



СОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ Fe^{3+} И Ni^{2+} ПРИРОДНЫМИ И АКТИВИРОВАННЫМИ ГЛИНАМИ¹

С.Н. Дудина

*Белгородский
государственный
университет,
Россия, 308012, г. Белгород,
ул. Победы, 85*

E-mail: dudina@bsu.edu.ru

Одним из наиболее перспективных направлений в очистке сточных вод является использование природных минералов в качестве сорбентов. Поскольку глины с низким содержанием глинистой составляющей наиболее распространены в природе, возможность использования глин с переменным составом находится в центре нашего внимания. Возможность использования природных глин Белгородских месторождений для очистки сточных вод доказана в статье.

Ключевые слова: глины, тяжелые металлы, сорбция, изотермы, активация, сточные воды.

С возрастанием объемов хозяйственной деятельности, с развитием промышленности и сельского хозяйства во много раз возросла антропогенная и техногенная нагрузка на водные объекты. Источниками загрязнения вод тяжелыми металлами являются сточные воды (СВ) гальванических цехов, предприятия черной и цветной металлургии, машиностроительные заводы.

В настоящее время довольно широко применяется реагентный способ очистки СВ [1]. В то же время весьма перспективным представляется адсорбционный способ очистки, что позволяет рассматривать глины как возможный адсорбент. Важной характеристикой глинистого сырья как природного ионита, является ионообменная емкость, которая определяется минералогическим составом и коллоидно-химическими характеристиками глин, а так же способом их активации. Повышения сорбционной емкости обычных природных глин, являющихся доступным и широко распространенным материалом, можно достичь путем их модифицирования разнообразными способами. При этом в основном для повышения сорбционной емкости используют метод кислотно-щелочной активации, который имеет ряд недостатков. В то же время известны работы [2] по повышению количества сорбционных центров на таких природных материалах как кварцитопесчанник и песок под воздействием электромагнитного излучения. В связи с этим работа по поиску эффективного метода активации глинистого сырья с целью улучшения его сорбционных свойств является актуальной.

В работе были использованы образцы глин следующих месторождений Белгородской области: Аркадьевское, Бессоновское, Орловское, Поляновское, Сергеевское и Веселовское (Воронежской области, для сравнения). Выбор месторождений обусловлен тем, что карьеры уже разработаны, вблизи имеется дорога, что позволяет вести добычу глинистого сырья без предварительных подготовительных работ и экономических затрат.

Содержание глинистой составляющей в исследуемых глинах достигает 65-93% (табл. 1).

Таблица 1

Состав глинистого сырья месторождений Белгородской области

Месторождение	Аркадьевка	Бессоновка	Веселовка	Орловка	Поляна	Сергеевка
Глинистая составляющая, %	88	65	72	73	93	89
Сопутствующие примеси						
Песок, %	12	35	28	27	7	11
$CaCO_3$ (на 1 г-экв), %	8.4	3.25	6.5	2.25	10.5	6.9

¹ Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы



Методами РФА, ДТА, частичного окрашивания (табл.2) установлено, что все изучаемые глины являются полиминеральными, глинистая составляющая образцов белгородских месторождений представлена монтмориллонитом в кальциевой и натриевой формах, каолинитом и его полиморфными модификациями – диккитом и накрином, присутствует также незначительное количество иллитовых минералов.

Таблица 2

Минералогический состав глин месторождений Белгородской области

Образец глины	Основные минералы, слагающие породу					
	Монтмориллонит	Бейделлит	Монотермит	Мусковит	Каолинит	Гидролюда
Аркадьевка	+				+	
Бессоновка	+				+	+
Орловка	+	+			+	+
Поляна	+			+	+	+
Сергеевка	+		+			+
Веселовка					+	+

Глину Веселовского месторождения можно отнести к группе каолинито-гидролюдистых глин, в то время как остальные образцы относятся к бентонитовым (монтмориллонитсодержащим) глинам. Поскольку белгородские глины обладают сходным минералогическим составом, можно предположить их близкие физико-химические свойства. В табл. 3-5 представлены результаты исследований физико-химических свойств природных глин.

Таблица 3

Химический состав глин (%)

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п
Аркадьевка	60.5	7.3	5.74	0.91	1.40	0.86	2.35	0.43	10.5
Бессоновка	69.6	2.5	4.81	0.61	0.86	1.72	1.25	0.30	8.40
Орловка	69.7	2.9	3.99	0.68	0.78	0.63	2.11	0.56	8.70
Поляна	68.3	2.2	4.40	0.79	1.86	0.90	2.33	0.65	8.58
Сергеевка	59.1	1.0	5.38	1.06	1.83	0.60	1.75	1.12	8.19
Веселовка	55.7	8.2	1.40	1.20	1.14	0.73	1.93	0.54	9.16

Анализ данных таблицы 3 позволяет сделать вывод, что образцы изучаемых глин сходны по химическому составу. По фракционному составу все глины являются тонкодисперсными (табл. 4), чему соответствует высокое значение их удельной поверхности составляющей 105-120 м²/г. По значению pH водной вытяжки все глины относятся к щелочным (табл.5).

Таблица 4

Фракционный состав глин

Образец	Размер агрегатов, мм, и их содержание, % от массы воздушно-сухой глины						
	0.25 ≤ ... ≤ 1.0	0.2 ≤ ... ≤ 0.25	0.14 ≤ ... ≤ 0.20	0.1 ≤ ... ≤ 0.14	0.08 ≤ ... ≤ 0.1	0.06 ≤ ... ≤ 0.08	≤ 0.063
Аркадьевка	1.5	2.3	1.4	2.8	1.2	2.8	88
Бессоновка	4.7	2.3	5.4	11.2	4.4	7.0	65
Веселовка	-	5.0	6.9	4.1	7.0	5.0	72
Орловка	7.0	4.5	5.8	1.7	3.9	4.1	73
Поляна	1.1	0.6	1.4	1.5	0.4	2.0	93
Сергеевка	1.3	1.7	2.4	3.6	1.8	0.2	89

Глины являются природными сорбентами, но вследствие протекания естественных процессов ионного обмена их сорбционная способность значительно снижается. На современном этапе наиболее распространенным методом активации является кислотно-щелочная обработка материалов [2]. Переведение глинистых минералов в Н⁺ форму кислотной обработкой позволяет повысить их сорбционную емкость по



ИТМ более чем в 3 раза, однако этот метод связан с использованием реактивов, что нерационально и дорого.

Таблица 5

Значение рН водной вытяжки образцов глин

Образец	Аркадьевка	Бессоновка	Веселовка	Орловка	Поляна	Сергеевка
рН	8.87	8.15	8.05	7.75	9.30	8.97

Применение этих методов обуславливает использование специальных установок–реакторов, подвергающихся со временем коррозии из-за агрессивности используемых реагентов. Кроме того, происходит образование новых стоков, требующих дополнительной утилизации.

Для предварительной оценки сорбционной емкости глинистых образцов (рис.1) использовали раствор индикатора метиленового голубого (МГ), стандартно используемого при изучении сорбционных свойств сорбентов [3].

Анализ полученных данных (рис.1) позволил выявить образцы с наиболее высокой сорбционной емкостью по МГ: Аркадьевка, Поляна, Сергеевка. Глина Веселовского месторождения показала самый низкий результат, что, вероятно, обусловлено различием в минералогическом составе этого образца и глин белгородских месторождений. Дальнейшие исследования проводились с образцами глин белгородских месторождений Аркадьевка, Поляна, Сергеевка.

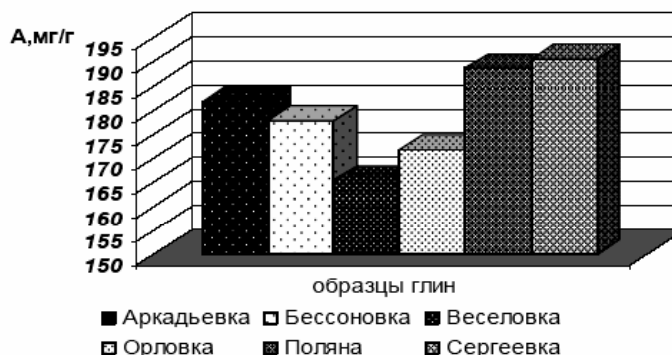


Рис.1. Сорбционная емкость природных глин по метиленовому голубому

Изучение показателя суммы обменных катионов (Ca и Mg) для трех белгородских образцов позволяют характеризовать изучаемые глины как сорбенты с высокой обменной емкостью (табл. 6).

Таблица 6

Сумма обменных катионов образцов глин

Образец	Аркадьевка	Поляна	Сергеевка
Ca+Mg, мгэкв/100г	86.4	127.7	96.8
Ca, мгэкв/100г	19.2	13.2	14.4
Mg, мгэкв/100г	67.2	114.4	82.4

Для глин с наилучшими показателями по сорбционной емкости по МГ (Аркадьевка, Поляна, Сергеевка) были построены изотермы сорбции и десорбции МГ, общий вид которых представлен на рис. 2.

Начальный участок кривых сорбции, поднимающийся вверх показывает, что адсорбция практически прямо пропорциональна величине концентрации МГ. Это соответствует значительной степени еще свободной поверхности адсорбента. Конечный участок кривой, близкий к горизонтальной, характеризует поверхность адсорбента, полностью насыщенную адсорбтивом.

Выпуклый участок изотерм указывает на наличие в сорбенте микропор, крутизна изотерм характеризует размер пор глин как микропористых. Провести резкую границу между физической и химической адсорбцией невозможно. Адсорбция, очень часто физическая, предшествует химической – адсорбтив, адсорбированный под действием физических сил, затем связывается с адсорбентом уже химическими силами.



По характеру профиля изотерм десорбции можно сделать вывод, что адсорбция для данных глин является химической, так как вымывание индикатора МГ при проведении процесса десорбции незначительно (1,8-3,6 мг/г).

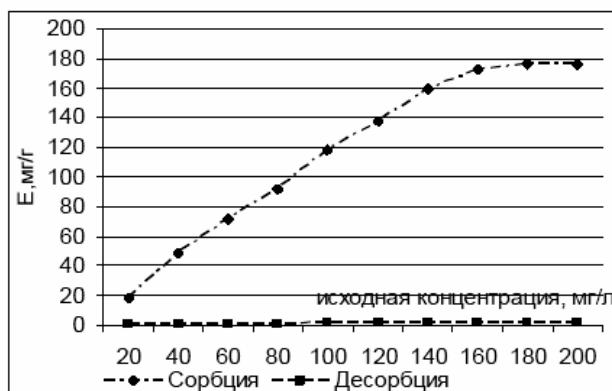


Рис.2. Изотерма сорбции метиленового голубого на природной глине

Было установлено, что ИК- и УФ-активация приводят к значительному увеличению сорбционной емкости глинистых минералов. На рис.3 представлены кривые извлечения ИТМ для глины месторождения Аркадьевка. Кривые извлечения ИТМ для глин других изученных месторождений носят аналогичный характер.

Как видно из рис.3, в области малых концентраций происходит практически полное извлечение ИТМ, что свидетельствует о протекании химической адсорбции. При дальнейшем увеличении концентрации ИТМ наблюдается выход кривой на плато, что обусловлено формированием насыщенного мономолекулярного слоя. Данные по изучению десорбции ИТМ показали, что сорбция носит необратимый характер.

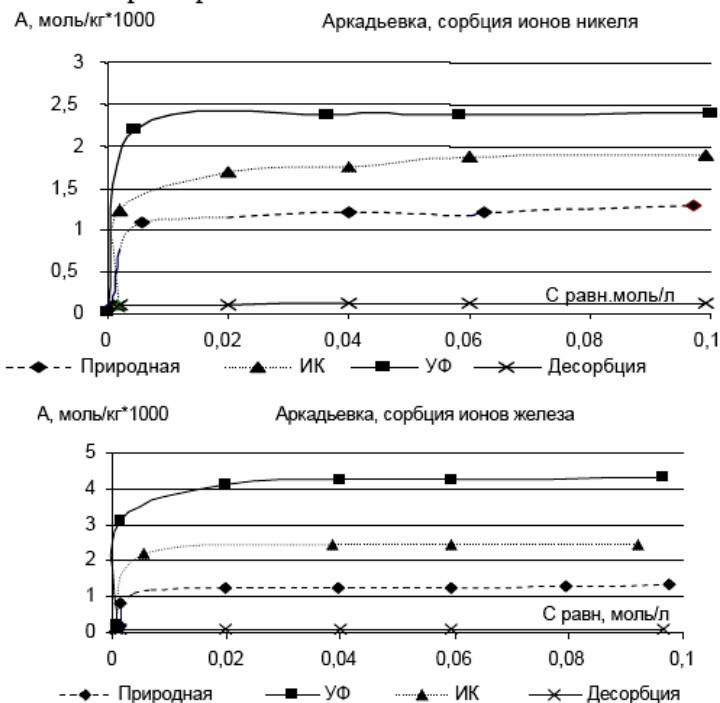


Рис.3. Изотермы сорбции ИТМ природными и активированными глинами

Предварительные исследования позволяют считать, что на территории Белгородской области имеется глинистое сырье, которое пригодно для использования в водоочистке.

Поиск экологически чистых и недорогих методов воздействия на глинистые минералы с целью повышения их сорбционной активности является актуальным. Было высказано предположение, что воздействие на глины электромагнитным и тепловым полями может привести к их активации и повышению обменной емкости в отношении ТМ.

Установлено, что природные образцы белгородских глин извлекают до 92 мг железа (III) или до 87 мг никеля на 1 г глины; ИК-активированные глины – до 160 мг железа и до 127 мг ионов никеля; УФ-активированные глины – до 244 мг ионов железа и до 156 мг ионов никеля.

При оценке влияния различных факторов на сорбционную способность глин исследования проводили при концентрации ионов железа 250 мг/л и ионов никеля 200 мг/л (расход глины 1 г/л), соответствующей выходу кривых поглощения ИТМ на насыщение.



При дальнейших исследованиях мерой эффективности процесса очистки была принята степень извлечения ИТМ из растворов.

Изучение зависимости эффективности очистки растворов от ИТМ от продолжительности активации глинистого сырья (рис. 4) показало, что при увеличении продолжительности активации глин ИК-излучением до 20 мин (рис. 4а), так как более продолжительное облучение практически не влияет на эффективность удаления ИТМ из раствора. Плотность излучения должна составлять более 7 Вт/м² (рис. 4в). Максимальная эффективность очистки достигается при достижении дозы облучения 33 кДж/м². Аналогичные закономерности наблюдаются при УФ-активации. Оптимальный эффект активации глин УФ-излучением достигается при продолжительности активации 15 мин (рис. 4б), при плотности излучения более 7 Вт/м² (рис. 4г). При использовании промышленных источников излучения с плотностью порядка 140 Вт/м² продолжительность активации составит 60 сек.

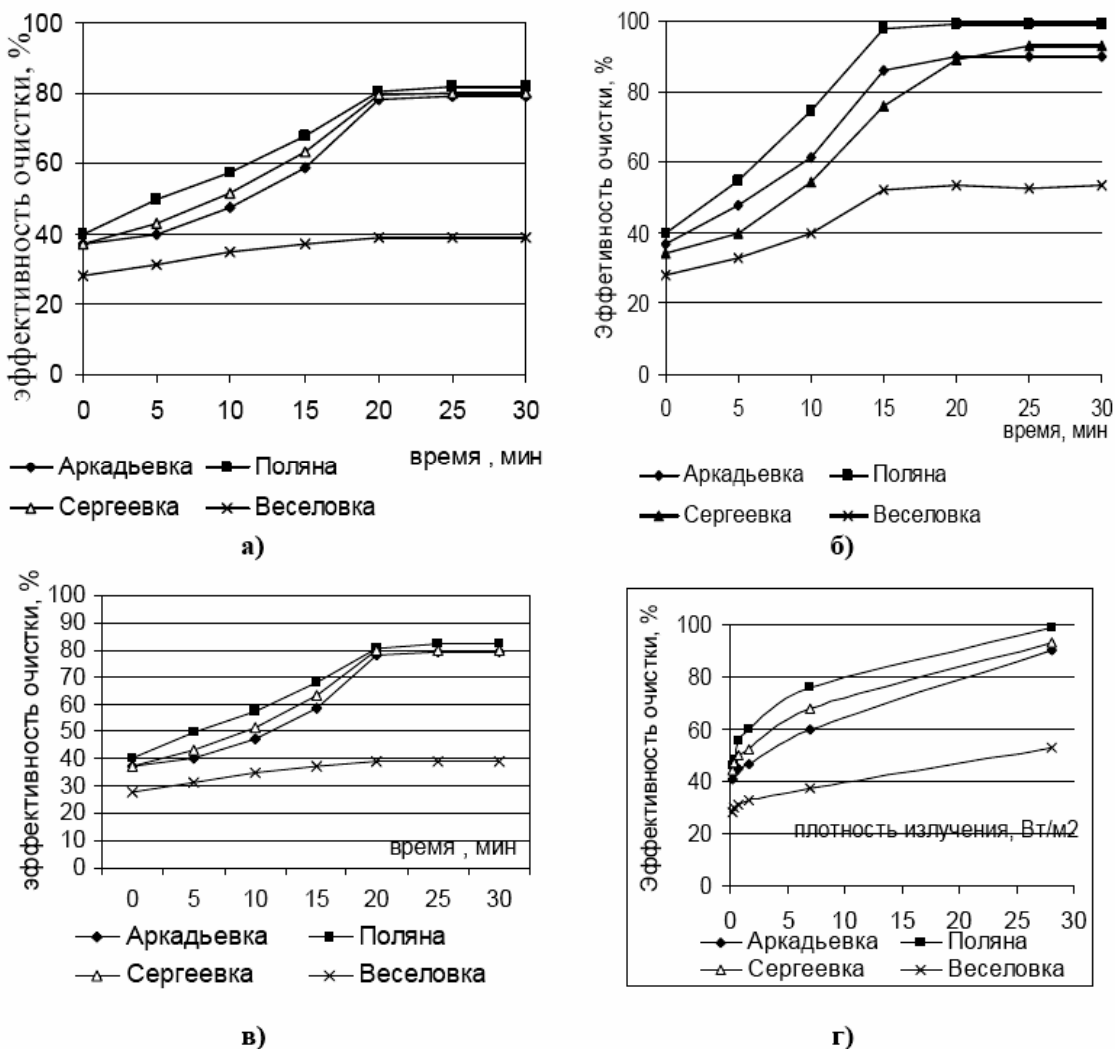


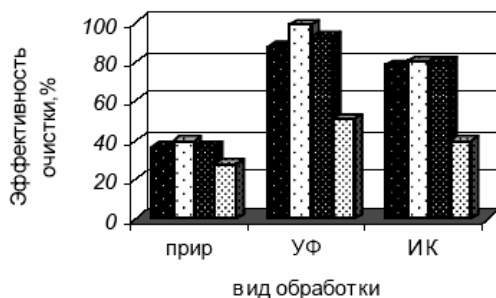
Рис.4. Влияние продолжительности активации и плотности излучения на эффективность очистки сточных вод: а, в – ИК; б, г – УФ-активация

На рис.5 представлены данные по ИК- и УФ-активации глин при оптимальных условиях.

Как видно, в ходе ИК-активации глин эффективность очистки увеличивается в 14–1.8 раза, при УФ-активации в 1.8–2.7 раза в сравнение с природными образцами. Следует отметить, что минимальное влияние активации на эффективность очистки наблюдается для образца Веселовской глины.



Как показали исследования, это связано с меньшей чувствительностью к активации каолинита в сравнении с монтмориллонитом.



■ Аркадьевка □ Поляна ■ Сергеевка ▨ Веселовка

Полученные результаты позволяют рассматривать данный способ активации глинистого сырья при водоочистке от ионов тяжелых металлов как перспективный.

Рис.5. Влияние УФ- и ИК - обработки глин на эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Список литературы

1. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1976. – С. 169.
2. Гладких Ю.П., Ядыкина В.В., Завражина В.И. Влияние Уф-облучения на физико-химическую активность кварцевого песка и процессы формирования цементно-песчаного бетона // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51. – № 3. – С.445–450.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

SORPTION OF IONS Fe^{3+} AND Ni^{2+} FROM SOLUTIONS BY NATURAL AND ACTIVATED CLAYS

S.N. Dudina

Belgorod State University,
Pobedy Str., Belgorod, 85,
308015, Russia

E-mail: dudina@bsu.edu.ru

One of the most perspective trends of sewage waters purification is the usage of natural minerals as sorbents. Since clays with a low content of minerals are the most frequently found in nature the possibility of using clays with a variable content is in the focus of our attention. The possibility of using natural clays of Belgorod deposits with a low content of minerals for sewage water purification is proved in the article.

Key words: clay, heavy metals, sorption, isotherms, activation, sewage.