

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТИ ФИКСАЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЕ

Ш.А. Муздыбаева, К.Б. Мусабеков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
г. Алматы, РК, E-mail: Kuanyshbek.Musabekov@kaznu.kz
Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им Д.Серикбаева г. Усть-Каменогорск, РК, E-mail: ShMusdybaeva@ektu.kz

Широкое использование в народном хозяйстве природных материалов, таких как бентонитовых глин, цеолитов и др. требует детального изучения каталитических, отбеливающих свойств с точки зрения выяснения возможностей использования глин для химической, нефтяной, пищевой и металлургической промышленности, что также позволяет применять их в качестве сорбента для очистки сточных вод от вредных примесей, ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и др.

Согласно оценкам инвестиционного климата ООН добыча и переработка сырья является постоянно действующим фактором на флоры и фауны Земли. Одним из факторов негативного влияния на экологическую ситуацию в региональном уровне являются сточные воды (СВ) или так называемые шахтные воды (ШВ), которые образуются при эксплуатации месторождений горнорудной промышленности. ШВ полиметаллических месторождений по происхождению являются природными грунтовыми водами, загрязненные частицами породы, минеральными солями, катионами тяжёлых металлов (ТМ), во много раз превышающих предельно-допустимые концентрации (ПДК) рыбо-хозяйственного назначения.

Традиционные методы очистки основанные на осаждении ТМ и взвешенных частиц гидрооксидами железа, алюминия образующихся в момент нейтрализации не являются универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижения ПДК по содержанию вредных примесей, особенно для водоёмов /1/.

Особенно актуален вопрос по разработке новых современных методов предназначенных для высокоэффективной очистки промышленных вод от ионов ТМ до уровня ПДК. Использование природных материалов в качестве сорбентов обусловленной достаточно высокой сорбционной емкостью, селективностью, обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов ТМ является актуальной задачей в решении проблемы охраны окружающей среды /2/. Считаем, что использования природного материала - бентонита в очистке ШВ, основанных на успехах современной химической науки, позволяет раскрыть новые перспективные возможности в этой области.

Минерал монтмориллонит всегда привлекал внимание необычной по своему строению кристаллической структурой и возможностью изменять первоначальное состояние в различных средах (рис. 1). Способность этого минерала изменять толщину зазоров от долей, до десятков нанометров, когда «она становится жидкой» и процессы обмена с внешним раствором протекают с большой скоростью, является не редкой, если не уникальной в неорганическом мире. Характерной особенностью структуры бентонитовой глины, является то, что молекулы воды и другие полярные жидкости, некоторые органические молекулы, могут входить в межслоевые пространства, вызывая набухание решетки.

Аморфные алюмосиликаты характеризуются способностью к набуханию в процессе обмена ионов, что делает их похожими на органические иониты /1-3/. Алюмосиликатный каркас у глин, в основном, состоит из чередующихся параллельных двумерных слоев, образованных силикатными тетраэдрами и октаэдрами. Расположение

этих слоев, степень и природа замещений внутри них в значительной степени определяют химические и физические свойства соответствующих материалов. Свободная гидроксильная группа может обмениваться с анионами при погружении сорбента в раствор. В подобных глинах замещение может встречаться как тетраэдрическим, так и октаэдрическим слоях. Если замещение происходит в тетраэдрическом слое, например ильме, то электростатические силы, действующие между отрицательно заряженными каркасами и компенсирующими катионами, гораздо сильнее, чем в группе монтмориллонитов. Структура такого типа оказывает сопротивление расширению, возникающему при погружении в водные растворы, вследствие чего происходит небольшое изменение расстояние по оси /1, 2, 4, 5/.

В основе строения атомных решеток большинства глинистых материалов лежат два структурных элемента. Один структурный элемент состоит из двух слоев плотноупакованных атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми в октаэдрической ориентации расположены атомы алюминия, железа или магния, так что они равноудалены от 6 кислородов или гидроксидов.

Второй элемент структуры построен из кремнекислородных тетраэдров. В каждом тетраэдре атом кремния равноудален от четырех атомов кислорода или гидроксильных групп в зависимости от требований баланса структуры, образованной тетраэдрами с атомами кремния в центре. Тетраэдрические группы кремнезема расположены в форме бесконечно повторяющейся гексагональной сетки, образующей слой состава $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. На первом уровне в виде ажурной сетки находятся атомы кислорода. На втором уровне находятся атомы кремния, каждый из которых лежит в выемке, образованной тремя соприкасающимися атомами кислорода первого уровня, вследствие чего они в своей совокупности образуют гексагональную сетку. На третьем уровне находятся гидроксильные группы, причем каждый гидроксил расположен в вершине тетраэдра прямо над атомом кремния.

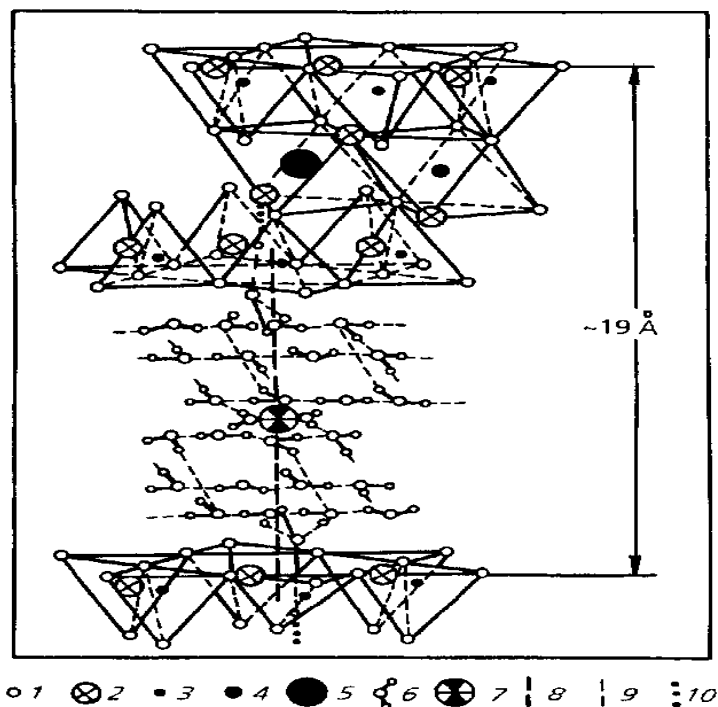


Рисунок 1 -Схема структуры монтмориллонита:

1 – кислород; 2 – гидроксил; 3 – кремний; 4 – алюминий, Fe^{3+} ; 5 – магний; 6 – молекулы воды;
7 – межвыевые катионы; 8-10 – связь: 8 – электростатическая, 9 – водородная межмолекулярная,
10 – водородная гидрокатионная [Эйриш и др., 1980].

Объектом исследования является ШВ Белоусовского полиметаллического месторождения Восточно-Казахстанской области (ВКО). В качестве сорбента для комплексной очистки ШВ был испытан природный щелочной бентонит 14- горизонта Таганского месторождения ВКО. Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита [3]

Бентонит	Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г					S _{БЭТ} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	обменная кислотность				общая сумма
				H ⁺	Al ³⁺			
естественный	25,9	42,9	27,8	-	-	96,6	90	0,09
активированный H ₂ SO ₄	0,50	2,18	7,21	0,67	53,82	64,38	200	0,36

Сравнительный анализ показывает (таблица 1), что химическая природа поверхности меняется: бентонит обработанный H₂SO₄ приобретает кислотность, обусловленный обменными кислотными центрами ионов водорода; высвобождается некоторое количество силикагеля, что приводит к увеличению поверхности активированных образцов в 2-4 раза по сравнению с поверхностью неактивированного образца. Кислотная активация не изменяет преобладающих размеров пор исходных бентонитов, однако, приводит к проявлению крупных переходных пор и увеличению пористости образца. Все эти факторы приводят к возрастанию сорбционной способности образца [5,6]. Наилучшим способом активации бентонита является кислотная активация при повышенной температуре, что приводит к уменьшению содержания в образцах оксидов магния, железа, щелочных и щелочноземельных металлов.

Результаты очистки ШВ от ионов тяжелых металлов (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) бентонитовой глиной естественной и активированной формами представлены в таблице 2 показывают, что степени извлечения естественным бентонитом составляют 33,3 %, 18,2 %, 17,6 %, 29,2 % соответственно, что не обеспечивают для них ПДК нормируемых в воде для рыбохозяйственных целей.

Таблица 2 - Степень извлечения ионов тяжелых металлов в присутствии бентонита в естественной и активированных формах в шахтной воде

Ионы металлов	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³					Степень извлечения, А%		
	В неочищенной воде	В очищенной шахтной воде в присутствии бентонита				Естественный	Термоактивированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)
		Естественный	Термоактивированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)	ПДК			
Cu ²⁺	0,21	0,14	0,07	0,001	0,001	33,3	65,6	99,6
Pb ²⁺	0,11	0,09	0,03	0,01	0,10	18,2	74,9	94,7
Cd ²⁺	0,17	0,14	0,09	0,006	0,005	17,6	48,7	98,9
Zn ²⁺	12,3	8,70	4,03	0,01	0,01	29,2	67,1	99,5

Термическая обработка бентонита при температурах до 200⁰ С улучшает катионообменную способность монтмориллонита. Степень извлечения ионов ТМ в случае использования термически активированного бентонита составляет для Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ 65,6 %, 74,9 %, 48,7 %, 67,1 % соответственно (табл.2). Известно, что при нагревании монтмориллонита обменные катионы обезвоживаются и начинают мигрировать, проникать в октаэдры кристаллической решетки минерала, ослабляя связи Al - O, постепенно, при дальнейшем повышении температуры, освобождая и вытесняя Al из октаэдрического окружения. Освободившийся Al³⁺, являясь очень активным, изоморфно замещает Si⁴⁺ из октаэдрического окружения в тетраэдрическое, что сопровождается выделением тепла, т.е. экзоэффектом, так как межатомное расстояние Al - O, в октаэдрах было равно 1,8-2,0 А°, а в тетраэдрической координации оно уменьшилось и стало равным 1,6-1,8 А°. Согласно закону Кулона, освобождаемая энергия при взаимодействии разноименно заряженных тел прямо пропорциональна уменьшению расстояния. В этом экзотермическом процессе роль обменных катионов заключается в том, чтобы вытеснить изоморфно Al³⁺ из октаэдрической конфигурации и компенсировать отрицательный заряд, возникающий при изоморфном замещении в тетраэдрах Si⁴⁺ на Al³⁺ [3,4]. Применение кислотноактивированного бентонита в очистке ШВ обеспечивает практически полное извлечение ионов ТМ Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺. При такой активации бентонита ионы водорода вытесняют обменные катионы натрия, кальция, магния с обменных позиций, но и проникают в глубь структуры монтмориллонита, атакуют связь Me - O во фрагменте Me-O-Si.

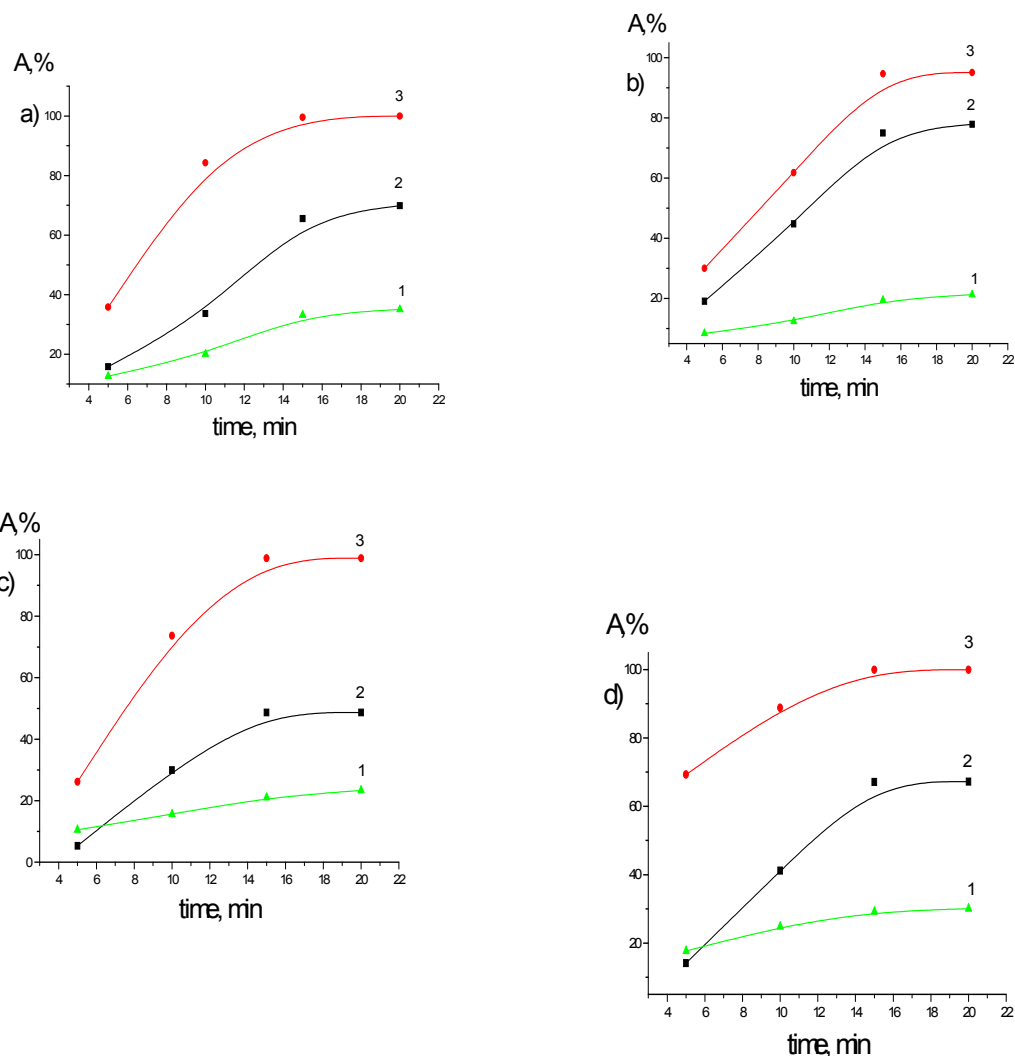
Представленные результаты получены при оптимальных условиях (рН среды, время перемещения, масса навески сорбента), которые были установлены в ходе активного эксперимента (рис.2, табл.3).

В табл. 3 представлены зависимости степени извлечения ионов ТМ от количества сорбента. Результаты показывают, что уже при 0,6 %-ном расходе активированной серной кислотой бентонита ионы Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ практически полностью извлекаются, тогда как бентониты в естественном и термически активированном состоянии при 1,0 %-ном расходе не обеспечивают снижение концентрации указанных ионов до ПДК.

Таблица 3 - Влияние массы навески бентонита (естественный, термический, сернокислотный) на степень извлечения ионов тяжелых металлов

Масса навески, г	Степень извлечения ионов тяжелых металлов, А %											
	Cu ²⁺			Pb ²⁺			Cd ²⁺			Zn ²⁺		
	Естественный	Термический активированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)	Естественный	Термический активированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)	Естественный.	Термический активированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)	Естественный	Термический активированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)
0,1	12,6	16,8	32,8	8,9	19,1	30,0	10,6	24	26,2	17,7	14,2	69,3
0,2	20,1	23,6	94,3	12,4	44,8	61,8	15,6	30	73,2	24,8	38,4	88,8
0,3	33,2	65,6	99,6	19,5	74,9	94,7	21,0	48,7	98,9	29,2	67,1	99,9
0,4	35,0	69,6	99,6	21,2	77,9	95,1	23,4	48,7	98,9	30,1	67,3	99,9

Время контакта бентонита с шахтной водой варьировали от 5 до 30 минут. Результаты работы показывает, что оптимальное время извлечение ионов ТМ из шахтной воды составляет 15 минут.



а - медь; б – свинец; в – кадмий; г – цинк.

бентонит: 1- в естественном состояний; 2- термически активированный; 3 -сернокислотной активации (20 % - H₂SO₄ в течение 4 - часов).

Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения ионов металлов, от времени контакта бентонитовой глины с ШВ

Таким образом, из экспериментального исследования можно сделать вывод, о том, что наилучшим сорбентом для извлечения ионов ТМ из шахтной воды, является бентонит 14-горизонта Таганского месторождения ВКО после 4-х часовой активации 20 % серной кислотой, предварительно прошедший термообработку при 110 °С, очистку следует проводить при оптимальном режиме: рН среды 8,0-8,5, время перемешивания 15 минут, масса навески 0,3 г/50 см³ шахтной воды.

Литература

1. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. – М., 1971. – 384 с.
2. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. - Алма-Ата, 1986. – 168 с.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.. "Породообразующие минералы". М., Мир, 1966 г.
4. Овчаренко Ф.Д., Гудович Н.В. Гидрофобизированный Крымский бентонит // Сб. науч. трудов. – Киев, 1959. - С. 23-29.
5. Карбцова А.А., Маркова О.В. Варьирование селективности ионного обмена путем модификаций активных центров сорбента // Тезисы докладов Всеросс. симп. по химии поверхности, адсорб. и хроматогр. посвящ. к 90 летию со дня рожд. А.В. Киселева. – М., 1999. - С. 189.
6. Кулик Н.В., Тарьковська И.А., Тихонова Л.П., Росоха С.В. Сорбционное извлечение токсичных и тяжелых металлов из сточных вод и технологических растворов // Хим. пром-ть Укр. –1998. - № 5. – С. 19-24.
7. Муздыбаева Ш.А. Использование полиэлектролитов и их смесей для очистки шахтных вод от взвешенных веществ // Региональный вестник Востока. - 2000. - № 3 (7). - С. 40-45.
8. Муздыбаева Ш.А., Камысбаев Д. Х., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б. Очистка шахтных вод от ионов тяжелых металлов бентонитовыми глинами // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. – 2001. - № 5. - С. 45-52.

БЕНТОНИТ САЗЫНДАҒЫ АУЫР МЕТАЛДАР ИОНДАРЫН ФИКСАЦИЯЛАУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРДЕЛЕУ

Ш.А. Муздыбаева, К.Б. Мусабеков

Халық шаруашылығында молынан қолданылатын бентонит, цеолит және т.б. табиғи материалдардың каталитикалық, ағартушылық қасиеттерін тереңдете зерттеу, табиғи топырақты химия, мұнай, тамақ және металлургия өнеркәсібінде қолдану ықтималдылығын арттырып қана қоймай, оны сорбент ретінде ағынды суларды ауыр металл иондарынан, зиянды коспалардан, мұнай өнімдерінен және т.б. тазартуға қолдануына кең жол ашады.

INVESTIGATION OF FIXATION CHARACTERISTICS OF IONS IN HEAVY METALS OF BENTONITE CLAYS

Sh.A. Muzdibaeva, K.B. Musabekov

The wide use of natural materials such as bentonite clays, zeolites, etc. in the national economy requires a detailed study of catalytic, bleaching properties from the point of view of the use of clay in the chemical, petroleum, food-processing and metal industries, which also allows to use them as an absorbent for wastewater treatment from harmful impurities, heavy metals, petroleum products and others.

УДК 661.632:549.753.1

ЦЕОЛИТТІ МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕП ТҮРЛЕНДІРІП БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ СОРБЕНТТЕРДІ АЛУ

Б.Д. Балгышева, Г.С. Қуанышева, Д. Жарылкасымова

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Цеолитті қышқылдық тұздармен (цеолит- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 10:1$; цеолит- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 10:2$) әр түрлі қаныстарда механохимиялық активтеп өңдегеннен кейін физикалық қасиеттері және сорбциялық қасиеттері зерттелді. Механохимиялық өңдеуден өтпеген цеолит пен механохимиялық өңдеуден өткен цеолит: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 10:1$ қатынастарынан алынған өнімге ($\alpha_{\text{сiң}} = 42,3\%$) қарағанда, цеолит - $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 10:2$ қатынастарынан алынған өнімнің, $\alpha_{\text{сiң}} = 87,5\%$) марганец (II) ионымен сорбциялануы жоғары дәрежеде жүреді.

Табиғи шикізаттардан бейорганикалық материалдар алып қолдану бүгінгі күнде маңызды мәселелердің бірі, оның ішінде цеолитті механикалық активтеумен қатар