

С. Б. Большанина¹
В. Д. Івченко²
І. Ю. Аблєєва¹

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ ІЗ РОЗЧИНІВ З РІЗНОЮ КИСЛОТНІСТЮ

¹Сумський державний університет

²Сумський національний аграрний університет

З метою оцінки ефективності використання місцевих глинистих мінералів у природоохоронних технологіях досліджено адсорбцію іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} на глинистих мінералах Сумщини. Показано, що процеси адсорбції іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} відрізняються як за показниками адсорбції, так і за механізмом процесу. Іони Fe^{2+} адсорбуються більшою мірою, ніж іони Fe^{3+} . Для іонів Fe^{2+} ймовірна хімічна сорбція з подальшим фізичним осадженням, а для іонів Fe^{3+} — звичайна іонообмінна або фізична адсорбція. Встановлено, що адсорбція іонів Fe^{3+} може бути ефективною лише з розчинів, що мають рН не менше 2, якому відповідає вміст іонів Fe^{3+} не більше 0,01...0,02 моль-екв/л. Застосування глини в якості адсорбентів для видалення іонів феруму з водних розчинів є доцільним і ефективним в процесах доочищення, у поєднанні з іншими реагентними та фізико-механічними методами.

Ключові слова: адсорбція, іони феруму, ізотерма адсорбції, мінеральні сорбенти, глини, кислотність середовища.

Вступ

В Україні з року в рік зростає кількість твердих промислових відходів, серед яких потенційно небезпечними є сховища та майданчики для зберігання шламів гальванічного виробництва. Особливу занепокоєність викликають гальваностоки, що осаджуються вапняним молоком, та шлами, утворені в процесі електрокоагуляційного очищення з використанням залізовмісних реагентів [1]. Важкі метали, що містяться в цих гальваношламах, надходять у ґрунтові води або вимиваються стічними водами і потрапляють в природні водойми. Так, аналіз середньорічного хімічного стоку іонів феруму в басейні найбільших рік Сумщини показав, що у 2010 році сумарно в поверхневій воді з території області надійшло близько 885 т сполук феруму, без урахування фонового вмісту [2]. Акумуляція цих сполук в організмі негативно позначається на життєво важливих функціях гідробіонтів. Крім того, високий вміст у воді іонів феруму не дозволяє використовувати її в низці виробництв.

На сьогодні існують різноманітні методи видалення іонів феруму з водних середовищ, але одним із найперспективніших залишається сорбційний. Перевагою його є відносна дешевизна — метод не потребує значної кількості хімічних реагентів. Але часто він є доцільним лише в процесах доочищення, коли концентрації іонів не надто високі, а інші способи їх видалення економічно не вигідні [3].

Основний текст

Враховуючи, що іони феруму можуть перебувати у розчинах як у вигляді двовалентного, так і тривалентного катіону, метою роботи є проведення досліджень ефективності адсорбції іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} на суглинках з родовищ Сумщини.

Для вивчення процесів адсорбції використовували модельні розчини, приготовані з ферум (II) сульфату $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, та ферум (III) сульфату $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в розчинах, що відповідало вмісту іонів Fe^{2+} від 0,007 до 0,03 (моль-екв/дм³), відповідно, та вмісту іонів Fe^{3+} від 0,009 до 0,02 (моль-екв/дм³), відповідно.

В якості адсорбентів використовували глину (родовище с. Руднівка Сумського району), хімічний склад якої становив (%): SiO_2 — 63,22; Al_2O_3 — 18,24; Fe_2O_3 — 7,0; TiO_2 — 1,27; CaO — 2,677; MgO — 0,82; в. п. п. — 7,65. Рентгенофазовий аналіз цього зразка глини на рентгенівському дифрактометрі ДРОН — 1-УМ, показав, що зразок містить до 15 % смектитових мінералів. Крім того, в глині у великій кількості зустрічаються α -кварц (близько 60 %), гідрослюди, польові шпати

(до 10 %), доломіт, кальцит, змішано-шарові силікати (до 5 %), що практично не беруть участі в процесах адсорбції [4].

Вивчення процесів адсорбції іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} проводили згідно зі стандартною методикою, що полягає у встановленні показника адсорбції у разі контакту адсорбату з адсорбентом протягом 10 хв [5]. Вміст іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} у фільтраті визначали фотоколориметричним методом згідно зі стандартною методикою. Показник адсорбції розраховували за формулою

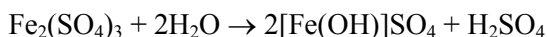
$$A = \frac{(C_0 - C)V \cdot 1000}{m_a},$$

де C_0 — вихідна концентрація адсорбтиву в моль-екв/дм³; C — рівноважна концентрація адсорбтиву в моль-екв/дм³; V — об'єм розчину адсорбтиву в дм³; m_a — маса адсорбенту в г; A — показник адсорбції, ммоль/г.

Аналіз розглянутих залежностей $A = (f)C$ показує, що ефективніше сорбент видаляє з розчинів іони Fe^{2+} (рис.).

З графіків видно, що максимальне значення показника адсорбції для Fe^{2+} перевищує 0,7 ммоль/г, тоді як для іонів Fe^{3+} цей показник менший 0,3 ммоль/г.

Крім того, на кривій ізотерми адсорбції іонів феруму (III) спостерігається деяке зниження показника адсорбції іонів Fe^{3+} з досягненням стадії плато на ізотермі. Ймовірно, це є наслідком процесу кислотної руйнації мінеральної складової глини, спричиненої гідролізом $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



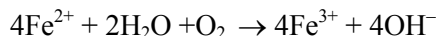
Кислота, що утворюється внаслідок гідролізу, вимиває іони феруму з глини, збільшуючи концентрацію Fe^{3+} в розчині. Це підтверджується даними, наведеними в табл. Водні розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ характеризуються кислою реакцією середовища, яка зростає зі збільшенням концентрації адсорбату у розчині. Однак процес руйнації глинистої складової починає переважати над процесами адсорбції лише в разі вмісту адсорбтиву у вихідному розчині вище 0,9...1 г/дм³ (0,02 моль-екв/дм³), що відповідає рН = 1,2...1,5.

У той же час розчин FeSO_4 має вищі значення рН, меншу кислотність. Навіть за вмісту FeSO_4 в розчині 2 г/дм³ (0,026 моль-екв/дм³), рН такого розчину не нижче 3,6. Така реакція середовища не приводить до помітної кислотної руйнації глинистого каркасу.

Концентрація та кислотність розчинів адсорбату, що містять іони феруму

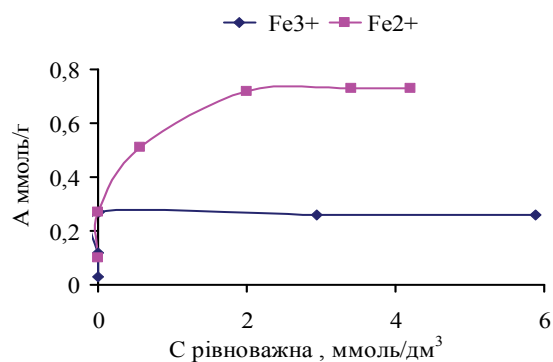
Розчин Fe^{3+}			Розчин Fe^{2+}		
C_0 , моль-екв/дм ³	$C_{\text{рівн}}$, моль-екв/дм ³	рН	C_0 , моль-екв/дм ³	$C_{\text{рівн}}$, моль-екв/дм ³	рН
0,022	0,025	1,3	0,026	0,019	3,6
0,012	0,011	1,8	0,013	0,0066	4
0,009	0,003	2,8	0,0066	0,002	4,5

На думку авторів, поглинання іонів Fe^{2+} відбувається за механізмом хімічної сорбції, якій не заважає слабка кислотність розчину солі. В процесі контакту розчину з адсорбентом відбувається часткове окиснення іонів Fe^{2+} до іонів Fe^{3+} за рівнянням реакції



після чого, на глинистій матриці відбувається процес осадження еквівалентних кількостей нерозчинного феруму (III) гідроксиду, що і приводить до ефективного видалення іонів з розчину.

Адсорбція іонів Fe^{3+} значною мірою залежить від кислотності середовища і може бути ефективною лише з розчинів, що мають рН не менше 2, що відповідає вмісту іонів Fe^{3+} не більше 0,01 моль-екв/дм³. Зі збільшенням концентрації іону Fe^{3+} в розчині зменшується рН і відбувається вимивання іонів феруму зі складу кристалічної ґратки глини.



Ізотерми адсорбції іонів Fe^{2+} та Fe^{3+}

Висновки

Процеси адсорбції іонів феруму Fe^{3+} та Fe^{2+} відрізняються як за показниками адсорбції, так і за механізмом процесу. Іони Fe^{2+} адсорбуються більшою мірою, ніж іони Fe^{3+} . Для іонів Fe^{2+} ймовірно є хімічна сорбція з подальшим фізичним осадженням, а для іонів Fe^{3+} звичайна іонообмінна або фізична адсорбція.

На процеси адсорбції іонів Fe^{3+} на глинистих сорбентах впливає кислотність середовища. У разі зменшення $\text{pH} < 2$ в розчині процес адсорбції іонів погіршується внаслідок руйнації глинистої складової гідролізною кислотою. При цьому спостерігається вимивання іонів феруму з мінералу і збільшення концентрації іона в адсорбаті.

Застосування глини як адсорбентів для видалення іонів феруму з водних розчинів в поєднанні з іншими реагентними та фізико-механічними методами є доцільним і ефективним в процесах доочищення у поєднанні з іншими реагентними та фізико-механічними методами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Большаніна С. Б. Аналіз екологічного стану поверхневих вод Сумської області / С. Б. Большаніна, В. Д. Дудченко // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія «Механізація та автоматизація виробничих процесів». — 2004. — № 11. — С. 116—119.
2. Івченко В. Д. Очищення стічних і поверхневих вод від іонів амонію та феруму глинистими мінералами Сумської області : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / Івченко Вікторія Дмитрівна ; Сумський держ. ун-т. — Суми., 2012. — 20 с.
3. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами : моногр. / М. С. Мальований, І. М. Петрушка. — Львів : вид-во ун-ту «Львівська політехніка», 2012. — 180 с.
4. Захарко Я. М. Аналіз мікроструктури глинистих мінералів Сумської області / Я. М. Захарко, В. Д. Дудченко, С. Б. Большаніна // Вісник національного університету «Львівська політехніка» — 2008. — № 609. — С.239—242.
5. Большаніна С. Б. Застосування адсорбції іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} глинистими мінералами в природоохоронних технологіях / С. Б. Большаніна, І. Г. Воробійова, В. Д. Івченко // Актуальні проблеми дослідження довкілля : V Міжнародна наукова конференція 23—25 травня 2013 р. : тези доп. — Т. 2. — Суми, 2013. — С. 267—270.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 29.10.2013

Большаніна Світлана Борисівна — канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри загальної хімії, e-mail: svet.bolshanina@gmail.com, **Аблієва Ірина Юрійвна** — аспірантка загальної хімії.

Сумський державний університет;

Івченко Вікторія Дмитрівна — канд. техн. наук, доцент кафедри хімії.

Сумський національний аграрний університет

S. B. Bolshaina¹
V. D. Ivchenko²
I. Yu. Ablieieva¹

Study of adsorptive removal efficiency of iron ions from the solutions within different acidity

¹Sumy State University

²Sumy National Agrarian University

Adsorption of ions Fe^{3+} and Fe^{2+} on clay minerals of Sumy region has been studied in order to evaluate efficiency of local clay minerals in environmental technologies. It has been shown that adsorption processes of ions Fe^{3+} and Fe^{2+} are different both in terms of adsorption and of the mechanism of the process. Fe^{2+} ions are adsorbed to greater extent than Fe^{3+} ions. Chemical sorption followed by physical vapor deposition is probable for Fe^{2+} ions, and conventional ion exchange or physical adsorption is probable for Fe^{3+} ions. It has been found that adsorption of Fe^{3+} ions can be effective only in solutions having not less than 2 pH, which corresponds to Fe^{3+} ion content of not more than 0.01-0.02 mol-eq/l. The use of clay as adsorbent for removing iron ions from aqueous solutions is useful and effective in the purification process, in conjunction with other reactant and physical and mechanical methods.

Keywords: adsorption, iron ions, adsorption isotherm, mineral sorbents, clay, acidity.

Bolshanina Svitlana B. — Cand. Sc. (Eng), Assistant Professor, Head of the Chair of General Chemistry e-mail: svet.bolshanina@gmail.com, **Ablieieva Iryna Yu.** — Post-Graduate Student of the Chair of General Chemistry; **Ivchenko Viktoria D.** — Cand. Sc. (Eng), Assistant Professor of the Chair of Chemistry

С. Б. Большанина¹
В. Д. Ивченко²
И. Ю. Аблеева¹

Исследование эффективности адсорбционного удаления ионов железа из растворов с различной кислотностью

¹Сумской государственной университет

²Сумской национальной аграрный университет

С целью оценки эффективности использования местных глинистых минералов в природоохранных технологиях исследована адсорбция ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} на глинистых минералах Сумщины. Показано, что процессы адсорбции ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} отличаются как по показателям адсорбции, так и по механизму процесса. Ионы Fe^{2+} адсорбируются в большей степени, чем ионы Fe^{3+} . Для ионов Fe^{2+} вероятна химическая сорбция с последующим физическим осаждением, а для ионов Fe^{3+} — обычная ионообменная или физическая адсорбция. Установлено, что адсорбция ионов Fe^{3+} может быть эффективной только из растворов, имеющих pH не менее 2, которому соответствует содержание ионов Fe^{3+} не более 0,01-0,02 моль-экв / л. Применение глин в качестве адсорбентов для удаления ионов железа из водных растворов является целесообразным и эффективным в процессах доочистки, в сочетании с другими реагентными и физико-механическими методами.

Ключевые слова: адсорбция, ионы железа, изотерма адсорбции, минеральные сорбенты, глины, кислотность среды.

Большанина Светлана Борисовна — канд. техн. наук, доцент, заведующая кафедрой общей химии, e-mail: svet.bolshanina@gmail.com, **Аблеева Ирина Юрьевна** — аспирантка кафедры общей химии;

Ивченко Виктория Дмитриевна — канд. техн. наук, доцент кафедры химии