



ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОЙ И МАГНИЙ-ЗАМЕЩЕННОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ¹

А.И. Везенцев

С.В. Королькова

В.Д. Буханов

*Белгородский
государственный
университет,
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85*

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

Представлены результаты исследования монтмориллонитовой глины киевской свиты, отобранные на территории Белгородской области. Установлены текстурные характеристики природной и модифицированной глины. Показано, что комплексная обработка глинистого сырья с использованием растворов хлорида магния позволяет производить сорбционную очистку водных сред от ионов тяжелых металлов в 6–7 раз эффективнее, по сравнению с природными формами глин.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, монтмориллонитовые глины, удельная поверхность, очистка воды.

Введение

В настоящее время глинистые минералы широко используются в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве, в частности являются основным компонентом в производстве керамических материалов. В металлургической промышленности используются в качестве связующих материалов при производстве железорудных окатышей. Глины применяются в качестве адсорбентов используемых для очистки, осветления вин, различных соков, а также в производстве кормовых добавок. Глинистые минералы имеют перспективу применения как сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ и тяжелых металлов.

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами – одним из наиболее интенсивных поллютантов – всегда потенциально опасно из-за внедрения тяжелых металлов из гидро- и литосферы через метаболические и трофические цепи в живые организмы, в том числе и человека. Поэтому актуальными становятся проблемы загрязнения природных вод, рост объемов сточных вод и поиск эффективных методов их очистки [1].

Одним из физико-химических способов очистки воды является сорбция, которая может носить характер физической сорбции, хемосорбции и ионного обмена между сорбатом и сорбентом.

В последние годы проводятся исследования, направленные на очистку воды от соединений тяжелых металлов с использованием минеральных алюмосиликатных адсорбентов: различные глины, цеолитсодержащие породы и т.д., которые характеризуются высокой поглотительной способностью, устойчивостью к воздействиям окружающей среды и могут служить прекрасными носителями для закрепления на поверхности различных соединений при их модифицировании [2].

В качестве сорбентов эффективно использование глинистых минералов структурного типа 2:1 с изменяющейся величиной параметра «С» кристаллической решетки. В межпакетных полостях указанных минералов, могут адсорбироваться молекулы воды, а так же положительные или отрицательные ионы. В них может происходить ионный обмен с внешней средой. Указанные глинистые минералы могут разбухать за счет увеличения пространства между элементарными пакетами, в котором размещаются адсорбируемые ионы или молекулы. В глинистых минералах, относящихся к классу монтмориллонитов, часть ионов кремния (Si^{4+}) в тетраэдрических позициях замещается ионами алюминия (Al^{3+}), а часть ионов алюминия в октаэдрических пози-

¹ Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы; *Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 09-03-97545



циях – ионами магния (Mg^{2+}) и двухвалентного железа (Fe^{2+}). Каждый элементарный пакет слоистых силикатов структурного типа 2:1 имеет толщину 0.94 нм, а удельная площадь поверхности элементарных пакетов достигает 660 м²/г [3]. Элементарные пакеты связаны между собой слабыми силами Ван-Дер-Ваальса. Поэтому возможно размещение между слоями больших ионов, формирующих столбики, и таким образом создание системы пустот, где могут размещаться молекулы.

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 [2].

Представленная работа является продолжением ранее проведенных исследований сорбционной активности белгородских глин [4].

Целью настоящей работы является изучение текстурных характеристик и сорбционных свойств природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины.

Экспериментальная часть

Минералогический состав исследуемых порошкообразных образцов определяли рентгенофазовым методом²⁾ на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV XRD-320. Химический состав образцов определяли микрорентгеноспектральным методом²⁾ с помощью анализатора EDAX совмещенного с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D. Методом низкотемпературной адсорбции азота²⁾ (TriStar II 3020) определена удельная поверхность твердых тел, в качестве адсорбата использован азот при температуре его кипения.

Для определения сорбционных свойств глины использовали следующую методику. Сорбцию ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} проводили при постоянной температуре (20°C) из модельных растворов солей (соответственно, сульфата меди (II) пятиводного и хлорида железа (III) шестиводного) с концентрацией ионов металла 6.4 и 5.6 мг/л. Концентрацию тяжелых металлов представили в мг/л, как принято в технологии очистки различных видов воды. Сорбент брали в количестве 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 2 и 5 г на 100 мл раствора. Продолжительность сорбции была в пределах 1 часа. Концентрацию ионов металлов определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре марки Specord-50.

Результаты и их обсуждение

Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм показал, что исследуемые глины можно отнести к полиминеральным монтмориллонит содержащим. Основными компонентами образцов помимо монтмориллонита, являются низкотемпературный кварц, каолинит, иллит и полевые шпаты.

Химический состав нативной, обогащенной и активированных форм глины представлен в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что в процессе обогащения увеличивается доля оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также железа, при этом содержание диоксида кремния уменьшается. Это связано с тем, что в процессе обогащения повышается содержание глинистой составляющей (монтмориллонита).

Активация глины горячими растворами соляной кислоты приводит, к увеличению содержания SiO_2 , в то время когда доля остальных оксидов уменьшается. Это связано с тем, что в процессе кислотной активации происходит замена обменоспособных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+}) на ионы водорода. Также происходит удаление шестикоординационного катиона алюминия октаэдрического слоя, о чем свидетельствует уменьшение содержания Al_2O_3 в процессе кислотной активации.

²⁾ Рентгенофазовый, химический анализ, и определение удельной поверхности образцов выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Белгородского государственного университета.



Таблица 1

Химический состав исследуемых глин

Образец глины	Содержание оксидов, масс. %								
	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	Σ
Природный	69.88	17.24	4.80	0.71	1.92	2.65	2.24	0.56	100.0
Обогащенная	66.97	18.56	6.24	0.72	2.03	2.75	2.43	0.39	100.0
Образец после кислотной активации	74.86	16.57	2.97	0.76	1.78	0.66	2.40	-	100.0
Магний замещенная форма, без кислотной обработки	68.71	17.26	5.36	0.74	3.42	1.84	2.66	-	100.0
Магний замещенная форма, после кислотной активации	75.76	14.85	2.88	0.74	2.77	0.68	2.32	-	100.0

Обработка кислотно активированных образцов глины растворами хлорида магния показала увеличение содержания *MgO*, при этом несколько уменьшается содержание таких оксидов, как *CaO*, *K₂O*, *Na₂O*, *Fe₂O₃*, а содержание *SiO₂* и *Al₂O₃* практически не изменяется. Это связано с тем, что в процессе активации монтмориллонита не происходит существенных изменений в структуре монтмориллонита, вместе с этим имеет место изоморфное замещение катионами *Mg²⁺* других катионов в структуре монтмориллонита. В целом в процессе модифицирования удалось увеличить содержание *MgO* в образцах в 1.4–1.8 раз, по сравнению с нативной формой.

По методу низкотемпературной адсорбции азота на поверхности и в порах твердого тела при температуре кипения жидкого азота определена удельная поверхность и размер пор. Результаты представлены в табл. 2. Также в табл. 2 представлены значения истинной плотности исходных и активированных образцов.

Таблица 2

Текстурные характеристики природных и активированных сорбентов

Образец глины	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Истинная плотность, г/см ³
Природный	52.55	0.06	1.98
Обогащенная	63.09	0.08	2.24
Образец после кислотной активации	163.55	0.17	2.12
Магний замещенная форма, без кислотной обработки	66.27	0.09	2.05
Магний замещенная форма, после кислотной активации	152.93	0.17	2.09

Анализ данных табл. 2 показал, что в результате обогащения глины наблюдается увеличение удельной поверхности примерно на 10%. Повышение величины удельной поверхности можно объяснить тем, что исследуемые сорбенты представляют собой мелкие поликомпонентные системы, содержащие сорбционно активный монтмориллонит, который является функционально-активным минералом сорбента.

Обработка образца обогащенной глины растворами соляной кислоты приводит к значительному увеличению удельной поверхности, возможно, это связано с dealюминированием решетки монтмориллонита, что ведет к увеличению поровых пространств.

Последующая солевая обработка кислотно активированных образцов раствором хлорида магния приводит к незначительному уменьшению его удельной поверхности по сравнению с кислотной активацией. Это, видимо, объясняется тем, что водные растворы солей не производят разрушения структуры монтмориллонита, а наблюдается изоморфное замещение катионов *Al³⁺* в структуре на ионы магния.

Что касается величины истинной плотности, то здесь зафиксировано увеличение данного показателя в процессе обогащения на 26% по сравнению с природной формой. При активации соляной кислотой происходит снижение плотности на 12% по



сравнению с обогащенной формой, что также является следствием удаления обменно-способных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+}) из структуры монтмориллонита и замена на более легкие ионы H^+ .

Солевая обработка раствором хлорида магния кислотнo активированных и обогащенных образцов не оказывает существенного влияния на величину плотности образцов.

В результате проведенных экспериментальных исследований по сорбции ионов тяжелых металлов показано (рис.), что 1 г сорбента природной глины способен поглощать 2 мг ионов Cu^{2+} ; 1 г сорбента обогащенной глины – 5 мг; 1 г сорбента модифицированного раствором хлорида магния – 9 мг и 1 г сорбента полученного активацией кислотой и модифицированием раствором хлорида магния – 15 мг.

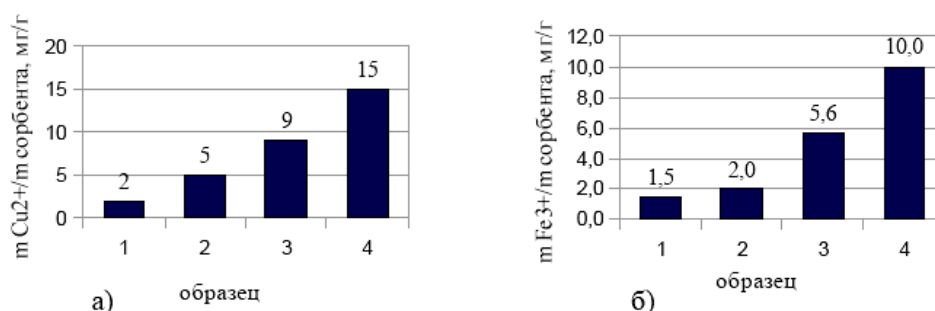


Рис. Способность глин поглощать ионы Cu^{2+} (а) и Fe^{3+} (б): 1 – природная; 2 – обогащенная; 3 – магний замещенная форма, без кислотной обработки; 4 – магний замещенная форма, после кислотной активации

При использовании образцов магний-замещенных форм сорбентов их способность поглощать ионы Cu^{2+} увеличилась по сравнению с нативной формой в 7.5 раза, по сравнению с обогащенной формой – в 3 раза.

Поглотительная способность сорбентов при очистки водных растворов от ионов Fe^{3+} (рис.) достигает для природной глины 1.5 мг ионов Fe^{3+} на 1 г сорбента; для обогащенной глины – 2 мг; для модифицированной раствором хлорида магния составляет 5.6 мг и для образцов активированных кислотой и модифицированных раствором хлорида магния составляет 10 мг.

При использовании образцов магний-замещенных форм сорбентов их способность поглощать ионы Fe^{3+} увеличилась по сравнению с нативной формой в 6.6 раз, а по сравнению с обогащенной формой в 5 раз.

В результате изучения зависимости эффективности очистки водных растворов от соотношения сорбат : сорбент установлено, что модифицированные образцы являются более эффективными сорбентами, чем исходные природные глины. Увеличение сорбционной способности объясняется повышением содержания обменно-способных катионов Mg^{2+} . Данные по сорбционной способности коррелируют с данными о содержании MgO в исходном и модифицированных магний-замещенных образцах. Т.е. с повышением содержания оксида магния в образце увеличивается и его поглотительная способность.

Заключение

Показано, что удельная поверхность природной глины в процессе обогащения увеличилась в 1.2 раза; кислотная обработка привела к увеличению удельной поверхности в 3 раза; модифицирование растворами хлорида магния после обогащения и после кислотной обработки изменяет лишь природу поверхности и практически не влияет на его текстурные характеристики.

Выявлено, что при комплексном модифицировании глин при оптимальных условиях, включающим обогащение, обработку раствором соляной кислоты и активацию хлоридом магния, способность сорбента поглощать ионы Fe^{3+} увеличилась по сравнению с нативной формой в 6.6 раз, а ионы Cu^{2+} в 7.5 раза.



Список литературы

1. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 511 с.
2. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области. // Горный журнал. – 2004. – № 1. – С. 51-52.
3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
4. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения Поляна Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 5. – С. 790–795.
5. Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонитсодержащих глин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып. 4. – С. 639 – 643.

TEXTURAL CHARACTERISTICS AND SORPTION PROPERTIES OF NATURAL AND MAGNESIUM-SUBSTITUTED MONTMORILLONITE-CONTAINING CLAY

A.I. Vezentsev
S.V. Korolkova
V.D. Buhanov

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

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

Results of research of montmorillonite clay of the Kiev set collected on territory of the Belgorod region are presented. Textural characteristics of the natural and modified clays are determined. It is shown that complex processing of clay raw materials with use of solutions of magnesium chloride allows to make a sorption cleaning of water from ions of heavy metals 6–7 times more effective in comparison with natural forms of clays.

Key words: sorption, heavy metals, montmorillonite clays, a specific surface, water treatment.