вторых, последующей очистке воды от трёхвалентного железа методом фильтрации. Для удаления марганца из воды, его также необходимо переводить в нерастворимое состояние окислением Mn^{2+} в Mn^{3+} и Mn^{4+} . Окисленные формы марганца гидролизуются с образованием практически нерастворимых гидроксидов $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Поэтому наиболее распространенным методом удаления железа и марганца из воды является метод окисления катионов этих металлов с последующим осаждением их гидроксидов и фильтрацией. Для

эффективного окисления марганца необходимо, чтобы величина pH очищаемой воды была на уровне 8,0–8,5.

Сорбционный метод с использованием как природных, так и синтетических сорбентов широко используется для очистки природных и производственных сточных вод от катионов различных металлов. Этот метод позволяет снижать содержание в воде загрязнений органического и неорганического происхождения до любой остаточной концентрации. При очистке воды от ионов тяжелых металлов практическая задача заключается в подборе местных природных материалов, оптимально сочетающих экономическую рентабельность и эффективную очистку. В связи с этим было решено проверить сорбционную способность по отношению к катионам марганца(II) и железа(II) природных сорбентов, таких как опока и доломит. Эти природные сорбенты имеют невысокую стоимость, и в сочетании с достаточной глубиной очистки по отношению к катионам металлов, могли бы использоваться для решения вопросов защиты окружающей среды.

Опока составляет отдельную группу природных глин кремнеземистой породы со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах. Опоки – лёгкие плотные тонкопористые породы, состоящие в основном из мельчайших частиц кремнезёма. Пористость достигает 55% (обычно 30 – 40%). Окраска опок может быть от светло-серой до тёмно-серой. Опоки отличаются повышенным содержанием Fe_2O_3 и MgO . Природный доломит – осадочная карбонатная горная порода, белого, серого или другого цвета, целиком или преимущественно состоящая из породообразующего минерала класса карбонатов – доломита, $CaMg(CO_3)_2$. Исследуемый нами доломит являлся отходами основного производства одного из предприятий, перерабатывающих доломит. Этот сорбент в дальнейшем именуется нами как «доломитовая крошка» или условно «ДК».

Эксперимент

Для определения эффективности очистки воды от катионов марганца и железа сорбционным методом и определения количественных характеристик процесса сорбции на данных природных сорбентах использовали статический метод. Исследуемые природные сорбенты предварительно измельчали и использовали фракцию с размером зерен 1 – 2 мм. Методом разбавления из растворов сульфата марганца(II) и железа(II) были приготовлены модельные растворы с различной концентрацией катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} . В процессе исследований pH в растворах не корректировался, и не добавлялись окислители. Концентрацию катионов марганца и железа определяли до и после процесса сорбции фотометрическим методом на фотоколориметре КФК–2 МП по стандартным методикам [1, 2].

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре. Количественно адсорбция (Γ) определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесным количеством данного вещества. Сравнивая значения исходной концентрации исследуемых ионов с остаточной концентрацией этих ионов в растворах после контакта раствора с сорбентом, можно сделать вывод об адсорбционной способности данного иона на исследуемом сорбенте и свойствах самого сорбента [3,4]. Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению (1):

$$G = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.}) \cdot V_{р-ра}}{m_{сорбента}} \quad (1)$$

где $C_{исх.}$ – исходная концентрация катионов марганца(II) или железа(II) в растворе, ммоль/л; $C_{равн.}$ – равновесная концентрация катионов в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{р-ра}$ – объем раствора, л; $m_{сорбента}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Результаты анализов обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения величины адсорбции для каждой исследуемой концентрации из трех выполненных экспериментов.

Обсуждение результатов

По полученным экспериментальным данным была рассчитана адсорбция G ионов марганца из раствора сульфата марганца(II) с разной исходной концентрацией на исследуемых природных сорбентах, и построены изотермы адсорбции (рис. 1).

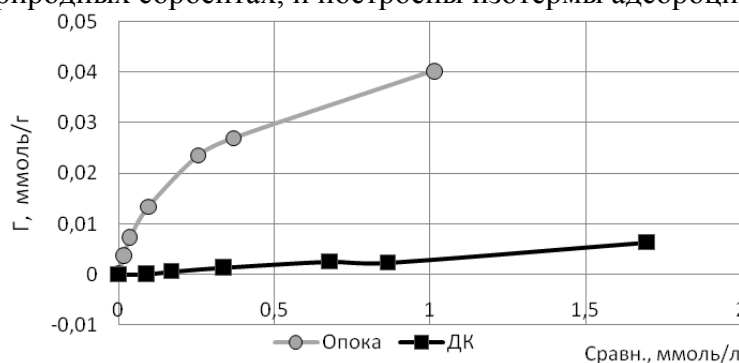


Рис. 1. Изотерма сорбции катионов марганца(II) на опоке и «ДК» в зависимости от концентрации исходного раствора

Изотерма, полученная для опоки, по классификации БЭТ напоминают изотерму IV-а типа, которая характерна для сорбента со смешанной структурой [3]. Нижнюю выпуклую часть таких изотерм связывают с наличием в сорбенте микро- и макропор. А опоку и относят к сорбентам с мезопористой структурой. Из графика на рис.1 видно, что для сорбента «ДК» величина адсорбции гораздо меньше по сравнению с величиной адсорбции на опоке при одних и тех же исходных концентрациях, а равновесная концентрация катионов в растворе выше. Отсутствие выпуклого участка на изотерме для сорбента «ДК» говорит о том, что адсорбция за счет микропор почти не происходит. Взаимодействие между сорбентом и катионами марганца(II) слабее, чем межмолекулярное взаимодействие между частицами сорбата, что характерно для изотерм типа III.

Степень очистки растворов определяли по формуле (2):

$$\alpha = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.})}{C_{исх.}} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

где $C_{исх.}$ – исходная концентрация катионов марганца(II) в растворе, мг/л; $C_{равн.}$ – равновесная концентрация катионов в растворах после процесса сорбции, мг/л.

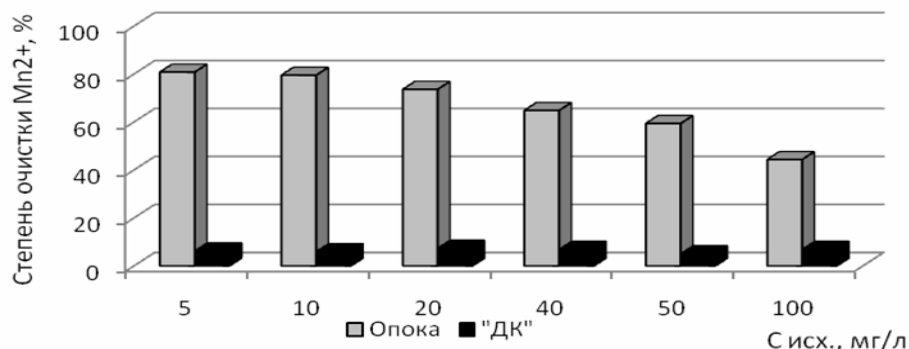


Рис. 2. Изменение степени извлечения катионов марганца(II) в зависимости от вида сорбента

Степень извлечения катионов марганца(II) на опоке с увеличением концентрации исходного раствора уменьшалась от 81 до 45 %, т. е. зависит от исходной концентрации раствора (рис.2). С увеличением концентрации исходного раствора ионная сила растворов увеличивается, а активность катионов марганца(II) уменьшается, следовательно, свободных ионов Mn^{2+} в растворе становится меньше, поэтому и степень адсорбции ионов должна уменьшаться. Величина адсорбции и степень извлечения катионов Mn^{2+} на сорбенте «ДК» намного ниже (5 – 7 %) по сравнению с процессом сорбции на опоке. Кроме того, степень очистки раствора практически не зависит от исходной концентрации раствора.

Аналогичным образом был проведен ряд экспериментов, для определения эффективности очистки воды от катионов железа с использованием исследуемых природных сорбентов. По результатам эксперимента была рассчитана величина адсорбции катионов железа из растворов с разной исходной концентрацией сульфата железа. Величина адсорбции катионов железа на опоке также имеет более высокие значения по сравнению с адсорбцией на сорбенте «ДК». С увеличением исходной концентрации раствора адсорбция железа увеличивается (рис. 3).

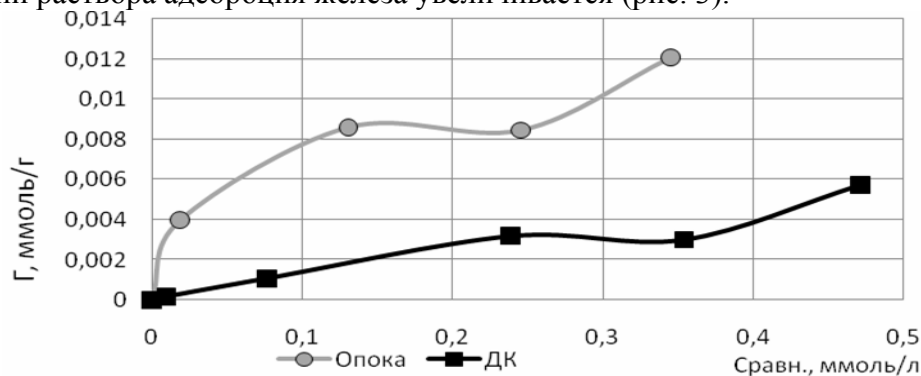


Рис. 3. Изотерма сорбции катионов железа на опоке и «ДК» в зависимости от концентрации исходного раствора

Сравнив изотеры сорбции, можно сделать вывод, что адсорбция катионов марганца на опоке выше, по сравнению с адсорбцией катионов железа. Считается, что радиус ионов влияет на их адсорбционную способность. Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их эффективный радиус. Радиус катиона Mn^{2+} равен 0,091 нм, катиона Fe^{2+} – 0,083 нм. Ионы большего радиуса гидратируются в меньшей степени, следовательно, увеличивается их способность притягиваться поверхностью полярного адсорбента [4, 5]. Величина адсорбции катионов железа на опоке и сорбенте «ДК» имеет примерно одинаковые значения.

Степень извлечения катионов железа на опоке выше по сравнению с сорбентом «ДК» (рис. 3). Причем в растворе с самой низкой исходной концентрацией (≈ 1 мг/л) степень извлечения катионов железа практически равна нулю. С ростом исходной концентрации раствора степень извлечения катионов железа и на опоке и сорбенте «ДК» несколько увеличивается (рис. 4).

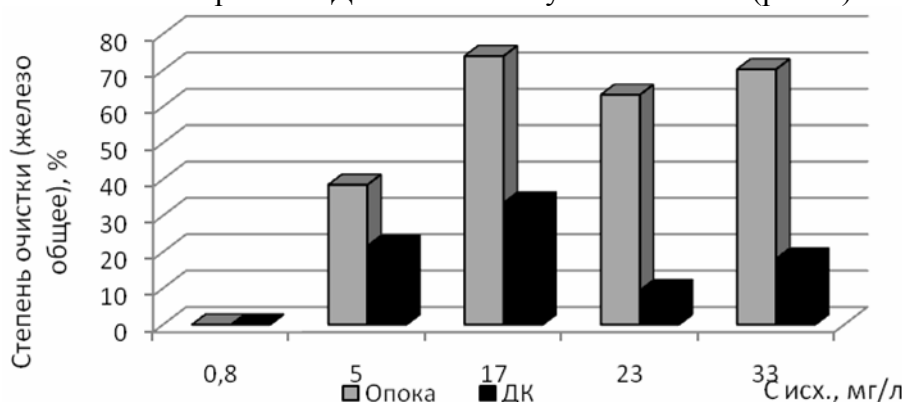


Рис. 4. Изменение степени извлечения катионов железа в зависимости от вида сорбента

В процессе перемешивания растворов железа с исследуемыми сорбентами относительное содержание ионов Fe^{3+} в растворе увеличивается, а ионов Fe^{2+} – уменьшается (рис. 5). Следовательно, одновременно с процессом сорбции идет и процесс окисления ионов Fe^{2+} . Причем, процесс окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} протекает активнее в растворах с более низкой концентрацией.

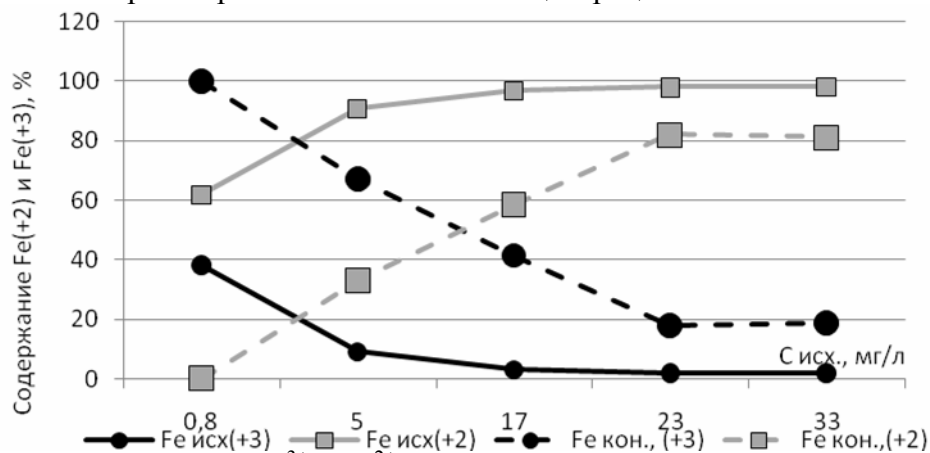


Рис. 5. Содержание Fe^{3+} и Fe^{2+} в исходном растворе и в растворе после адсорбции на опоке

Вероятно, процесс сорбции катионов железа на данных природных сорбентах идет в основном за счет ионов Fe^{2+} , поскольку содержание ионов железа Fe^{3+} в растворах в результате контакта с сорбентом увеличивается, то можно предположить, что адсорбция этих катионов протекает в значительно меньшей степени.

Общепринято считать, что с увеличением заряда иона степень адсорбции должна увеличиваться. Катионы железа в растворе находятся в гидратированном состоянии, а гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов вследствие уменьшения электрического взаимодействия. Чем больше ионный потенциал (отношение заряда к радиусу), тем сильнее взаимодействует данный ион с другими частицами (отрицательными ионами, молекулами воды). Радиус катиона Fe^{2+} (0,083

нм) больше радиуса катиона Fe^{3+} (0,067 нм). Ионный потенциал (отношение заряда иона к радиусу) Fe^{3+} равен 44,8, а для Fe^{2+} – 24,1. В связи с этим энергия гидратации катионов Fe^{3+} (–135,6 кДж/моль) выше энергии гидратации ионов Fe^{2+} (–87,9 кДж/моль). Поэтому ионы железа(III) должны гидратироваться в большей степени. В связи с этим адсорбция ионов Fe^{3+} должна протекать в меньшей степени [4, 5].

По результатам, полученным в ходе экспериментов, видно, что степень извлечения ионов Fe^{3+} несколько ниже степени адсорбции катионов Fe^{2+} . В разбавленных растворах окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} происходит быстрее по сравнению с более концентрированными растворами. В растворах с низкой исходной концентрацией железа, большая часть железа приходится на долю катионов Fe^{3+} , а они должны адсорбироваться в меньшей степени, чем катионы Fe^{2+} . Вероятно, с этим связано то, что в растворах с самой маленькой исходной концентрацией соли железа, более низкая степень очистки растворов от ионов железа.

Из зависимости $\lg \Gamma - \lg C_{\text{равн}}$ были определены константы уравнения Фрейндлиха для процесса сорбции и катионов марганца и катионов железа. Для определения максимальной адсорбции построили графики в координатах $1/\Gamma - 1/C$ и определили значение максимальной адсорбции, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение количественных характеристик процесса сорбции катионов марганца(II) и железа в зависимости от вида сорбента

Вид сорбента Фракция 1 – 2 мм	Степень адсорбции, %	Уравнение Фрейндлиха	Γ , ммоль/г ($C_{\text{равн}} = 1$ ммоль/л)	Γ , ммоль/г ($C_{\text{равн}} = 0,1$ ммоль/л)	$\Gamma_{\text{макс}}$ ммоль/г
Mn^{2+}	Опока	$\Gamma = 0,047 \cdot C^{0,59}$	0,047	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
	«ДК»	$\Gamma = 0,0035 \cdot C^1$	0,0035	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Железо общее	Опока	$\Gamma = 0,016 \cdot C^{0,35}$	0,0013	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	«ДК»	$\Gamma = 0,009 \cdot C^{0,84}$	0,009	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$

Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что опока обладает более высокой адсорбционной способностью и по отношению к катионам марганца и к катионам железа по сравнению с доломитовой крошкой. Причем катионы марганца на опоке адсорбируются в большей степени по сравнению с катионами железа. А на сорбенте «ДК» адсорбция катионов железа выше адсорбции катионов марганца.

Список литературы

1. ПНД Ф 14.1:2.61 – 96
2. ПНД Ф 14.1:2.50 – 96
3. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды /А. Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
4. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. – 512 с.
5. Краткий справочник химика. – Киев: Наукова думка, 1974. – 991с.

Калюкова Евгения Николаевна – к.х.н.,
доцент кафедры химии, ГОУ ВПО
«Ульяновский государственный технический

Kaljukova Eugenia N. - assistant professor
Candidate of chemistry science, Ulyanovsk State
Technical University, Ulyanovsk, e-mail:

университет», Ульяновск

Письменко Валерий Терентьевич – к.х.н., профессор кафедры химии ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет»

432027 Россия, г. Ульяновск

Иванская Наталья Николаевна – к.б.н., доцент кафедры химии ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», Ульяновск

naivanskaya@yandex.ru

Pismenko Valeriy T. – Candidate of technical science professor Department of Chemistry Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk

Ivanskaya Natalia N. – Candidate of biology science, assistant professor Department of Chemistry Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk