



УДК 553.611.5:553.611.6

## Установление кинетических закономерностей сорбции ионов $\text{Cu}^{2+}$ нативными и магнией – замещенными формами монтмориллонитовых глин

Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А.

*Белгородский государственный университет, Белгород*

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

### Аннотация

Представлены результаты исследования кинетических закономерностей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  различными формами глины месторождения п. Маслова Пристань Шебекинского района Белгородской области. Обработка исходных форм глины растворами хлорида магния приводит к увеличению поглотительной способности сорбентов по отношению к ионам меди 4 раза, а эффективность сорбции достигает 99 - 100 масс. %.

**Ключевые слова:** адсорбция, тяжелые металлы, монтмориллонитовые глины, очистка воды

Results of research of kinetic laws of sorption of ions  $\text{Cu}^{2+}$  are presented by various forms of clay of a minefield Maslova Pristan of Shebekino area, Belgorod region. Processing of initial forms of clay by solutions of chloride of magnesium leads to increase in absorbing ability of sorbents in relation to copper ions 4 times, and efficiency of sorption reaches 99 - 100 weight percentage.

**Key words:** adsorption, heavy metals, montmorillonite clays, water treating

### Введение

Глины являются одними из важнейших видов промышленного неметаллического сырья и в настоящее время находят все большее применение. Разнообразие областей практического использования глинистого сырья обусловлено не только его доступностью, но и возможностью получения на его основе материалов, обладающих новыми, улучшенными свойствами, удовлетворяющими конкретным практическим нуждам.

В настоящее время существуют и продолжают разрабатываться различные способы модифицирования глинистых минералов путем химического (обработка растворами солей, щелочей, органических и минеральных кислот) и физического (например, ультразвукового) воздействия [1 – 4]. Подобная обработка адсорбентов, в частности слоистых силикатов, ведет к выщелачиванию катионов, нарушению ионообмена, увеличению поровых пространств, удельной поверхности, что в свою очередь способствует увеличению адсорбционной емкости [5 - 7].

## Теоретическая часть

Глинистые минералы обладают ярко выраженными ионно-обменными свойствами, что обусловлено малым размером частиц и высокой удельной поверхностью определяющими их повышенную адсорбционную способность [8]. Это свойство позволяет использовать глины как природные высокоэффективные сорбенты для защиты почв, грунтов и подземных вод от техногенных загрязнений. Из всех глинистых минералов наибольшей емкостью поглощения обладают вермикулит и монтмориллонит (80 – 150 мг-экв/ 100 г).

Высокая сорбционная емкость монтмориллонита объясняется тем, что в его кристаллах обмен ионами происходит не только на внешней поверхности, но и внутри кристаллической решетки в полостях между кремнекислородными тетраэдрическими слоями.

Сорбционные процессы, осуществляемые монтмориллонитами происходят по трем механизмам:

а) по типу замещения катионами обменного катионного комплекса, размещающегося как между элементарными слоями, так и по базальным поверхностям частиц минералов;

б) с помощью водородных связей во внешних гидроксильных группах;

в) с помощью валентных «оборванных» связей на краях и углах, на сдвиговых ступенях роста кристаллов монтмориллонита [9, 10].

Чаще всего имеют место все указанные процессы с преобладанием какого либо из них.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетических закономерностей сорбции иона  $\text{Cu}^{2+}$  нативной, обогащенной и полученными при различных условиях магний-замещенными формами монтмориллонитовой глины месторождения п. Маслова Пристань Шебекинского района Белгородской области. Химический, минералогический составы, удельная поверхность, пористость и величина  $\zeta$ -потенциала частиц образцов установлены нами в предыдущих исследованиях [11].

## Эксперимент

Изучение гранулометрического состава нативной и обогащенной форм глин проводили методом седиментационного анализа с использованием прибора Microsizer 201.

При исследовании кинетических зависимостей сорбции в качестве тест-катионов были выбраны ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , как типичный представитель d-ряда химических элементов, а главное как один из загрязнителей воды Белгородской области.

Исследование поглотительной способности нативных, обогащенных, активированных форм глины проводили в статических условиях с использованием модельного раствора сульфата меди, начальная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составляла 0,1 ммоль/л. Соотношение фаз (твердая : жидкая) составляло 1 : 100. Продолжительность сорбции была в пределах от 1 до 60 минут. По окончании сорбции суспензию фильтровали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  фотометрически (спектрофотометр Specord-50).

## Результаты и их обсуждение

Сущность подготовки глины к седиментационному анализу заключалась в возможно более полной замене природного сорбированного комплекса глины, состоящего из ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . Известно, что ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  способствуют коагуляции глинистой суспензии. Ионы  $Mg^{2+}$ , легко диссоциируют с поверхности глинистой частицы, при этом увеличивается ее отрицательный заряд. В результате происходит диспергирование агрегатов и повышается устойчивость глинистой суспензии [8].

В настоящей работе выделены и собраны фракции с размерами частиц 250-60, 60-10, 10-5, 5-2, и 1 мкм. Содержание каждой фракции в 100 г глины определено в масс. % и представлено в таблице 1.

Таблица 1. Гранулометрический состав нативной глины месторождения п. Маслова Пристань

Размер фракции, мкм	Содержание фракции, %
250 – 60	12,70
60 – 10	7,07
10 – 5	63,98
5 – 2	11,66
< 2	5,59
< 250	100

Анализ данных таблицы 1 показал, что исходя из классификации глин по содержанию тонкодисперсных фракций до 2 мкм (ГОСТ 9196-92) данный образец относится к среднедисперсной группе глинистого сырья, для которой содержание частиц указанной фракции находится в пределах 60 – 85 масс. %. В то же время содержание грубодисперсной фракции (размер частиц более 60 мкм) в нативной масловопристаньской глине невелико и составляет 12,70%.

Данные о гранулометрическом составе обогащенной глины представлены на рисунке 1.

Анализ данных диаграммы, приведенной на рисунке 1 показал, что содержание активной фракции (размер частиц менее 10 мкм) в образце составляет 89,6 масс. %, что свидетельствует о принадлежности данного образца к группе высокодисперсных глин. Также обращает на себя внимание тот факт, что содержание мелкодисперсной фракции (менее 5 мкм) в обогащенном образце увеличивается в 3,4 раза, по сравнению с нативной глиной. Известно, что в результате повышения дисперсности глинистого сырья, увеличения содержания фракции глинистых минералов в образце при обогащении будет возрастать скорость сорбционной очистки водных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов и другие растворимые поллютанты.

Основные результаты экспериментальных исследований по изучению кинетических закономерностей сорбции ионов  $Cu^{2+}$  различными формами глины месторождения п. Маслова Пристань приведены на рисунке 2.

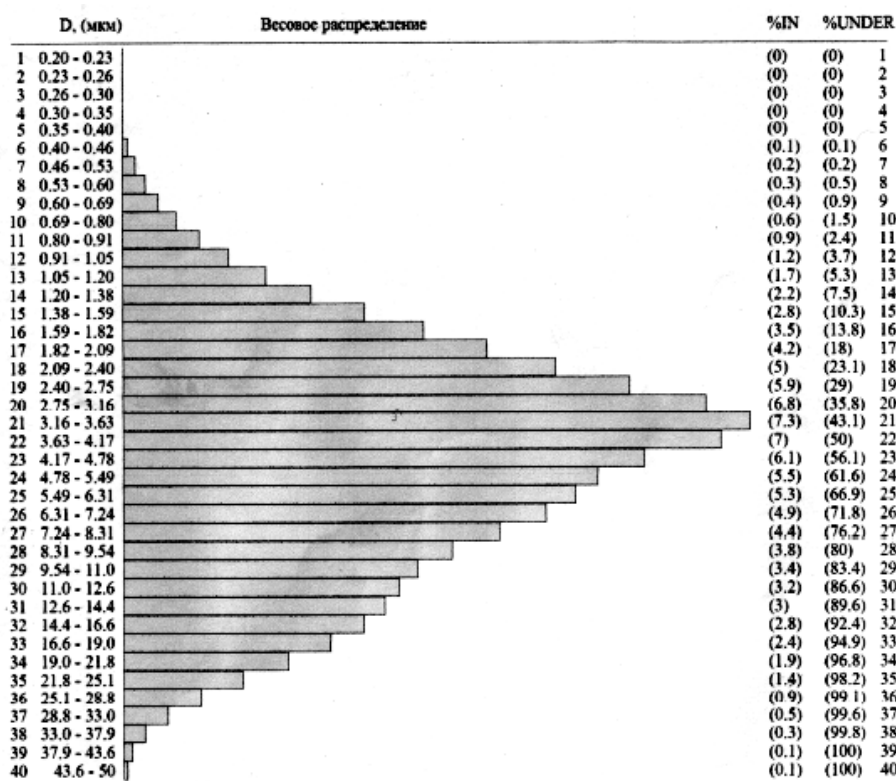


Рис.1 Фракционное распределение частиц в образце обогащенной глины

При анализе кинетических кривых установлено, что все исследуемые образцы проявляют большую поглотительную способность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 2). Нативная глина снижает концентрацию ионов меди за 60 мин до 0,026 ммоль/л, т.е. эффективность очистки составляет 74%. В результате обогащения наблюдается увеличение сорбционных емкости, за счет повышения содержания монтмориллонита в образце. Обработка обогащенного образца растворами соляной кислоты приводит к снижению сорбционной емкости, поскольку происходит частичное удаление обменоспособных катионов. А использование комплексно-модифицированной глины позволяет достигнуть практически стопроцентного извлечения ионов меди из водного раствора.

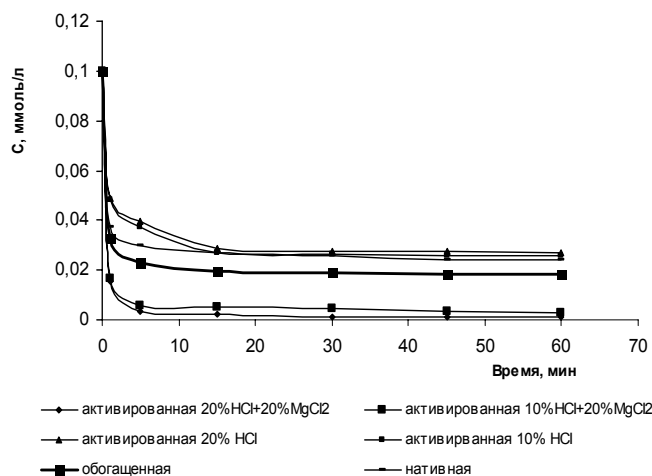


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исследованными глинами и продуктами их модифицирования

Средняя скорость сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и эффективность очистки нативной, обогащенной и активированной формой глин представлены в таблице 3.

Таблица 3. Средняя скорость сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и эффективность очистки исследованными глинами и продуктами их модифицирования

Образец	Средняя скорость сорбции, ммоль/мин	Эффективность, сорбции %
Нативная форма	0,0012	74
Обогащенная форма	0,0013	81,7
Обогащенная + 10% HCl	0,0012	74,3
Обогащенная + 20% HCl	0,0012	72,9
Обогащенная + 10% HCl+20%MgCl <sub>2</sub>	0,0016	99
Обогащенная + 20% HCl+20%MgCl <sub>2</sub>	0,0016	100

Анализ данной таблицы 3 показывает, что в процессе модифицирования наблюдается повышение скорости сорбции в 1,3 раза, и эффективность сорбции примерно на 23,1-26% по сравнению с нативной формой монтмориллонита. В результате активации сорбентов 10 и 20% - ными растворами соляной кислоты наблюдаются уменьшения сорбционных параметров на 1,7-3,1% .

Обработка кислотнообработанных форм глины растворами хлорида магния приводит к увеличению поглотительной способности сорбентов по отношению к ионам меди, поскольку имеет место появление нескомпенсированных зарядов в структурной ячейке монтмориллонита. Средняя скорость сорбции магниевой формы монтмориллонита по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  равна 0,0016 ммоль/мин. Эффективность сорбции полученными образцами составляет 99 - 100 масс. %.

## Заключение

Исследуемые обогащенные глины по содержанию тонкодисперсных фракций относятся к среднedisперсной группе глинистого сырья, для которой содержание частиц находится в пределах 60 – 85 масс. %. В то же время содержание грубодисперсной фракции (размер частиц более 60 мкм) в нативной масловопристаньской глине составляет 12,7%.

Установлено, что содержание активной фракции (размер частиц менее 10 мкм) в образце обогащенной глины составляет 89,6 масс. %, что свидетельствует о принадлежности данного образца к группе высокодисперсных глин. Содержание мелкодисперсной фракции (5 мкм) в обогащенном образце увеличивается в 3,4 раза, по сравнению с нативной глиной.

Полученные в результате комплексной активации образцы магниевой монтмориллонита способны снижать концентрацию ионов меди в модельных растворах в 4 раза эффективнее по сравнению с его нативной формой.

Установлено, что средняя скорость сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  магниевой формой монтмориллонита по отношению к нативной глине увеличивается в 1,3 раза, а эффективность сорбции возрастает на 23,1-26,0%.

## Список литературы

1. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов / Успехи химии. – 1977. – Вып.8. – №46. – С. 1488 – 1511.
2. Бельчинская Л.И., Козлов К.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А., Губкина М.Л. Изучение структурных и адсорбционных характеристик при активации и модификации природных силикатов / ЛСорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – Вып. 4. – С.571 – 576.
3. Бельчинская Л.И., Козлов К.А., Бондаренко А.В., Читечян С.С., Петухова Г.А., Губкина М.Л. Адсорбционные характеристики монтмориллонита, активированного фосфорной кислотой / Материалы XI Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». – М.: Издательство института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 2007. – С. 93.
4. Abend S., Lagaly G. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions / Applied Clay Science. – 2000. – №16. – P. 201 – 227.
5. Ермаков А.А. Кинетика и оптимизация процесса щелочной обработки гранулированных цеолитовых сорбентов: автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук – Тамбов, 2003. – 22 с.
6. Балбир С., Дональд И., Макиннон Р, Пейдж Д. Способ получения алюмосиликатных производных / Патент Российской Федерации №2161065 от 27.12.2000.
7. Карраск М.П., Михайлов А.И., Комов А.Н., Климентов А.С., Злотарев О.А. Способ модифицирования глины / Патент Российской Федерации № 99102287/12 от 20.04.2000.
8. Чухров, Ф.В. Коллоиды в земной коре. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 671 с.
9. Эйриш, М.В. Кристаллохимические и структурные особенности монтмориллонита и их влияние на свойства бентонитовых глин / Бентониты. – М.: Наука. – 1980. – С. 117 – 125.
10. Фролова Т.Н., Козлов К.А., Бондаренко А.В. Регулирование ионообменной емкости слоистых силикатов методом катионзамещения / Тезисы докладов XIII областной научно-технической конференции «Повышение эффективности металлургического производства», Липецк, 2004. – С. 39.
11. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения поляна Белгородской области / Сорбционные и хроматографические процессы, Т. 8, Вып. 5. 2008. – С. 790 – 795.

---

**Везенцев Александр Иванович** – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии Белгородского государственного университета, тел.: (4722) 30-11-50

**Королькова Светлана Викторовна** – аспирант кафедры общей химии Белгородского государственного университета,

**Воловичева Наталья Александровна** – ассистент кафедры общей химии Белгородского государственного университета

**Vezentsev Aleksander I.** – Doctor of Technical Science, Professor, head of the chair of general chemistry of the Belgorod State University, e-mail: [vesentsev@bsu.edu.ru](mailto:vesentsev@bsu.edu.ru)

**Korolkova Svetlana V.** – postgraduate student, chair of general chemistry of the Belgorod State University, e-mail: [korolkova@bsu.edu.ru](mailto:korolkova@bsu.edu.ru)

**Volovicheva Natalia A.** – assistant of chair of the general chemistry of the Belgorod State University, e-mail: [volovicheva1984@mail.ru](mailto:volovicheva1984@mail.ru)