

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТСОДЕРЖАЩИХ ГЛИН

А.И. Везенцев¹

Е.В. Кормош²

Н.М. Здоренко²

Л.Ф. Голдовская-Перистая¹

*¹ Белгородский государственный
национальный
исследовательский
университет*

*Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85,*

E-mail: vezentsev@bsu.edu.ru

*² Белгородский университет
потребительской кооперации*

*Россия, 308023, г. Белгород,
ул. Садовая, 116 а*

E-mail: kormosh-e@mail.ru

Изучение сырьевых ресурсов белгородской области для создания на их основе высокоэффективных наносорбентов с целью повышения эффективности очистки сточных вод имеет важное теоретическое и прикладное значение. Уточнены минералогические характеристики монтмориллонитсодержащих глин Белгородской области и проведено выделение из исходного сырья функционально активных фракций с целью повышения сорбционной емкости. Проанализированы адсорбционные свойства нативных и обогащенных пород по отношению к различным ионам тяжелых металлов.

Ключевые слова: глины, обогащение, тяжелые металлы, адсорбция, удельная поверхность, очистка воды.

Введение

Среди большого числа факторов, формирующих здоровье человека, важную роль играют факторы окружающей среды. Промышленная деятельность человека привела к загрязнению водоемов вредными веществами: металлами в ионной форме, нефтепродуктами, токсическими синтетическими веществами и другими загрязнителями.

В последние годы особое значение приобрело загрязнение гидросферы группой поллютантов, получивших общее название «тяжелые металлы». Их главным природным источником являются породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы. Техногенными источниками тяжелых металлов являются горнодобывающая промышленность, черная и цветная металлургия, цементное производство, машиностроительные, металлообрабатывающие, приборостроительные и другие предприятия [1, 2].

Общетоксичные, эмбриотропные и мутагенные эффекты тяжелых металлов хорошо изучены. Известно, что длительное их поступление в организм с водой и пищей в относительно низких дозах может привести к задержке и накоплению металлов в органах и тканях, а впоследствии к развитию интоксикаций, сопровождающихся нарушением функционирования центральной нервной системы, внутренних органов, изменением активности ряда ферментов, блокированием *ОН*-групп белковых молекул и другими изменениями. В ряде случаев отмечено, что неблагоприятные последствия на организм эти элементы оказывают уже в концентрациях, близких к естественным условиям в пресноводных и морских водоемах.

В настоящее время, когда очистка воды стала одним из самых распространенных технологических процессов, вопросы ее усовершенствования особенно актуальны. Для очистки воды все большее применение находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения [4-7]. Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью, избирательностью и катионообменными свойствами некоторых из них [8]. Практика работы систем водоочистки показывает, что сорбционная обработка целесообразна как «финишная» операция после механической и других более дешевых видов очистки воды от грубодисперсных, коллоидных и части растворенных примесей [9, 10]. Обычная оптимальная последовательность



процессов физико-химической очистки: аэрация – коагуляция – отстаивание (флоатация) – фильтрование – сорбция.

Широко распространенными, экологически безвредными являются адсорбенты на углеродной основе, силикагели, различные силикаты слоистой и ленточной структуры [11, 12]. Сочетая сорбционные свойства этих адсорбентов и различные способы обработки их поверхности, можно достичь максимального извлечения загрязняющих веществ [13]. Способность глин поглощать тяжелые металлы *Zn, Cu, Pb, Ni, Hg, Cd* и другие в ионной форме основано на их высокой сорбционной и ионообменной активности [14].

Научно-обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных сорбировать примеси органического и неорганического происхождения, связан с поиском недефицитных природных материалов и изучением возможностей их модифицирования.

Изучение сырьевых ресурсов Белгородской области для создания на их основе эффективных сорбентов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов имеет важное теоретическое и практическое значение.

Объекты и методы исследования

С целью получения сорбентов были исследованы монтмориллонитсодержащие глины киевской свиты месторождения «Поляна» Шебекинского района. Используемым образцам глин присвоена следующая маркировка: ГИШ-1 и ГИШ-2.

Для повышения сорбционной способности глин применили метод обогащения – способ модифицирования глин, направленный на удаление пустой породы и увеличение содержания сорбционно-активного минерала монтмориллонита гравитационным методом.

Микроструктурные исследования нативных и обогащенных глин проводили с помощью ионно-электронного растрового микроскопа Quanta 200 3D.

Для выявления морфологических и структурных особенностей глин применили комплекс методов просвечивающей электронной микроскопии. Исследования проведены на микроскопе JEM-100, оснащенный гониометром с углами наклона образца на $\pm 60^\circ$ и энергодисперсионной приставкой KEVEX-5100.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, модернизированном специалистами НПП «Буревестник» г. Санкт-Петербурга и Лаборатории перспективных разработок (Perspective Equipment Laboratory) г. Москвы.

Для изучения сорбционных свойств глин использовали модельные растворы соответствующих солей металлов *Fe* (III), *Cu* (II) и *Pb* (II) с концентрацией ионов 0.1 ммоль/л и стандартный сорбат органических веществ – краситель метиленовый голубой. Соотношение сорбента к раствору составляло 1 г на 50 мл раствора. Концентрацию ионов металлов и красителя в растворе после сорбции определяли фотоэлектроколориметрическим методом на приборе КФК-3-01, по соответствующим методикам.

Результаты и их обсуждение

Методом РФА, электронографического и электрономикроскопического изучения показано, что минералогический состав исследуемых глин представляет собой полиминеральную систему и основным минералом является монтмориллонит. Для ГИШ-1 монтмориллонит идентифицирован по отражениям 1.47, 1.12, 0.451, 0.25, 0.169, 0.167, 0.149 нм. Положение рефлекса $d_{001}=1.47$ нм указывает, что монтмориллонит представлен преимущественно кальциевой и магниевой формой. Наличие рефлекса $d_{020}=0.451$ нм свидетельствует о диоктаэдрической структуре монтмориллонита. Для глины ГИШ-2 монтмориллонит представлен отражениями 1.64, 1.54, 1.497, 1.236, 0.454, 0.258, 0.167 нм. Рефлекс $d_{001}=1.236$ нм характеризует натриевую форму монтмориллонита. В качестве сопутствующих минералов в обоих образцах присутствуют низкотемпературный кварц, иллит, кальцит, клиноптилолит, каолинит, полевые шпаты.

Увеличить сорбционную способность природных глин возможно удалением пустой породы – кварцевого песка и других неглинистых сорбционно-неактивных минералов. Для этого использовали метод гравитационного обогащения. Отмучиванием природных глин получены обогащенные образцы с размером частиц менее 50, 10, 5 и 1 мкм.

На рис.1. представлены рентгеновские дифрактограммы глины ГИШ-2, фракции менее 10 мкм и 1 мкм. Из данных РФА следует, что сорбционно-активные минералы монтмориллонит, клиноптилолит присутствуют практически во всех пробах, однако их максимальное содержание во фракциях, с размером частиц менее 1 мкм. В небольших количествах присутствуют кварц, полевые шпаты, иллит, аморфный кремнезем.

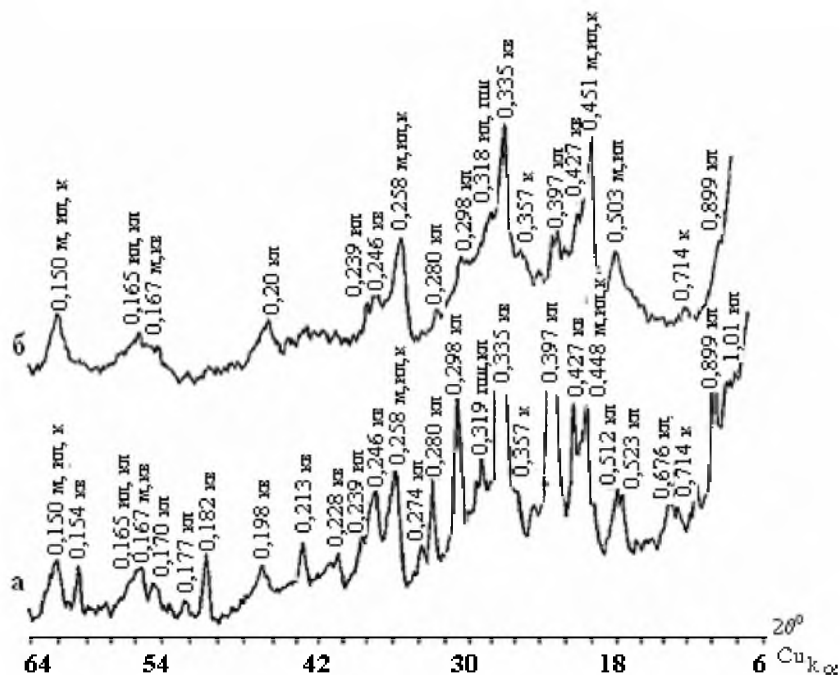


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы глины ГИШ-2: а-фракция менее 1 мкм, б-фракция менее 10 мкм

Массовая доля монтмориллонита в обогащенных образцах представлена в табл. 1.

Таблица 1

Содержание монтмориллонита в обогащенных глинах, масс.%

Образец	Размер частиц, мкм				
	природный	менее 50	менее 10	менее 5	менее 1
ГИШ-1	43.0-43.3	44.8-45.1	54.8-55.4	58.0-59.1	72.3-74.3
ГИШ-2	49.8-50.1	53.2-54.3	59.8-60.2	61.3-62.3	94.5- 95.2

Заметно увеличение содержания монтмориллонита в обогащенных образцах по сравнению с природными глинами. В целом, обогащение позволило увеличить содержание монтмориллонита до 74 и 95 масс. %. для фракции с размером частиц менее 1 мкм.

Химический анализ глин фракции менее 10 мкм позволил установить уменьшение содержания SiO_2 на 19.2 и 22.1%, TiO_2 на 39.4 и 50% и увеличение Al_2O_3 на 24.4 и 32.8%, MgO на 3.81 и 7.64%, Fe_2O_3 на 45.5 и 48.7 масс.% для глин ГИШ-2 и ГИШ-1 соответственно (табл. 2).



Таблица 2

**Химический состав природных и обогащенных глин
(размер фракции менее 10 мкм)**

Оксиды	ГИШ-1		ГИШ-2	
	Природная	Обогащенная	Природная	Обогащенная
SiO_2	66.3	56.3	62.4	51.6
Al_2O_3	9.80	17.4	12.4	19.3
FeO	0.41	0.28	0.22	0.24
Fe_2O_3	3.41	5.65	3.95	7.25
CaO	7.94	5.78	4.72	3.40
Na_2O	0.28	1.61	0.66	5.16
K_2O	2.50	2.40	1.81	3.10
MgO	1.45	2.34	2.27	2.36
P_2O_5	0.05	0.04	0.06	0.05
TiO_2	0.46	0.23	0.71	0.43
ППП	7.40	7.97	10.80	7.11

Удельная поверхность обогащенных глин, вычисленная по скорости фильтрации воздуха через слой дисперсного материала, увеличивается с уменьшением размера частиц (табл. 3).

Таблица 3

Удельная поверхность различных фракций природных глин, Суд, м²/кг

Образец	Размер частиц, мкм				
	природный	менее 50	менее 10	менее 5	менее 1
ГИШ-1	798	872	915	1018	1210
ГИШ-2	920	995	1074	1130	1290

Развитая поверхность обогащенных образцов глины ГИШ-2, а также более высокое содержание обменных катионов, находящихся в обменных позициях кристаллической решетки монтмориллонита, позволяют предположить более высокие сорбционные свойства этой глины.

Для предварительной оценки сорбционной способности обогащенных глин определена адсорбционная способность (осветляющая способность) в отношении красителя метиленового голубого. Сорбцию метиленового голубого проводили из раствора с начальной концентрацией 1500 мг/л.

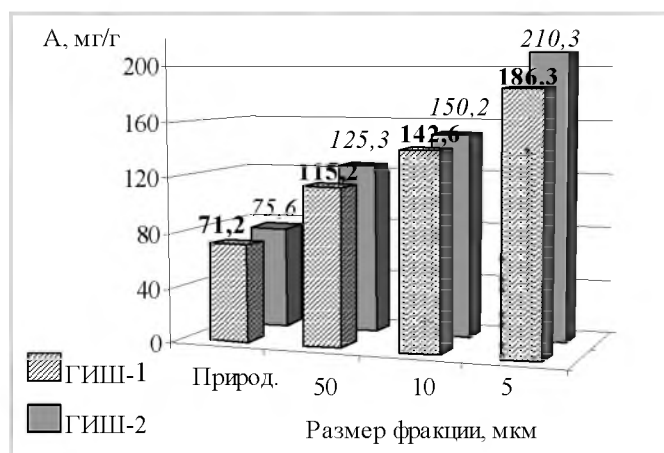


Рис. 2. Адсорбционная способность по метиленовому голубому

Увеличение адсорбционной способности по метиленовому голубому в среднем в 2,6 раза для глин ГИШ-1 и ГИШ-2 с размером частиц менее 5 мкм (рис.2) можно объяснить следующим образом. Молекула метиленового голубого имеет достаточно большие линейные размеры – 1,5 нм, поэтому большая адсорбция красителя связана с увеличением удельной поверхности обогащенных образцов (табл. 3).

Для выявления влияния размера глинистых частиц на сорбционные свойства глин было проведено изучение сорбции ионов Fe^{3+} на обогащенных образцах с размером частиц менее 50, 10, 5, 1 мкм.

Установлено изменение массы поглощенных ионов Fe^{3+} обогащенными глинами (рис.3). Так, для глины ГИШ-1 масса сорбированных ионов Fe^{3+} возрастает от 0.22 мг (время установления равновесия $\tau = 90$ мин) до 0.24 мг ($\tau = 60$ мин), 0.25 мг ($\tau = 60$ мин), 0.28 мг ($\tau = 45$ мин), 0.28 мг ($\tau = 30$ мин) с уменьшением размера фракций глинистых частиц до 50, 10, 5, 1 мкм соответственно. У глины ГИШ-2 масса сорбированных ионов Fe^{3+} обогащенными образцами составляет 0.25 мг ($\tau = 45$ мин), 0.26 мг ($\tau = 15$ мин), 0.28 мг ($\tau = 45$ мин), 0.28 мг ($\tau = 15$ мин) для фракций с размером частиц менее 50, 10, 5, 1 мкм соответственно.

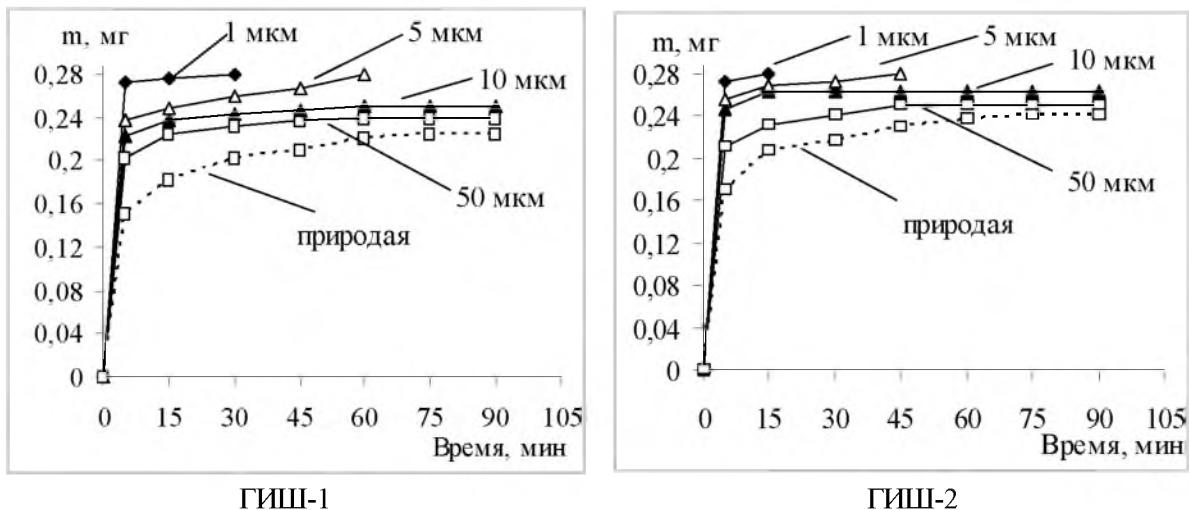


Рис.3. Кинетическая зависимость массы сорбированных ионов Fe^{3+} обогащенными глинами в сравнении с природной

Возрастание массы поглощенных ионов Fe^{3+} с уменьшением размера фракций глинистых частиц связано с повышением массовой доли монтмориллонита в обогащенных образцах, что способствовало увеличению доли обменных катионов в структуре монтмориллонита, способных замещаться на катионы металлов из раствора.

Сорбцию ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} изучали на обогащенных глинах с размером фракции глинистых частиц менее 10 мкм (рис.4). По данным гранулометрического анализа установлено, что в глине ГИШ-1 фракция частиц менее 10 мкм составляет 45.6 масс.%, в глине ГИШ-2 – 68.9 масс.%.
Обогащенная глина ГИШ-1 снижает концентрацию ионов Cu^{2+} в 1.23 раза, ионов Pb^{2+} в 1.14 раз лучше природной, при установлении сорбционного равновесия через 75 мин эксперимента. Образец обогащенной глины ГИШ-2 снижает концентрацию ионов Cu^{2+} в 5.77 раз, ионов Pb^{2+} в 4.77 раз лучше природной, при установлении сорбционного равновесия через 75 мин. Таким образом, обогащение глин привело к увеличению адсорбционной способности к ионам Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

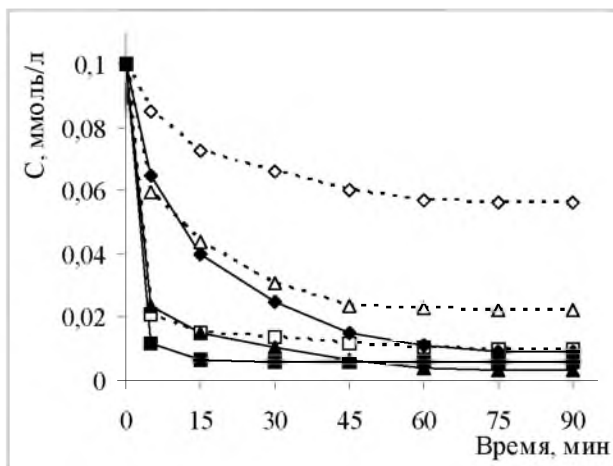


Рис. 4. Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов тяжелых металлов:

..... ГИШ-1, — ГИШ-2
 □ ■ Fe^{3+} , ▲ ▲ Cu^{2+} , ◇ ◆ Pb^{2+}

Обогащенная глина ГИШ-1 снижает концентрацию ионов Cu^{2+} в 1.23 раза, ионов Pb^{2+} в 1.14 раз лучше природной, при установлении сорбционного равновесия через 75 мин эксперимента. Образец обогащенной глины ГИШ-2 снижает концентрацию ионов Cu^{2+} в 5.77 раз, ионов Pb^{2+} в 4.77 раз лучше природной, при установлении сорбционного равновесия через 75 мин. Таким образом, обогащение глин привело к увеличению адсорбционной способности к ионам Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Проанализировано изменение количества поглощенных ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} обогащенными глинами.



Количество сорбированных ионов Cu^{2+} возрастает от 0.233 мг ($\tau = 60$ мин) до 0.250 мг ($\tau = 60$ мин) для глины ГИШ-1 и от 0.263 мг ($\tau = 75$ мин) до 0.31 мг ($\tau = 75$ мин) для глины ГИШ-2. Количество поглощенных ионов Pb^{2+} увеличивается от 0.37 мг ($\tau = 75$ мин) до 0.45 мг ($\tau = 75$ мин) для глины ГИШ-1 и от 0.88 мг ($\tau = 60$ мин) до 0.93 мг ($\tau = 45$ мин) для глины ГИШ-2.

Заключение

Уточнен химико-минералогический состав и сорбционная способность природных и обогащенных монтмориллонитсодержащих глин месторождения "Поляна" Белгородской области по отношению к ионам Fe^{3+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} . Показано, что сорбционная способность повышается в 1,5-3 раза по отношению к ионам тяжелых металлов с уменьшением размера фракции глинистых частиц при обогащении. Это связано с повышением доли глинистой составляющей, с увеличением содержания сорбционно-активного минерала монтмориллонита до 74,5 – 95,2 масс.%, а также с увеличением удельной поверхности образцов.

Список литературы

1. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – 2-е изд. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 295 с.
2. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высш.шк., 1998. – 287 с.
3. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Ленинград: Химия, 1979. – 157 с.
4. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Романщак А.А. Сорбционно – активные породы Белгородской области // Горный журнал. – 2004. – № 1. – С. 51–52.
5. Danilenko N.B., Sizov S.V. Absorption of Cr(II), Hg(II), As(III) ions from water by Al_2O_3 nanopowder // Modern technique and technologies: 9th International Scientific and Practical Conference of Student, Post-graduates and Young Scientists. – Tomsk, 2003. – С. 25–27.
6. Филоненко Ю.Я., Глазунова И.В., Бондаренко А.В. Адсорбция: теоретические основы, адсорбенты, адсорбционные технологии. – Липецк: ЛЭГИ, 2004. – 104 с.
7. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Неорганические иониты и возможности их применения для очистки окружающей водной среды от техногенных загрязнений // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – № 13. – С. 63–67.
8. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Романщак А.А. Разработка эффективных сорбентов на основе минерального сырья Белгородской области // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья : материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием, Белгород, 11-14 окт. 2004 г. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С. 29–33.
9. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Сизов С.В. Адсорбенты на основе волокнистого оксида алюминия // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья : материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием, Белгород, 11-14 окт. 2004 г. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С.49–53.
10. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – Киев: Наукова думка, 1983. – 238 с.
11. Глоба Л.И., Никовская Г.Н., Ротмистров М.Н. Интенсификация коагуляционной очистки воды от микроорганизмов природными сорбентами // Химия и технология воды. – 1986. – Т.8, №1. – С. 48–51.
12. Тажкенова Г.К., Урмашев Б.А., Уразалин А.К. Изучение процесса поглощения ионов тяжелых металлов углерод-минеральными сорбентами // Горение и плазмохимия: Матер. II Междунар. симп., Алматы, 17-19 сент. 2003 г. – Алматы: Казак ун-т, 2003. – С. 214–219.
13. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова Думка, 1981. – с. 208.
14. Лисичкин Г. В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 52–56.

ADSORPTION PROPERTIES OF ENRICHMENT PRODUCTS OF NATURAL MONTMORILLONITE CLAYS

A.I. Vezentzev¹

E.V. Kormosh²

N.M. Zdorenko²

L.F. Goldovskaja-Peristaja¹

*¹Belgorod State National Research
University*

Russia, 308015, Belgorod, Pobedy St., 85

E-mail: vezentsev@bsu.edu.ru

*²Belgorod University of Consumer
Cooperation*

*Russia, 308023, Belgorod,
Sadovaja St., 116 a*

E-mail: kormosh-e@mail.ru

Study of primary resources of Belgorod region for creating on their basis high-performance nano sorbents to increase the effectiveness of sewage water purification is of high theoretical and applied importance. Mineralogical properties of montmorillonite clay of Belgorod region were improved and functional active fractions were extracted from the basic material to increase sorption capacity. Adsorption properties of natural and enriched clay with respect to different ions of heavy metals were analyzed.

Key words: clay, enrichment, heavy metals, adsorption, specific surface, water purification.