



- luminescence spectrometry // *Talanta*. 1997. Vol. 44. P. 423–426.
5. *Ci Y., Lan Z.* Fluorescence enhancement of the europium (III) – thenoyltrifluoroacetone – trioctylphosphine oxide ternary complex by gadolinium(III) and its application to the determination of europium (III) // *Analyst*. 1988. Vol. 113. P. 1453–1458.
 6. *Ci Y. X., Lan Z. H.* Fluorometric determination of samarium and gadolinium by enhancement of fluorescence of samarium–thenoyltrifluoroacetone–1,10-phenanthroline ternary complex by gadolinium // *Anal. Chem.* 1989. Vol. 61. P. 1063–1069.
 7. *Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Былинкин Ю. Г.* Определение АТФ по тушению флуоресценции дикетонатного хелата европия (III) в мицеллах Бридж-35 // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59, № 5. С. 495–499.
 8. *Xu Y-Y., Hemmila I. A., Lovgren. T. N.-E.* Co-fluorescence effect in time-resolved fluoroimmunoassays // *Analyst*. 1992. Vol. 117. P. 1061–1069.

УДК 544.723.212

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ГРАНУЛИРОВАННЫМИ ГЛАУКОНИТОВЫМИ СОРБЕНТАМИ



А. А. Синельцев, Т. И. Губина

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
E-mail: aleksej-sinelcev@yandex.ru

Изучены адсорбционные свойства гранулированных глауконитовых сорбентов и их модифицированных аналогов по отношению к катионам Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и проведено их сравнение с природными необработанными образцами. Процесс осуществлялся в статическом режиме. Определена максимальная адсорбция исследуемых образцов и рассчитаны константы адсорбционного равновесия. Установлено, что наибольшей адсорбционной активностью в отношении исследуемых катионов обладают гранулированные образцы модифицированных сорбентов. Модификация проведена при последовательной термической и кислотно-солевой обработке. Лучшие результаты адсорбции получены для катионов Cd^{2+} .

Ключевые слова: адсорбция, глауконит, тяжелые металлы, изотермы, линейаризация, константа адсорбционного равновесия.

Adsorption of Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} Cations Using Granular Glaucosite Sorbents

A. A. Sineltsev, T. I. Gubina

The adsorption properties of granular glaucosite sorbents and their modified analogues against with respect to Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} cations were studied and compared with natural untreated samples. The process was carried out in a static mode. The maximum adsorption of samples and the calculated adsorption equilibrium constants were determined. It was established that modified sorbents possessed the most activity adsorption against cations in pelleted samples. Modification was carried during sequential heat and acid-salt treatment. The best results were obtained in the adsorption of Cd^{2+} cations.

Key words: adsorption, glaucosite, poison metals, isotherms, linearization, adsorption equilibrium constant.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-3-257-262

Известно, что качество воды имеет большое значение для функционирования природной среды и для здоровья человека, поэтому большое внимание уделяется разработке экологически безопасных технологий и материалов для целей водоподготовки. Наиболее простым и доступным методом очистки воды является адсорбция [1]. Степень адсорбционной очистки может достигать 99% и зависит от химической природы сорбента, величины его адсорбционной поверхности, ее доступности, а также от химического строения вещества и формы его нахождения в среде.

Перспективным является применение в водоподготовке природных сорбентов. Наиболее изучены активированный уголь, шунгит, цеолиты, вермикулит, отходы сельскохозяйственных производств, однако все они для эффективного использования требуют различных видов модификации.

В течение ряда лет нами проводятся исследования по изучению в качестве адсорбента широко распространенного в природе минерала глауконита. Он относится к группе слоистых алюмосиликатов, характеризующихся высоким содержанием катионов железа и алюминия в кристаллической решетке. Высокие адсорбционные и ионообменные свойства минерала позволяют использовать его при очистке природных и сточных вод.

Ранее нами изучена термическая и химическая модификация [2] глауконита и показано,



что у модифицированных образцов значительно увеличивается адсорбционная способность по отношению к тяжелым металлам (ТМ) – Pb, Ni, Fe [3, 4]. Лучшие результаты были получены при обработке исходного минерала одновременно двумя способами. Изучена морфология и химический состав образцов [5].

Целью данной работы было изучение сорбционных характеристик природного, гранулированного и гранулированного модифицированного глауконита в статических условиях для установления максимальной адсорбционной способности по отношению к различным катионам тяжелых металлов и определение константы равновесия процесса.

Экспериментальная часть

В исследовании использованы образцы природного глауконита Белозерского месторождения Саратовской области и сорбентов, изготовленных на его основе – гранулированного глауконита и гранулированного модифицированного глауконита. Гранулирование проводилось следующим образом.

Исходное сырье, представляющее собой необработанный глауконитовый песок с карьера, подвергали концентрированию на магнитном сепараторе, выделяя целевую магнитную фракцию. Полученную фракцию измельчали в мелкодисперсную муку на мельнице до размеров зерен 30–60 мкм и смешивали с очищенной водой в соотношении «концентрат : вода» 1:0,6 и перемешивали до образования однородной смеси. Далее смесь гранулировалась экструзионным способом путем продавливания через фильеру с диаметром отверстий 1,5–2,0 мм. Получившийся продукт подвергали сушке при температуре 100–120 °С в течение часа в сушильном шкафу. Затем сухой полуфабрикат подвергали измельчению в лопастной мельнице с последующим рассевом на двух ситах с диаметрами отверстий 0,5 и 3,0 мм. При этом фракция диаметром более 3,0 мм отправлялась на повторное измельчение, а фракция диаметром менее 0,5 мм – на повторное гранулирование с целью более полного использования сырья.

На стадии термообработки получившийся полуфабрикат обжигали в муфельной печи при температуре 650±5 °С в течение 60±10 минут. При этом был получен гранулированный глауконитовый сорбент.

Модифицирование глауконитового сорбента проводили нагреванием в муфельной печи при температуре 650 °С в течение 1 ч, с последующей кислотной-солевой активацией: на первом этапе действием 10%-ного раствора HCl (время обработки 3 ч) с дальнейшей обработкой глауконитовых гранул 6%-ным раствором NaCl (время обработки 1 ч).

Адсорбция осуществлялась в статическом режиме. Время контакта сорбентов с растворами составляло 3 ч при периодическом перемешивании путем встряхивания. Параметры адсорбции ионов тяжелых металлов устанавливались на основе изотерм адсорбции с их последующей математической обработкой. Для этого навески исследуемых образцов сорбентов массой по 10 г помещали в 100 мл соответствующих растворов солей тяжелых металлов с концентрациями в интервале от 1 до 10 г/л, после чего измерялись равновесные концентрации ионов в растворах и строились зависимости в координатах « $A-C_{\text{равн}}$ », при этом величина A вычислялась по формуле

$$A = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где A – адсорбция определяемого иона, мг/г, C_0 и $C_{\text{равн}}$ – начальная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – навеска сорбента, г.

Для математической обработки полученных изотерм использовалось уравнение Ленгмюра, описывающее процесс адсорбции в области равновесных концентраций:

$$A = A_{\text{max}} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где A_{max} – максимальная адсорбция, мг/г, K – константа адсорбционного равновесия.

Уравнение (2) путем преобразований приведено к линейному соотношению вида

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}} C_{\text{равн}} + \frac{1}{A_{\text{max}} K}. \quad (3)$$

Полученные в ходе экспериментов результаты обработаны согласно уравнению (3), после чего построены линейные зависимости $C_{\text{равн}}/A$ от $C_{\text{равн}}$. Параметры A_{max} и K найдены расчетно-графическим методом: A_{max} как котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, K – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат [6].

Результаты и их обсуждение

Графики полученных изотерм адсорбции для каждого катиона на всех видах адсорбентов представлены на рис. 1–4.

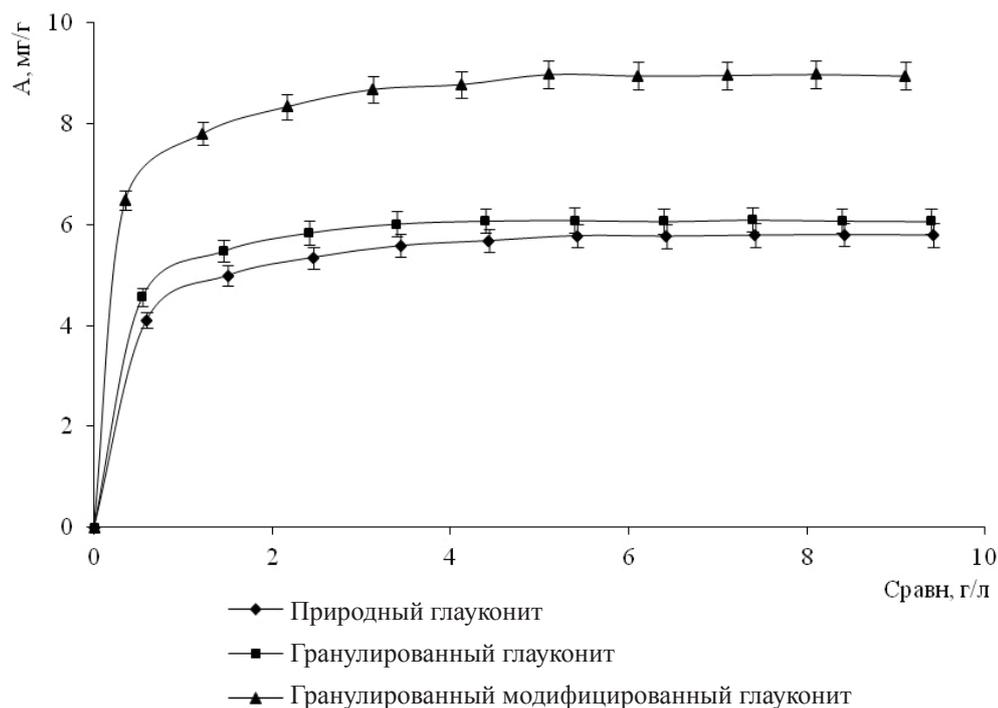


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} образцами исследуемых сорбентов

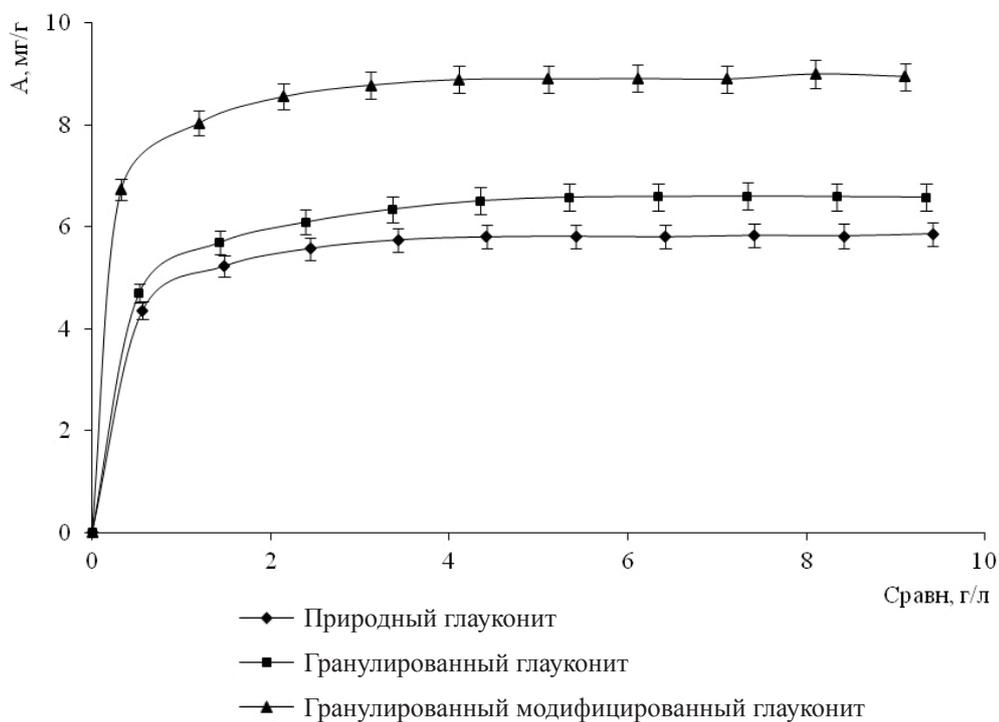


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Mn^{2+} образцами исследуемых сорбентов

Изотермы адсорбции для изучаемых катионов образцами глауконитовых сорбентов удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра; расхождения между эксперимен-

тально полученными и расчетными величинами максимальной адсорбции не превышают 10%. Ленгмюровский характер изотерм свидетельствует о том, что в процессе адсорбции на всех

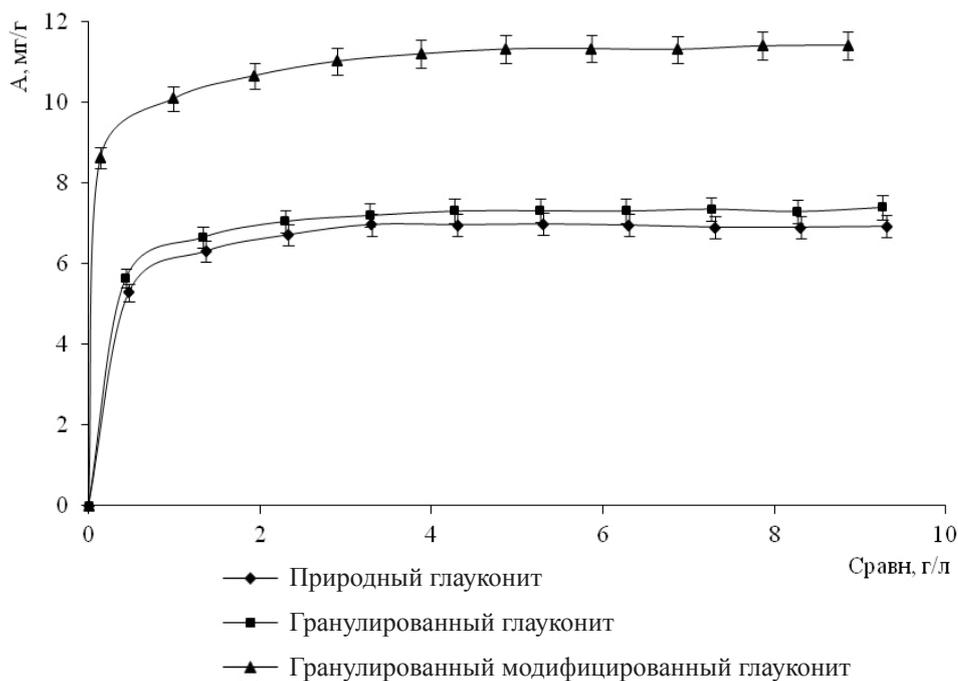


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} образцами исследуемых сорбентов

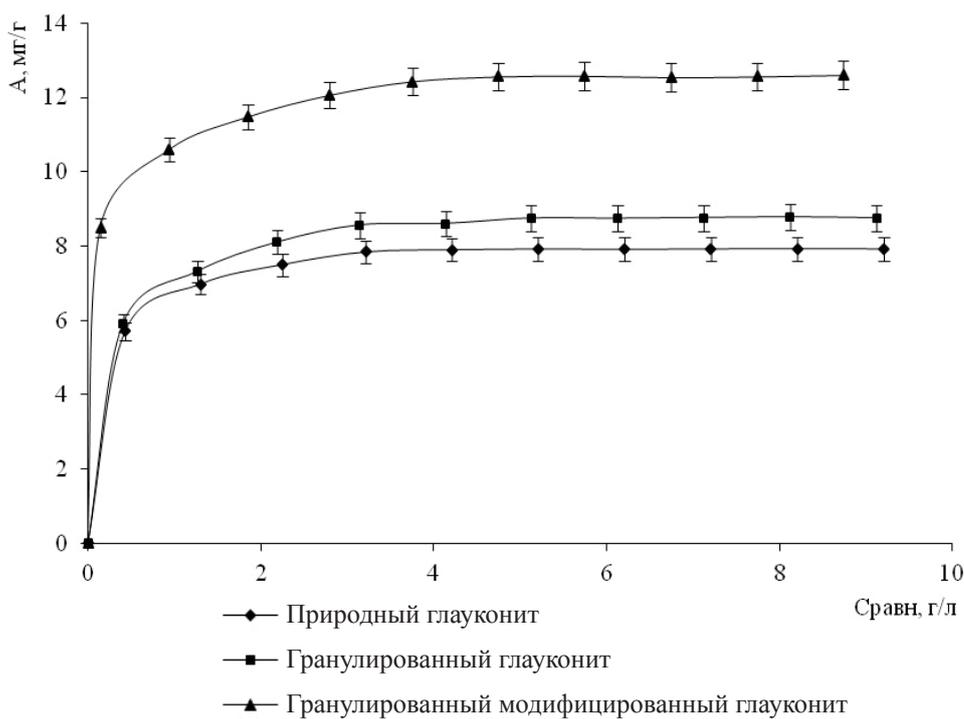


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Cd^{2+} образцами исследуемых сорбентов

изучаемых образцах глауконитов задействованы активные центры, заполнение которых катионами тяжелых металлов из раствора способствует насыщению адсорбента, о чем свидетельствует наличие горизонтальной площадки на кривых изотерм.

Значения максимальной адсорбции A_{max} и констант адсорбционного равновесия K_p , для каждого из исследуемых образцов и по каждому катиону, получены при линейаризации изотерм адсорбции с последующей математической обработкой. Графики линейных функций представлены на рис. 5.

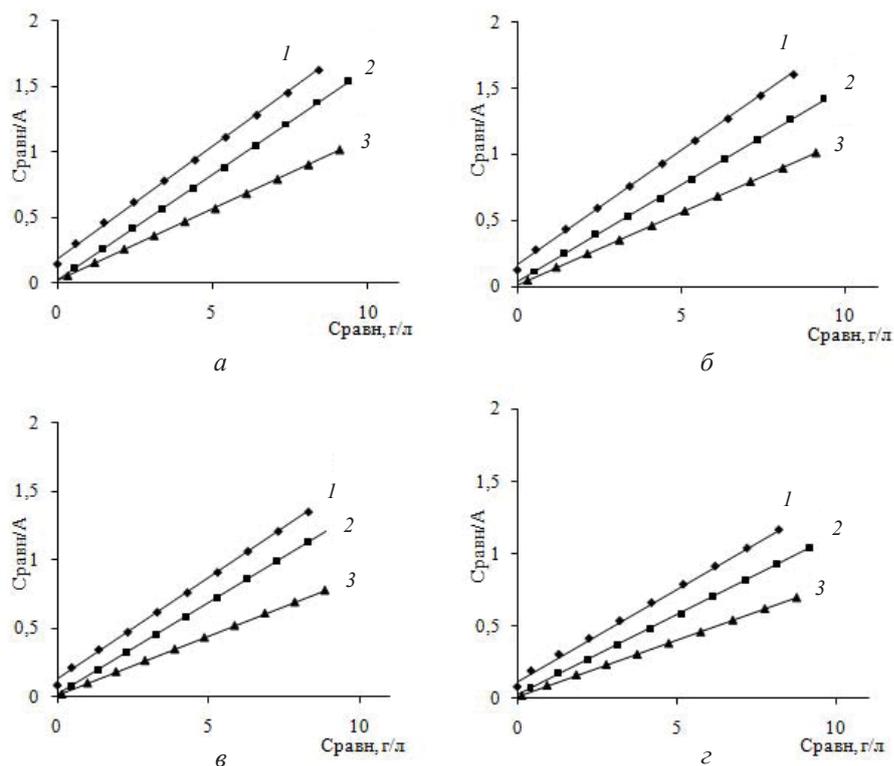


Рис. 5. Линеаризация изотерм адсорбции катионов ТМ (а – Fe^{2+} , б – Mn^{2+} , в – Cu^{2+} , г – Cd^{2+}) образцами исследуемых сорбентов: 1 – природный глауконит, 2 – гранулированный глауконит, 3 – гранулированный модифицированный глауконит

Анализ линеаризованных изотерм адсорбции для всех изученных катионов тяжелых металлов свидетельствует о том, что характер их адсорбции аналогичен.

По изотермам адсорбции определены максимальная адсорбция и константы адсорбционного равновесия для каждого образца сорбента (таблица).

Значения A_{max} и K_p для различных образцов сорбентов относительно исследуемых катионов

Определяемая величина	Катион	Исследуемые образцы глауконита		
		природный	гранулированный	гранулированный модифицированный
Максимальная адсорбция A_{max} , мг/г	Fe^{2+}	5,82±0,29	6,20±0,31	9,16±0,45
	Mn^{2+}	5,80±0,29	6,79±0,34	9,10±0,45
	Cu^{2+}	6,79±0,34	7,49±0,37	11,54±0,57
	Cd^{2+}	7,80±0,39	9,03±0,45	12,84±0,64
Константа адсорбционного равновесия $K_p \cdot 10^{-3}$	Fe^{2+}	0,94±0,05	6,77±0,34	5,74±0,28
	Mn^{2+}	0,96±0,05	4,25±0,21	7,96±0,40
	Cu^{2+}	1,16±0,06	7,14±0,35	8,58±0,43
	Cd^{2+}	1,11±0,06	4,52±0,23	6,71±0,33

Из данных таблицы следует, что исследуемые катионы тяжелых металлов адсорбируются образцами глауконитовых сорбентов неодинаково. Сорбционная активность образцов увеличивается в следующем ряду: $Fe^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$, при этом величины максимальной адсорбции катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} на образцах глауконитовых сорбентов близки между собой.

Сравнение адсорбционных свойств образцов глауконитовых сорбентов показало, что величины максимальной адсорбции гранулированного и природного глауконитов практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что гранулирование мало влияет на сорбционные свойства исходного минерала, однако при этом улучшаются такие эксплуатационные характеристики, как механическая прочность.



Показано, что максимальная адсорбция у модифицированного гранулированного глауконита в 1,5–1,7 раз выше, чем у природного и немодифицированного образцов. Вероятно, такое увеличение сорбционных показателей обусловлено комплексной обработкой гранул растворами кислоты и соли, за счет чего увеличивается количество центров молекулярной и ионообменной адсорбции на поверхности сорбента.

Выводы

Изучена сорбционная активность трех видов глауконита (природного, гранулированного и гранулированного модифицированного) и определено, что активность последнего в 1,5–1,7 раз выше, чем у природного и немодифицированного образцов.

Построены изотермы адсорбции для всех образцов глауконита для всех катионов. Ленгмюровский характер полученных изотерм свидетельствует о том, что в процессе адсорбции на всех изучаемых образцах глауконитов задействованы активные центры, заполнение которых катионами тяжелых металлов из раствора способствует насыщению адсорбента.

Исследуемые катионы тяжелых металлов адсорбируются образцами глауконитовых сорбентов неодинаково. Сорбционная активность образцов увеличивается в следующем ряду: $Fe^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+}$, при этом величины максимальной адсорбции катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} на образцах глауконитовых сорбентов близки между собой.

Модифицированный гранулированный глауконит является перспективным высокоэффективным сорбентом для очистки природных и сточных вод.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 4.1299.2014/К.

Список литературы

1. Будиловский Ю. Я. Эффективная и доступная технология очистки промышленных стоков // Экология и промышленность. 1996. № 7. С. 20–22.
2. Синельцев А. А., Вениг С. Б., Калинин Ю. А., Рыбков В. С., Сержантов В. Г., Стародубов А. В., Захаревич А. М. СВЧ-термообработка комплексных гранулированных сорбентов на основе природного глауконита // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 88–93.
3. Синельцев А. А., Губина Т. И., Степанов А. Н., Сержантов В. Г., Рыбков В. С., Казаринов И. А. Адсорбция ионов свинца (II) и никеля (II) из водных растворов на комплексном гранулированном глауконитовом сорбенте // Техногенная и природная безопасность : сб. тр. Первой Всерос. науч. конф. (Саратов, 1–3 февр. 2011 г.). Саратов : ИЦ «Наука», 2011. С. 54–56.
4. Синельцев А. А., Губина Т. И., Степанов А. Н., Скиданов Е. В., Сержантов В. Г., Голец А. В., Казаринов И. А. Химически модифицированные гранулированные сорбенты на основе природного глауконита для обезжелезивания воды // Техногенная и природная безопасность : сб. тр. Первой Всерос. науч. конф. (Саратов, 1–3 февр. 2011 г.). Саратов : ИЦ «Наука», 2011. С. 57–59.
5. Синельцев А. А., Вениг С. Б., Сержантов В. Г., Рыбков В. С., Скиданов Е. В. Исследование морфологии и химического состава комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов для выбора оптимального технологического решения изготовления гранул // Техногенная и природная безопасность : сб. тр. Первой всерос. науч. конф. (Саратов, 1–3 февраля 2011 г.). Саратов : ИЦ «Наука», 2011. С. 50–53.
6. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1975. 512 с.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–14+544.344.4]

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ РАЗРЕЗА 1 ТЕТРАЭДРА СОСТАВА ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛИЯ – ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА В ИНТЕРВАЛЕ 5–60°C



Д. Г. Черкасов, З. В. Чепурина, В. Ф. Курский, К. К. Ильин

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом в интервале 5–60°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в смесях

компонентов разреза 1 тетраэдра состава четверной системы нитрат калия – вода – пиридин – масляная кислота, включающей тройную жидкостную систему с замкнутой бинальной кривой. Установлено, что с повышением температуры в тетраэдре состава осуществляется контакт объемов двух монотектических состояний критическими нодами. Показано, что эффект выс-