



УДК 553.611.5:553.611.6

Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb (II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области

Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Представлены результаты исследований сорбционной активности нативных монтмориллонит содержащих глины Белгородской области по отношению к ионам Cu(II) и Pb (II). Показано, что образцы изученных глин различных месторождений являются высокоэффективными сорбентами ионов тяжелых металлов и по своей сорбционной способности превосходят древесный и активированный уголь

Ключевые слова: монтмориллонит содержащая глина, сорбция

Researches results of sorption activity of native montmorillonite contain clays of the Belgorod region in relation to ions Cu (II) and Pb (II) are presented. It is demonstrated, that explored clay samples of various fields are highly effective sorbents of ions of transition metals and their sorbation ability surpass in the wood and activated carbon.

Введение

В настоящее время антропогенный вклад в распространение и миграцию многих веществ в биосфере стал соизмерим с природными миграционными потоками этих веществ. Возникло загрязнение, отдельные компоненты которого до недавнего времени вообще отсутствовали в природе (хлор- и фосфорорганические токсиканты, искусственные радионуклеиды и др.).

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

Теоретическая часть

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

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

Эффективно использование глинистых минералов структурного типа 2:1 с изменяющейся величиной базальных межплоскостных расстояний. В межпакетных полостях указанных минералов, могут адсорбироваться молекулы воды, а так же положительные или отрицательные ионы. В них может происходить ионный обмен с внешней средой. Указанные глинистые минералы могут разбухать за счет увеличения пространства между базальными слоями, в котором размещаются адсорбируемые ионы или молекулы. В глинистых минералах, относящихся к классу монтмориллонитов, часть ионов кремния (Si^{4+}) в тетраэдрических позициях замещается ионами алюминия (Al^{3+}), а часть ионов алюминия в октаэдрических позициях – ионами магния (Mg^{2+}) и двухвалентного железа (Fe^{2+}). Каждый элементарный пакет слоистых силикатов структурного типа 2:1 имеет толщину 0,94 нм, а удельная площадь поверхности элементарных пакетов достигает $660 \text{ м}^2/\text{г}$ [1]. Элементарные пакеты связаны между собой слабыми силами Ван-Дер-Ваальса. Поэтому возможно размещение между слоями больших ионов, формирующих столбики, и таким образом создать систему пустот, где могут размещаться различные небольшие молекулы. Размеры пор, образующихся в результате процесса расслоения, лежат в области нескольких десятых долей нанометров.

Большой практический интерес в технологии очистки огромных объемов природных и сточных вод представляет использование нетрадиционных, доступных и дешевых сорбентов.

Глинистые породы широко распространены на территории Белгородской области в палеогеновых отложениях. Бентониты приурочены к отложениям киевской свиты, сложенной (сверху вниз) глинами, мергелями и глинистыми алевритами, которые залегают на небольшой (0-15 м) глубине. Мощность отложений достигает 25-30 м.

Представленная работа является продолжением ранее проведенных исследований сорбционной активности белгородских глин [2-4].

Авторами настоящей статьи проведено определение способности глин поглощать из модельных растворов ионы меди и свинца, как наиболее распространенных из тяжелых металлов в Белгородской области [5]. В качестве адсорбентов нами использованы глины месторождения Поляна, Купино и Протопоповка.

Эксперимент

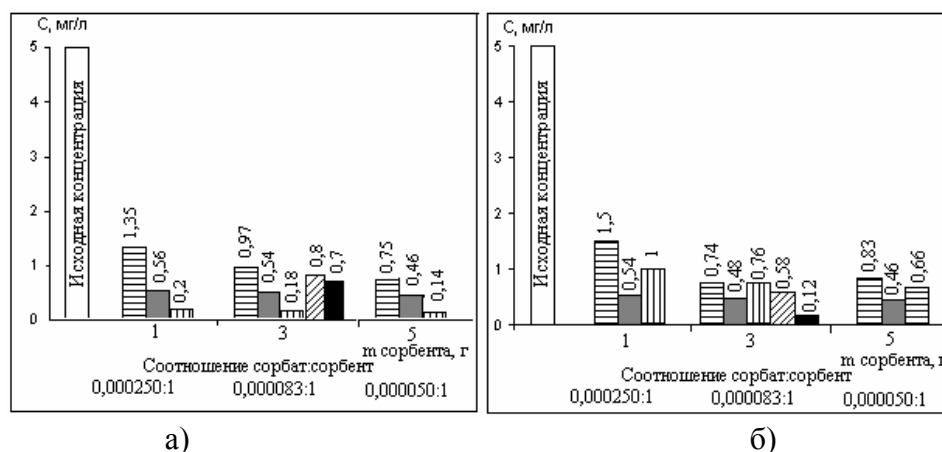
Для определения адсорбционных свойств глины использовали следующая методика. Сорбцию меди и свинца проводили при постоянной температуре ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) из модельных растворов солей (соответственно, сульфата меди (II) пятиводного и

нитрата свинца (II) с концентрацией ионов металла 5 мг/л. Концентрацию тяжелых металлов представили в мг/л, как принято в технологии очистки различных видов воды. Сорбент брали в количестве 1, 3 и 5 г на 50 мл раствора. При этом соотношение сорбат:сорбент составило 0,000250:1; 0,000083:1 и 0,000050:1. Продолжительность сорбции была в пределах от 15 мин до 1,5 часа. Концентрацию ионов металлов определяли фотоколориметрическим методом на приборе КФК-3-01 по соответствующим методикам для каждого металла [6].

Обсуждение результатов

В результате проведенных экспериментальных исследований показано (рис. 1а), что купинская глина в течение 1,5 часов снижает концентрацию ионов меди в растворе: с 5 мг/л до 1,35 мг/л (при массовом соотношении сорбат:сорбент 0,000250:1), до 0,97 мг/л (при массовом соотношении 0,000083:1) и до 0,75 мг/л (при массовом соотношении 0,000050 : 1).

Полянская глина в большей степени снижает концентрацию ионов меди: с 5 мг/л до 0,56 мг/л, 0,54 мг/л и 0,46 мг/л, при массовом соотношении сорбат:сорбент соответственно 0,000250:1; 0,000083:1 и 0,000050:1. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам меди обладает протопоповская глина: концентрация ионов в опытах, соответственно, изменилась до 0,20; 0,18 и 0,14 мг/л, то есть при указанных условиях произошло снижение концентрации ионов меди в 25-35 раз.



▨ - купинская глина, ■ - полянская глина, ▤ - протопоповская глина,
▩ - древесный уголь, ■ - активированный уголь

Рис. 1. Изменение концентрации ионов меди (II) (а) и ионов свинца (II) (б) в зависимости от вида сорбента и соотношения сорбат : сорбент (продолжительность сорбции 1,5 часа)

Исследование сорбции ионов свинца указанными глинами показало следующее (рис. 1(б)). При соотношении сорбат:сорбент 0,000083:1 купинская и протопоповская глины позволяют снижать концентрацию ионов свинца примерно до одинаковых значений (0,74 и 0,76 мг/л, соответственно). При соотношении сорбат:сорбент 0,000250:1 и 0,000050:1 протопоповская глина, по сравнению с купинской, дает несколько больший сорбционный эффект. Лучшим сорбентом для ионов свинца является полянская глина: за 1,5 часа произошло снижение концентрации в 9 – 11 раз.

В целом установлено, что сорбционная способность полянкой глины является практически одинаковой для ионов меди и свинца, купинская глина показывает небольшие различия. Протопоповская глина является более эффективным сорбентом для меди, чем для свинца.

При использовании протопоповской и полянкой глин наибольшая скорость очистки раствора от ионов меди наблюдается в первые 15 минут. С купинской глиной отмечается более равномерное осуществление процесса в течение всего времени сорбции. Протопоповская глина позволяет производить более полную очистку растворов от ионов меди: через 1,5 часа эффективность очистки модельного раствора протопоповской глиной составила 97,2 %, полянкой – 92 %, а купинской – 85 %.

Наибольшая скорость очистки растворов от ионов свинца со всеми использованными нами глинами также отмечается в первые 15 минут, а затем процесс замедляется. В отличие от ионов меди, наибольшая эффективность очистки растворов достигается при использовании в качестве сорбента полянкой глины (через 1,5 часа эффективность очистки составила 90,8 %). Эффективность очистки при использовании протопоповской глины составила 88,6 %, а купинской глиной – 83 %.

Проведена сравнительная очистка модельных растворов от ионов указанных тяжелых металлов с помощью традиционных, широко применяемых сорбентов – древесного и активированного угля. Эксперименты проведены при соотношении сорбат:сорбент=0,000083:1.

Диаграммы, приведенные на рис. 1 (а) показывают, что протопоповская глина значительно больше других сорбентов снижает концентрацию ионов меди в растворе и превосходит в этом отношении как древесный, так и активированный уголь.

Рис. 1 (б) показывает, что при использованном нами соотношении сорбат : сорбент и продолжительности сорбции 1,5 часа по поглощению ионов свинца глины указанных месторождений уступают активированному углю. Полянкой глина превосходит древесный уголь. Протопоповская глина позволяет достигать более полной очистки растворов от ионов меди, по сравнению с другими глинами и углем, как древесным, так и активированным. Уже в первые 15 минут эффективность очистки с помощью протопоповской глины составляет 94 %, что соответствует 0,234 мг сорбированных ионов при соотношении сорбат:сорбент = 0,000083:1. Через 1,5 часа сорбция практически достигает равновесия и эффективность очистки растворов с помощью указанных сорбентов составила 80 – 98 %. Полянкой глина в условиях нашего эксперимента также уступает активированному углю, но превосходит древесный по способности поглощать ионы свинца. Наибольшая скорость очистки, как и с медью, наблюдается в первые 15 минут.

Для объяснения механизма сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ исследуемыми глинами проведено сравнительное определение, во-первых, pH исходных растворов солей и pH фильтратов после сорбции соответствующих ионов; во-вторых, концентрации ионов $\text{Ca}(\text{II})$ в фильтратах водных суспензий глины после 1,5-часового диспергирования в дистиллированной воде и в фильтратах после сорбции соответствующих ионов в аналогичных условиях. Исследования показали, что концентрация ионов $\text{Ca}(\text{II})$ в опытах с медью больше, чем в опытах со свинцом. Это отмечается в опытах как с нативной, так и с обогащенной глинами. На основе полученных результатов можно считать, что имеет место катионный обмен ионов $\text{Ca}(\text{II})$ на ионы $\text{Cu}(\text{II})$. Если бы имело место только выщелачивание ионов $\text{Ca}(\text{II})$ из глины в кислых растворах указанных солей, то в более кислом растворе соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pH=4,16) концентрация ионов $\text{Ca}(\text{II})$ должна быть больше, чем в растворе

CuSO_4 (рН=4,76). Выщелачивание ионов Ca(II) , а так же K , Na из глины действительно в большей степени происходит в опытах с солью Pb (значения рН составляют 5,51 и 6,00 после сорбции ионов Cu(II) и 6,30 и 6,81 после сорбции ионов Pb(II) , соответственно нативной и обогащенной глинами).

Заключение

Использование монтмориллонитовых глин различных месторождений Белгородской области в качестве сорбентов тяжелых металлов показывает, что протопоповская глина обеспечивает более высокую эффективность очистки от ионов меди (97,2%), а полянская глина – от ионов свинца (90,8 %).

Сравнение испытуемых глин с традиционными сорбентами – углем древесным и активированным, показывает, что в условиях наших экспериментов, при массовом соотношении сорбат : сорбент = 0,000083 : 1 и продолжительности сорбции 1,5 часа наиболее эффективным сорбентом ионов меди является глина протопоповского месторождения (эффективность очистки составляет 96 %).

Работа поддержана грантом РФФИ- проект №06-03-96318

Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии.-М.: Техносфера, 2005.-336 с.
2. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области. // Горный журнал.-2004.-№1.- С.51-52.
3. Везенцев А.И., Баранникова Е.В. Сорбция ионов железа (III), меди (II) и свинца (II) обогащенными и модифицированными гидроалюмосиликатами. // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Белгород, 11 – 14 окт., 2004 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004 . –С. 33 – 37. Голдовская-Перистая Л.Ф., Везенцев А.И., Гончаренко С. А., Прудников Д.Н. Исследование способности купинской и протопоповской глин сорбировать тяжелые металлы (медь и свинец) из водных растворов.//Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Белгород, 11 – 14 окт., 2004 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004 . – С. 46 – 49.
5. Везенцев А.И. Голдовская Л.Ф., Лисецкий Ф.Н., Сиднина Н.А. Химико-экологическая оценка почв и глин Губкинского-Старооскольского промышленного района по содержанию свинца.// Проблемы региональной экологии. – 2007. - №1. – С. 23 - 29
6. Государственный контроль качества вод. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 690 с.