

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстигнеев В.В., Исаева Ж.М., Пролубников В.И., Тубалов Н.П. Оценка эффективности использования металлокерамических фильтров для очистки технических жидкостей // Ползуновский вестник. – 2005. – № 1. – С. 322.
2. Евстигнеев В.В., Новоселов А.А., Пролубников В.И., Тубалов Н.П. Моделирование процессов очистки отработавших газов химических производств и дизельных агрегатов от твердых частиц СВС-фильтрами // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 138.
3. Евстигнеев В.В., Колесников Д.В., Пролубников В.И., Тубалов Н.П., Шетинкина Н.Ю. Методика определения гидравлического сопротивления пористых СВС-материалов // Ползуновский вестник 2005. – № 2. – С.277.
4. Тубалов Н.П., Лебедева О.А., Верещагин В.И. Пористые композиционные керамические материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ // Новые огнеупоры. – 2003. – № 9. – С. 40.

Поступила 14.11.2006 г.

УДК 54.058:553.611.6

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА В ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu^{2+})

С.С. Оразова*, В.М. Белов, В.В. Евстигнеев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: sim_64@mail.ru

*Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Изучены сорбционные свойства бентонитовых глин Восточного Казахстана на примере модельных растворов содержащих ионы меди (Cu^{2+}). Установлен механизм обмена и степень извлечения ионов из растворов.

Известно, что эффективным сорбентом для ионов тяжелых металлов являются синтетические ионные смолы (катиониты), обладающие высокой обменной емкостью сорбции. Однако промышленного производства ионитов в Республике Казахстан нет, а их импорт из зарубежных стран экономически не выгоден. Альтернативой могут быть природные материалы, обладающие значительно меньшей, по сравнению с катионитами, обменной емкостью, но намного дешевле ионитов. Именно в Восточном Казахстане имеются богатые залежи бентонитовых глин (Таганское месторождение), которые пригодны для извлечения ионов тяжелых металлов и добыча которых не требует больших материальных затрат, т. к. немаловажным фактором является их доступность и сравнительно низкая стоимость (местный материал).

Бентонитовые глины состоят из минералов монтмориллонитовой группы, разделяющиеся на щелочные и щелочно-земельные разности. Минералы группы монтмориллонита образуют бентонитовые формации, характеризующихся наличием монтмориллонитовых и близких к ним по кристаллической структуре минералов, таких как бейделлит, для него характерна высокая дисперсность минеральных частичек, обменный комплекс и высокие коллоидные свойства. Образовались бентониты в результате разложения вулканических пеплов, при изменениях слюд, хлоритов и породообразующих минералов, в процессах, протекающих в гидротермальных условиях. В зависимости от со-

става обменного комплекса различают щелочные (натриевые и кальций-натриевые) и щелочно-земельные (кальциевые, магний-кальциевые, кальций-магниевые) бентониты. Это различие обусловлено особенностями кристаллического строения смектитов, благодаря которым бентониты обладают многими специфическими свойствами, наиболее ценное из которых ионообменная способность [1].

Бентонит относится к глинистым природным минералам, обладающим высокой сорбционной способностью по отношению к катионам металлов, и может быть использован для создания изолирующих барьеров в местах захоронения токсичных, в том числе радиоактивных, отходов, а также для очистки питьевых и сточных вод. Ключевым параметром, определяющим возможность использовать бентонит в качестве фильтрующего материала, является концентрация тяжелых металлов в воде после фильтра и диффузионные свойства бентонита. По литературным данным, эти характеристики зависят как от растворимости тяжелых металлов, так и от сорбционных свойств бентонита. Литературные данные о механизмах сорбции катионов, роли различных центров связывания, константах равновесия соответствующих реакций имеются. Цель данной работы заключалась в изучении сорбции ионов металла Cu (II) бентонитом.

Всесторонние исследования показали, что глины отвечают всем требованиям, и являются уникальными по высокому содержанию обменных ионов Na , тонкодисперсности и набухаемости в воде.

Бентониты Таганского месторождения по своему химическому составу делятся на щелочные и щелочноземельные, т. е. в качестве обменных катионов выступают катионы натрия и кальция [2].

В экспериментах использовали бентонит 14 горизонта Таганского месторождения ВКО (Казахстан), основной минеральный состав которого определен методом РФА. Было установлено, что основой минерального состава препарата является монтмориллонит – глинистый минерал слоистой структуры. Для диагностики препарата рентгенофазовый анализ проводили по картотеке АСТМ. Из полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний d_i выбирали самые сильные по интенсивности линии и сравнивали их по значениям d_i веществ (соединений), выданным программой идентификации АСТМ. После заданного приближенного химического состава образцов программа АСТМ выдавала все сведения по этим элементам. Среди соединений выбирали такие, у которых интенсивные линии совпадали с линиями наших образцов.

Слоистые и слоисто-ленточные алюможелезо-магниево-силикаты делятся на минералы с расширяющейся и жесткой структурой. Первые (вермикулит и монтмориллонит) составляют основу бентонитовых глин. Они имеют первичную микропористую структуру, обусловленную строением составляющих их микрокристаллов силикатов, и вторичную «пластинчатую микропористую», переходную и микропористую структуру, возникающую за счет пространства между микрокристаллами. В процессе сорбции вторичная пористая структура способна к расширению за счет увеличения размеров микропор. Эти сорбенты обладают значительной емкостью по отношению к полярным веществам (воде, спиртам, аминам), которая достигает удвоенного значения катионообменной емкости [3].

Чаще всего монтмориллонит оказывается самым эффективным глинистым материалом для очистки воды от различных органических примесей. Площадь поверхности монтмориллонита достигает 766...833 м²/г.

Механизм сорбции загрязнений из воды на глинистых минералах достаточно сложен и включает вандерваальсовы взаимодействия углеводородных цепочек с развитой поверхностью микрокристаллов силикатов и кулоновское взаимодействие заряженных и поляризованных молекул сорбата с положительно заряженными участками поверхности сорбента, содержащими ионы H^+ и Al^{3+} .

Все сорбционные эксперименты проводили в стеклянных емкостях. Для изучения сорбции $Cu(II)$ были предварительно проведены термическая при 200 °С и кислотная активация 20 %-ным раствором серной кислоты. Перед проведением сорбционного эксперимента препараты оставляли в растворе кислоты на 4 ч при периодическом перемешивании для активации.

Для отделения маточного раствора от бентонита использовали плотную фильтровальную бумагу с синей лентой.

Обработка бентонитов 20 %-ными серной или соляной кислотами дает частичное удаление окислов магния, кальция, алюминия и железа. Подобная обработка повышает активную площадь поверхности в 2...10 раз, хотя при этом в 2...4 раза увеличивается средний эффективный размер пор сорбента. Кислые свойства поверхности активированных бентонитовых глин способствуют хемосорбции на ней азот-, кислород-, серосодержащих соединений. Чем выше катионообменная емкость минерала, тем эффективнее, как правило, его использование для осветления и очистки воды.

Глинистые минералы обладают способностью обменно сорбировать катионы. Обмениваемые ионы обычно удерживаются на наружных частях структурных единиц [4].

Из всех глинистых минералов наибольшей емкостью поглощения обладают вермикулит и монтмориллонит (8...150 мг-экв/100 г), гидратированный галлуазит (40...50 мг-экв/100 г), меньшей – коагинит (3...15 мг-экв/100 г).

Обычно в качестве обменных ионов могут встречаться ионы кальция, магния, натрия, калия, алюминия, водорода. Способность удерживать в адсорбированном состоянии тем больше, чем больше валентность и радиус иона и чем меньше степень его гидратации. Глинистые минералы способны содержать в себе довольно большое количество воды [5].

Сорбция катионов бентонитом может происходить как по механизму ионного обмена (обмен с катионами, находящимися в межпакетных пространствах монтмориллонита), так и путем образования комплексных соединений. В зависимости от механизма связывания катионов как кинетика сорбции, так и ее зависимость от pH и ионной силы должны значительно отличаться. Установлено, что сорбционное равновесие в щелочной среде достигается быстрее, по сравнению с кислой.

Для достижения цели сначала проводили исследования с модельными растворами, после положительных результатов эксперименты проводили со сточными водами. После добавления навески термокислотноактивированного сорбента (ТКАС) с массой 1 и 2 г в колбы на 250 мл со 100 мл модельных растворов, растворы отстаивали 4 ч до достижения сорбционного равновесия и фильтровали через складчатый фильтр. Полученный фильтрат исследовали на атомно-адсорбционном спектрометре «КВАНТ-АФА».

Объектом исследования является изучение возможности использования бентонитовой глины различной модификации для очистки сточных вод ГКП «Өскемен-Водоканал» от ионов тяжелых металлов в статическом режиме. В качестве сорбента был испытан щелочной бентонит 14-го горизонта

Таганского месторождения ВКО. Наиболее лучшие результаты получены при использовании предварительно термически обработанного кислотноактивированного бентонита (табл. 1–3).

Таблица 1. Результаты исследований модельного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Масса навески, г	Концентрация Cu^{2+} в образце, мг/дм ³		Степень извлечения, α , %
	В модельном растворе	После контакта с ТКАС	
1	0,005	$1,15 \cdot 10^{-3}$	77,00
2	0,005	$0,8 \cdot 10^{-3}$	84,00

Таблица 2. Результаты исследований сточной воды, контактируемой с ТКАС, до очистки на ГКП «Өскемен-Водоканал»

Масса навески, г	Концентрация Cu^{2+} в образце, мг/дм ³		Степень извлечения, α , %
	В неочищенной сточной воде	После контакта с ТКАС	
1	0,21	0,04	80,95
2	0,21	0,02	90,47

Представленные в таблицах результаты до и после очистки сточных вод на ГКП «Өскемен-Водоканал» от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) бентонитовой глиной в термокислотноактивированной форме показывают, что при массе навески 1 г сте-

пень извлечения меди составляет 77...95 %, а при массе 2 г – 84...96 %.

Таблица 3. Результаты исследований сточной воды, контактируемой с ТКАС, после очистки на ГКП «Өскемен-Водоканал»

Масса навески, г	Концентрация Cu^{2+} в образце, мг/дм ³		Степень извлечения, α , %
	В неочищенной сточной воде	После контакта с ТКАС	
1	0,006	0,0054	90,00
2	0,006	0,0057	96,00

По всем этим данным можно сделать вывод: применение термокислотно-активированного бентонита (термически активированного при температуре 120 °С – 4 ч с последующей обработкой 20 %-ной серной кислотой – 4 ч) в очистке обеспечивает практически полное извлечение ионов меди. Содержание ионов меди в сточной воде, контактируемой с ТКАС, после очистки на ГКП «Өскемен-Водоканал» не превышает нормы ПДК.

1. Установлено, что ионы меди взаимодействуют с бентонитом по механизму ионного обмена, т. е. его извлечение бентонитом возможно. Степень извлечения увеличивается в зависимости от массы бентонита.
2. Значительную роль в связывании ионов меди играют коллоидные частицы бентонита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кляев В.И., Слисаренко Ф.А. Структура адсорбентов и методы ее изучения // Физико-химическое исследование природных сорбентов и ряда аналитических систем. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1967. – С. 5–11.
2. Овчаренко Г.И. Природные минеральные сорбенты. – М.: Высшая школа, 1960. – 371 с.
3. Судникович В.Г., Лебедев В.Т. Очистка сточных вод с помощью природных цеолитов // Цветные металлы. – 1984. – № 9. – С. 90–91.
4. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхов П.П. Природные сорбенты СССР. – М. Наука, 1990. – 208 с.
5. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.

Поступила 14.11.2006 г.