

УДК 541

Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидрослюдистыми глинами

Голдовская-Перистая Л.Ф., Воловичева Н.А.,
Везенцев А.И., Перистый В.А.

Белгородский государственный университет, Белгород

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Представлены результаты комплексного исследования глины месторождения Купино Шебекинского района Белгородской области. Установлен ее вещественный состав и коллоидно-химические характеристики. Исследуемая глина относится к монтмориллонит-гидрослюдистым. Показано, что сорбция ионов стронция указанной глиной описывается изотермой Лэнгмюра.

Ключевые слова: сорбция, стронций, изотерма, монтмориллонит-гидрослюдистые глины, электрокинетический потенциал, дисперсность.

Results of complex research of clay of Kupino deposit of Shebekinsky district of the Belgorod region are presented. Structure and colloidal and chemical characteristics of this clay are established. Investigated clay concerns to montmorillonite-hydromicaceous. It is shown, that sorption of strontium ions by the specified clay is described by Lengmyur isotherm.

Keywords: sorption, strontium, isotherm, montmorillonite-hydromicaceous clays, ζ - potential, dispersion

Введение

Для очистки производственных и природных вод от ионов тяжелых металлов, являющихся весьма распространенными и опасными загрязнителями, используются природные и синтетические иониты. К природным минеральным ионитам относятся цеолиты и глинистые минералы. Из всех глинистых минералов наибольшей емкостью поглощения обладают вермикулит и монтмориллонит (80 – 150 мг-экв/100 г), гидратированный галлуазит (40 – 50 мг-экв/100 г), меньшей – каолинит (3 – 15 мг-экв/100 г) [1].

На территории Белгородской области широко распространены сорбционно активные породы киевской свиты палеогена. Они представлены монтмориллонит-гидрослюдистыми глинами, содержащими цеолиты (гейландит-клиноптилолитового ряда) до 10-15 %, опокой и другими минералами [2].

Стронций относится к числу тяжелых металлов, сорбцию которых можно считать недостаточно изученной. Однако его соединения встречаются в природе и входят в состав некоторых техногенных отходов. Наиболее распространенным из них является стронцианит SrCO_3 [3]. Карбонат стронция может присутствовать в месторождениях белгородского мела, применяемого в производстве цемента и других строительных материалов. Методом спектрального анализа нами установлено, что содержание стронция в образцах мела, используемого на ЗАО «Белгородский цемент», составляет порядка 0,05 масс. %. Также стронций может присутствовать в сточных водах сахарных производств, в которых карбонат

стронция применяется наряду с карбонатом кальция для выделения патоки из мелассы. Выбор данного элемента обусловлен еще и тем, что в результате аварии на Чернобыльской АЭС в окружающую среду попал радиоактивный изотоп стронций – 90. Все вышесказанное определяет актуальность данного исследования.

Теоретическая часть

Можно выделить следующие причины высокой поглотительной способности глинистых минералов [4, 5]:

1) нарушение связей на краях алюмокремниевых групп, вызывающее увеличение числа нескомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами;

2) замещение внутри структуры четырехвалентного кремния в тетраэдрических слоях алюминием и трехвалентного алюминия в октаэдрических слоях катионами низшей валентности, обычно магнием, что вызывает появление нескомпенсированных зарядов в структурной ячейке некоторых глинистых минералов;

3) замещение водорода наружного гидроксила на катионы.

Обменные свойства глинистых минералов не могут быть обусловлены только одной из рассматриваемых причин, они являются следствием всех трех с большим или меньшим преобладанием одной из них. Например, минералы каолиновой группы проявляют обменную способность в основном в результате нарушения связей, а также вследствие замещения водорода в группах ОН. У иллитовых и хлоритовых минералов разрушенные связи также в значительной степени обуславливают обменную способность. У монтмориллонитов только относительно небольшая доля (20%) обменной способности определяется нарушенными связями. В глинах наиболее часто обменными катионами являются кальций, магний, водород, калий и натрий.

Скорость реакций катионного обмена зависит от глинистого минерала, концентрации катионов, природы и концентрации анионов. Наибольшими скоростями обменных реакций, которые осуществляются почти мгновенно, обладает каолинит. Более медленно они идут у монтмориллонитов, а иллиты и хлориты требуют для полного завершения обменных реакций еще большее время, измеряемое часами [6, 7].

Целью настоящей работы является исследование сорбции ионов стронция природными монтмориллонит-гидрослюдистыми глинами Белгородской области (на примере глины месторождения Купино Шебекинского района). Данная работа является продолжением ранее проведенного исследования кинетики сорбции ионов стронция указанной глиной [8].

Эксперимент

С целью установления минералогического состава глин произведен рентгенофазовый, а также электронно-микроскопический анализы. Рентгенофазовый анализ проводили по методу порошка на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0. Химический состав образцов определяли микрорентгеноспектральным методом (энергодисперсионный анализатор EDAX совмещенный с растровыми электронными микроскопами Quanta 200 3D).

Измерение электрокинетического потенциала поверхности сорбента в водных растворах проводили методом измерения ξ -потенциала, возникающего между поверхностью заряженной частицы и границей скольжения (анализатор Zetasizer Nano ZC). Гранулометрический состав образца глины определяли методом седиментационного анализа.

Способность исследуемых образцов поглощать катионы Sr^{2+} определяли путем построения изотерм сорбции методом переменных концентраций в статических условиях. Для этого готовили серию монокомпонентных модельных растворов хлорида стронция. Навески образца массой 1 г заливали 30 мл модельных растворов различной концентрации. Продолжительность изотермической стадии составляла 4 часа. По окончании процесса суспензии фильтровали. Остаточную концентрацию катионов стронция в растворе определяли фотометрически с использованием нитроортанилового С. Оптимальные условия определения стронция: 60%-ный водно-ацетоновый раствор, pH 2,8. Метод разработан в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского [9].

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), минералогический состав купинской глины представлен: монтмориллонитом (18,881; 15,343; 11,755; 5,485; 4,844; 3,545; 3,496; 3,356; 2,903; 2,587; 2,132; 1,989; 1,69; 1,517 Å), кварцем (4,270; 3,356; 2,285; 1,821; 1,672; 1,650; 1,609; 1,543 Å), иллитом (5,485; 3,356; 2,903; 2,463; 1,650; 1,517 Å), каолинитом (4,843; 3,584; 2,243; 1,854; 1,663 Å), кальцитом (3,034; 2,285; 1,626; 1,609; 1,508 Å), полевыми шпатами (3,920; 3,164; 2,835; 2,658 Å).

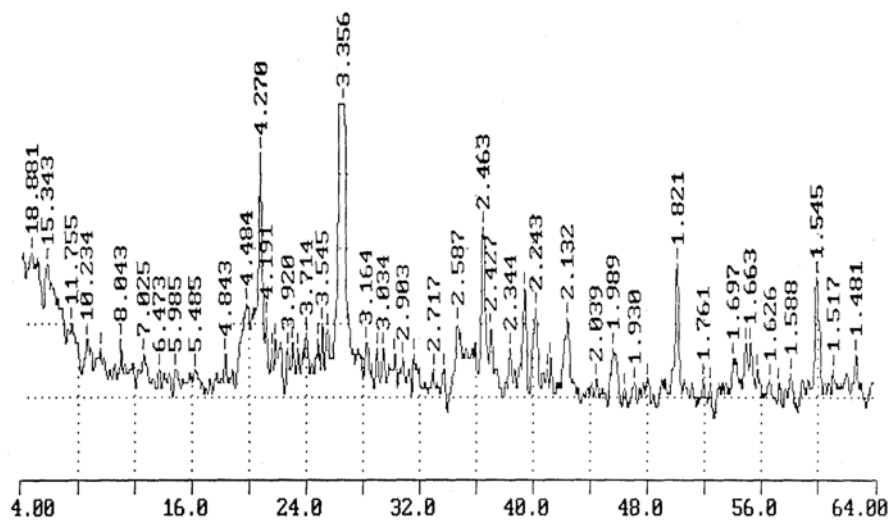


Рис. 1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма глины месторождения Купино

Для более глубокого изучения вещественного состава глин, минералогических и структурных особенностей составляющих минеральных фаз был применен электронномикроскопический анализ, включавший в себя растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным определением химического состава (рис. 2).

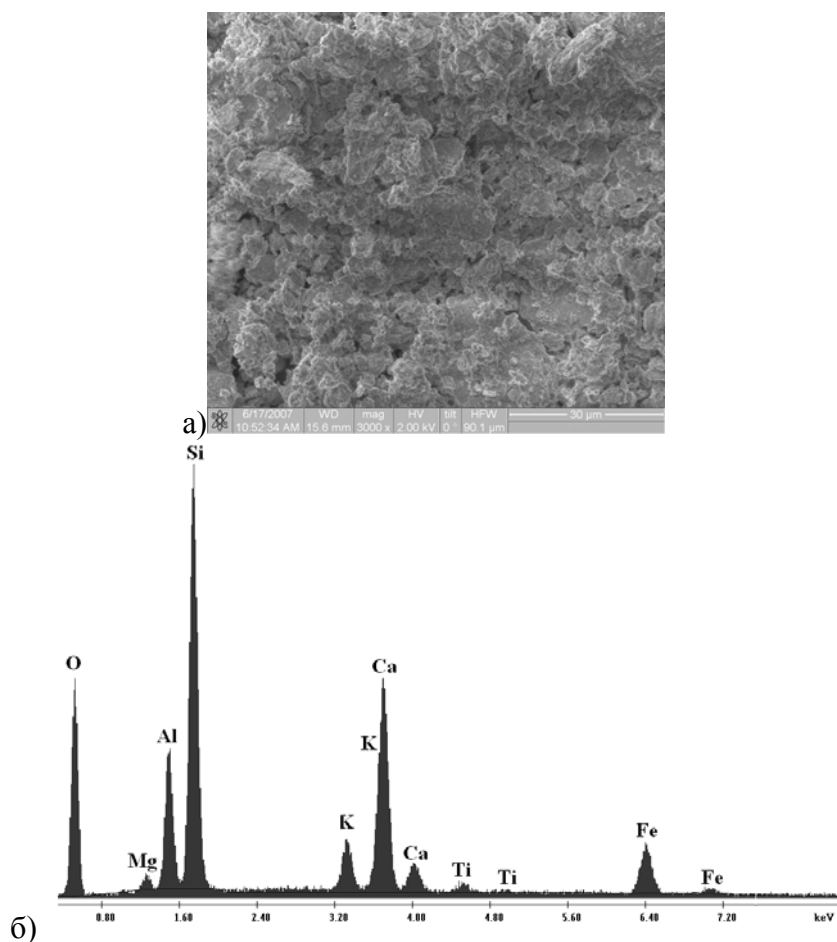


Рис. 2. Электронная микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) исследуемой глины

На РЭМ-фотографии образца зафиксированы как агрегаты (размером 10 – 25 мкм), так и отдельные частицы облакоподобной формы, размер которых составляет от 3 – 5 до нескольких долей мкм, что соответствует [10].

На энергодисперсионном спектре исследованной глины зафиксированы следующие элементы (в порядке убывания): Si; O; Al; Fe; K; Mg; Ca; Ti.

В настоящей работе были выделены и собраны фракции с размерами частиц более 60 и менее 10, 5 и 1 мкм. Содержание каждой фракции в исследуемой глине представлено в таблице.

Анализ данных таблицы показал, что исходя из классификации глин по содержанию тонкодисперсных фракций (ГОСТ 9196-92) данный образец относится к низкодисперсной группе глинистых материалов, для которой содержание частиц размером менее 10 мкм находится в пределах 50 – 60 масс. %.

Таблица. Гранулометрический состав природной глины

Размер фракции, мкм	Содержание фракции, масс. %
250 – 60	25.73
60 – 10	23.59
10 – 5	41.48
5 – 2	6.32
< 2	2.88
250 – 0,0	100

Данные о гранулометрическом составе нативной глины хорошо соотносятся с содержанием в ней монтмориллонита, которое составляет 40 – 45 масс. %.

Величина электрокинетического потенциала для образцов глины лежит в области отрицательных значений ($-17,3 \pm 0,2$ мВ), что является характерным для монтмориллонит-гидрофлюидных глинистых частиц. Ниже на рисунках представлена зависимость сорбции ионов стронция от концентрации их в растворе при постоянной температуре (22 °С).

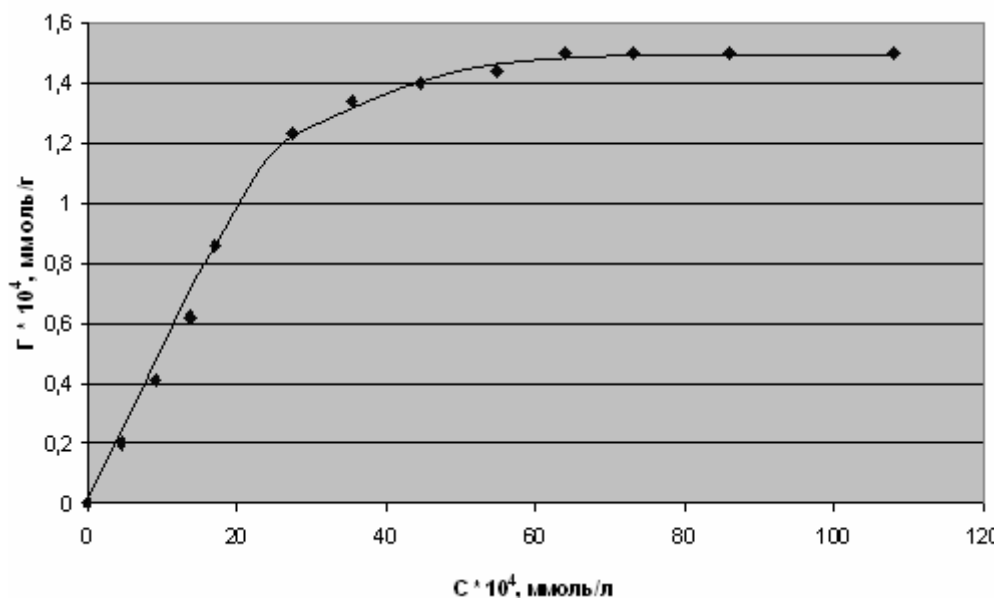


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов стронция купинской глиной

Изотерма соответствует лэнгмюровской адсорбции вида:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + KC} \quad (1)$$

где Γ – величина сорбции; Γ_{∞} – предельная сорбция; K – константа сорбционного равновесия; C – равновесная концентрация [11].

При малых концентрациях величина сорбции пропорциональна концентрации. При высоких концентрациях адсорбция стремится к максимальной величине Γ_{∞} , которая находится как значение ординаты, отсекаемое асимптотой изотермы. Максимальное значение сорбции (Γ_{∞}) составляет $1,5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г.

Другой способ графического решения уравнения Лэнгмюра (путем его преобразования в уравнение прямой) позволил определить не только Γ_{∞} , но и константу адсорбционного равновесия K . Уравнение Лэнгмюра в линейной форме имеет вид:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}} \quad (2)$$

Для построения экспериментальной изотермы адсорбции Лэнгмюра в координатах линейной формы были вычислены значения C/Γ . Полученная изотерма адсорбции в координатах C/Γ и C представлена на рисунке 4.

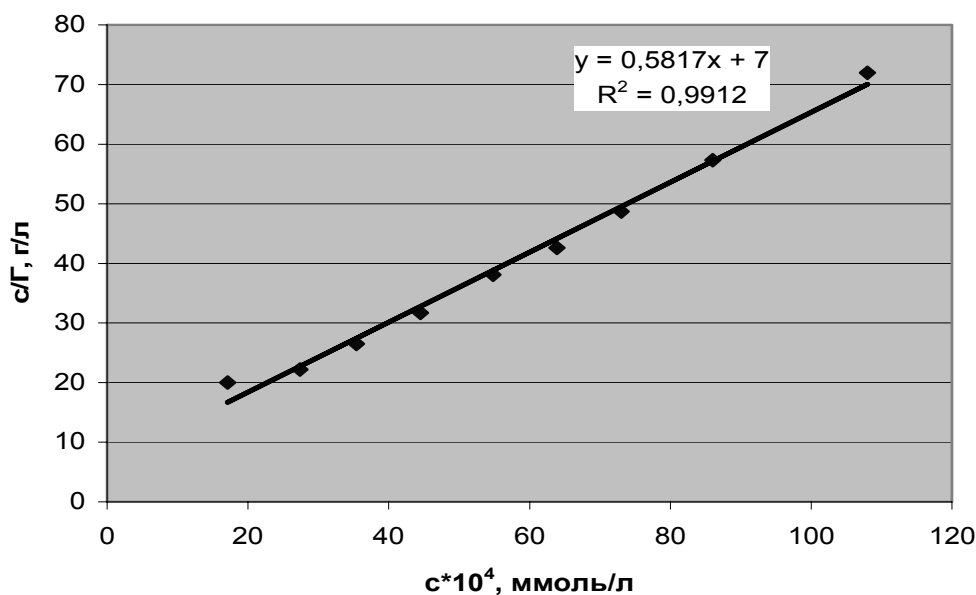


Рис. 4. Изотерма адсорбции Лэнгмюра в координатах линейной формы

Графическое решение линейного уравнения Лэнгмюра для сорбции ионов стронция купинской глиной дает следующие значения констант: $K = 1,3 \cdot 10^3$, $\Gamma_{\infty} = 1,55 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г.

Установленный нами характер изотермы сорбции соответствует данным, полученным Д.Э. Чиркстом и др. при изучении сорбции катионов стронция (в диапазоне более высоких концентраций) на кембрийской голубой глине [12].

Заключение

На основании проведенного комплексного исследования природной глины месторождения Купино можно сделать следующие выводы:

1. Установленный нами вещественный (химический и минералогический) состав глины указанного месторождения позволяет отнести ее к группе монтмориллонит-гидрослюдистых.
2. По содержанию тонкодисперсных фракций (менее 10 мкм) исследуемая глина относится к низкодисперсной группе глинистых материалов.
3. Сорбция ионов Sr^{2+} из водных растворов в диапазоне исходных концентраций 0,2 – 1,4 мг/л описывается изотермой Лэнгмюра с константой $1,3 \cdot 10^3$ и величиной предельной сорбции $1,55 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г.
4. Полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать аналогичную поглотительную способность глин подобного вещественного состава по отношению к ионам Sr^{2+} .

Работа выполнена в рамках госконтрактов № 16.740.11.01.68 и № 16.740.11.03.40 (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., мероприятия 1.2.1 и 1.3.1).

Список литературы

1. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
2. Хрисанов, В.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Белгородской области / В.А. Хрисанов, А.Н. Петин, М.М. Яковчук – Белгород: Изд – во БелГУ, 2000. – 245 с.
3. Полуэктов, Н.С. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов – М.: Наука, 1978. – 244с.
4. Curkovic, L. Metal ion exchange by natural and modified zeolites / L. Curkovic, S. Cerjan-Stefanovic, T. Filipova // Water Res. . – 1997. – Vol. 31. – №6– P.1379 – 1382.
5. Waddah, S. Al-Zou'bi. Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays / S. Waddah, A. Abdullah Khalid, S. Alshibli Mohammed // Applied clay sciences. – 1999. – №15.– P. 447 – 462.
6. Баталова, Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов / Ш.Б. Баталова. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
7. Тарасевич, Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д.Овчаренко. – Киев.: Наукова думка, 1975. – 210 с.
8. Голдовская-Перистая, Л.Ф. Сорбция стронция веществами различной химической природы / Л.Ф. Голдовская-Перистая, А.И. Везенцев, Н.А. Сиднина // Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» – Белгород, 2006. – С. 65 – 69.
9. Дедков, Ю.М. О фотометрическом определении стронция / Ю.М. Дедков, В.П. Макарова, Ф.А. Винокурова, М.В. Чашихина, С.Б. Савин // Журнал аналитической химии. – 1965. – Т.20. Вып. 4. – С.440 – 444.
10. Рекшинская, Л.Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов и их природных ассоциаций в осадочных породах / Л.Г. Рекшинская. – М.: Недра, 1966. – 230 с.
11. Кировская, И.А. Адсорбционные процессы / И.А. Кировская. – Иркутск.: Изд-во Иркут. ун-та. – 1995. – 304 с.
12. Чиркст, Д.Э. Изотерма сорбции катионов стронция на глине / Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, О.В. Черемисина, М.В. Иванов, Н.А. Мироненкова // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. Вып. 5. – С. 755 – 758.

Голдовская-Перистая Лидия Федотовна - доцент кафедры общей химии БелГУ, Белгород, тел. раб. (4722)30-21-42

Воловичева Наталья Александровна - к.т.н., ассистент кафедры общей химии БелГУ, Белгород, тел. раб. (4722)30-11-50

Везенцев Александр Иванович - д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии БелГУ, Белгород

Перистый Владимир Александрович - к.т.н., доцент кафедры общей химии БелГУ, Белгород

Goldovskaya-Peristaya Lidia F. - senior lecture of department of general chemistry of BSU, Belgorod

Volovicheva Natalia A. - assistant of department of general chemistry of BSU, Belgorod, e-mail: volovicheva1984@mail.ru

Vesentsev Alexandr I. - doctor, professor, head of department of general chemistry of BSU, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Peristy Vladimir A. - senior lecture of department of general chemistry of BSU, Belgorod