

Научная статья

Original article

УДК 544.478.3:549.623.59:66.081

DOI:10.24412/2588-0209-2021-10444

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ЖЕЛЕЗА(III)
ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ВЕРМИКУЛИТОМ ИЗ ОБЪЕКТОВ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**PREDICTION OF THE PARAMETERS OF IRON(III) SORPTION BY
IMMOBILIZED VERMICULITE FROM AGRICULTURAL OBJECTS**



Луцко Татьяна Павловна, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии и биофизики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет ветеринарной медицины» (196084 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Черниговская, д. 5), тел. 8(812) 388-17-30, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5513-5437>, tplutsko@yandex.ru

Осипова Алла Вячеславовна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева» (127550 Россия, Москва, Тимирязевский проезд, д. 2), тел. 8(911) 715-00-10, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2217-324X>, osipova_allya_v@mail.ru

Смирнова Екатерина Михайловна, кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии и биофизики, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет ветеринарной медицины» (196084 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Черниговская, д. 5), тел. 8(812) 388-17-30, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3680-7685>, esmirnova82@yandex.ru

Tatyana P. Lutsko, candidate of chemistry sciences, associate professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry and Biophysics, St. Petersburg State University of Veterinary Medicine (5 Chernigovskaya st., St. Petersburg, 196084 Russia), tel. 8(812) 388-17-30, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5513-5437>, tplutsko@yandex.ru

Alla V. Osipova, candidate of chemistry sciences, associate professor, associate professor of Department of Chemistry, Russian State Agrarian University - Timiryazev Moscow Agricultural Academy, (2 Timiryazevsky passage, Moscow, 127550 Russia), tel. +7(911) 715-00-10, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2217-324X>, osipova_alla_v@mail.ru

Ekaterina M. Smirnova, candidate of pedagogical sciences, associate professor, associate professor of the Department of Inorganic Chemistry and Biophysics, St. Petersburg State University of Veterinary Medicine (5 Chernigovskaya st., St. Petersburg, 196084 Russia), tel. 8(812) 388-17-30, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3680-7685>, esmirnova82@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматривается возможность применения минерала вермикулит в качестве сорбента по отношению к катионам железа (III). В некоторых странах наблюдается значительный дефицит пресной воды. Нередко пресные воды содержат различные соли железа и других тяжелых металлов в количествах, токсичных для живого организма, или затрудняющих работу технических устройств. Длительное использование загрязнённой воды приводит к различным заболеваниям животных и человека. Для извлечения катионов тяжелых металлов, среди которых особо выделяется железо, из разнообразных объектов окружающей среды, а также объектов сельскохозяйственного назначения, весьма эффективно применение методов предварительного концентрирования. Особое место среди природных сорбентов занимает вермикулит – экологически чистый, экономически выгодный природный

препарат, гидрофобность которого позволяет расширить спектр его применения не только для очистки природных вод, но и промышленных и бытовых стоков, ликвидации разливов нефтепродуктов, органических токсических жидкостей в акватории, а также объектов сельскохозяйственного назначения. Например, некоторые ученые предлагают использовать вермикулит в птицеводстве, пушном звероводстве, животноводстве в качестве подстилки и в качестве энтеросорбента. В целях повышения эффективности использования сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов, например, железа, были проведены исследования по иммобилизации вермикулита. Для экспериментального обоснования выбора модификатора необходимо было сопоставить скорости сорбции ионов железа из растворов различной концентрации, а также константы скорости. В результате проведенного исследования установлено, что активность вермикулита, модифицированного магнием, выше его нативной формы в 1,6 раза. Кроме того, показана возможность использования иммобилизованного вермикулита не только для очистки мягких природных вод от токсичных ионов железа(III), но и одновременного обогащения их недостающими ионами магния для улучшения качества питьевой воды, что подчеркивает практическую значимость данной работы.

Abstract. The article considers the possibility of using the mineral vermiculite as a sorbent in relation to iron (III) cations. In some countries there is a significant shortage of fresh water. Fresh water often contains various salts of iron and other heavy metals in quantities that are toxic to a living organism, or complicate the operation of technical devices. Prolonged use of polluted water leads to various diseases of animals and humans. To extract heavy metal cations, among which iron stands out, from a variety of environmental objects, as well as agricultural objects, the use of pre-concentration methods is very effective. A special place among natural sorbents is occupied by vermiculite - an environmentally friendly, cost-effective natural preparation, the hydrophobicity of which allows to expand the range of its application not only for the purification of natural waters, but also industrial and domestic

wastewater, the elimination of oil spills, organic toxic liquids in the water area, as well as agricultural facilities. For example, some scientists suggest using vermiculite in poultry farming, fur farming, animal husbandry as a litter and as an enterosorbent. In order to increase the efficiency of the use of sorbents for the extraction of heavy metal ions, for example, iron, studies have been conducted on the immobilization of vermiculite. To experimentally substantiate the choice of a modifier, it was necessary to compare the rates of sorption of iron ions from solutions of different concentrations, as well as the rate constants. As a result of the study, it was found that the activity of magnesium-modified vermiculite is 1.6 times higher than its native form. In addition, the possibility of using immobilized vermiculite is shown not only to purify soft natural waters from toxic iron(III) ions, but also to simultaneously enrich them with missing magnesium ions to improve the quality of drinking water, which emphasizes the practical significance of this work.

Ключевые слова: сорбция, вермикулит, железо, объекты сельскохозяйственного назначения.

Keywords: sorption, vermiculite, iron cation, agricultural objects.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в ряде городов и населённых пунктов нашей страны наблюдается неблагоприятная обстановка по обеспечению населения питьевой водой требуемого качества. Часто в воде встречается повышенное содержание ионов металлов. Длительное использование загрязнённой воды приводит к различным заболеваниям животных и человека. Ионы металлов (меди, железа, алюминия) накапливаются в печени, что приводит к её разрушению [1].

Ежегодная потребность населения Земли в чистой воде уже сравнима с её объемами, возобновляемыми природой естественным путем. В ряде регионов наблюдается значительный дефицит пресной воды. Нередко пресные воды содержат различные соли железа и других тяжелых металлов в количествах,

токсичных для живого организма или затрудняющих работу технических устройств.

Одним из наиболее распространенных загрязнителей природных вод является железо, поэтому фактор присутствия ионов железа в воде играет решающую роль при оценке ее качества. Согласно нормативам СанПиН [2] содержание этого металла в питьевой воде суммарно в предельных концентрациях не должно превышать 0,30 мг/л. Поверхностные воды средней части России несут обычно от 0,1 до 1 мг/л, а подземные – до 15-20 мг/л общего железа. При содержании железа более 1 мг/л вода становится практически непригодной даже для хозяйственно-бытового применения.

В поверхностных водах чаще отмечается присутствие Fe III – железа в трехвалентном состоянии, которое называют коллоидным. При хорошей аэрации концентрация редко достигает высоких значений. Аэрация – один из методов удаления растворённого железа наряду с окислительным обезжелезиванием, мембранным, электромагнитным и др. методами. В подземных водах и резервуарах при отсутствии карбонатов и сульфидов часто происходит накопление Fe II – двухвалентного до концентраций порядка 1 мг/л и более. Даже при соблюдении содержания железа в воде в норме и установленных характеристик рН соли двухвалентного Fe становятся нестабильны, выпадая в осадок ржавого цвета в виде гидроксида железа.

Для анализа природных вод используется множество физико-химических методов, но при условии относительно небольшой концентрации химических примесей и необходимости их максимального извлечения предпочтение отдается сорбционным методам, обладающим такими характеристиками, как экспрессность, полнота извлечения, относительно невысокая стоимость оборудования.

В СПбГУВМ на кафедре зоогигиены много лет изучалась возможность использования вермикулита в птицеводстве, пушном звероводстве, животноводстве в качестве подстилки и в качестве энтеросорбента [3].

В качестве сорбента нами был выбран вермикулит – экологически чистый, экономически выгодный природный препарат, гидрофобность которого позволяет расширить спектр его применения не только для очистки природных вод, но и промышленных и бытовых стоков, ликвидации разливов нефтепродуктов, органических токсических жидкостей в акватории, а также объектов сельскохозяйственного назначения [4-7].

В целях повышения эффективности использования сорбента были проведены исследования по иммобилизации вермикулита. Для экспериментального обоснования выбора модификатора необходимо было сопоставить скорости сорбции ионов железа из растворов различной концентрации, а также константы скорости.

МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходные растворы с концентрациями 0,1 мг/мл и 0,25 мг/мл были приготовлены из железоаммонийных квасцов, содержащих железо (III). Контроль кислотности среды проводили на рН-метре «Иономер И-500» с точностью измерения ± 0.05 ед. рН. Контроль концентрации элемента в растворе после сорбции был осуществлен методом колориметрии на приборе КФК-2. В зависимости от месторождения свойства вермикулита отличаются. В данной работе был исследован вермикулит Ковдорского месторождения (Карелия).

ХОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Условия сорбции – время (τ , мин), температура (t , °С), оптимальная кислотность (pH_{opt}) – исследовали по известным методикам. Изучение оптимальных условий сорбции проводили в растворах объемом 50 мл, содержащих 50 мкг элемента и 50 мг сорбента. Из графика зависимости R , % – рН, где R – степень сорбции, находили pH_{opt} и pH_{50} . Величину сорбционной емкости сорбента (СЕС) определяли как количество элемента (в мг), сорбированное 1 г сорбента в определенных оптимальных условиях сорбции. На основании СЕС были рассчитаны такие характеристики, как динамическая

обменная емкость (ДОЕ) и статическая обменная емкость (СОЕ) вермикулита (таблица 1).

Исследуемый раствор пропускали через слой сорбента со скоростью 2 см³/мин порциями по 50 см³ при температуре 293 К. Каждые 30 мин отбирали фильтрат для анализа на содержание иона железа(III), а в случае модифицированного Mg²⁺-вермикулита – и на содержание ионов магния.

Сорбция иона железа (III) двумя видами вермикулита (в нативной и магниевой формах) была изучена в динамическом режиме. Сорбционные колонки диаметром 1,3 см заполняли сорбентом на высоту 26 см. Объем сорбента составил 34,5 см³, масса – 8,5 г.

По экспериментальным данным были рассчитаны основные характеристики сорбента: скорость сорбции, полнота извлечения иона, обменная ёмкость, активность сорбента (таблица 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что количественная сорбция железа ($R = 69 - 87 \%$) наблюдается при постоянном перемешивании в интервале pH 2,0 – 7,0 (Рисунок 1).

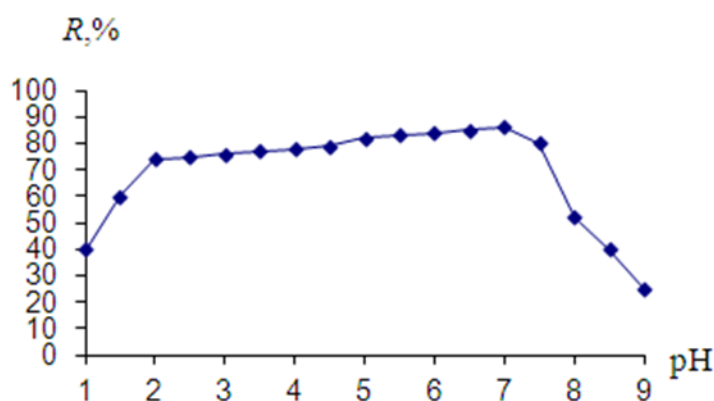


Рис. 1. Зависимость степени извлечения катионов железа (III) ($R, \%$) от интервала кислотности среды.

Таблица 1.

Характеристики процесса сорбции Fe (III) вермикулитом в нативной форме

$$(t = 20 \pm 2^\circ\text{C}, \mu = 1, R = 69 - 87\%, n = 5, P = 0.95)$$

Сорбент	$\text{pH}_{\text{опт}}$	pH_{50}	ДОЕ_{Fe} , мг/г	СОЕ_{Fe} , мг/г
Вермикулит Ковдорского месторождения (нативная форма)	2,0 – 7,0	1,5	0,078	0,061

Следует отметить, что немаловажным фактором в поглощении катионов железа вермикулитом является их количество в исходном растворе (таблица 2). Так, при прочих равных условиях, из исходного раствора с концентрацией 0,25 мг/мл, по сравнению с 0,10 мг/мл, поглощено было больше на 25,5%.

Таблица 2.

Физико-химические показатели поглощения катионов железа вермикулитом

Катион	Исходная концентрация, мг/мл	поглощено из исходного раствора			
		Всего, мг	На 1 г вермикулита	Всего, %	Насыщение обменного комплекса, %
Fe^{3+}	0,10	9,61	2,73	48,11	3,20 – 4,81
Fe^{3+}	0,25	36,82	10,52	73,64	12,52 – 18,81

В результате эксперимента было установлено, что динамическая ёмкость модифицированного вермикулита в 1,5 раза больше по сравнению с природной формой. Обнаружено повышение скорости сорбции с увеличением концентрации сорбируемого иона нативным вермикулитом; причем большее увеличение наблюдается на модифицированной форме. Степень извлечения иона нативной формой вермикулита возрастает от 58,00 – 42,81 % до 63,20 – 47,51 % с увеличением концентрации Fe^{3+} от 0,1мг/см³ до 0,25мг/см³, а Mg^{2+} -модифицированной формой – в пределах 98,21 – 68,00% при $c_{\text{Fe}^{3+}}=0,1\text{мг/моль}$.

Вероятно, встроенный в матрицу сорбента ион магния порождает новый активный центр, стимулирующий ионный обмен. Активность Mg^{2+} -вермикулита выше его нативной формы в 1,6 раза.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Проведенные исследования подтверждают эффективность применения вермикулита не только в таких областях сельского хозяйства, как птицеводство, пушное звероводство, животноводство [8, 9]. Обожженный вермикулит является катионообменником с ёмкостью поглощения 1,0 – 1,5 мг /г сухого вещества. Химически и биологически инертен, поэтому может быть использован как сорбент газовых и жидких промышленных отходов; в производстве тепло- и звукоизолирующих материалов [10]; как корнеобитаемая среда для растений в гидропонике [11]. При относительно невысокой стоимости данный сорбент можно использовать для очистки воды от ионов тяжелых металлов и особенно от Fe^{3+} . Кроме того, сопоставление сорбционных характеристик позволяет сделать вывод о большей эффективности Mg^{2+} -вермикулита по отношению к катиону Fe(III).

ВЫВОДЫ

В результате эксперимента было установлено, что динамическая ёмкость модифицированного вермикулита в 1,5 раза больше по сравнению с природной формой. Обнаружено увеличение скорости сорбции с увеличением концентрации сорбируемого иона нативным вермикулитом; причем большее увеличение наблюдается на модифицированной форме. Активность вермикулита, модифицированного магнием, выше его нативной формы в 1,6 раза. Таким образом, показана возможность использования иммобилизованного вермикулита не только для очистки мягких природных вод от токсичных ионов железа (III), но и одновременного обогащения их недостающими ионами магния для улучшения качества питьевой воды, что подчеркивает несомненную практическую значимость данной работы.

Литература

1. Апанасенко, О.А. Сорбционная способность природного и модифицированного вермикулита и цеолита / Апанасенко О.А., Каткова С.А., Жамская Н.Н., Бянкина Л.С. // Вестник МАНЭБ. 2021. Т. 26. № 2. С. 30 – 33.
2. Санитарные правила «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников». СанПиН 2.1.4.1175-02 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901836057>. - Дата обращения: 10.12.2021.
3. Луцко, Т.П. Биохимическая оценка некоторых показателей сорбции тяжелых металлов минералом вермикулит / Луцко Т.П., Осипова А.В. // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии, 2019.– №4. С. 136 – 137.
4. Козинцева, А.А. Изучение гранулометрического состава природного сорбента вермикулита / Козинцева А.А., Панкина И.А. // Товароведение, технология и экспертиза: инновационные решения и перспективы развития. Материалы II национальной научно-практической конференции. ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина»; Кафедра Товароведения, технологии сырья и продуктов животного и растительного происхождения имени С.А. Каспарьянца. Москва, 2021. С. 346 – 351.
5. Филатова, С.С. Применение отходов производства и минерального сырья для подготовки субстратов // Инновационные тенденции развития российской науки. Материалы XIV Международной научно-практической конференции молодых ученых. Красноярск, 2021. С. 92 – 95.
6. Мельников, А.А. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита / Мельников А.А., Гордина Н.Е., Тюканова К.А., Гусев Г.И., Гущин А.А., Румянцев Р.Н. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 8. С. 63 – 71.
7. Ефремова, О.С. Эффективность использования вермикулита при очистке сточных вод от нефтепродуктов / Ефремова О.С., Верхотуров В.П. //

Инженерные системы и городское хозяйство. Сборник материалов научных трудов. Сер. "Инженерные системы и городское хозяйство", Санкт-Петербург, 2020. С. 33 – 39.

8. Польских, С.В. Применение вермикулита в ветеринарии как необходимое условие повышения показателей продуктивности животных и сохранности их молодняка /Польских С.В., Грызлов В.А. // Актуальные вопросы ветеринарной биологии. 2020. № 3(47). С. 50 – 56.

9. Жиенбаева, С.Т. Использование природных минералов в кормлении сельскохозяйственной птицы / Жиенбаева С.Т., Ермуканова А.М., Мынбаева А.Б. // Механика и технологии. 2020. № 4 (70). С. 89 – 94.

10. Пучкова, Т.Ю. Особенности использования вермикулита, перлита и кристаллогидратов для обеспечения техносферной безопасности // Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО. Материалы XLVI научной и учебно-методической конференции. 2017. С. 254 – 256.

11. Иванов, Д.И. Изучение состава субстрата для выращивания рассады овощных культур /Иванов Д.И., Иванова Н.Н., Родионова А.С. // Тенденции развития науки и образования. 2021. № 73-2. С. 138 – 141.

References

1. Apanasenko, O.A. Sorbtionnaya sposobnost' prirodnogo i modifitsirovannogo vermikulita i tseolita / Apanasenko O.A., Katkova S.A., Zhamskaya N.N., Byankina L.S. // Vestnik MANEHB. 2021. T. 26. № 2. p. 30 – 33.

2. Sanitarnye pravila «Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody netsentralizovannogo vodosnabzheniya. Sanitarnaya okhrana istochnikov».SaNPIN 2.1.4.1175-02 [Ehlektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: <http://docs.cntd.ru/document/901836057>. - Data obrashcheniya: 10.12.2021.

3. Lutsko, T.P. Biokhimicheskaya otsenka nekotorykh pokazatelei sorbtsii tyazhelykh metallov mineralom vermikulit / Lutsko T.P., Osipova A.V. // Voprosy normativno-pravovogo regulirovaniya v veterinarii, 2019.– №4. p. 136 – 137.

4. Kozintseva, A.A. Izuchenie granulometricheskogo sostava prirodnogo sorbenta vermikulita / Kozintseva A.A., Pankina I.A. // *Tovarovedenie, tekhnologiya i ehkspertiza: innovatsionnye resheniya i perspektivy razvitiya. Materialy II natsional'noi nauchno-prakticheskoi konferentsii. FGBOU VO «Moskovskaya gosudarstvennaya akademiya veterinarnoi meditsiny i biotekhnologii – MVA imeni K.I. Skryabina»*; Kafedra Tovarovedeniya, tekhnologii syr'ya i produktov zhivotnogo i rastitel'nogo proiskhozhdeniya imeni S.A. Kaspar'yantsa. Moskva, 2021. p. 346 – 351.

5. Filatova, S.S. Primenenie otkhodov proizvodstva i mineral'nogo syr'ya dlya podgotovki substratov // *Innovatsionnye tendentsii razvitiya rossiiskoi nauki. Materialy XIV Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchennykh. Krasnoyarsk, 2021. p. 92 – 95.*

6. Mel'nikov, A.A. Sintez sorbtzionnykh sistem na osnove mekhanokhimicheskoi aktivirovannogo vermikulita / Mel'nikov A.A., Gordina N.E., Tyukanova K.A., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N. // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2021. T. 64. № 8. p. 63 – 71.*

7. Efremova, O.S. Ehffektivnost' ispol'zovaniya vermikulita pri ochistke stochnykh vod ot nefteproduktov / Efremova O.S., Verkhoturov V.P. // *Inzhenernye sistemy i gorodskoe khozyaistvo. Sbornik materialov nauchnykh trudov. Ser. "Inzhenernye sistemy i gorodskoe khozyaistvo", Sankt-Peterburg, 2020. p. 33 – 39.*

8. Pol'skikh, S.V. Primenenie vermikulita v veterinarii kak neobkhodimoe uslovie povysheniya pokazatelei produktivnosti zhivotnykh i sokhrannosti ikh molodnyaka / Pol'skikh S.V., Gryzlov V.A. // *Aktual'nye voprosy veterinarnoi biologii. 2020. № 3(47). p. 50 – 56.*

9. Zhienbaeva, S.T. Ispol'zovanie prirodnykh mineralov v kormlenii sel'skokhozyaistvennoi ptitsy / Zhienbaeva S.T., Ermukanova A.M., Mynbaeva A.B. // *Mekhanika i tekhnologii. 2020. № 4 (70). p. 89 – 94.*

10. Puchkova, T.YU. Osobennosti ispol'zovaniya vermikulita, perlita i kristallogidratov dlya obespecheniya tekhnosfernoi bezopasnosti // *V sbornike:*

Al'manakh nauchnykh rabot molodykh uchenykh Universiteta ITMO. Materialy XLVI nauchnoi i uchebno-metodicheskoi konferentsii. 2017. p. 254 – 256.

11. Ivanov, D.I. Izuchenie sostava substrata dlya vyrashchivaniya rassady ovoshchnykh kul'tur /Ivanov D.I., Ivanova N.N., Rodionova A.S. // Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya. 2021. № 73-2. p. 138 – 141.

© Луцко Т.П., Осипова А.В., Смирнова Е.М., 2021. *International agricultural journal*, 2021, № 5, 955-967.

Для цитирования: Луцко Т.П., Осипова А.В., Смирнова Е.М. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ЖЕЛЕЗА (III) ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ВЕРМИКУЛИТОМ ИЗ ОБЪЕКТОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ//International agricultural journal. 2021. № 5, 955-967.