

3. Гребенюк В.Д., Писарук В.И., Стрижак Н.П. Опреснение умягченной воды электродиализом с одновременным получением высококонцентрированного рассола // «Химия и технол. воды». 1980. Т.2. №2. С.36-38.

4. Гребенюк В.Д., Пономаренко Н.А., Лакота-Фабуляк Я.Г. Сравнительная характеристика мембран МА-40 и МА-41 в условиях предельного концентрирования растворов хлорида натрия электродиализом // Журн. прикл. химии. 1985. Т.58. №4. С.928-931.

5. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д., Брауде К.П., Нефедова Г.З. Электродиализное концентрирование имитата коллекторно-дренжных вод // Журн. прикл. химии. 1986. Т.59. №4. С.916-918.

6. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании растворов электролитов // «Электрохимия». 1988. Т.24. №6. С.744-750.

7. Рязов А.Н. Технология производства химических волокон. М.: Химия, 1980. 448 с.

8. Демин А.В. Электродиализное концентрирование хлорида лития из водно-органических растворов на основе N,N – диметилацетамида, Дис. канд. хим. наук. Краснодар. 2007. 210с.

9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.

10. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Демина О.А., Озерин А.Н., Ребров А.В. Комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоемкостью // «Электрохимия». 1992. Т.28. №7. С.1050-1058.

11. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

---

**Заболоцкий Виктор Иванович** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, тел. 8-988-245-04-07

**Протасов Кирилл Вадимович** – аспирант, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

**Шарафан Михаил Владимирович** – к.х.н., старший научный сотрудник НИИ «Мембран», Кубанский государственный университет

**Zabolotsky Viktor I.** – Doctor of chemical sciences, professor, head of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: [vizab@chem.kubsu.ru](mailto:vizab@chem.kubsu.ru)

**Protasov Kirill V.** – PhD student, department of physical chemistry, Kuban State University., Krasnodar

**Sharafan Mikhail V.** – PhD, senior researcher SRI «Membranes», Kuban State University, Krasnodar, Russia

УДК 541.183

## Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области

Вигдорович В.И.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов*

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

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

Поступила в редакцию 29.08.2010 г.

## Аннотация

Изучена сорбция глауконитом Бондарского района Тамбовской области ионов меди (II) и фенола из проточных модельных растворов. Рассмотрено влияние фракционного состава адсорбента, продолжительности и цикличности сорбции и скорости потока раствора. Показано, что в условиях каскадной очистки достигается практически полное извлечение ионов меди (II) из нитратного раствора. Фенол на первой стадии очистки растворов сорбируется на 75 - 80%.

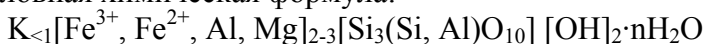
**Ключевые слова:** глауконит, фракционный состав, сорбция, ионы меди, фенол, поток раствора, скорость, продолжительность эксперимента.

Glaukonite sorption of copper ions (II) and phenol from the flowing model solutions has been studied. An influence of fraction composition of adsorbent, sorption duration and cycling and solution flux rate is considered. Practically total extraction of copper ions (II) from nitrate solutions is reached in conditions of cascade clearing. Phenol is sorbed by 75 - 80 % for first stage of solution clearing.

**Keywords:** glaukonite, fraction composition, sorption, copper ions, phenol, solution flow, rate, experiment duration. аннотация

## Введение

Глауконит как природный минерал в геологическом плане известен достаточно давно [1, 2]. «Глаукос» – от греческого «синевато – зеленый». В основном - это водные алюмосиликаты железа и магния, относимые к минералогической группе слоистых магнезиально-железистых гидрослюд [3, 4]. Его условная химическая формула:



Для глауконита характерна моноклинная сингония  $a_0 = 5,24$ ;  $b_0 = 9,07$ ;  $c_0 = 20,08$ ;  $\beta - 95^\circ$  [1]. Наиболее выраженные межплоскостные расстояния (дебограмма): 3,67; 3,61; 3,33; 3,29; 2,56. Максимальная интенсивность у двух предпоследних (по данным продукта с месторождения «Воскресенское» в Подмосковье)[2]. Цвет минерала – от темно-зеленого до зеленовато-черного с матовым блеском. Твердость 2 – 3 по десятибальной шкале. Удельный вес в пределах 2,2 ... 2,8 г/см<sup>3</sup>. Разлагается концентрированной соляной кислотой. Глауконит распространен в осадочных породах (песчаниках, глинах, карбонатах), образовавшихся на сравнительно небольших глубинах [1]. В процессах выветривания разлагается с образованием гидроксидов железа и кремнезема. Содержание компонентов в пересчете на оксиды, % (здесь и далее всюду приведен процент по массе) [1, 3, 4]: K<sub>2</sub>O – 4,0...9,5; Na<sub>2</sub>O – 0...3,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,5...22,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,1...27,9; FeO – 0,8...8,6; MgO – 2,4...4,5; SiO<sub>2</sub> – 47,6...52,9; H<sub>2</sub>O – 4,9...13,5. Согласно [1], после соответствующей термической обработки глауконит может быть использован как калий содержащий минерал в качестве удобрения. Его концентраты применяются в качестве недорогой зеленой краски, стойкой в кислотах и щелочах, и неядовитой. Под названием неопермутита он используется в качестве смягчителя воды в сахарной, пивоваренной, винокуренной и текстильной промышленности [1]. Применение основано на способности к реакциям катионного обмена. С этой целью концентраты глауконита предварительно обрабатываются растворами NaCl. При использовании такого продукта как адсорбента происходит обмен Na<sup>+</sup> на катионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.

В последнее время минералы на основе глауконита являются объектом многочисленных исследований [5-7] в связи использованием местного сырья для решения региональных экологических проблем. Они связаны, прежде всего, с очисткой сточных вод различного происхождения от высокотоксичных

загрязнителей. В связи с этим нами начаты исследования глауконита месторождения Бондарского района Тамбовской области. Дело в том, что подобные глауконит - содержащие минералы эффективно адсорбируют углеводороды нефти (96-97,8% от исходного количества в воде), фенолы, пестициды, ПАВ, тяжелые металлы: Cd – до 98%, Pb – до 97,5%, Ni – до 90%, различные радионуклиды, органические соединения [7].

Для очистки сточных вод с их использованием, согласно [5-7], 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, используемый в качестве пищевой добавки для животноводства (крупный рогатый скот, свиноводство, овцеводство, птицеводство). Существенно, что он является парамагнитным [4]. Это позволяет использовать эту его характеристику как основу метода для отделения этого продукта от других минералов.

Ранее нами изучена адсорбционная способность глауконита месторождения Бондарского района Тамбовской области по отношению к солям жесткости, ионам  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , снижению ХПК модельных растворов фенола и его сорбции в различных статических условиях (перемешивание магнитной мешалкой без наличия протока раствора). Показано, что при соответствующей его предварительной обработке удается снизить ХПК модельной среды на 67 ... 70%, жесткость воды до 38%, сорбировать высокотоксичные ионы  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  соответственно на 99 и 96% [8]. Оценена адсорбционная способность различных фракций глауконита по отношению к  $C_6H_5OH$ , показано, что в процессе каскадной очистки его удается удалить на 99% [9,10]. Однако, все эксперименты были проведены в условиях периодической очистки, что, в целом, является нетехнологичным.

Целью настоящего сообщения явилось изложения результатов изучения адсорбционной способности 95%-го глауконита по отношению к ионам меди (II) и фенолу в условиях непрерывной очистки в потоке элюанта.

### Методика эксперимента

Сорбционная колонка для адсорбции экотоксикантов глауконитом в потоке раствора изображена на рис. 1. Наличие регулирующего вентиля (4) позволяет регулировать скорость прохождения глауконитом раствором в широких пределах. Второй особенностью используемого устройства является возможность смены корпусов колонки (3), выполненных из нержавеющей стали 12 x 18 Н10Т или стекла «Перикс» и имеющих диаметр от 70 до 1,5 мм. Это, во-первых, также позволяет регулировать скорость потока раствора, и во-вторых, в случае стеклянной конструкции - контролировать во времени высоту столба глауконита. Исследование проведено при комнатной температуре с использованием модельных растворов с исходной концентрацией ионов  $Cu^{2+}$  от 165 до 195 г/л и фенола 20 мг/л. Концентрацию меди оценивали обратным комплексометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора мурексида [11] и фенола - флуорометрическим методом (Флюорат – 02-3 М).

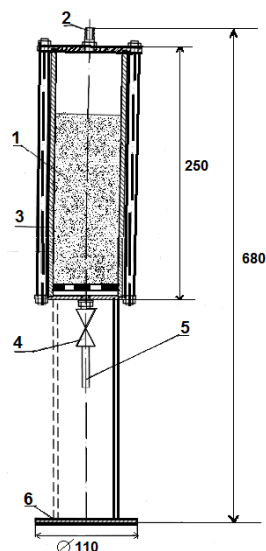


Рис. 1. Сорбционная колонка. 1 – глауконит, 2 – штуцер подачи, 3 – сменный корпус, 4 – вентиль, регулирующий скорость, 5 – штуцер выходной, 6 – подставка

Высота столба 95%-го глауконита варьировалась в широких пределах и для конкретных условий эксперимента указана в статье. При поглощении меди использован исходный продукт с 3-х часовой обработкой в 3 м HCl, в случае адсорбции фенола адсорбент предварительно подвергали термической обработке при температуре  $400 \pm 10$  °С в течение 20 минут [8, 9]. Модельные растворы нитрата меди готовили растворением фиксированной навески меди с содержанием основного металла 99,94 %, в азотной кислоте, с последующим выпариванием и количественным переносом в мерную колбу. Фенол использован квалификации «ч.д.а.».

## Результаты эксперимента

Для оценки адсорбционной емкости глауконита через его навеску массой 10 г, образующую в адсорбере слой высотой 43 мм, пропускали последовательно пять проб модельного раствора фиксированного объема с исходной концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  165 мг/л. Линейная скорость раствора составляла 0,36 м/ч. Используемый объем раствора в пробах уменьшался по мере насыщения глауконита ионами меди, но линейная скорость потока раствора оставалась постоянной. Далее всюду указывается эта характеристика подачи раствора, а не объемный расход используемого раствора, приведенный к единице времени, так как первая не зависит от площади сечения сменных корпусов адсорбера. Адсорбционная емкость используемого глауконита по  $\text{Cu}^{2+}$ , согласно многократным экспериментам, составляет 3,77 г/кг (3,77кг/т).

При линейной скорости течения раствора, не превышающей 0,6 м/ч, первичная сорбционная способность глауконита от нее не зависит и при высоте поглощающего слоя 21 мм составляет 63% (рис. 2). С последующим ростом скорости подачи раствора доля ионов меди, сорбированных глауконитом ( $\rho$ ) несколько снижается и при скорости потока 1,6 м/ч составляет 57%.

Важно было выяснить возможность повышения глубины очистки от ионов меди посредством использования каскадного метода. С этой целью фиксированный объем исходного модельного раствора с заданной скоростью пропускали через слой

глауконита высотой 43 мм. Затем первично очищенный раствор пропускали через адсорбер со свежим глауконитом с той же высотой слоя и прежней скоростью (2-ая стадия очистки). Затем вновь очищенный раствор третий раз пропускали через адсорбер, заполненный свежим глауконитом с высотой слоя 15 мм опять-таки без изменения линейной скорости потока (3-я стадия очистки). На заключительной 4-й стадии этот же раствор вновь пропускали через адсорбер с глауконитом с высотой слоя 2,5 мм. Подобный подход позволил сорбировать 99,9% исходного количество ионов меди (II) (рис. 3).

На заключительной стадии исследований оценивали влияние фракционного состава глауконита на глубину очистки от ионов меди (II). С этой целью через соответствующее сито отсеивали более мелкую фракцию, а оставшуюся на сите использовали как адсорбент. Полученные данные по первичной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  фракциями глауконита представлены на рис. 4. Абсцисса каждой точки кривой соответствует минимальному размеру частиц, оставшихся на сите. Таким образом, адсорбентом служила фракция, содержащая частицы с размером  $d$ , чем отвечающим величине, соответствующей оси абсцисс, и большие ей (рис. 4).

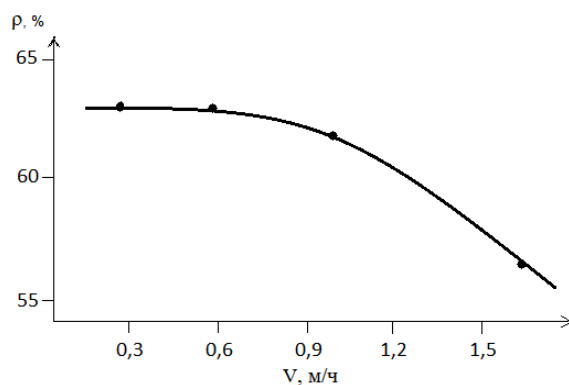


Рис. 2. Зависимость доли первично адсорбированных ионов меди (II) от линейной скорости истечения модельного раствора,  $C_{\text{исх}}$ ,  $\text{Cu}^{2+} = 165 \text{ г/м}^3$

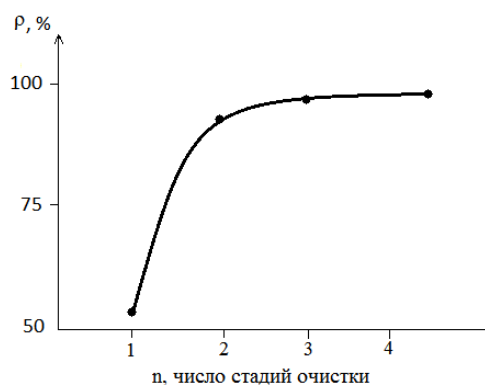


Рис. 3. Зависимость доли адсорбированных глауконитом ионов меди (II) из нитратного модельного раствора от числа стадий ( $n$ ) адсорбции. Линейная скорость потока через адсорбер – 0,6 м/ч

Зависимость  $\rho=f(d_{\text{мин}})$  носит достаточно сложный характер. Очевидно, это обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. С одной стороны, снижение размера частиц увеличивает поверхность сорбции. С другой, уменьшается, видимо, усредненный размер пор сорбирующих частиц глауконита. Достижение ионами  $\text{Cu}^{2+}$  внутренней сорбирующей поверхности пор затрудняется в силу появления диффузионных ограничений. Когда превалирует первый фактор, глубина сорбции возрастает, если контролирует второй эффект – наблюдается обратная картина. Минимум соответствует фракции с размером частиц большим 80 мкм, максимум наблюдается при использовании частиц с  $r = 140$  мкм. Использование более грубой фракции ведет к снижению величины  $\rho$  (рис. 4).

В заключении рассмотрим влияние сорбции фенола различными фракциями глауконита при высотах поглощающего слоя 50 и 100 мм и линейной скорости потока раствора  $2 \times 10^{-2}$  м/ч.

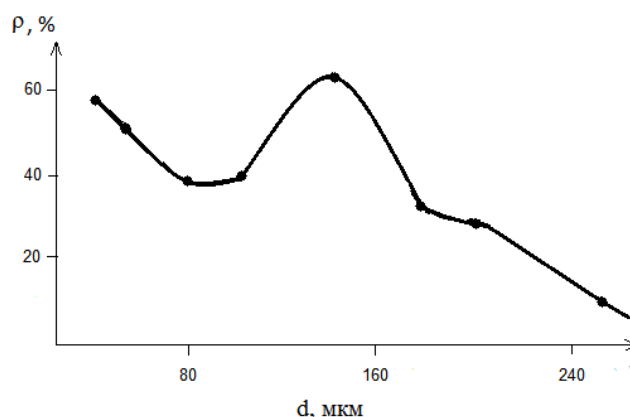


Рис. 4. Зависимость доли ионов меди (II), адсорбированных соответствующими фракциями глауконита из нейтрального раствора с исходной концентрацией ионов меди (II) 0,165 г/л. Линейная скорость истечения потока 0,6 м/ч, высота адсорбирующего слоя 21 мм

При высоте слоя глауконита 100 мм глубина сорбции  $C_6H_5OH$  понижается по мере укрупнения используемой фракции (рис. 5) и практически не зависит от продолжительности процесса, по крайней мере, в течении часа. Содержание фенола в растворе на выходе из адсорбера понижается на 80 - 75%, причем внутренняя поверхность пор, видимо, практически не сорбирует. В противном случае существенную роль должны играть диффузионные ограничения, связанные с подводом молекул адсорбата. Этого экспериментально не наблюдается и в случае с фенолом скорость сорбции лимитируется собственно кинетикой процесса.

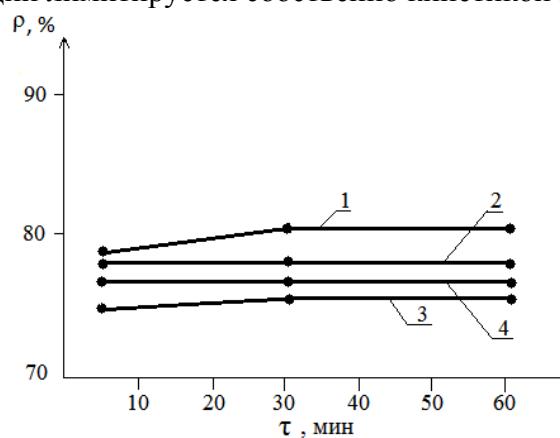


Рис. 5. Влияние фракционного состава глауконита и продолжительности сорбции на глубину извлечения ионов меди (II) из модельного нитратного раствора. Высота слоя адсорбента 100мм. Комнатная температура. Здесь и далее исходная концентрация фенола в растворе 20 мг/л.  $V = 0,02$  м/ч. Размер частиц, мкм: 1- 45; 2 - 63; 3 - 90; 4 - 140

Этот вывод подтверждается очень слабой зависимостью глубины сорбции фенола от высоты слоя адсорбента и его фракционного состава (рис.6). На рис. 6 каждая точка кривой соответствует фракции с размером частиц глауконита, отвечающего величине её абсциссы, и более. Например, точки А отвечают фракции с эффективным диаметром частиц 40 мкм и более.

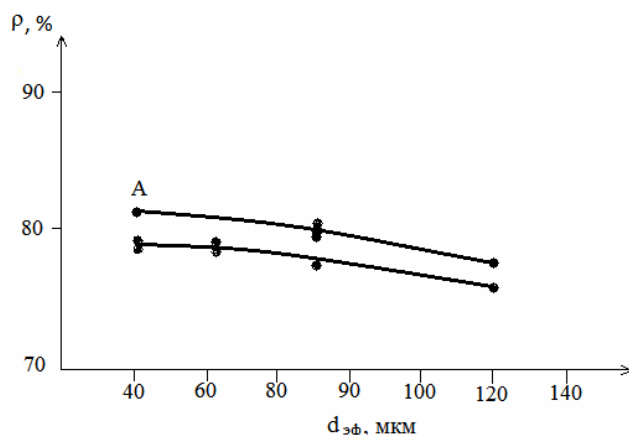


Рис. 6. Зависимость глубины сорбции фенола из нитратного раствора от высоты поглощающего слоя адсорбента и фракционного состава адсорбата. Линейная скорость потока раствора 0,006 м/ч, комнатная температура. Высота слоя адсорбента: 1-3 – 100 мм, 4-6 – 50 мм. Время взятия пробы на выходе из адсорбера после начала эксперимента: 1 и 4 – 5 мин., 2 и 5 – 30 мин., 3 и 6 – 60 мин

### Список литературы

1. Батехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Недра. 1956. 558 с.
2. Минералогические таблицы (под редакцией Е.И. Семёнова). М.: Недра. 1981. 398 с.
3. Николаева И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. // Проблемы общей и региональной экологии. Новосибирск. Издательство НГУ. 1971. С. 320-336
4. Патык – Кара Н.Г., Андрианова Е.А., Дубинчук В.Т., Левченко Е.Н. Полиморфные особенности глауконитов титаноциркониевых россыпей. // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы годичной сессии МО РМО, посвященной 110 – летию со дня рождения академика А.Г. Батехтина. М.: ИГЕМ РАН. 2007. С. 253-256.
5. Каунельсон Ю.А., Алексоьян О.М. Глауконито-содержащие микроконкреции как поглотители радионуклидов. // Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск. Издательство НГУ. 1981. С. 80 - 81.
6. Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е, Кувыкина Е.А. Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багарякского месторождения. // Известия Челябинского научного центра УРО РАН. Раздел «Химия и химическая технология». 1999. № 3. С. 64 - 69.
7. 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.
8. 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. Вып. 1. С. 121 - 126
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 380 - 386.

10. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Николенко Д.В., Акулов А.И., Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области. Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского». Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 2010. С 338.

11. 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 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 Антон Иванович** – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Николенко Денис Валериевич** – аспирант 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 Anton I.** – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov.

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

УДК 541.183

## Использование катионообменника КУ-2×8 для выделения алкансульфонатов натрия

Перистый В.А., Перистая Л.Ф.

*Белгородский государственный университет, Белгород*

Поступила в редакцию 7.12.2009

### Аннотация

При синтезе органических веществ – алкансульфонатов натрия  $C_4-C_8$  образуется реакционная смесь (алкансульфонаты натрия, бромид натрия, сульфит натрия). Проведенные эксперименты показали, что выделение хроматографически чистых алкансульфонатов натрия возможно при помощи ионообменного катионита КУ-2×8. Экспериментальные данные были использованы при разработке технологии получения алкансульфонатов – ионпарных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

**Ключевые слова:** ионообмен, алкансульфонаты, хроматография, алканбромиды, катионит

In the synthesis of sodium alkane sulfonates  $C_4-C_8$  homologues the reaction mixture (alkane sulfonates, sodium bromide and sulfite) is formed. The experiments carried out approved that the chromatographic pure alkane sulfonates can be isolated with the aid of the cation exchanger KU-2×8. The experimental results is used in the development of production technology of chromatographic pure sodium alkane sulfonates that are ion-pair reagents for high performance liquid chromatography.

**Keywords:** ion exchange, alkane sulfonates, chromatography, alkane bromides, cation exchanger