



Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин

Везенцев А.И., Воловичева Н.А.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Представлены результаты исследований вещественного состава и сорбционных характеристик нативных и обогащенных монтмориллонит содержащих глин. Показана зависимость процесса сорбции катионов тяжелых металлов от удельной поверхности сорбента

Введение

Сорбционно активные глинистые породы широко распространены на территории Белгородской области в палеогеновых отложениях. Бентониты приурочены к отложениям киевской свиты, сложенной (сверху вниз) глинами, мергелями и глинистыми алевритами, которые залегают на небольшой (0-15 м) глубине. Мощность отложений достигает 25-30 м [1].

Теоретическая часть

Глинистые минералы включают в основном различные группы алюмосиликатов, основные типы которых переходят один в другой. Строение глинистых минералов установлено с помощью рентгеноструктурного, электронографического и других физических методов анализа.

Алюмосиликатный каркас у глин в основном состоит из чередующихся параллельных двумерных слоев, образованных кремнекислородными тетраэдрами и алюминий кислород гидроксильными октаэдрами. Расположение этих слоев, степень и природа изоморфных замещений внутри них в значительной степени определяют химические и физические свойства соответствующих минералов.

Изоморфное замещение в октаэдрических слоях в монтмориллонитовых глинах, одновременно с введением катионов в межплоскостные пространства приводит к усилению сил связи, действующих вдоль оси c благодаря электростатическим силам, даже, несмотря на то, что они до некоторой степени экранируются соседними тетраэдрическими слоями [2].

Для монтмориллонитовых глин характерна высокая катионообменная емкость – от 60 до 150 мэкв/100г. Обменные катионы монтмориллонита располагаются в межпакетном пространстве. Обменоспособные катионы монтмориллонита чаще представлены ионами натрия, кальция и магния. Обменные катионы монтмориллонита легко обмениваются на

другие катионы. Это объясняется тем, что заряд решетки монтмориллонита обусловлен главным образом зарядом октаэдрического слоя. Заряд октаэдрического слоя действует на обменные катионы через большее расстояние, чем заряд тетраэдрического. Следовательно, сила связи катионов с октаэдрическим слоем менее прочна по сравнению с тетраэдрическим [3].

Авторами данной статьи проведено определение вещественного состава и сорбционных свойств глин по отношению к ионам тяжелых металлов: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} . Исследованы нативные и обогащенные образцы монтмориллонит содержащие глин месторождения «Поляна» (Шебекинский район Белгородской области).

Эксперимент

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили по методу порошка на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0.

Химический состав образцов определяли как методами классической химии, так и методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью приставки EDAX к растровому электронному микроскопу Quanta -3D, производства фирмы FAI Company (Голландия).

Электронномикроскопический анализ включал в себя светопольные исследования суспензий в сочетании с микродифракцией электронов в трансмиссионном электронном микроскопе JEM – 100С и энергодисперсионный анализ (Kevex 100).

Содержание монтмориллонита определяли методом адсорбционного люминесцентного анализа, который основан на катионообменной адсорбции глиной органических красителей люминофоров с образованием коагулята органоглинистого комплекса.

Удельную поверхность образцов определяли по парам воды эксикаторным методом. Для получения соответствующего парциального давления использовали насыщенные растворы солей и бидистиллированную воду [3].

Сорбционные свойства образцов нативной и обогащенной глины определяли по их способности поглощать ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+}) в статических условиях из поликомпонентных растворов. Массовое соотношение сорбат:сорбент составляло 0,001 : 1. Продолжительность сорбции - 1 час. Концентрацию ионов металлов определяли фотоколориметрическим методом на приборе КФК-3-01 по стандартным методикам.

Обсуждение результатов

Исследуемые образцы нативной глины визуально представляют собой крепкую, с раковинистым изломом, светлую с зеленоватым оттенком породу, тонкодисперсную с небольшим равномерным включением кварца и полевого шпата алевритовой размерности и тонкорассеянных чешуек мусковита.

Анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм (рис.1) показал, что минералогический состав исследуемых образцов нативных и обогащенных глин представлен монтмориллонитом, низкотемпературным кварцем, клиноптиллолитом, каолинитом и полевым шпатом.

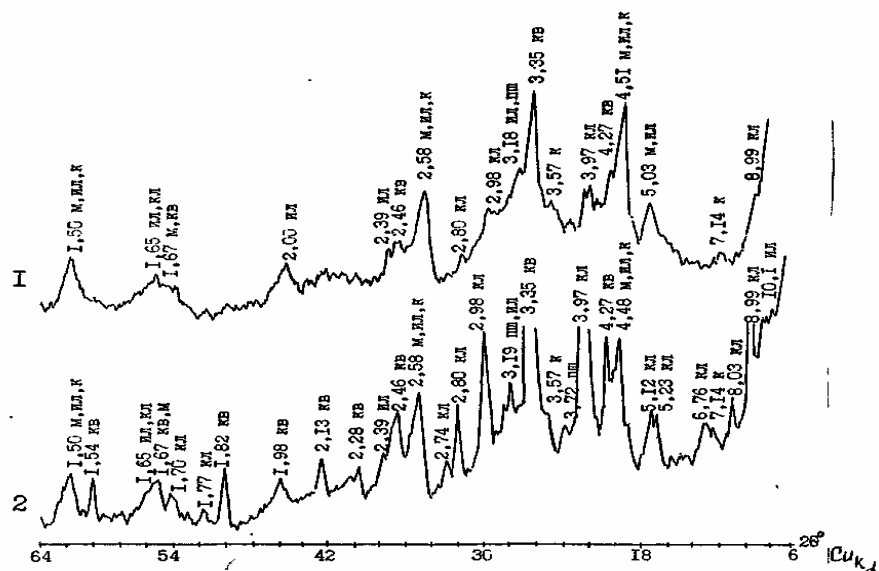


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы глины месторождения «Поляна»: 1) нативная форма, 2) обогащенная форма
Условные обозначения: к- каолинит, кв- низкотемпературный кварц, кл- клиноптиллолит, ил- иллит, м- монтмориллонит, пш- полевые шпаты

Данные о химическом составе образцов, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа коррелируют с данными химического состава, определенного классическими аналитическими методами. Химический состав нативной и обогащенной глины представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав глин киевской свиты месторождения «Поляна», масс. %

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Σ
Нативная	61.66	23.64	1.76	1.61	2.37	4.64	3.91	0.41	100,0
Обогащенная	58.08	17.46	3.19	5.16	2.54	4.50	8.35	0.72	100,0

По данным электронномикроскопического и электронографического изучения показано, что нативный образец глины месторождения Поляна представлен смесью монтмориллонита и его структурно-несовершенной формы - смектита, слюды (мусковита), кварца и каолина, с включениями рутила.

На энергодисперсионном спектре смектита зафиксированы следующие химические элементы (по мере убывания): кремний, алюминий, железо, калий и магний. На энергодисперсионном спектре слюды зафиксирован кремний, алюминий, калий и железо. Энергодисперсионный спектр каолинита свидетельствует о наличии кремния, алюминия и железа.

Таким образом, на основе комплексного исследования образца глины месторождения «Поляна» показано, что она состоит из монтмориллонита (смектита), слюды (мусковита), иллита, каолинита, кварца, кальцита, клиноптиллолита с примесью глауконита, пирита, рутила и вулканического стекла.

Определено содержание основного сорбционно активного минерала монтмориллонита в исследуемых образцах глин, которое составило для нативной формы 51 – 56 мас. %, для обогащенной формы 61 – 67 масс. %. Т.е. содержание монтмориллонита в обогащенных образцах возрастает в 1,2 раза.

Адсорбционные характеристики нативной и обогащенной форм глин изучали путем построения изотерм адсорбции паров воды на нативной и обогащенной глине. Полученные

изотермы следует отнести ко II типу изотерм адсорбции Брунауэра [5]. Анализируя изотермы, выделили следующие участки: резкий подъем кривой до $P/P_s = 0,43$ (43 %-ная относительная влажность), практически горизонтальный участок ($P/P_s = 0,43 - 0,80$), резкое возрастание кривой при $P/P_s > 0,80$, т.е. адсорбция протекает быстро до $P/P_s = 0,43$, после чего стабилизируется в интервале $P/P_s = 0,43 - 0,80$ и вновь возрастает при $P/P_s > 0,80$. Начальный выпуклый участок указывает на наличие, наряду с макропорами, некоторого количества микропор. При $P/P_s \approx 0,80$ на изотерме наблюдается перегиб, что свидетельствует о начале полимолекулярной адсорбции – происходит образование второго и последующих слоев молекул воды, покрывающих первый слой.

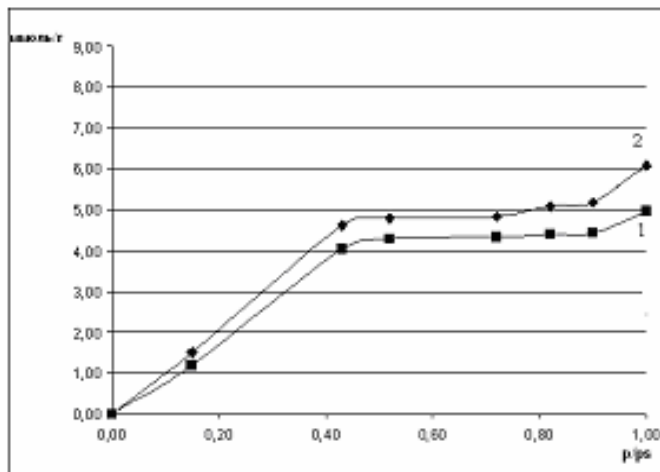


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на нативной (1) и обогащенной (2) глине при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

На основании результатов по определению экспериментальных глин сорбировать пары воды, вычислены значения удельной поверхности для исследуемых образцов, которые составили: для нативной глины $320 \text{ м}^2/\text{г}$, для обогащенной глины – $444 \text{ м}^2/\text{г}$. Сорбционная емкость нативной глины по парам воды составила $8,98 \text{ г}$ воды на 100 г глины, для обогащенной формы сорбционная емкость возрастает и составляет $10,89 \text{ г}$ воды на 100 г глины. Т.е. в результате обогащения глины наблюдается увеличение удельной поверхности и сорбционной емкости примерно в 1,3 раза. Повышение величины удельной поверхности можно объяснить тем, что исследуемые сорбенты представляют собой мелкие поликомпонентные системы, содержащие лишь незначительную часть функционально активных ингредиентов (в нашем случае это сорбционно активный монтмориллонит), повышение доли которых путем обогащения неизбежно будет сопровождаться увеличением удельной активности системы.

Проанализированы адсорбционные свойства глины данного месторождения по отношению к ионам Cu (II) , Pb (II) и Fe(III) . Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сорбция тяжелых металлов из поликомпонентных модельных растворов

Образец	Сорбционная способность, мг/г		
	Cu (II)	Pb (II)	Fe(III)
Нативная глина	0,86	0,90	0,95
Обогащенная глина	0,92	0,94	0,97

В целом с помощью исследуемых сорбентов удалось снизить концентрацию ионов Cu (II) на $83,5 - 93 \text{ масс. \%}$, ионов Pb (II) на $94 - 97 \text{ масс. \%}$, а ионов Fe(III) – на $97 - 99 \text{ масс. \%}$, при исходной концентрации ионов каждого металла 10 мг/л .

Исследованные сорбенты располагают некими активными центрами, отличающимися достаточно высокой специфичностью. Указанные функционирующие активные центры расположены на поверхности сорбционно активных минералов. Следовательно, эффективность процесса находится в прямой зависимости от удельной поверхности сорбента.

Заключение

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что для образцов глины месторождения «Поляна» основным сорбционно активным минералом является монтмориллонит, повышение содержания которого путем обогащения ведет к увеличению удельной поверхности и сорбционной емкости препаратов, а следовательно и к повышению эффективности сорбента.

Список литературы

1. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романцак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области. // Горный журнал.-2004.-№1.-с.51-52.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. – 188 с.
3. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата.: «Наука», 1986. – 168 с.
4. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига.: «Зинатне», 1971. – 331 с.
5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск.: Изд-во Иркут. ун-та., 1995. – 304 с.