

ОЦЕНКА перспективности ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ монтмориллонит содержащих глин Белгородской области В СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ водных сред от ионов ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследована сорбционная способность монтмориллонит содержащих глин месторождений Белгородской области по отношению к ионам Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} . Представлена комплексная оценка вещественного (химического и минералогического) состава и коллоидно-химических, в том числе сорбционных характеристик исследованных образцов. Дана сравнительная оценка перспективности использования исследованных материалов в тонкой водоочистке.

Введение

Среди методов, успешно применяемых для решения проблем водоочистки и являющихся одними из наиболее эффективных, можно назвать сорбцию, позволяющую снизить содержание в воде токсичных примесей практически до любой концентрации. Сорбционная очистка может применяться как самостоятельно, так и совместно с другими методами предварительной и глубокой очистки сточных вод [1, 2]. Традиционно в практике очистки воды в качестве сорбционных материалов используются высокоэффективные, но дорогостоящие активированные угли типа АГ-ОВ-5, СКД-515, ДАК, КАД, МИУ-С (Миусорб) [1, 3, 4]. Однако, несмотря на очевидные достоинства этих материалов, их применение для глубокого извлечения из воды растворенных поллютантов ограничено необходимостью создания достаточно большой высоты слоя фильтрующего материала. Это объясняется спецификой пористой структуры активных углей, значительную часть которой составляют мезо- и макропоры, лимитирующие

Н.А. Воловичева*,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет



скорость диффузии молекул сорбата внутри зерна сорбента. Поэтому такие сорбенты наиболее эффективно используются для очистки больших объемов воды в адсорберах с большой площадью и высотой слоя фильтрации при относительно невысоких требованиях к очищенной воде [3, 4].

Природные минеральные сырьевые сорбционно-активные материалы представляют собой хорошую альтернативу при использовании их в качестве эффективных и недорогих сорбентов в процессах тонкой водоочистки. В частности, большой интерес представляют монтмориллонит содержащие глины, которые широко используются во многих отраслях промышленности в качестве сорбционно-ионообменных материалов, отличающихся высокой поглотительной способностью и достаточно низкой стоимос-

* Адрес для корреспонденции: nataliavolovicheva@gmail.com

тью. Наибольшее распространение глинистые материалы получили для обесцвечивания воды, удаления неорганических примесей, особо токсичных хлорорганических соединений и гербицидов, различных поверхностно-активных веществ.

На территории Белгородской области широким распространением пользуются глины, принадлежащие киевской свите палеогена. Основным порообразующим минералом в указанных глинах является монтмориллонит, содержание которого в зависимости от месторождения и глубины залегания глинистых пластов достигает 65 масс. % [5–7].

Настоящая работа направлена на изучение нативного глинистого сырья месторождений Белгородской области с целью оценки перспективности его использования в тонкой сорбционной очистке природных, питьевых и промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов (ТМ).

Материалы и методы исследования

В качестве потенциальной сырьевой базы для производства сорбционно активных материалов исследованы образцы природных глин следующих белгородских месторождений: Поляна (Шебекинский район), Нелидовка (Корочанский район), Орловка (Белгородский район), Верхний Ольшанец (Белгородский район). Химический состав глин указанных месторождений представлен в *табл. 1*.

Анализ данных (*табл. 1*), полученных энергодисперсионным методом (анализатор EDAX совмещенный с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D), показал существенные количественные различия в оксидном составе исследованных глин. В частности, выявлено, что в глине месторождения Орловка содержание диоксида кремния на 8 масс. % выше по сравнению с глиной месторождения Верхний Ольшанец, и более чем на 20 масс. % – в сравнении с Нелидовской и Полянкой природными гли-

А.И. Везенцев,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет

С.В. Королькова,
аспирант кафедры общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Н.Ф. Пономарева,
аспирант кафедры общей химии биолого-химического факультета, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный исследовательский университет

нами. Отличительной особенностью глины месторождения Поляна является наличие в химическом составе оксида натрия, присутствие которого не зафиксировано в других исследованных образцах. Также обращает на себя внимание достаточно высокое (порядка 20 масс. %) содержание СаО в Полянкой и Нелидовской глинах, при этом глины месторождений Орловка и Верхний Ольшанец содержат оксид кальция в количестве лишь 1–1,5 масс. %. Содержание оксида железа (III) в Полянкой и Верхнеольшанской глинах в 1,4–1,7 раза выше, по сравнению с глинами месторождений Орловка и Нелидовка. Такие существенные различия в химическом составе глин возможно объяснить, детально проанализировав их минералогический состав, который в настоящей работе устанавливали с помощью рентгенофазового (дифрактометр Rigaku Ultima IV XRD-3201) и электронно-микроскопического (электронные микроскопы Quanta 200 3D1 и JEM 21001) методов анализа. На основе проведенного исследования установлено, что все изученные нами природные глины относятся к полиминеральным. Во всех материалах присутствуют такие минералы, как монтмориллонит, кварц, иллит и мусковит. Следовательно, данные образцы можно классифицировать как монтмориллонит-гидро-слоистые глины. Также установлено, что глины месторождений Поляна и Нелидовка отличаются наличием минерала кальцита, что объясняет высокое содержание СаО в химическом составе данных образцов (*табл. 1*). В тоже время на порошковой рентгеновской дифрактограмме Полянкой глины не зафиксировано отражений, характерных для каолинита, который присутствует во всех остальных образцах. Стоит отметить, что монтмориллонит, относящийся к классу слоистых силикатов, и природный цеолит – гейландит, который также присутствует во всех образцах, за исключением глины месторождения Верхний Ольшанец, характеризуются высокой сорбционной способностью. Содержание монтмориллонита в Орловской глине

Таблица 1

Усредненный химический состав исследованных глин белгородских месторождений, масс. %

Образец глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Σ
Поляна	52,60	14,08	7,08	0,91	2,22	19,80	2,91	0,40	100,0
Нелидовка	53,44	14,95	5,05	0,56	2,70	21,29	1,99	–	100,0
Верхний Ольшанец	68,51	17,63	6,55	1,19	1,73	1,46	2,92	–	100,0
Орловка	76,72	13,99	4,06	0,61	1,58	0,84	2,20	–	100,0

Таблица 2

Текстурные характеристики природных глин месторождений Белгородской области

Образец	Удельная поверхность, м ² /г (метод БЭТ)	Общий объем пор, см ³ /г (метод ВЈН)
Поляна	39	0,051
Нелидовка	45	0,054
Верхний Ольшанец	40	0,051
Орловка	21	0,023

на 5 масс. % ниже по сравнению с глинами других исследованных месторождений, для которых оно составляет около 40–45 масс. %. Присутствие монтмориллонита в таком количестве достаточно типично для глин Белгородских месторождений [6, 7].

Удельную поверхность и пористость материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции, который разработан и теоретически обоснован Брунауэром, Эметтом и Теллером (БЭТ), общий объем пор – по методу ВЈН (Barrett, Joyner, Halenda) [8, 9]. Эксперимент проводили на автоматической установке TriStar II 3020¹. Рассчитанные величины удельной поверхности и суммарного объема пор природных глин представлены в *табл. 2*.

Выявлено, что глины месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец имеют практически одинаковые величины удельной поверхности и объема пор, в то время как для Орловской глины эти значения в 2 раза ниже. Данный факт объясняется более крупным (почти в 2 раза) размером частиц, слагающих образец глины, отобранный из месторождения Орловка.

Таким образом, на основании проведенной комплексной экспериментальной работы по определению вещественного состава и текстурных характеристик исследованных материалов можно предположить, что поглотительная способность Орловской глины будет ниже таковой глин месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец.

С целью подтверждения данного предположения определена сорбционная активность природных глин по отношению к ионам ТМ Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} .

Важнейшим моментом при изучении сорбционных характеристик материалов является установление кинетики процесса. Нами

изучена зависимость сорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} глинами белгородских месторождений от продолжительности изотермической стадии. В экспериментах начальная концентрация ионов металлов составляла 0,1 ммоль/л, что соответствует 6,4 мг/л для ионов меди (II), 5,6 мг/л для ионов железа (III) и 5,2 мг/л для ионов хрома (III). Навеска сорбента была постоянной и составляла 1 г. Продолжительность экспозиции – 1; 5; 10; 15; 30 и 60 мин. По завершении процесса суспензии фильтровали. Остаточную концентрацию ионов металлов в модельных растворах определяли фотометрически (Spekord-50) по стандартным методикам [10, 11]. Величины полной сорбционной емкости (ПСЕ) глин по отношению к ионам ТМ определяли путем построения изотерм сорбции методом переменных концентраций в статических условиях. Для этого готовили серию монокомпонентных модельных растворов, содержащих ионы заданных ТМ. Навески образца массой 0,1 г заливали 100 мл модельных растворов. Продолжительность экспозиции составляла 3 ч. Остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} в растворах после сорбции также устанавливали фотометрически.

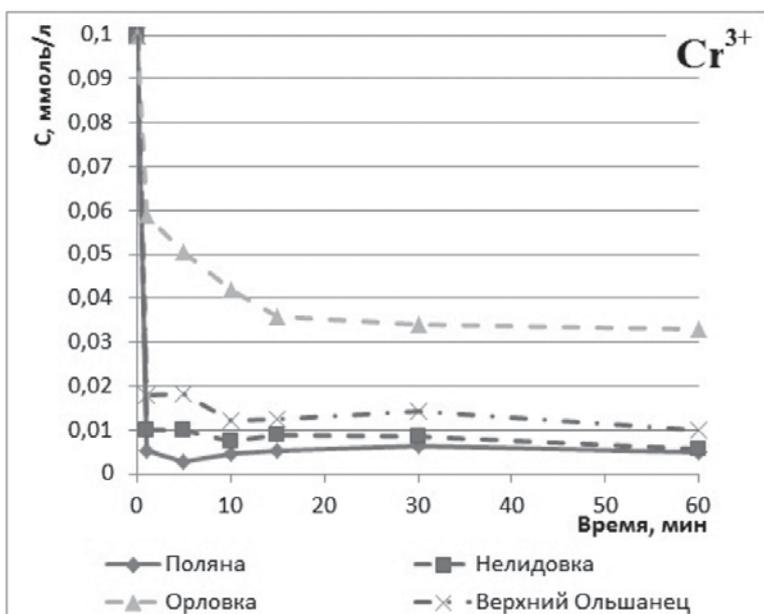
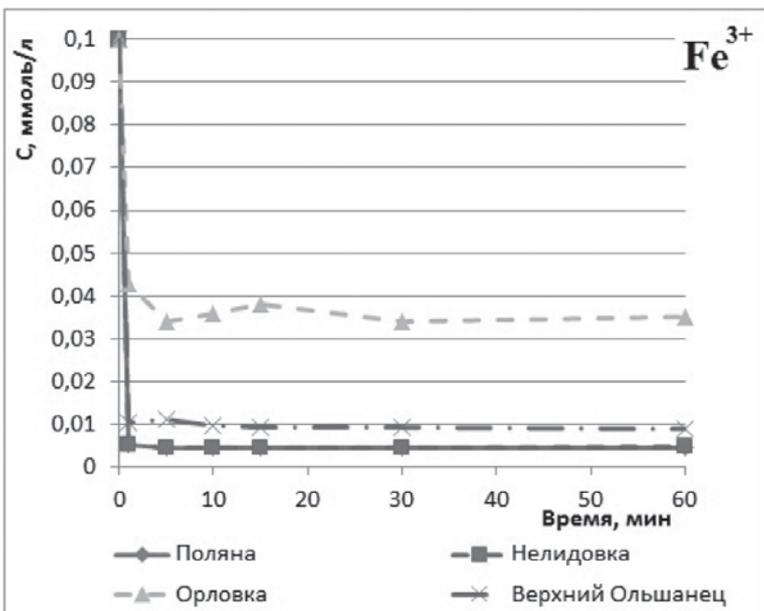
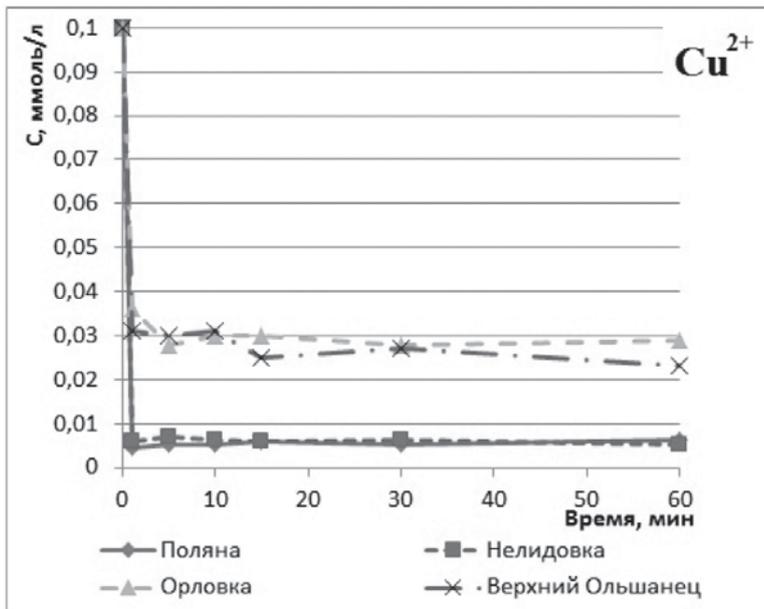
Десорбцию ионов ТМ определяли в статических условиях в течение 7 сут при температуре 22 °С. Навески образцов глин, максимально сорбировавшие ионы металлов, массой 1 г заливали дистиллированной водой. Ежедневно в течение 7 сут определяли количество десорбированных ионов металлов, перешедшее в раствор из глины. Концентрацию ионов металлов определяли по соответствующей методике фотометрически.

Результаты и их обсуждение

В процессе изучения кинетических зависимостей сорбции установлено, что при использовании природных глин исследованных месторождений Белгородской области в качестве сорбентов ионов ТМ, наибольшая скорость сорбции наблюдается в первые 5 мин экспозиции. Именно в этот промежуток времени выявлено резкое падение концентрации ионов металлов в растворе после сорбции (*рис. 1*). К пятнадцатой минуте эксперимента наблюдается выход кинетических кривых на плато, что свидетельствует о достижении сорбционного равновесия.

При этом поглотительная способность глин месторождений Поляна и Нелидовка как по отношению к ионам меди, так и по отноше-

¹ Энергодисперсионный, рентгенофазовый и электронномикроскопический методы анализа выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Белгородского государственного университета.



нию к ионам железа и хрома, практически одинакова, о чем свидетельствует практически идентичных ход сорбционных кривых. Эффективность очистки модельных водных растворов от ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} Полянской и Нелидовской глинами достигает 95 %.

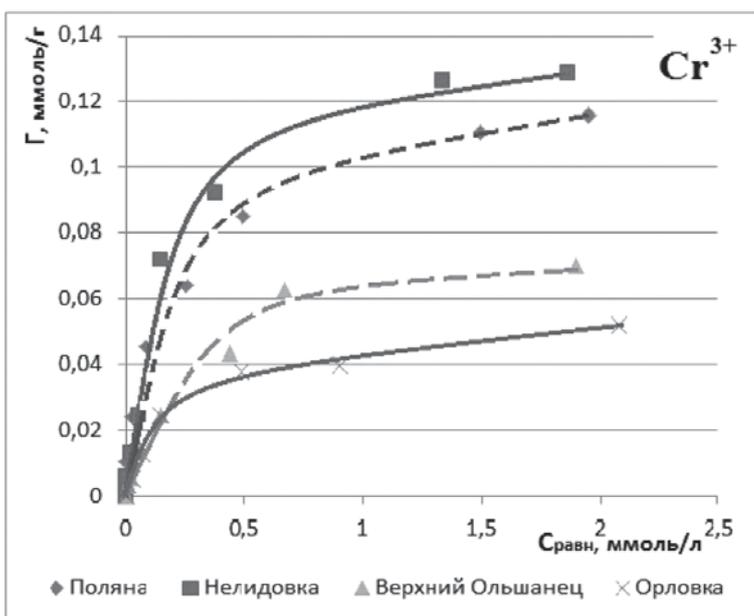
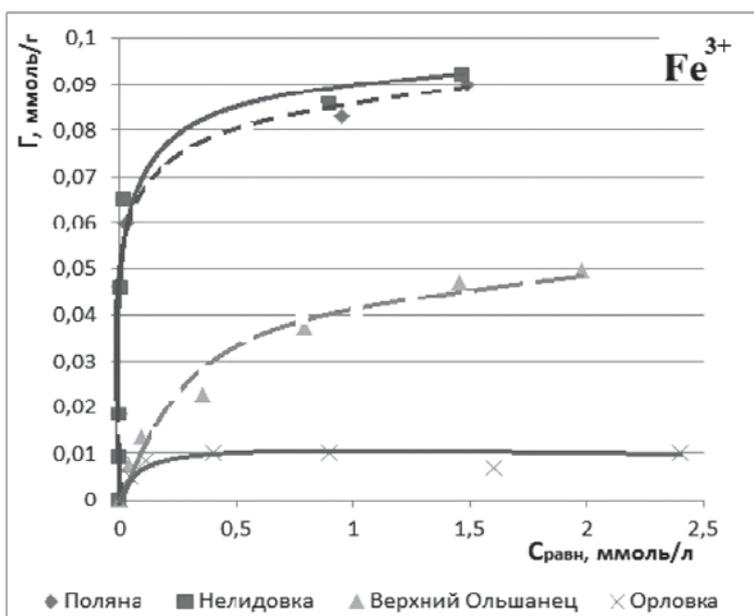
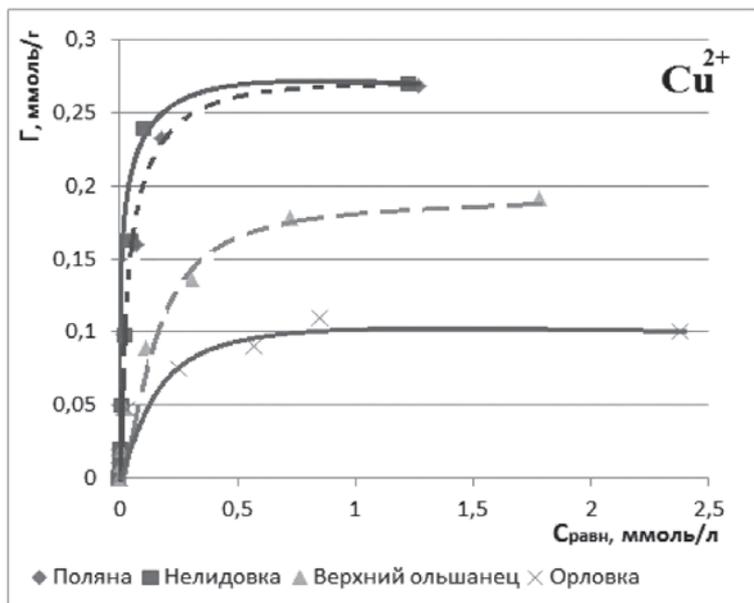
Что касается Орловской глины, то при ее использовании в качестве сорбента эффективность очистки модельных водных растворов сравнительно невысока. Она уступает Полянской и Нелидовской глинам на 20–30 %. При этом остаточная концентрация ионов железа (III) в модельном растворе при сорбционной очистке Орловской глиной составляет 0,034 ммоль/л (1,90 мг/л), ионов хрома (III) – 0,033 ммоль/л (1,72 мг/л), а ионов меди (II) – 0,029 ммоль/л (1,86 мг/л). Для сравнения: ПДК в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения для ионов Fe^{3+} составляет 0,3 мг/л, для ионов Cr^{3+} – 0,5 мг/л, а для ионов Cu^{2+} – 1,0 мг/л [12]. Таким образом, в модельных водных растворах после сорбционной очистки Орловской глиной в течение 60 мин наблюдается превышение ПДК в 6,3 раза для ионов железа (III), в 3,4 раза для ионов хрома (III) и в 1,8 раза для ионов меди (II).

Глина из месторождения Верхний Ольшанец по своей способности очищать модельные водные растворы занимает промежуточное положение между Орловской и обладающими одинаковой поглотительной активностью Полянской и Нелидовской глинами. В то же время показано, что Верхнеольшанская глина позволяет очищать модельные водные растворы от ионов железа (III) и хрома (III) на 18 % лучше, чем от ионов меди (II). Однако также, как и в случае с Орловской глиной, наблюдается превышение остаточной концентрации ионов Fe^{3+} в 1,7 раза, Cu^{2+} в 1,5 раза в сравнении с величиной ПДК для этих металлов.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} исследованными природными сырьевыми материалами Белгородской области.

Полученные изотермы сорбции позволили определить величину ПСЕ образцов глин по отношению к ионам ТМ. Также была определена величина десорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} , поглощенных исследованными природными материалами. Сравнительные результаты величин сорбции-десорбции представлены в табл. 3.

← Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов природными глинами.



Показано, что при сорбции ионов ТМ наибольшую сорбционную активность проявляют природные глины месторождений Поляна и Нелидовка, обладающие практически одинаковой способностью поглощать ионы используемых ТМ. Верхнеольшанская глина уступает по своей сорбционной способности Полянскому и Нелидовскому образцам в 1,5–2 раза. Орловская глина проявляет наиболее низкую поглотительную активность по отношению к ионам ТМ. При этом величина десорбции ионов меди (II), железа (III) и хрома (III) незначительна и находится в пределах 1,0–0,5 масс. %, что свидетельствует о практически необратимом характере сорбции. Данный факт, возможно, объясняется образованием на поверхности сорбционно активных минералов трудно-растворимых силикатов меди, железа, либо хрома, т.е. процессами эпитаксиальной деструкции [13]. В целом же, различия в сорбционной способности природных глинистых материалов позволяет обосновать комплексная оценка их вещественного состава, текстурных характеристик и физико-химических свойств.

Поскольку электрокинетические явления в системе глина–вода, обусловленные возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз, определяют сорбционные процессы, протекающие с участием поверхности материала, нами проведены исследования по определению величины ξ -потенциала частиц исследованных природных глин (табл. 4).

Из приведенных в таблице данных следует, что величины электрокинетического потенциала для всех образцов лежат в области отрицательных значений, который обусловлен ионами SiO_3^{2-} на поверхности глинистых частиц [14]. При этом существенных отличий в величине ξ -потенциала глинистых частиц у исследованных природных материалов не выявлено. Однако, как было показано выше (табл. 2), удельная поверхность и пористость Орловской глины в 2 раза ниже по сравнению с глинами других месторождений. Таким образом, в случае данного образца основным фактором, определяющим его низкую сорбционную эффективность, является невысокая величина удельной поверхности.

Глины месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец имеют сопоставимые величины удельной поверхности, пористос-

← **Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов на природных глинах исследованных месторождений.

Таблица 3

Сорбционная способность исследованных природных глин

Образец	ПСЕ, мг/г			Десорбция, мг/г		
	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
Поляна	17,15	5,04	6,00	0,083	0,052	0,050
Нелидовка	17,30	5,15	6,70	0,097	0,058	0,061
Верхний Ольшанец	12,15	2,80	3,64	0,064	0,013	0,015
Орловка	6,40	0,56	2,70	0,052	0,009	0,013

Таблица 4

ξ-потенциал природных глин

Образец	ξ-потенциал, мВ
Поляна	-19,7
Нелидовка	-19,8
Верхний Ольшанец	-19,9
Орловка	-18,3

ти и электрокинетического потенциала. Однако Верхнеольшанский образец по своей способности поглощать ионы Cu²⁺, Fe³⁺ и Cr³⁺ из модельных водных растворов уступает Полянской и Нелидовской природным глинам. В данном случае можно предположить, что причиной снижения концентрации этих ионов в модельных водных растворах при использовании в качестве сорбентов Нелидовской и Полянской глин являются особенности их вещественного (химического, гранулометрического и прежде всего минералогического) состава, в частности содержание оксида кальция (табл. 1). Ионы кальция в результате ионообменных реакций переходят из межпакетных позиций монтмориллонита в модельный раствор. В связи с этим величины рН водных суспензий для Нелидовской и Полянской глин выше, чем у Верхнеольшанского и Орловского образцов (табл. 5).

Вместе с тем известно, что полное осаждение ионов Fe³⁺ в виде гидроксида происходит при рН ≥ 4, для ионов Cr³⁺ значение рН образования гидроксида составляет 6,8, а

Таблица 5

рН водных суспензий природных глин

Образец	рН 1 %-ной водной суспензии
Поляна	9,073
Нелидовка	8,949
Верхний Ольшанец	7,956
Орловка	7,842

для ионов Cu²⁺ – 7,1 [15]. Следовательно, процесс образования и выпадения в осадок гидроксидов меди (II), железа (III) и хрома (III) вследствие создания щелочной среды в модельном водном растворе при контакте его с глинистым сорбентом также вносит свой вклад в процесс снижения концентрации ионов ТМ.

Заключение

На основе комплексной оценки коллоидно-химических, в том числе сорбционных свойств монтмориллонит содержащих глин исследованных месторождений Белгородской области показано, что снижение концентрации ионов Cu²⁺, Fe³⁺ и Cr³⁺ в модельных водных растворах происходит в результате сорбционных, эпитаксиально-деструкционных, ионообменных процессов, а также за счет образования труднорастворимых гидроксидов металлов.

Исследованные природные глины по своей способности поглощать ионы ТМ можно расположить в следующий ряд: Орловская глина < Верхнеольшанская глина < Полянская глина ≤ Нелидовская глина.

Выявлено, что наибольшей поглотительной способностью обладают материалы, отобранные из месторождений Поляна и Нелидовка. Данные глины можно оценить как перспективное минеральное сырье для производства сорбентов на их основе. В связи с этим в настоящее время нами проводится экспериментальная работа по увеличению поглотительной емкости данных глин путем химического и физического модифицирования.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., гос. контракты № 16.740.11.0340 и № 16.740.11.0168.

Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград.: Химия, 1982. 168 с.
2. Клячков В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячков, И.Э. Апельцин. М.: Стройиздат, 1971. 579 с.
3. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.
4. Sobgaida N. A. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent / N. A. Sobgaida, L. N. Ol'shanskaya, I. V. Nikitina // Chemical and Petroleum Engineering. 2008. V. 44. P. 41 – 44.



Ключевые слова:
очистка воды,
ионы тяжелых
металлов,
природные сорбенты,
монтмориллонитовые
глины

цев, Л.Ф. Голдовская, М.А. Трубицын, А.И. Петин, Е.В. Баранникова, Н.А. Сиднина, Е.В. Добродомова // Проблемы региональной экологии. 2006. № 5. С. 72–76.
8. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск.: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. 304 с.
9. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. М.: Химия, 1984. 310с.
10. Государственный контроль качества вод. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. 690 с.
11. ГОСТ Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома. М.: Стандартиформ, 2008. 46 с.
12. СанПиН 2.1.4.559-96 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
13. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1975. 255 с.
14. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1123 с.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.

5. Хресанов В.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Белгородской области / В.А. Хресанов, А.Н. Петин, М.М. Яковчук. Белгород: Изд-во БелГУ, 2000. 245 с.
6. Везенцев А.И. Сорбционно-активные породы Белгородской области / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, А.А. Романщак // Горный журнал. 2004. № 1. С. 51–52.
7. Везенцев А.И. Эколого-технологические аспекты использования глин Шебекинского района Белгородской области / А.И. Везен-



N.A. Volovicheva, A.I. Vezentsev, S.V. Korolkova, N.F. Ponomareva

MONTMORILLONITE CLAY FOR HEAVY METAL WATER PURIFICATION BY ADSORPTION

Montmorillonite clay adsorption capacity for Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} ions has been investigated in the Belgorod Region. Total evaluation of chemical and mineralogical composition as well as colloid-

chemical composition of analyzed samples is presented. Comparative assessment of the prospects of investigated clay usage in fine water treatment has been given.

Key words: water treatment, heavy metal ions, natural adsorbents, montmorillonite clay