

На правах рукописи



КОРОЛЬКОВА СВЕТЛАНА ВИКТОРОВНА

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНТМОРИЛЛОНИТ-ИЛЛИТОВЫХ ГЛИН, АКТИВИРОВАННЫХ
СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ**

Специальность 02.00.11. – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Белгород – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном учреждении
высшего профессионального образования
«Белгородский государственный национальный
исследовательский университет»

- Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор
Везенцев Александр Иванович
- Официальные оппоненты:** Лопанов Александр Николаевич,
доктор технических наук, профессор, БГТУ
им. В.Г. Шухова / кафедра безопасности
жизнедеятельности, заведующий кафедрой
- Гермашев Виталий Григорьевич,
кандидат химических наук,
НП ОАО «СинтезПАВ», старший научный
сотрудник, консультант
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Белгород-
ская государственная сельскохозяйственная
академия им. В.Я. Горина»

Защита состоится 30 марта 2012 года в 12³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.014.05 в БГТУ им. В.Г. Шухова по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

Автореферат разослан 29 февраля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ОБЩАЯ Х



Матвеева Л.Ю.
ГЫ

Актуальность исследования. Коллоидная химия находит широчайшее применение при решении многих экологических проблем. В процессе хозяйственно-производственной деятельности, а также при техногенных авариях происходит загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами и радиоактивными веществами. Основным каналом распространения поллютантов в природе – загрязненные воды. До сих пор остается нерешенной проблема присутствия радиоактивных изотопов (^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{90}Sr и др.) в почвах и водах районов РФ, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Решение проблемы захоронения остатков использованного ядерного топлива является одной из задач Федеральной целевой программы «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года». Поэтому актуальной является проблема поиска и разработки эффективных методов экологического рафинирования водных сред.

В процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов (ИТМ) и радиоактивных изотопов используются природные алюмосиликаты (цеолиты, глины и т.д.). На территории Белгородской области встречаются глинистые породы на основе слоистых силикатов структурного типа 2:1с разбухающей кристаллической решеткой, относящихся к группе монтмориллонита.

Цель настоящей работы заключается в получении эффективных сорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) и радионуклидов (^{137}Cs , ^{233}U) и выявлении зависимостей коллоидно-химических характеристик модифицированных монтмориллонит-иллитовых глин от технологических параметров обработки солевыми растворами.

В связи с этим потребовалось решить следующие задачи:

– детализировать химический, минералогический и гранулометрический составы и изучить коллоидно-химические свойства природных глин месторождений Поляна (Шебекинский район), Нелидовка (Корочанский район), Орловка и Верхний Ольшанец (Белгородский район), оценить возможность использования их при производстве сорбционно активных материалов;

– установить вещественный состав продуктов комплексного модифицирования монтмориллонит-иллитовых глин, полученных путем обогащения и обработки растворами солей щелочных и щелочноземельных металлов;

– дать сравнительную оценку текстурным и кислотно-основным свойствам полученных материалов и оценить возможность использования их в качестве сорбентов при очистке природных и сточных вод от ИТМ (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) и радионуклидов (^{137}Cs , ^{233}U);

– выявить влияние технологических параметров: продолжительность контакта сорбента с водным раствором, pH среды и соотношение сорбат:сорбент на эффективность очистки сточных вод от ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} исходными и модифицированными глинами.

Методы исследований. В работе использованы современные физико-химические методы исследований: рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, микрорентгеноспектральный, аналитической сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, лазерный анализ размера частиц, низкотемпературной адсорбции азота, адсорбционный люминисцентный, спектрофотометриче-

ский. Использование перечисленных методов позволило произвести комплексную оценку вещественного (химического, минералогического, гранулометрического) состава, текстурных характеристик и сорбционных свойств нативных, обогащенных и активированных образцов монтмориллонит-иллитовых глин.

Достоверность результатов работы основывается на использовании сертифицированных ГОСТированных методов исследований, получении результатов, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям. Изучение сорбционных характеристик природных и модифицированных монтмориллонит-иллитовых глин по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{233}U проводилось на базе лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Работа поддержана грантом РФФИ и Правительства Белгородской области, проект № 09-03-97545, государственными контрактами № П 2070, № 16.740.11.0168 и № 16.740.11.0340.

Тема диссертационной работы соответствует тематике, включенной в координационный план Секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН (номер темы 2.15.4.М №42).

Научная новизна. Установлено количество и соотношение основных и кислотных активных центров поверхности природных, обогащенных и модифицированных монтмориллонит-иллитовых глин; выявлены кинетические закономерности сорбции ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} нативными и обогащенными глинами. Показана зависимость эффективности очистки модельных водных растворов, содержащих ионы заданных тяжелых металлов от pH среды, продолжительности контакта сорбента с модельным водным раствором и соотношения сорбат : сорбент.

Выявлен постадийный механизм очищающего действия разработанных материалов: показано, что в начальный период очистки происходит десорбция катионов Ca^{2+} с поверхности и катионов Ca^{2+} и Na^{+} из межпакетных позиций монтмориллонита в контактирующий раствор. Далее происходит хемосорбция присутствующих в растворе ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} либо Cr^{3+} активными центрами внешней и внутренней поверхности кристаллической решетки монтмориллонита, как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой.

Установлено, что смещение величины pH в щелочную область позволяет дополнительно снизить на 5–7 % концентрацию ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} за счет образования труднорастворимых гидроксидов.

Практическое значение работы. Разработан способ активации монтмориллонит-иллитовых глин путем двухстадийной обработки, заключающейся в обогащении сырьевого материала и последующего воздействия на него растворами солей щелочных или щелочноземельных металлов. Обогащение приводит к увеличению удельной поверхности глины на 20%. Последующая обработка глины солевыми растворами, содержащими в качестве катионов-модификаторов ионы лития, натрия, калия, магния либо кальция позволяет сохранить структурные характеристики матрицы, при этом обогатить обменный комплекс указан-

ными катионами, вследствие чего сорбционные характеристики глин улучшаются в 2–4 раза.

Доказана эффективность очистки водных растворов от радионуклидов ^{137}Cs , ^{233}U . Перевод глины в натриевую и магниевую формы позволяет производить очистку сточных вод от ^{137}Cs и ^{233}U в 2–3 раза эффективнее по сравнению с клиноптилолитом Шивертуинского месторождения (Читинская обл.), используемого для указанных целей на атомных электростанциях в настоящее время.

Установлены технологические параметры очистки сточных вод от ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} природными и модифицированными глинами. На примере системы водоочистки, действующей на территории поселка Чернянка Белгородской области, доказано, что использование разработанных активированных форм монтмориллонит-иллитовой глины значительно эффективнее при рафинировании воды не только от ИТМ, но и от жиров и нефтепродуктов. Эффективность очистки сточных вод предлагаемыми сорбентами от ионов Fe^{3+} (превышение ПДК в 1,5 раза) достигает 98 %, от жиров (превышение ПДК в 2 раза) и нефтепродуктов (превышение норматива в 1,5 раза) – практически 100 %.

Экономический эффект от внедрения предлагаемого способа водоочистки и утилизации шлама на МУП «Ремводстрой» поселка Чернянка составит 79 327,89 руб/год при годовом объеме стоков 255,5 тыс. м³. Предлагаемый сорбент позволит добиться получения сточных вод, удовлетворяющих нормативам, определенным СанПиН 2.1.5.980-00.

Теоретические положения и результаты экспериментальных исследований использованы в учебном процессе НИУ «БелГУ» по дисциплинам: «Коллоидная химия», «Химическое материаловедение» и «Актуальные задачи современной химии».

Автор защищает полученные в итоге выполнения работы, следующие результаты в виде:

- новых данных о химическом, минералогическом и гранулометрическом составе и коллоидно-химических характеристиках природных глин месторождений Орловка и Верхний Ольшанец Белгородского района, Поляна Шебекинского района и Нелидовка Корочанского района Белгородской области;

- комплексной оценки влияния солевой активации на вещественный состав и коллоидно-химические, в том числе сорбционные, свойства монтмориллонит-иллитовых глин;

- экспериментального обоснования возможности использования природных, обогащенных и модифицированных сорбционно активных глин для очистки сточных вод от ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и радионуклидов ^{137}Cs , ^{233}U ;

- технологии очистки сточных вод разработанными сорбентами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на Всероссийской школе-семинаре для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы», (Белгород, 2008 г.); II Международной научно-практической конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука. Реальность и будущее», (Невинномысск, 2009 г.); XIV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и

адсорбционной селективности», (Москва–Клязьма, 2010 г.); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах», (Белгород, 2010 г.); Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности», (Киев, 2011 г.)

По теме работы опубликовано 12 работ, из них 7 в ведущих рецензируемых изданиях, соответствующих перечню ВАК Министерства образования и науки РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы, приложений. Работа изложена на 142 страницах текста, содержит 26 таблиц, 37 рисунков. Список литературы состоит из 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для повышения сорбционных характеристик глинистые материалы подвергают модифицированию путем обработки растворами кислот, щелочей, солей, а также дополнительной термообработке. При этом научный и практический интерес представляет комплексная сравнительная оценка свойств получаемых активированных твердофазных продуктов. Исследовательская работа, проводимая в данном направлении, позволяет получать высокоэффективные сорбенты, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым в настоящее время к разрабатываемым материалам для водоочистки.

В настоящей работе проведено комплексное изучение коллоидно-химических свойств природных, обогащенных, разработанных щелочных и щелочноземельных форм монтмориллонит содержащих глин, полученных путем обработки исходного материала растворами хлоридов соответствующих металлов.

Вещественный состав и коллоидно-химические свойства сорбционно активных глин

В качестве потенциальной сырьевой базы для производства сорбентов в настоящей работе исследованы образцы природных глин следующих месторождений Белгородской области: Поляна (Шебекинский район), Нелидовка (Корожанский район), Орловка (Белгородский район), Верхний Ольшанец (Белгородский район). Химический состав указанных глин представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав нелетучей части исследованных глин, масс. %

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Поляна	52,60-53,70	13,88-14,58	5,92-7,08	0,78-0,91	2,22-2,50	18,30-19,80	2,07-2,92	0,37-0,45
Нелидовка	52,44-54,10	14,95-16,10	5,05-5,88	0,56-0,66	2,52-2,70	18,96-21,29	1,99-2,56	-
Верхний Ольшанец	66,31-68,51	16,36-17,65	5,55-6,90	0,93-1,19	1,73-1,95	1,46-1,65	2,13-2,92	-
Орловка	76,72-78,25	13,37-14,55	4,06-4,63	0,61-0,75	1,58-1,90	0,84-1,13	1,97-2,20	-

Несмотря на то, что все исследованные глины принадлежат киевской свите палеогена, анализ данных, полученных рентгенофлюоресцентным и энергодисперсионным методами, показал существенные количественные различия в их оксидном составе. В глине месторождения Орловка содержание диоксида кремния на 10 масс.% выше по сравнению с глиной месторождения Верхний Ольшанец, и более чем на 20 масс.% выше в сравнении с Нелидовской и Полянкой природными глинами. Обращает на себя внимание достаточно высокое (порядка 20 масс. %) содержание СаО в Полянской и Нелидовской глинах. Различия в химическом составе глин можно объяснить, проанализировав их минералогический состав, который в настоящей работе устанавливали с помощью рентгенофазового (рис.1) и электронномикроскопического (рис. 2) методов анализа. Во всех исследованных глинах зафиксированы монтмориллонит и иллит. Таким образом, глины можно классифицировать как монтмориллонит-иллитовые.

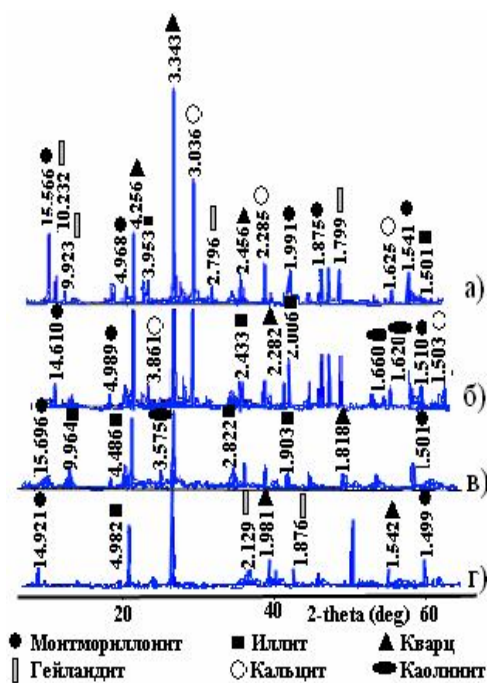


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы природных глин, $Su_{K\alpha}$: а) Поляна; б) Нелидовка; в) Верхний Ольшанец; г) Орловка

Методом адсорбционного люминесцентного анализа установлено, что содержание монтмориллонита в Орловской глине на 5 масс. % ниже, по сравнению с глинами других месторождений, для которых оно составляет порядка 40–45 масс. %.

Удельную поверхность и пористость материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. По классификации, предложенной Брунауэром, Деммингом и Теллером, полученные изотермы относятся к IV типу. Изотермы данного типа имеют петлю гистерезиса, нижняя ветвь которой соответствует измерениям, полученным при постепенном добавлении пара к системе, а верхняя ветвь – результатам при постепенном удалении пара из системы. По классификации петель гистерезиса, предложенной де Буром, полученные петли

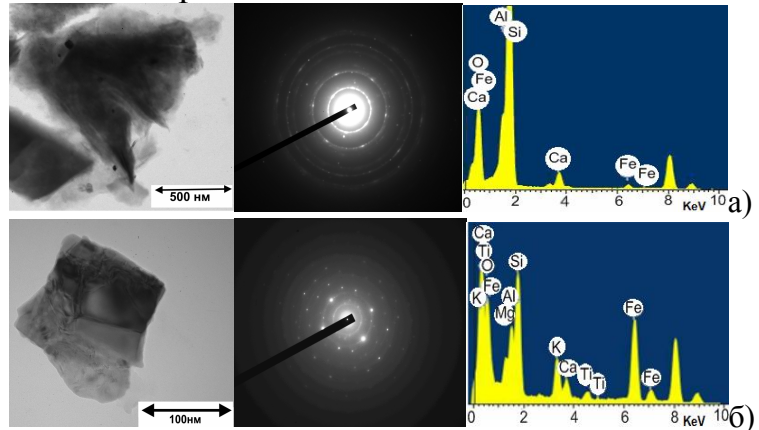


Рис.2. Микрофотографии, микродифракционные картины и энергодисперсионные спектры: а) монтмориллонит; б) иллит.

Образцы, отобранные из месторождений Поляна и Нелидовка, содержат кальцит, что объясняет высокое содержание СаО в их химическом составе (табл. 1). В тоже время на рентгеновской порошковой дифрактограмме Полянской глины не зафиксировано отражений, характерных для каолинита, который присутствует в других образцах.

Методом адсорбционного люминесцентного анализа установлено, что содержание монтмориллонита в Орловской глине на 5 масс. % ниже, по сравнению с глинами других месторождений, для которых оно составляет порядка 40–45 масс. %.

гистерезиса можно отнести к типу *B*, который характерен для твердых материалов, состоящих из пластинообразных частиц, содержащих щелеобразные капилляры. Величину удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ, суммарный объем пор – по методу ВЖН. Рассчитанные величины удельной поверхности и суммарного объема пор природных глин представлены в таблице 2.

Таблица 2

Текстуальные характеристики исследованных глин

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

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 глины, месторождения Орловка, а также сравнительно невысоким содержанием тонкодисперсного монтмориллонита.

Важнейшим моментом при изучении сорбционных характеристик материалов является установление кинетики процесса. Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 3. Исходная концентрация ИТМ в указанных экспериментах составляла 0,1 ммоль/л.

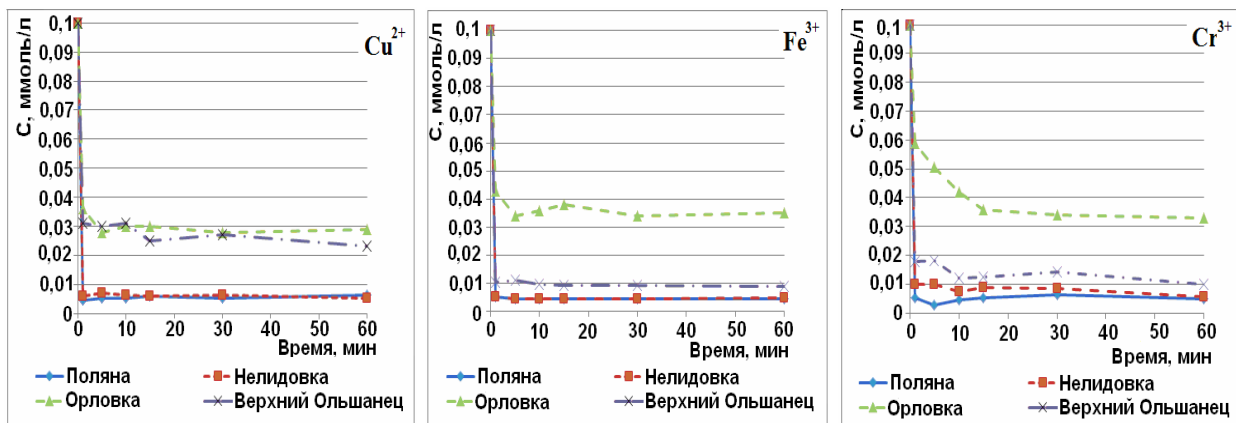


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов природными глинами

Установлено, что эффективность очистки модельных водных растворов от ИТМ природными глинами месторождений Поляна и Нелидовка достигает 95 %. По своей способности очищать модельные водные растворы от ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} Нелидовская и Полянская глины превосходят Орловскую на 20–30 %. Установлено, что остаточная концентрация ионов Fe^{3+} в модельном растворе при сорбционной очистке Орловской глиной составляет 0,034 ммоль/л (1,90 мг/л), ионов Cr^{3+} – 0,033 ммоль/л (1,72 мг/л), а ионов Cu^{2+} – 0,029 ммоль/л (1,86 мг/л). Для сравнения: предельно допустимая концентрация (ПДК) в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения для ионов железа (III) со-

ставляет 0,3 мг/л, для ионов хрома (III) – 0,5 мг/л, а для ионов меди (II) – 1,0 мг/л. Таким образом, в модельных водных растворах после сорбционной очистки Орловской глиной в течение 60 минут наблюдается превышение ПДК: в 6,3 раза для ионов Fe^{3+} , в 3,4 раза для ионов Cr^{3+} и в 1,8 раза выше для ионов Cu^{2+} . Глина, отобранная 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. 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 ионов металлов.

Методом переменных концентраций получены изотермы сорбции, позволяющие определить величины полной сорбционной емкости (ПСЕ) глин по отношению к ИТМ, представленные в таблице 3.

Таблица 3

Сорбционная способность исследованных глин

Месторождение	ПСЕ, ммоль-экв/г			Десорбция, ммоль-экв/г 10^4		
	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
Поляна	0,134	0,030	0,038	6,0	3,0	3,0
Нелидовка	0,135	0,031	0,043	7,0	3,0	4,0
Верхний Ольшанец	0,095	0,016	0,023	5,0	1,0	1,0
Орловка	0,050	0,003	0,017	4,0	1,0	1,0

Показано, что наибольшую сорбционную активность проявляют глины месторождений Поляна и Нелидовка. Верхнеольшанская глина уступает по своей сорбционной способности Полянскому и Нелидовскому образцам в 1,5–2 раза. Природный материал месторождения Орловка, по сравнению с другими исследованными природными глинами, проявляет наиболее низкую поглотительную активность по отношению к ИТМ.

Величина десорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} незначительна и находится в пределах 1, 0–0,5 масс. %, что свидетельствует о необратимом характере сорбции. Согласно Алесковскому В.Б., данный факт может быть объяснен образованием на поверхности материала труднорастворимых силикатов соответственно меди, железа, либо хрома, т.е. процессами эпитаксиальной деструкции.

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. Установлено, что величины электрокинетического потенциала для всех образцов лежат в области отрицательных значений, которые обусловлены ненасыщенными связями кислорода кремнекислородных тетраэдров на поверхности монтмориллонита. При этом существенных отличий в величине ξ -потенциала глинистых частиц у исследованных природных материалов не выявлено; для всех изученных глин он находится в пределах $-19,0 \pm 0,5$ мВ.

Как было показано ранее (табл. 2), удельная поверхность и пористость Орловской глины в 2 раза ниже, по сравнению с глинами других месторождений.

Основным фактором, определяющим низкую сорбционную эффективность данного образца, является, невысокая величина удельной поверхности.

Глины месторождений Поляна, Нелидовка и Верхний Ольшанец имеют сопоставимые величины удельной поверхности, пористости и электрокинетического потенциала. Однако, Верхнеольшанский образец по своей способности поглощать ИТМ из модельных водных растворов уступает Полянской и Нелидовской природным глинам. Известно, что полное осаждение ионов Fe^{3+} в виде гидроксида происходит при $\text{pH} = 4$, для ионов Cr^{3+} значение pH образования гидроксида составляет 6,8, а для ионов Cu^{2+} – 7,1. Таким образом, снижение концентрации ионов металлов в модельных водных растворах происходит в результате сорбционных, эпитаксиальнодеструкционных, ионообменных процессов, а также за счет образования труднорастворимых гидроксидов металлов.

Природные глины по своей способности поглощать ионы тяжелых металлов можно расположить в следующий ряд: Орловская <Верхнеольшанская <Полянская \leq Нелидовская. В связи с этим сырьевые материалы месторождений Поляна и Нелидовка выбраны нами для продолжения исследований.

На следующем этапе экспериментальной работы произведено обогащение природных глин перспективных месторождений, которое проводили путем выделения фракции с размером частиц менее 10 мкм. Доля активной фракции в полученном продукте составила 80-85 масс. %.

На основе комплексного изучения коллоидно-химических характеристик установлено, что в процессе отмучивания природного глинистого сырья в продуктах обогащения увеличивается содержание сорбционно-активного монтмориллонита, и, как следствие, содержание оксидов, металлы которых входят в тетраэдрические и октаэдрические сетки кристаллической структуры указанного минерала. Возрастание содержания монтмориллонита приводит к увеличению дисперсности, удельной поверхности и пористости материалов в среднем в 1,2 раза, а также к смещению величины ξ -потенциала в более отрицательную область. Вышеперечисленные факторы способствуют увеличению сорбционной способности исследованных глин по отношению к ионам Cu^{2+} – в 1,4, Fe^{3+} – в 2, Cr^{3+} – в 1,6 раза. При этом величина десорбции ИТМ в течение 7 суток составляет менее 0,5 %.

Коллоидно-химические особенности щелочных и щелочноземельных форм модифицированных монтмориллонит содержащих глин

В настоящей работе проведено комплексное изучение коллоидно-химических свойств щелочных и щелочноземельных форм монтмориллонит содержащих глин, полученных путем обработки исходного материала растворами хлоридов соответствующих металлов. В качестве матрицы при модифицировании использовали обогащенную глину месторождения Поляна. Обработку глины проводили в водной среде, массовое соотношение глина : модифицирующий агент (ионы металла Me^{z+}) составляло 10 : 1. Высушенную обогащенную глину не требовалось предварительно измельчать до порошкообразного состояния, т.к. в данном случае диспергация материала в растворе происходила самопроизвольно. Продукты солевой обработки отмывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и использовали для дальнейших исследований. Хими-

ческий состав полученных щелочных и щелочноземельных форм глины представлен в таблице 4.

Таблица 4

Химический состав нелетучей части модифицированных глин, масс. %

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O
Li - форма	45,65- 46,30	22,33- 22,81	6,92- 7,55	0,71- 0,92	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	-	-

Выявлено, что в процессе солевой обработки обогащенной Полянской глины растворами хлоридов щелочных металлов наблюдается уменьшение содержания SiO₂ 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.

Известно, что в процессе обработки силикатов растворами солей катионы вытесняют с поверхностных силанольных групп ионы водорода. Наряду с этим катионы соли могут вытеснить не только обменные, но и структурные ионы алюминия, расположенные на краях частиц, что приводит к снижению устойчивости кремнекислородных сеток и появлению в растворе кремнекислоты. Вытеснение структурных ионов алюминия (или других катионов) зависит от природы катиона соли. В процессе обработки глинистого материала растворами хлоридов магния и кальция наблюдается уменьшение содержания таких оксидов, как K₂O и Fe₂O₃, а содержание SiO₂ и Al₂O₃ практически не изменяется. Это связано с меньшей реакционной способностью ионов щелочноземельных металлов. Одновременно с этим возможно имеет место поверхностная сорбция катионов Mg²⁺, либо, соответственно, катионов Ca²⁺ отрицательно заряженными структурными элементами монтмориллонита.

При анализе рентгеновских порошковых дифрактограмм щелочных и щелочноземельных форм глины установлено, что в процессе активации сохраняется фазовый состав, характерный для обогащенной Полянской глины. В случае Li-, Na- и K-форм наблюдается некоторое снижение величины отражений, характерных для кварца. Данный факт подтверждает, что в процессе обработки глинистого материала растворами щелочных металлов происходит частичное растворение не только аморфного SiO₂, 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 сравнительном анализе величин удельной поверхности и пористости щелочных, щелочноземельных (табл.5) и обогащенной форм Полянской глины

установлено, что в ходе солевой обработки текстурные характеристики материалов остаются практически неизменными.

Таблица 5

Текстурные характеристики модифицированных глин

Наименование	Удельная поверхность, м ² /г (метод БЭТ)	Общий объем пор, см ³ /г (метод ВЖН)
Li-форма	48	0,060
Na-форма	47	0,054
K-форма	39	0,051
Mg-форма	40	0,051
Ca-форма	48	0,054

Изучение поглотительной способности модифицированных материалов по отношению к ионам заданных тяжелых металлов проводили путем построения сорбционных кривых при постоянной температуре методом переменных концентраций аналогично, как для природных и обогащенных глин. Результаты представлены на рисунке 4.

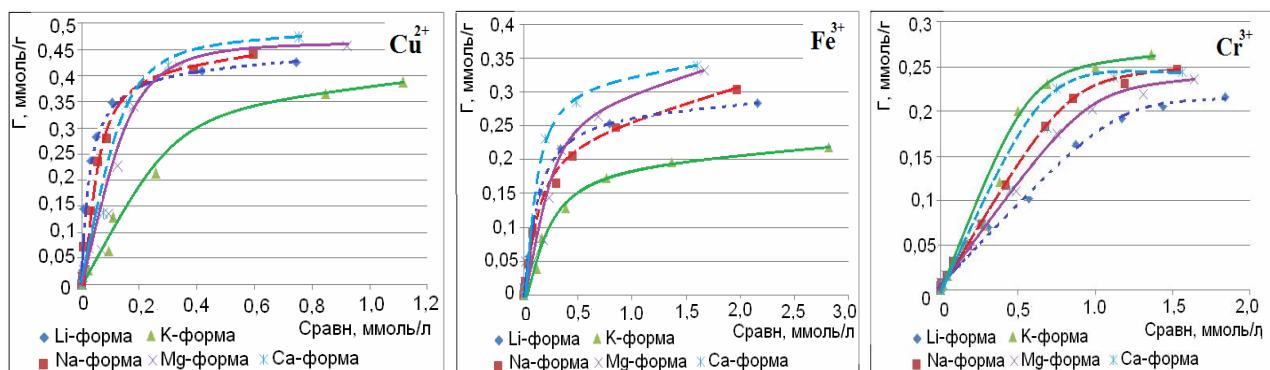


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов на глинистых образцах, подвергнутых солевой обработке

Анализ рисунка позволил установить поглотительную способность экспериментальных сорбентов: способность сорбировать Cu^{2+} для всех исследованных образцов выше, по сравнению с ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} . 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 одинакова, 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. объясняется тем, что обменные катионы K^+ более прочно связаны с поверхностью глинистых минералов.

Результаты математических расчётов по определению полной сорбционной емкости модифицированных глин представлены в таблице 6. При сравнительной оценке величины ПСЕ для модифицированных глин показано, что по своей способности сорбировать ионы железа и меди 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.

Таблица 6
Сорбционная способность
модифицированных глин

Наименование	ПСЕ, ммоль-экв/г		
	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
Li-форма	0,223	0,093	0,077
Na-форма	0,254	0,110	0,091
K-форма	0,211	0,073	0,093
Mg-форма	0,258	0,116	0,080
Ca-форма	0,264	0,116	0,080

В то же время данные образцы по своей поглотительной активности превосходят обогащенную глину в среднем на 20 %, а нативную форму – на 40 %. Наибольшей поглотительной способностью среди щелочных форм обладает натриевая глина, поскольку ионы Na^+ способны достаточно легко переходить из структуры и поверхности монтмориллонита в контактирующий раствор. При этом

возрастает доля вакантных позиций, которые вследствие сорбционных процессов занимают ИТМ (Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+}). Путем обработки обогащённого Полянского образца раствором хлорида натрия удалось увеличить сорбционную способность данного материала по отношению к ионам Cu^{2+} и Cr^{3+} в 1,4 раза, а по отношению к ионам Fe^{3+} – 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+} являются натриевая, магниевая и кальциевая формы монтмориллонитовой глины. В целом же путем двухстадийной активации, включающей обогащение и солевую обработку хлоридами натрия, магния и кальция соответственно, удалось увеличить поглотительную способность природного глинистого сырья по отношению к ионам Cu^{2+} и Cr^{3+} в 2 раза, а по отношению к ионам Fe^{3+} в 4 раза. Улучшение поглотительных характеристик природных материалов повышает эффективность их использования в водоочистке, что ведет к снижению производственных затрат.

Особенностью глинистых минералов является химическая и энергетическая неоднородность их поверхности, характеризующаяся наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, которые в свою очередь выступают в качестве активных центров при адсорбции и каталитических реакциях. В качестве активных центров поверхности, к примеру, монтмориллонита, могут быть обменные катионы, поверхностные гидроксильные группы, кислород тетраэдрической сетки. Ряд активных центров располагается на боковых гранях минералов, которые могут образовываться при расколе минералов. Поверхностные силанольные группы и координационно связанные молекулы воды на гранях частиц проявляют кислотные свойства. Обобщенная сравнительная характеристика определенных нами кислотно-основных свойств исходных и модифицированных образцов глины месторождения Поляна представлена в таблице 7. Установлено, что во всех исследованных образцах, за исключением K-формы глины, в расчете на единицу площади поверхности преобладают активные центры основной природы. При этом в процессе обогащения доля кислотных центров возрастает в 1,2 раза, что можно связать с вымыванием в процессе отмучивания обменных катионов, в частности Na^+ , из структуры монтмориллонита, что подтверждают данные о химическом составе образца (табл.4).

Соотношение активных центров кислотного и основного характера
на поверхности исследованных материалов

Наименование	Суммарное количество активных центров, мг-экв/м ²	Суммарное количество кислотных центров, мг-экв/м ²	Суммарное количество основных центров, мг-экв/м ²	Отношение основных центров к кислотным
Природная глина	0,8	0,16	0,64	4,0
Обогащенная глина	0,7	0,19	0,51	2,7
Li-форма	0,8	0,16	0,64	4,0
Na-форма	0,9	0,11	0,79	7,2
K-форма	2,0	1,33	0,67	0,5
Mg-форма	0,9	0,17	0,73	4,3
Ca-форма	0,8	0,17	0,63	3,7

При обработке обогащенной глины растворами солей щелочных и щелочноземельных металлов (за исключением хлорида калия), наоборот, происходит возрастание доли активных центров основной природы, что может быть связано с образованием структурных элементов $\equiv\text{Si}-\text{OMe}$ на поверхности минерала. Таким образом, можно сделать вывод, что обработка монтмориллонит-иллитовой глины месторождения Поляна солевыми растворами, содержащими в качестве катионов-модификаторов ионы щелочных (литий, натрий и калий) и щелочноземельных (магний и кальций) металлов не оказывает влияния на характер распределения активных центров, однако позволяет изменять соотношение кислотно-основных активных центров поверхности в определенных областях значений рКа. Установлено, что наибольшее соотношение основных центров к кислотным наблюдается у Na-формы глины, что возможно также объясняет сравнительно высокую поглотительную способность данного образца.

Эффективность использования сорбционно активных материалов при очистке сточных вод напрямую зависит от условий протекания процесса. В настоящей работе дана сравнительная оценка использования исходных и модифицированных форм материалов при очистке модельных водных растворов от ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} в условиях варьирования следующих технологических параметров: рН среды, соотношения сорбат : сорбент и продолжительности контакта материала с модельным раствором. Зависимость эффективности очистки от соотношения сорбат : сорбент представлено на рисунке 5.

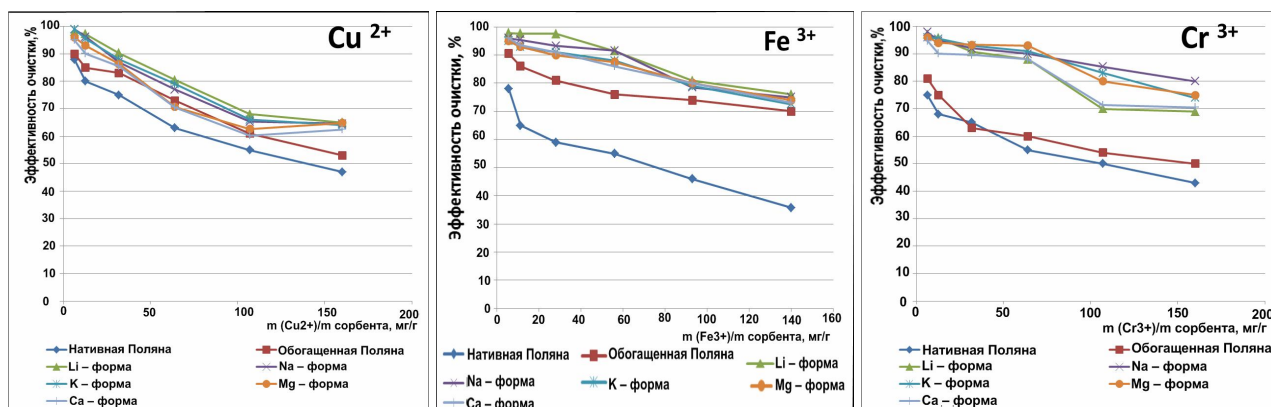


Рис. 5. Зависимость очистки модельных растворов от соотношения сорбат : сорбент

Показано, что при использовании в качестве сорбентов модифицированных глин эффективность очистки модельных водных растворов достигает 94–99 масс. % в том случае, когда на 1 г глины приходится: 18,2 мг Fe^{3+} , 22,3 мг Cu^{2+} и 20,5 мг Cr^{3+} . Стоит отметить, что по эффективности очистки модельных водных растворов обогащенная форма глины месторождения Поляна уступает в 1,5 – 2 раза образцам материалов, подвергнутых солевой обработке.

Известно, что глинистые материалы при контакте с водными растворами способны подщелачивать среду за счет выхода щелочных и щелочноземельных межпакетных катионов. Нами проанализирована зависимость эффективности очистки от продолжительности контакта сорбента с модельным раствором (рис. 6).

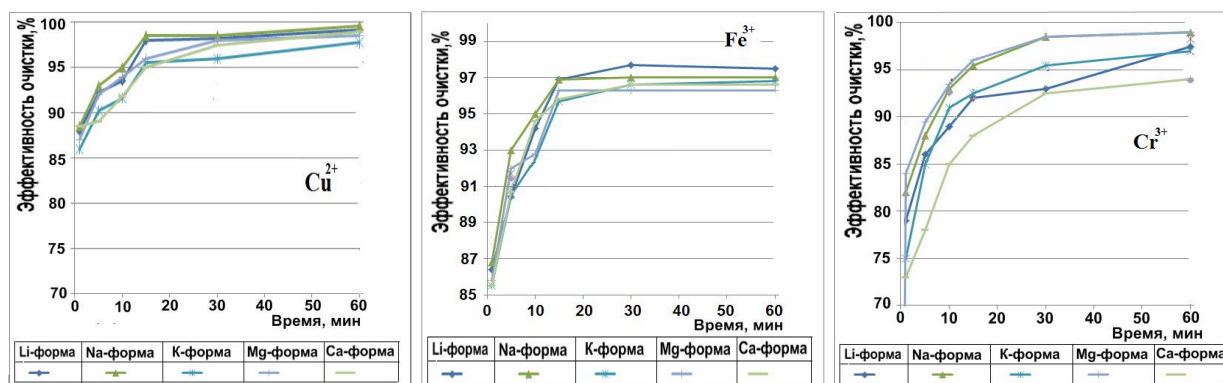


Рис. 6. Зависимость эффективности очистки от продолжительности контакта сорбентов с модельными растворами

В ходе эксперимента была установлена динамика смещения рН модельных водных растворов солей металлов в щелочную область при контактировании с сорбентами. Результаты позволяют выдвинуть предположения о процессах, происходящих на границе минерал-водный раствор при контакте сорбента с модельными системами, содержащими катионы указанных тяжелых металлов.

В начальный период очистки происходит десорбция катионов Ca^{2+} с поверхности и катионов Ca^{2+} и Na^+ из межпакетных позиций монтмориллонита в контактирующий раствор. Далее происходит хемосорбция присутствующих в растворе ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} либо Cr^{3+} активными центрами внешней и внутренней поверхности кристаллической решетки монтмориллонита, как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой.

Основную роль в снижении концентрации ионов тяжелых металлов играют процессы эпитаксиальной деструкции и катионного обмена. Смещение величины рН в щелочную область позволяет дополнительно снизить концентрацию ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} за счет образования и осаждения соответствующих труднорастворимых гидроксидов. При этом вклад осаждения гидроксидов в процесс водоочистки составляет 5–7 %. В целом же эффективность очистки модельных водных растворов модифицированными глинами высока и достигает 92–95 % уже к десятой минуте эксперимента. А по завершении экспозиции (60 мин) удается снизить концентрацию катионов меди, железа и хрома в модельных системах практически полностью (до 99 %).

Разработанные материалы прошли апробацию при очистке сточных вод от радиоактивных загрязнений, а также тяжелых металлов, жиров и нефтепродуктов.

При изучении сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{233}U (табл. 8) в качестве жидкой фазы использовали модельный раствор, содержащий 0,1 моль/дм³ нитрата натрия (рН=6,0), и водопроводную воду г. Белгорода следующего состава: общая жесткость – 4,19 мг-экв/дм³, общая щелочность – 2,5 мг-экв/дм³, кальций – 67,8 мг/дм³, магний – 9,5 мг/дм³, общее солесодержание – 540 мг/дм³, рН=7,1. Для сравнения проанализирована поглотительная способность клиноптилолита Шивертуинского месторождения (Читинская обл.), используемого на АЭС.

Таблица 8

Значения коэффициента распределения (K_d) радионуклидов ^{137}Cs и ^{233}U *
на модифицированных глинах и на клиноптилолите

Тип сорбционного материала	K_d ^{137}Cs , см ³ /г в среде:		K_d ^{233}U , см ³ /г в среде:
	0,1М NaNO ₃	Водопроводная вода	Водопроводная вода
Li-форма	(6,0±0,4) ? 10 ³	-	-
Na-форма	(1,1±0,2) ? 10 ⁴	(3,3±0,3) ? 10 ⁴	268±20
K-форма	(5,2±0,3) ? 10 ³	-	-
Mg-форма	(1,4±0,2) ? 10 ⁴	(2,2±0,3) ? 10 ⁴	192±15
Ca-форма	(5,6±0,3) ? 10 ³	-	-
Клиноптилолит	(2,5±0,1) ? 10 ³	(1,1±0,2) ? 10 ⁴	90±7

$$*A_0 (^{137}\text{Cs}) = 7 ? 10^5 \text{ Бк/дм}^3; A_0 (^{233}\text{U}) = 1,2 ? 10^6 \text{ Бк/дм}^3$$

Выявлено, что наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs в 0,1М растворе нитрата натрия обладают Na- и Mg-формы сорбентов. Данный факт можно объяснить большей подвижностью ионов Na⁺ и Mg²⁺ в твердой фазе, по сравнению с другими катионами. В то же время показано, что сорбция цезия на всех исследованных образцах глин протекает более эффективно, по сравнению с клиноптилолитом.

Сорбционные характеристики исследованных образцов по отношению к радионуклиду ^{233}U значительно ниже, по сравнению с сорбцией цезия, что связано с тем, что уран в водопроводной воде находится в виде прочных анионных трикарбонатных комплексов, которые слабо поглощаются на катионообменных группах глин. Перевод глинистых материалов в Na- или Mg-форму значительно повышает их сорбционную способность по отношению к урану. Значения K_d радионуклида ^{233}U на Na- и Mg-формах в 2 – 3 раза выше по сравнению с клиноптилолитом Шивертуинского месторождения.

Разработанные сорбционно активные материалы прошли производственную апробацию в условиях очистных сооружений МУП «Ремводстрой» поселка Чернянка Белгородской области. При использовании действующей в настоящее время очистной системы получаемая на выходе вода не удовлетворяет предъявляемым требованиям по содержанию железа (превышение ПДК в 1,5 раза), жиров (превышение в 2 раза), нефтепродуктов (превышение в 1,5 раза). При анализе сточной воды после её очистки экспериментальными сорбентами на основе глины установлено, что она удовлетворяет СанПиН 2.1.5.980-00. Полученные результаты позволяют рекомендовать натриевую и магниевую формы сорбентов для комплексной очистки сточных вод не только от ИТМ, но и нефтепродуктов и жиров.

Принцип работы действующих в настоящее время в поселке Чернянка очистных сооружений заключается в следующем. Сточные воды поступают в

приемную камеру, откуда самотеком попадают в песколовки. В песколовках происходит отделение песка, а пленка нефтепродуктов отводится в маслосборник. Далее идет биологическая очистка вод на установках КУ–200 анаэробно-аэробным методом в биореакторах-аэротенках с использованием активного ила, реагентная доочистка с отстаиванием и фильтрацией.

С целью повышения эффективности данной установки вместо реагентной очистки рекомендуется в бункер для отстаивания вносить активированный сорбент и осуществлять периодическое перемешивание. Далее отстаивающаяся вода подается на систему фильтров, а затем потребителю. Предлагаемые мероприятия позволят получать воду надлежащего качества, продлить срок службы очистных сооружений, не производя дополнительных затрат на реконструкцию либо замену существующей установки. В результате применения модифицированной хлоридом натрия глины месторождения Поляна в водоочистке удельный экономический эффект составит 0,31руб на 1 м³ сточных вод. Экономический эффект от внедрения предлагаемого способа водоочистки и утилизации шлама на МУП «Ремводстрой» поселка Чернянка составит 79 327,89 руб/год при годовом объеме стоков 255,5 тыс. м³. Предлагаемый сорбент позволит добиться получения сточных вод, удовлетворяющих потребительским качествам, определенным СанПиН 2.1.5.980-00.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что исследованные природные глины по своей способности поглощать ИТМ (Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+}) можно расположить в следующий ряд: Орловская < Верхнеольшанская < Полянская \leq Нелидовская. Относительно невысокая поглотительная способность Орловской глины обусловлена низким содержанием сорбционно-активного монтмориллонита (порядка 30 масс. %) и, как следствие, менее развитой удельной поверхностью.
2. Разработан способ двухстадийной активации монтмориллонит-иллитовых глин, включающей обогащение и обработку материала растворами хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в заданных условиях, позволивший увеличить сорбционные характеристики материалов по отношению к ионам Fe^{3+} в 4 раза, Cu^{2+} и Cr^{3+} – в 2 раза и получить сорбент радионуклидов ^{137}Cs и ^{233}U , работающий в 2 – 3 раза эффективнее, чем клиноптилолит, применяемый на атомных электростанциях. Наиболее эффективными сорбентами являются натриевая и магниевая формы модифицированной глины.
3. Выявлено, что в процессе обогащения Полянкой и Нелидовской глин происходит увеличение содержания высокодисперсной фракции монтмориллонита в среднем на 20 масс.%, что в свою очередь приводит к увеличению удельной поверхности в 1,3 раза, возрастанию ζ -потенциала по абсолютной величине и, как следствие, увеличению поглотительной способности материала по отношению к ионам тяжелых металлов на 40 %.
4. Показано, что при обработке обогащенной глины растворами солей щелочных и щелочноземельных металлов (за исключением хлорида калия) происходит возрастание доли активных центров основной природы, что связано с образованием структурных элементов $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}$ на поверхности минерала. Обработка монтмориллонит-иллитовой глины солевыми растворами, содержащими в качестве ка-

тионов-модификаторов ионы щелочных (литий, натрий и калий) и щелочноземельных (магний и кальций) металлов позволяет изменять соотношение кислотно-основных активных центров поверхности в определенных областях значений рКа.

5. Установлено, что сорбция ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} нативными, обогащенными и активированными глинами носит практически необратимый характер. Снижение концентрации ИТМ в водных растворах при их контакте с исследованными материалами происходит вследствие ионообменных и эпитаксиальнодеструкционных процессов, а также за счет действия рН-фактора среды, приводящего к образованию и осаждению труднорастворимых гидроксидов.

6. Предложен способ повышения эффективности водоочистных сооружений, действующих на территории поселка Чернянка Белгородской области, заключающийся в добавлении в бункер для отстаивания разработанной Na-формы сорбента. Апробация предложенного способа показала возможность исключения реагентной стадии очистки. Это позволит продлить срок службы очистных сооружений не производя дополнительных затрат на реконструкцию либо замену существующей установки. Экономический эффект от внедрения предлагаемого способа водоочистки и утилизации шлама в условиях МУП «Ремводстрой» поселка Чернянка составит 79 327,89 руб/год при годовом объеме стоков 255,5 тыс. м³.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Везенцев, А.И. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения Поляна Белгородской области / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. – Т. 5. – Вып. 1. – С.790–795.

2. Везенцев, А.И. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслово Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III) / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева, С.В. Худякова // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. – Т. 9. – Вып.6.– С. 830–834.

3. Везенцев, А.И. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} нативными и магний – замещенными формами монтмориллонитовых глин / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. – Т. 10. – Вып. 1. – С.115–120.

4. Везенцев, А.И. Текстуальные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, В.Д. Буханов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки, 2010. – №9 (80). – Вып. 11. – С.119–123.

5. Голдовская-Перистая, Л. Ф. Возможности использования природных материалов глины и шунгита для устранения повышенной жесткости питьевой воды / Л. Ф. Голдовская-Перистая, В.А. Перистый, А.В. Канищева, С.В. Королькова // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки, 2010. – №15 (86). – Вып. 12. – С.125–129.

6. Воловичева, Н.А. Оценка перспективности применения природных монтмориллонит содержащих глин Белгородской области в сорбционной очистке

водных сред от ионов тяжелых металлов / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.Ф. Пономарева // Вода: химия и экология. – 2011. – №9. – С. 60–66.

7. Милютин, В.В. Исследование сорбции радионуклидов цезия, стронция, урана и плутония на природных и модифицированных глинах / В.В Милютин, В.М. Гелис, Н.А. Некрасова, О.А. Кононенко, А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова // Радиохимия, 2012.– Т .54 – №1. – С. 71–74.

8. Королькова, С.В. Комплексное использование сорбционно активных наноструктурных материалов на основе слоистых силикатов / С.В. Королькова // Всероссийская школа-семинар для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы», Белгород, 9–11 декабря 2008 г. – С. 78–79.

9. Королькова, С.В. Исследование сорбционной способности цинк-замещенной формы монтмориллонита по отношению к ионам тяжелых металлов / С.В. Королькова, Н.А. Воловичева., Ю.В. Бухарина // II Международная научно-практическая конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука. Реальность и будущее», Невинномысск, 3 марта 2009 г. – С. 167–169.

10. Везенцев, А.И. Сорбционные свойства комплексно-модифицированных монтмориллонитовых глин / А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова // XIV Всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва–Клязьма, 26–30 апреля 2010 г. – С.106.

11. Королькова, С.В. Сорбционные свойства природной и модифицированных монтмориллонитсодержащих глин по отношению к ионам хрома (III) и хрома (VI) / С.В. Королькова, А.И. Везенцев // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах», Белгород, 14–17 сентября 2010г. – С.85–88.

12. Везенцев, А.И. Влияние солевой активации на коллоидно-химические свойства монтмориллонит содержащих глин киевской свиты / Н.А. Воловичева, С.В. Королькова, Н.Ф. Пономарева // Всеукраинская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности», Киев, 11–13 мая 2011. – С. 131–132.

