

УДК 556:544.723

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ В ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Полещук И.Н., Пинигина И.А., Решетова А.А., Полещук В.В.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

Обеспечение водой различных промышленных предприятий является одной из важных производственных задач. Избыточное содержание ионов тяжелых металлов, к которым относится и железо, является токсичным и опасным. Тюменская область имеет большие залежи природных минералов разнообразного состава. В связи с этим актуальна проблема исследования местных минералов и области их применения. В нашей работе были проведены исследования природного минерала – монтмориллонита в нативной и модифицированной форме. Цель исследования – изучение основных закономерностей сорбционного извлечения железа (III) из модельных растворов монтмориллонитом и его модифицированными формами с возможным применением адсорбента для решения экологических проблем. Для получения химически измененных форм исследуемого минерала навески природного сорбента массой в 1 г помещали в 1 М растворы HCl, NaOH и NaCl. Исследования проводили на модельных растворах с концентрациями катиона железа от 0,05 до 0,2 ммоль/мл. Химический состав природного сорбента был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Для изучения кинетики сорбции были проведены расчеты следующих величин: кратность извлечения сорбированных ионов, константа скорости процесса сорбции и энергия активации. Кратность извлечения ионов железа оказалась наибольшей для сорбента в Na-форме. В результате были построены зависимости $\ln k$ от $1/T$ для сорбента в различных формах. Полученные результаты показали, что химическая трансформация природного минерала является результативным способом увеличения сорбционной активности исследуемого сорбента. По расчетным значениям энергии активации установлено, что сорбция железа (III) из модельных растворов протекает по смешанно-диффузионному механизму. Согласно полученным результатам исследования можно рекомендовать природный минерал монтмориллонит для извлечения ионов железа (III) из водных растворов. Для улучшения сорбционных свойств рекомендуется использовать модифицированную форму природного минерала.

Ключевые слова: глинистый минерал, сорбционная активность, процессы сорбции, катионы Fe^{3+} , константа сорбции, энергия активации

USE OF MINERALS IN THE TREATMENT OF NATURAL AND WASTEWATER FROM IRON (III) CATIONS

Poleschuk I.N., Pinigina I.A., Reshetova A.A., Poleschuk V.V.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

Providing water to various industrial enterprises is one of the most important production tasks. Excessive content of heavy metal ions, which includes iron, is toxic and dangerous. The Tyumen region has large deposits of natural minerals of various composition. In this regard, the problem of studying local minerals and their application is relevant. In our work, we conducted studies of a natural mineral – montmorillonite in native and modified form. Objective: to study the main regularities of sorption extraction of iron (III) from model solutions by montmorillonite and its modified forms with the possible use of an adsorbent for solving environmental problems. To obtain chemically modified forms of the mineral under study, natural sorbent samples weighing 1 g were placed in 1 M solutions of HCl, NaOH and NaCl. The studies were carried out on model solutions with iron cation concentrations from 0.05 to 0.2 mmol / ml. The chemical composition of the natural sorbent was determined using a scanning electron microscope (SEM). To study the sorption kinetics, the following values were calculated: the multiplicity of extraction of sorbed ions, the rate constant of the sorption process, and the activation energy. The multiplicity of extraction of iron ions was the highest for the sorbent in Na-form. As a result, the – dependences of $\ln k$ on $1/T$ for the sorbent in various forms were constructed. The obtained results showed that the chemical transformation of a natural mineral is an effective way to increase the sorption activity of the studied sorbent. According to the calculated values of the activation energy, it is established that the sorption of iron (III) from model solutions proceeds by a mixed – diffusion mechanism. According to the results of the study, the natural mineral montmorillonite can be recommended for the extraction of iron (III) ions from aqueous solutions. To improve the sorption properties, it is recommended to use a modified form of natural mineral.

Keywords: natural sorbent, montmorillonite, sorption efficiency, iron (III) cations, sorption constant, activation energy

Обеспечение водой промышленных предприятий, в том числе нефтегазовых, является одной из важных производственных задач. Все тяжелые металлы в избыточном количестве, к которым относится и железо, обладают токсическим действием [1]. В воду тяжелые металлы попадают в результате выбросов различных промышленных предприятий, а также при корро-

зии оборудования. Ионы таких металлов способны вступать в многочисленные химические и биологические реакции. Многие из них обладают переменной степенью окисления, поэтому участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Они способны мигрировать в различные среды жизни и ухудшать их санитарное состояние [2]. В связи с этим актуальна пробле-

ма извлечения тяжелых металлов из сточных вод перед их сбросом в природные водоемы. В настоящее время для очистки сточных вод промышленных предприятий применяют различные методы, в том числе и дорогостоящие электрохимические. Такие методы являются энергоемкими и сложными в применении. Предпочтение необходимо отдавать методам очистки с использованием недорогого местного сырья или отходов промышленного производства, не уступающим по своей эффективности вышеуказанным [3, 4]. Сорбционный метод извлечения тяжелых металлов является одним из перспективных и эффективных способов очистки [5, 6]. В недрах Тюменского края можно найти большие запасы природных минералов различного состава. В связи с этим вполне актуальны исследования сорбционной способности местных минералов-сорбентов [7]. В Тюменском индустриальном университете на кафедре общей и специальной химии строительного института проводятся исследования по изучению сорбционной активности природных минералов по отношению к тяжелым металлам [8–10].

Цель исследования: изучение основных закономерностей сорбционного извлечения железа (III) из модельных растворов монтмориллонитом и его химически измененными формами с возможным применением адсорбента для решения экологических проблем.

Материалы и методы исследования

Монтмориллониты – это глинистые минералы, которые состоят из очень маленьких частиц в форме гексагональных чешуек. При увлажнении водой такие минералы проявляют пластические свойства. Структура глинистых минералов разбухает или сжимается в зависимости от степени гидратации. Разбухающие монтмориллониты построены из двойных силикатных слоев. Вода в структуре монтмориллонита располагается между силикатными слоями. Содержание этой воды зависит от содержания влаги в образце. В структуре монтмориллонита кроме воды имеются обменные катионы, которые расположены между силикатными слоями. Несовершенство структуры глинистых минералов указывает на их способность легко поглощать или выделять воду, а также на их ионообменные свойства [11].

Для установления химического состава исследуемого минерала методом рентгеноструктурного анализа использовали

сканирующий электронный микроскоп (SEM). Химический состав представлен на рис. 1. Точность определения $\pm 2\%$.

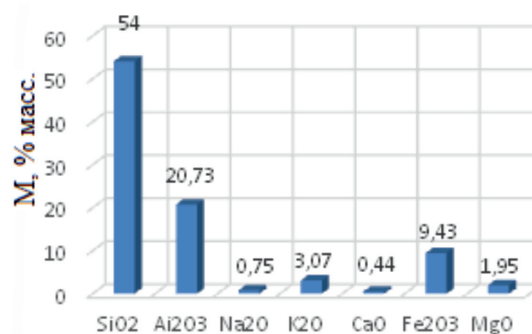


Рис. 1. Химический состав природного монтмориллонита

По результатам рентгеноструктурного анализа монтмориллонит содержит 54% диоксида кремния и 20,73% оксида алюминия, что указывает на полуокислый характер исследуемого минерала. Суммарное содержание оксидов натрия и калия составило 3,82%.

Методика исследования эффективности очистки от катионов железа на монтмориллоните. Крупные куски минерала измельчали, проводили разделение на фракции с помощью различных сит и для исследования брали ту часть, которая содержала частицы размером 1–2 мм. Метод проведения сорбции использовали статический. Концентрацию модельных растворов варьировали от 0,04 моль/л до 0,2 моль/л. Готовили модельные растворы различной концентрации методом разбавления исходного раствора. Исходный раствор с концентрацией 1 моль/л получали, растворяя навеску $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квалификация «х.ч.») в бидистиллированной воде. Исследуемый минерал массой 1 г помещали в колбу с притертой пробкой, добавляли 50 мл модельного раствора и оставляли на 7 суток для установления равновесия. По истечению установленного времени сорбент отделяли от раствора на фильтре «синяя лента» и проводили анализ на содержание ионов железа. Для определения начального и равновесного содержания ионов железа в растворах использовали метод объемного комплексометрического титрования [12].

Для проведения химической активации природного минерала к навескам монтмориллонита массой 1 г добавляли растворы HCl , NaOH и NaCl с концентрацией 2 М. Таким образом, были получены: Н-форма, ОН-форма и Na-форма сорбента соответ-

ственно. Исследования проводили при температуре 25 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании ионообменных свойств природного минерала и его активационных форм, полученных после применения веществ-модификаторов, необходимо рассчитать величину адсорбции (Γ) и построить изотермы адсорбции. На основе экспериментальных данных, полученных в ходе комплексонометрического титрования, вычисляли величину адсорбции по уравнению

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{р}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m_c}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация катионов железа (III) в растворе, ммоль/мл; $C_{\text{р}}$ – равновесная концентрация катионов железа (III) в растворе после сорбции, ммоль/мл; V – объем модельного раствора, мл; m_c – масса исследуемого минерала-сорбента, г.

По расчетным данным строили изотермы адсорбции, т.е. графическую зависимость величин адсорбции от концентрации адсорбата при постоянной температуре, которые характеризуют сорбционные свойства минерала-сорбента. На рис. 2 приведены полученные изотермы на природном монтмориллоните и на его активационных формах.

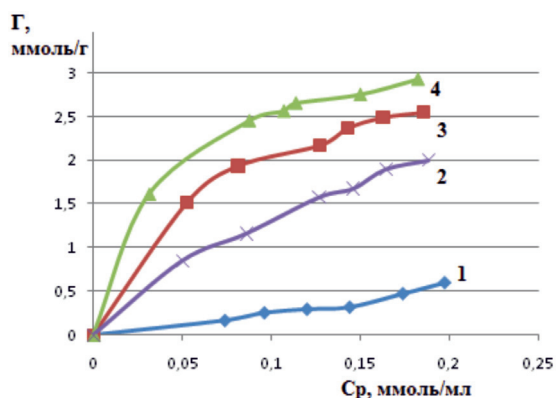


Рис. 2. Графическая зависимость катионов железа от равновесной концентрации на различных формах монтмориллонита:
1 – природная, 2 – Н-форма,
3 – ОН-форма, 4 – Na-форма

По внешнему виду, согласно классификации теории БЭТ, представленные изотермы напоминают изотерму IV-а типа [13], вид которой характерен для сорбентов со смешанной структурой. Выпуклые участки изотермы обычно указывают на присут-

ствие в сорбенте микропор. Из графических зависимостей видно, что активационные формы монтмориллонита имеют большую сорбционную способность, чем природная форма минерала.

Для исследования эффективности очистки модельных растворов от катионов железа (III) определяли отношение остаточного содержания ионов в растворе к исходной концентрации, принятой за 100% [14].

$$\Theta = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} 100,$$

где C_1 и C_2 – концентрация ионов металла в растворе (мг/дм³) до и после процесса очистки соответственно.

Результаты представлены в виде графической зависимости эффективности очистки модельных растворов от времени контакта сорбента и сорбтива на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что на 2-й минуте контакта ионов железа с поверхностью минерала эффективность очистки составляет ~97%, затем наблюдается процесс десорбции, который завершается на 4-й минуте. Равновесное состояние достигается при эффективности извлечения ионов железа ~96%.

Кроме того, величиной, которая характеризует эффективность сорбционной очистки, является кратность извлечения ионов. Такая величина определяется как отношение исходной концентрации исследуемых ионов к равновесной ($C_1/C_{\text{равн}}$). Это отношение показывает, во сколько раз снижается концентрация извлекаемых ионов в водных растворах в результате сорбции. Кратность извлечения ионов железа (III) составила 3,56; 3,43 и 4,22 на ОН-, Н- и Na-формах глинистого минерала соответственно.

Для исследования кинетики сорбционного процесса была рассчитана энергия активации. Значение энергии активации определяет режим протекания процесса очистки водных растворов. Для определения этой величины необходимо первоначально рассчитать константу скорости реакции. Константа скорости рассчитывается по «рабочей» формуле константы скорости 1-го порядка:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{A}{(A - X)}, \quad (2)$$

где t – время появления характерной желто-зеленой окраски (мин), x – количество трилона Б, добавленное к данному моменту времени (мл), A – общее количество трилона Б, добавленное на протяжении всего опыта (мл).

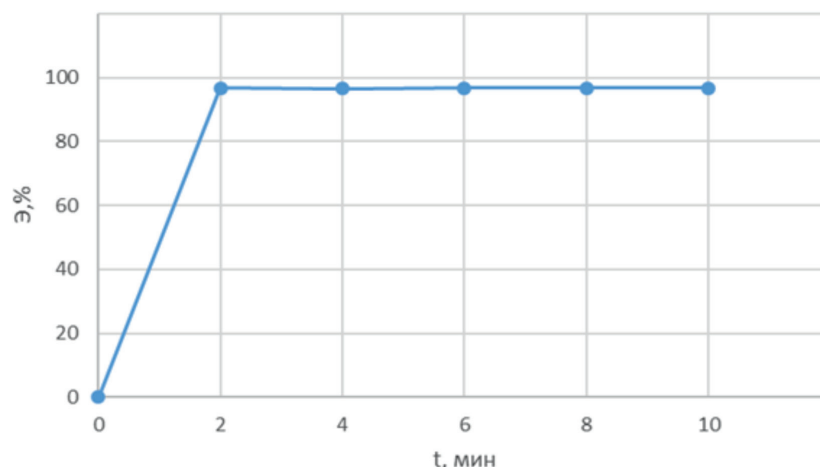


Рис. 3. График зависимости эффективности очистки от времени взаимодействия с сорбентом

Таблица 1

Значения констант скоростей процесса сорбции железа (III) различными формами монтмориллонита при разных температурах

Формы сорбента	Константа скорости ($K \times 10^4, c^{-1}$)		
	298 К	318 К	333 К
Без добавок	0,15	0,21	0,33
ОН-форма	0,24	0,91	1,3
Na-форма	0,19	0,82	1,16
H-форма	0,18	0,79	1,12

Таблица 2

Энергия активации для сорбционного извлечения Fe^{3+} различными формами минерала

Форма минерала	Энергия активации ($E_a, кДж \times моль^{-1}$)
Без добавок	11,97
ОН-форма	23,45
Na-форма	22,57
H-форма	20,075

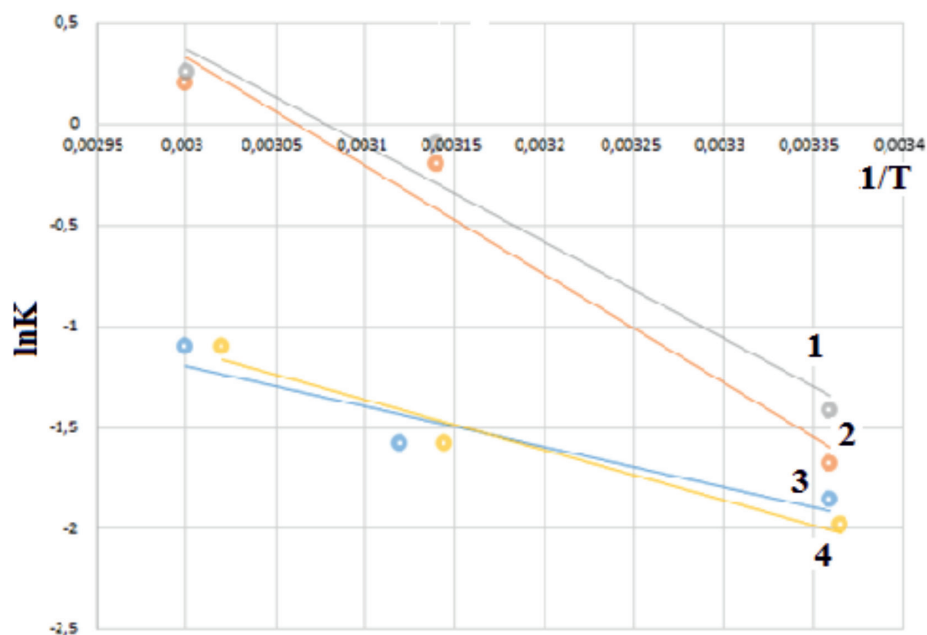


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для процесса сорбции: 1 – модифицированного сорбента гидроксидом натрия, 2 – модифицированного сорбента хлоридом натрия, 3 – модифицированного сорбента соляной кислотой, 4 – немодифицированного сорбента

Константа скорости химической реакции зависит только от температуры и природы реагирующих веществ. В табл. 1 занесены средние константы скорости для каждой из температур соответствующей формы исследуемого минерала.

С ростом температуры модельных растворов константа скорости сорбционного извлечения ионов Fe^{3+} увеличивается для всех форм исследуемого минерала.

Энергия активации может быть определена из графической зависимости ($\ln k$ от $1/T$), в соответствии с уравнением Аррениуса. Энергия активации определяется как тангенс угла наклона прямой к оси X , умноженный на R (универсальная газовая постоянная) (рис. 4).

В табл. 2 представлены рассчитанные величины энергии активации для каждой исследуемой формы сорбента.

Рассчитанные величины энергии активации находятся в том интервале значений, который характеризует диффузионную стадию сорбционного процесса [15]. Полученные значения энергии активации подтверждают смешанно-диффузионный характер сорбционного извлечения ионов Fe^{3+} , где наибольшая роль принадлежит диффузия внутри зерна исследуемого сорбента.

Заключение

Полученные результаты показали, что сорбция железа (III) из модельных растворов протекает по смешанно-диффузионному механизму. Для увеличения сорбционной активности природного минерала необходимо проводить его химическую трансформацию. Наибольшим сродством по отношению к ионам железа (III) обладает солевая форма монтмориллонита. Химическая модификация природного материала является эффективным способом повышения сорбционной способности природного минерала. Согласно полученным результатам исследования можно рекомендовать природный минерал монтмориллонит для извлечения ионов железа (III) из водных растворов.

Список литературы / References

1. Фрумин Г.Т. Экологическая токсикология (экотоксикология). Курс лекций. СПб.: РГГМУ, 2013. 179 с.
2. Фрумин Г.Т. Environmental toxicology (ecotoxicology). Lecture course. SPb.: RGGMU, 2013. 179 p. (in Russian).
3. Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Сорбция ионов молибдена (VI) на природных минеральных сорбентах // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1917–1923.
4. Zonkhoeva E.L., Sanzhanova S.S. Sorption of molybdenum (VI) ions on natural mineral sorbents // Journal of Physical Chemistry. 2017. Vol. 91. No. 11. P. 1917–1923 (in Russian).
5. Королёв В.А., Самарин Е.Н., Панфилов В.А., Романова И.В. Сорбционные свойства брусита и глинистых смесей на его основе // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 1. С. 18–24.
6. Korolev V.A., Samarin E.N., Panfilov V.A., Romanova I.V. Sorption properties of brucite and clay mixtures based on it // Ecology and Industry of Russia. 2016. T. 20. No. 1. P. 18–24 (in Russian).
7. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ. 2011. 201 с.
8. Klimov E.S., Buzaeva M.V. Natural sorbents and chelating agents in wastewater treatment. Ulyanovsk: UIGTU. 2011. 201 p. (in Russian).
9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
10. Smirnov A.D. Sorption water purification. Novosibirsk: Science, 1999. 470 p. (in Russian).
11. Большаков А.А., Вялкова Е.И. Природные минералы Тюменской области: свойства и перспективы использования в процессах очистки воды. СПб.: Недра, 2005. 128 с.
12. Bolshakov A.A., Vyalkova E.I. Natural minerals of the Tyumen region: properties and prospects of use in water purification processes. SPb.: Nedra, 2005. 128 p. (in Russian).
13. Полещук И.Н., Пинигина И.А., Созыкина Е.С. Извлечение железа (III) из водных растворов природными сорбентами // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 16. С. 65–69.
14. Poleschuk I.N., Pinigina I.A., Sozykina E.S. Extraction of iron (III) from aqueous solutions by natural sorbents // Modern high technologies. 2019. No. 16. P. 65–69 (in Russian).
15. Пимнева Л.А., Полещук И.Н. Extraction of ions of zinc and copper by modified kaolinite forms. 2018 IOPConf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 451 012224.
16. Полещук И.Н., Малышкина В.В. Сорбционная активность каолинита по отношению к ионам цинка // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 19. С. 272–274.
17. Poleschuk I.N., Malyshkina V.V. Sorption activity of kaolinite in relation to zinc ions // International journal of applied and fundamental research. 2015. No. 19. P. 272–274 (in Russian).
18. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2008. 720 с.
19. Betekhtin A.G. Course of mineralogy. M.: KDU, 2008. 720 p. (in Russian).
20. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
21. Schwarzenbach G., Flaschka G. Complexometric titration. M.: Chemistry, 1970. 360 p. (in Russian).
22. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Вольнец Н.Ф. Коллоидная химия. СПб.: СЗТУ, 2004. 68 с.
23. Paltiel L.R., Zenin G.S., Volynets N.F. Colloidal chemistry. SPb.: SZTU, 2004. 68 p. (in Russian).
24. Дремичева Е.С. Изучение кинетики сорбции на торфе ионов железа (III) и меди (II) из сточных вод // Вестник Московского университета. 2017. Сер. 2. Химия. Т. 58. № 4. С. 204–207.
25. Dremicheva E.S. Study of the kinetics of sorption on peat of iron (III) and copper (II) ions from wastewater // Bulletin of the Moscow University. 2017. Ser. 2 Chemistry. T. 58. No. 4. P. 204–207 (in Russian).
26. Хурамшина И.З. Сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кристобаллитовых пород // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 338–344.
27. Khuramshina I.Z. Sorption extraction of copper (II) from aqueous solutions by natural mineral sorbents based on opal-cristobalite rocks // Sorption and chromatographic processes. 2014. Vol. 14. No. 2. P. 338–344 (in Russian).