

УДК: 543.54, 544.72

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФОРМ МОНТМОРИЛЛОНИТ-ИЛЛИТОВЫХ ГЛИН В СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**С.В. Королькова,  
А.И. Везенцев**

*Белгородский государственный  
национальный  
исследовательский  
университет, Россия, 308015,  
Белгород, ул. Победы, 85  
E-mail: korolkova@bsu.edu.ru*

Исследована сорбционная способность щелочных и щелочно-земельных форм монтмориллонит-иллитовых глин по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Представлена комплексная оценка химического и минералогического состава и коллоидно-химических, в том числе сорбционных, характеристик исследованных образцов, а также возможность применения исследованных материалов в очистке водных сред.

Ключевые слова: монтмориллонитовые глины, модифицирование, сорбенты, очистка воды, тяжелые металлы.

### Введение

Рост производства и развитие промышленности в России, переход на новые инновационные технологии требует применения новых не менее совершенных способов очистки природных и сточных вод. Среди методов, успешно применяемых для решения этой проблемы и являющихся одними из наиболее эффективных, можно назвать сорбцию, позволяющую снизить содержание в воде токсичных примесей практически до любой концентрации [1]. В качестве сорбционных материалов используют высокоэффективные, но дорогостоящие активированные угли типа СКД-515, ДАК, АД-05-2, Сибунит и др. Несмотря на достоинства данных материалов, их применение наиболее эффективно для очистки больших расходов воды в адсорберах с большой площадью и высотой слоя фильтрации при относительно невысоких требованиях к очищенной воде [2–4].

Существенный интерес для развития сорбционных методов, представляет применение природных алюмосиликатов, так как они являются наиболее распространенными и дешевыми. Однако в естественном состоянии природные сорбенты не обладают достаточной сорбционной емкостью, что приводит к их повышенному расходу, ввиду чего существует большая потребность в получении модифицированных материалов повышенной сорбционной емкости с использованием природного сырья.

Ранее проведенными исследованиями в НИУ «БелГУ» показано, что белгородские природные глины проявляют себя как эффективные материалы при использовании их в процессе водоочистки от ионов тяжелых металлов [5 – 7]. В настоящее время продолжает проводиться научно-исследовательская работа по разработке способа получения новых высокоэффективных сорбентов, удовлетворяющие высоким требованиям, предъявляемым к разрабатываемым материалам и технологиям водоочистки.

В данной работе рассмотрены химический и минералогический состав и коллоидно-химические свойства щелочных и щелочно-земельных форм монтмориллонит-иллитовых глин, полученные авторами данной статьи методами модифицирования нативных глин с целью применения данных форм в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов.

### Объекты и методы исследования

Для сорбционной очистки воды от ионов тяжелых металлов использовали щелочные и щелочноземельные формы монтмориллонит содержащих глин, полученные путем обработки исходного материала растворами хлоридов соответствующих металлов.

В качестве матрицы при модифицировании использовали обогащенную монтмориллонитом глину месторождения Поляна. Обработку глины проводили в водной среде, соотношение фаз твердая : жидкая составляло 1 : 10. С целью получения сопоставимых результатов соотношение глина : модифицирующий агент (ионы металла  $\text{Me}^{z+}$ ) составляло 10 : 1. Ввиду того, что процесс модифицирования проходил в растворах солей, высушенную обогащенную глину предварительно измельчать до порошкообразного состояния не требовалось, т.к. в данном случае диспергация материала происходила самопроизвольно. Продукты солевой обработки от-



мывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион по нитрату серебра, высушивали до постоянной массы и использовали для дальнейших исследований.

Химический состав образцов определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью анализатора EDAX совмещенного с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D. Минералогический состав исследуемых порошкообразных образцов определяли рентгенофазовым методом на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV XRD-320 и электронно-микроскопическим (электронные микроскопы Quanta 200 3D и JEM 2100). Методом низкотемпературной адсорбции азота (TriStar II 3020) определена удельная поверхность твердых тел, в качестве адсорбата использован азот при температуре его кипения<sup>1</sup>.

Изучение поглотительной способности модифицированных материалов по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  проводили путем построения сорбционных кривых при постоянной температуре методом переменных концентраций в статических условиях. Для этого готовили серию модельных растворов хлорида железа (III), сульфата меди (II) и хлорида хрома (III). С целью предотвращения гидролиза указанных солей, модельные растворы подкисляли раствором серной кислоты. Навески образца массой 0,1 г заливали 100 мл модельных растворов. Температуру процесса поддерживали постоянной – 25 °С, продолжительность экспозиции составляла 4 часа при постоянном перемешивании. По окончании процесса суспензии фильтровали. Остаточную концентрацию катионов в растворе определяли фотометрически при длине волны для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  - 430 нм,  $\text{Fe}^{3+}$  - 425 нм и  $\text{Cr}^{3+}$  - 540 нм с использованием прибора Spekord-50.

### Результаты и их обсуждение

Химический состав обогащенной и модифицированных глин представлен в таблице 1.

Выявлено, что в процессе солевой обработки обогащенной глины растворами хлоридов щелочных металлов наблюдается уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  в модифицированных образцах в среднем на 2–4 масс. %. Это объясняется тем, что солевая обработка глины частично растворяет аморфный диоксид кремния с последующим переводом в жидкую фазу.

В процессе обработки глинистого материала растворами хлоридов магния и кальция наблюдается уменьшение содержания таких оксидов, как  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически не изменяется. Это связано с меньшей реакционной способностью ионов щелочноземельных металлов. Одновременно с этим возможно имеет место поверхностная сорбция катионов  $\text{Mg}^{2+}$ , либо, соответственно, катионов  $\text{Ca}^{2+}$  отрицательно заряженными структурными элементами монтмориллонита.

Таблица 1

Химический состав нелетучей части обогащенной и модифицированных глин, масс%

Наименование	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$
Обогащенная форма	49.70-50.85	21.35-21.85	7.55-8.06	0.87-1.24	2.66-3.16	14.73-15.22	3.14-3.64	-	-
Li - форма	45.65-46.30	22.33-22.81	6.92-7.55	0.71-0.91	2.65-2.80	14.37-15.22	3.22-3.41	-	1.56-1.94
Na - форма	44.72-46.80	21.34-21.86	7.06-7.57	0.72-1.21	2.76-3.35	14.95-15.47	3.46-3.96	3.98-4.38	-
K - форма	46.53-47.18	22.23-22.66	6.37-6.87	1.35-1.82	2.49-2.98	14.74-15.28	6.28-6.78	-	-
Mg - форма	48.40-49.65	20.30-20.74	5.40-5.91	0.91-1.14	5.95-6.46	16.21-16.72	2.15-2.66	-	-
Ca - форма	47.53-48.60	20.45-20.92	4.39-4.85	0.88-1.32	1.41-1.91	21.56-22.13	1.60-2.07	-	-

Таким образом, в продуктах солевой обработки, наблюдается увеличение содержания оксида кальция в 1.5 раза (с 14.73 до 21.56 масс. %), оксидов магния и калия – в 2 раза: с 2.66 до 5.95 и с 3.14 до 6.28 масс. %, соответственно для Ca-, Mg- и K-форм глины. Как было показано в химическом составе обогащенной глины присутствие  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  не зафиксировано. Вследствие проведенной солевой активации содержание оксида натрия в полученной Na-форме составило 3.98–4.38 масс.%, а оксида лития в Li-форме глины – 1.56–1.94 масс. %.

Анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм показал, что как в обогащенной, так и модифицированных образцах глины можно выделить следующие фазы: монтмориллонит, иллит, мусковит, кальцит, гейландит и кварц.

<sup>1</sup> Определение вещественного состава и текстурных характеристик обогащенных и модифицированных глин проведено в ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

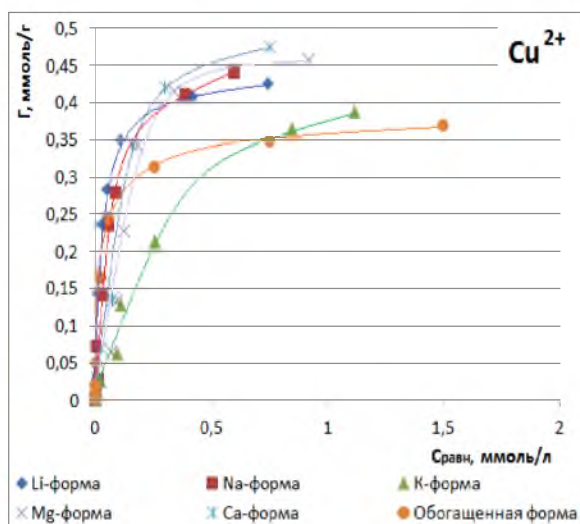
В случае *Li*-, *Na*- и *K*-форм наблюдается снижение величины отражений, характерных для кварца. Данный факт подтверждает, что в процессе обработки глинистого материала растворами соли щелочных металлов происходит частичное растворение не только аморфного  $\text{SiO}_2$ , но и кварца и удаление их из системы при последующей отмывке продукта. Показано что, в процессе солевого модифицирования монтмориллонит содержащей глины происходят ионообменные реакции между межпакетными катионами монтмориллонита и катионами, присутствующими в водном растворе соли. При этом непосредственных изменений структуры минерала не выявлено.

Важным моментом в понимании и регулировании сорбционных процессов, протекающих с участием твердофазных продуктов модифицирования, является изучение характеристик их поверхности.

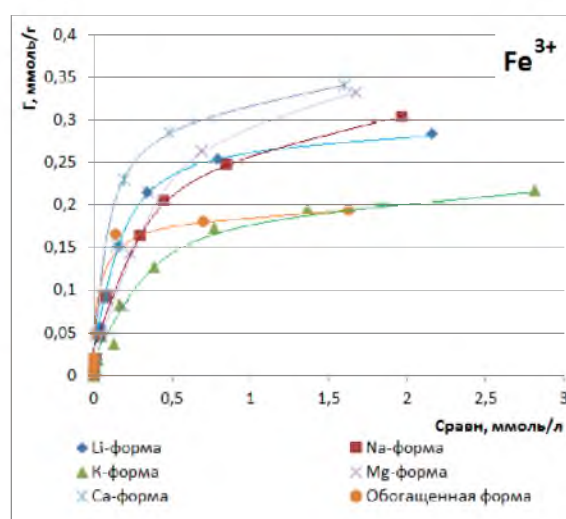
При сравнительном анализе величин удельной поверхности и пористости щелочных, щелочно-земельных форм глины установлено, что в ходе солевой обработки обогащенной глины текстурные характеристики материалов остаются практически неизменными и находятся в диапазоне 39-48  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $S \pm 5\%$ ) с общим объемом по 0.051-0.060  $\text{cm}^3/\text{g}$  ( $V \pm 5\%$ ). Таким образом, на основании экспериментальных исследований установлено сохранение геометрических параметров глинистых материалов при их химическом модифицировании указанными способами.

С целью установления влияния процесса солевой активации на поглощательные характеристики глинистых материалов, проведена экспериментальная работа по определению сорбционных свойств модифицированных форм глины по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

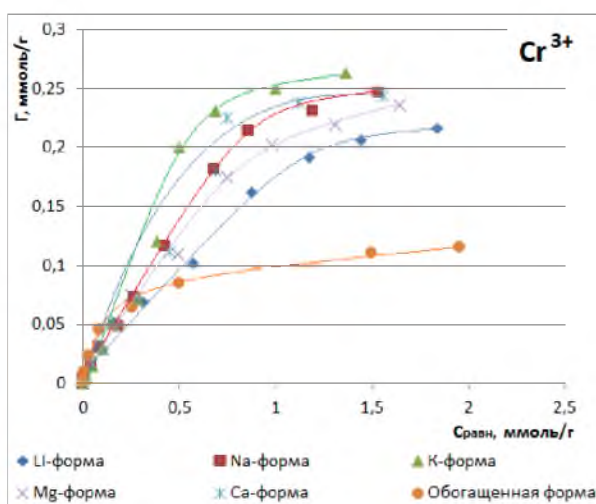
Изучение поглощательной способности модифицированных материалов по отношению к ионам заданных тяжелых металлов проводили путем построения сорбционных кривых при постоянной температуре методом переменных концентраций. Результаты представлены на рисунке.



а)



б)



в)

Рис. Изотермы сорбции: а) ионов меди (II); б) ионов железа (III); в) ионов хрома (III) на глинистых образцах, подвергнутых солевой обработке



Анализ рисунка позволил установить различную поглотительную способность экспериментальных сорбентов. Так выявлено, что способность сорбировать ионы меди (II) для всех исследованных образцов выше, по сравнению с ионами трехвалентных металлов – железа и хрома. Это объясняется тем, что у обогащенной глины месторождения Поляна изначально проявлялось повышенное сродство к ионам  $Cu^{2+}$ .

Также стоит отметить, что поглотительная способность литиевой, натриевой, магниевой и кальциевой форм примерно одинаковы, о чем свидетельствует практически полное совпадение сорбционных кривых. При этом калиевая форма значительно уступает указанным образцам по своей способности сорбировать ионы железа и меди, а по отношению к ионам  $Cr^{3+}$  незначительно превосходит их. Данный факт согласно Васильеву Н.Г., Овчаренко Ф.Д. [8, 9] объясняется тем, что обменные катионы  $K^+$  прочно связаны с поверхностью глинистых минералов.

Результаты математических расчётов по определению полной сорбционной емкости модифицированных материалов представлены в таблице 2.

При сравнительной оценке величины полной сорбционной емкости для активированных образцов показано, что по своей способности сорбировать ионы меди (II) и железа (III) Li- и K-формы глины уступают другим исследованным образцам. Это можно объяснить сравнительно низкой способностью ионов лития и калия диссоциировать с поверхности глинистых материалов в водных растворах. В тоже время данные образцы по своей поглотительной способности превосходят обогащенную глину в среднем на 20 %.

Таблица 2  
Полная сорбционная емкость модифицированных монтмориллонит-иллитовых глин

Образец	ПСЕ, мг/г		
	$Cu^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Cr^{3+}$
Обогащенная форма	23.60	10.90	9.90
Li-форма	28.60	15.70	12.00
Na-форма	32.50	18.50	14.20
K-форма	27.00	12.32	14.60
Mg-форма	33.00	19.60	12.50
Ca-форма	33.80	19.60	12.50

Наибольшей поглотительной способностью среди щелочных форм обладает натриевая глина, поскольку ионы натрия способны достаточно легко переходить из структуры и поверхности монтмориллонита в контактирующий раствор. При этом возрастает доля вакантных позиций, которые вследствие сорбционных процессов занимают ионы тяжелых металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ). Путем обра-

ботки обогащённого Полянского образца раствором хлорида натрия удалось увеличить сорбционную способность данного материала по отношению к ионам меди (II) и хрома (III) в 1.4 раза, а по отношению к ионам железа (III) – в 1.7 раза. Сорбционная активность щелочноземельных форм практически одинакова и превосходит обогащенную глину в 1.3–1.8 раза.

Таким образом, наиболее эффективными сорбентами ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  оказались натриевая, магниевая и кальциевая глины. Улучшение поглотительных характеристик материалов повышает эффективность их использования в водоочистке, что ведет к снижению производственных затрат.

### Заключение

На основе проведенных экспериментальных исследований, установлено, что наибольшей поглотительной способностью среди щелочных глин обладает натриевая форма, поскольку ионы натрия способны достаточно легко переходить из структуры и поверхности монтмориллонита в контактирующий раствор. Сорбционная способность данного материала в сравнении с обогащенной формой по отношению к ионам меди (II) и хрома (III) выше в 1,4 раза, а по отношению к ионам железа (III) – в 1,7 раз. Сорбционная активность щелочноземельных форм практически одинакова и превосходит обогащенную глину в 1,3–1,8 раза.

### Список литературы

1. Sobgaida N. A. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent // Chemical and Petroleum Engineering. – 2008. – Vol. 44. – P. 41–44.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Ленинград: Химия, 1982. – 168 с.
3. Сырых Ю. С. Сорбционная доочистка производственных стоков от ионов тяжелых металлов / Автореферат на соискание уч. степ. канд. техн. наук. – Иркутск, 2010. – 19 ьс.
4. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Гулюшин С.Ю. Применение углеродных адсорбентов для повышения эффективности сельскохозяйственного производства и получения экологически чистой пищи // Материалы III Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». – Белгород, 2008. – С. 178–180.



5. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Романцак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области // Горный журнал. – 2004. – №1. – С. 51–52.
6. Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонитсодержащих глин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7, Вып. 2. – С. 639–643.
7. Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Королькова С.В., Пономарева Н.Ф. Оценка перспективности применения природных монтмориллонит содержащих глин Белгородской области в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов // Вода: химия и экология. – 2011. - №9. – С. 60 – 66.
8. Васильев Н.Г., Головкин Л.В., Овчаренко Ф.Д. Изучение поверхностных гидроксильных групп каолинита различной степени кристалличности // Коллоидный журнал. – 1976. – Т.38. – №5. – С. 842–846.
9. Васильев Н.Г., Головкин Л.В., Савкин А.Г., Овчаренко Ф.Д. Исследование химии поверхности монтмориллонита и нонтронита // Коллоидный журнал. – 1977. – Т.39. – №4. – С. 657–663.

## **POSSIBILITY OF APPLICATION OF ALKALINE AND ALKALINE EARTH FORMS OF MONTMORILLONITE AND ILLITE CLAYS IN SORPTION CLEANING OF WATER ENVIRONMENTS FROM IONS OF HEAVY METALS**

**S.V. Korolkova, A.I. Vezentsev**

*Belgorod State National Research University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia*

*E-mail: korolkova@bsu.edu.ru*

The sorption ability of alkaline and alkaline earth forms of montmorillonite and illite clays in relation to  $\text{Cu}^{2+}$  ions, by  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  is investigated. The complex assessment of chemical and mineralogical composition and also colloidal and chemical, including sorption characteristics of the studied samples, and also possibility of application of the studied materials in cleaning of water environments is presented.

Key words: montmorillonite clays, modifying, sorbents, water purification, heavy metals.