



УДК 551.114(0758)+553+666.32/.36

Монтмориллонитовые глины как потенциальный сорбент патогенных веществ и микроорганизмов

Везенцев А.И., Трубицын М.А.

*ФГАОУ ВПО Белгородский государственный национальный
исследовательский университет, Белгород*

Кормош Е.В.

АНО ВПО Белгородский университет кооперации, экономики и права, Белгород

Поступила в редакцию 2.03.2012 г.

Аннотация

Получено и изучено методами рентгеновского фазового анализа более 120 образцов нативных и модифицированных глинистых пород и минералов Белгородской области с целью выявления потенциальных сорбентов тяжелых металлов, болезнетворных бактерий и вирусов. Установлены минералогические характеристики сорбционно-активных монтмориллонитовых глин Белгородской области.

Ключевые слова: глина, рентгенофазовый анализ, монтмориллонит, сорбент

More than 120 samples of native and modified clay materials and minerals of Belgorod region were derived and analyzed by techniques of X-ray phase analysis to identify potential sorbents of heavy metals, malignant bacteria and viruses. Mineralogical properties of sorption-active montmorillonite clay of Belgorod region were specified.

Keywords: clay, X-ray phase analysis, montmorillonite, sorbent

Введение

Глобальной экологической проблемой Российской Федерации и Белгородской области в частности является присутствие в воде тяжелых металлов, условно-патогенных и патогенных микроорганизмов, угнетающих иммунную систему человека. В природной воде ряда населенных пунктов Белгородской области также присутствуют указанные токсиканты [1,2].

Улучшение качества воды может быть достигнуто в том случае, если на промышленных предприятиях будет реализован комплекс мероприятий по очистке сточных вод. Для очистки питьевой воды целесообразно дополнительно устанавливать коллективные или индивидуальные фильтры. Сейчас такие бытовые фильтры нам поставляют различные, и, прежде всего, иностранные фирмы. Эти фильтры часто оказываются совершенно непригодными, так как они либо несовместимы с нашей сантехникой, либо рассчитаны на уже прошедшую

предварительную очистку воду. Кроме того, цена некоторых из них является совершенно неприемлемой для большей части населения. Очистка промышленных стоков и организация массового производства эффективных бытовых фильтров по доступной цене может быть осуществлена на основе местных сырьевых материалов с высокими сорбционными свойствами [3]. Известно, что для очистки воды от тяжелых металлов на практике могут быть успешно использованы разные виды минеральных сорбентов, в том числе монтмориллонитовые глины [4,5].

В данной статье рассматриваются минералогические характеристики сорбционно-активных монтмориллонитовых глин Белгородской области.

Эксперимент

С целью выявления потенциальных сорбентов были исследованы монтмориллонитовые глины киевской свиты различных участков и месторождений: Шебекинское – ГИШ-2, ГИШ-2'95; Аркадьевское – К-1, К-2; Сергиевское – К-7, К-8; Хворостянское – К-II; Шебелинское – Х-3, Х-3'95. Отбор проб производился только после производства работ по расчистке откосов и уступов карьера. На расчищенной поверхности бороздой с сечением 10×10 см отбирались послойно пробы с применением необходимого набора инструментов. Глины опробовались послойно. При большой мощности слоев пробы отбирались поинтервально. Интервал проб не превышал 4,5 м. Сечение борозды было принято с условием, чтобы с минимальной мощности слоя отобрать пробу весом не менее 50 кг.

Для выявления отдельных фаз изучаемых глин проводили визуальный отбор проб по цвету, твердости [6]; разделяли по фракциям методом отмучивания [7]; прокаливали при 480, 550, 620 и 700 °С; насыщали глицерином, обрабатывали растворами кислот и щелочей и осаждали из водной взвеси. В качестве эталона-сорбента использован французский лечебный препарат “Смекта”.

Минералогический состав изучаемых образцов проведен на основании рентгеновского фазового анализа (РФА). Основное количество рентгеновских порошковых дифрактограмм получено на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0. Большую часть съемок производили при пределе измерения 4000 имп/сек, постоянной времени – 1с и в диапазоне двойных углов (2θ) 4-64°. Для получения более четкой дифракционной картины проводили съемку в монохроматическом рентгеновском излучении с вращением образцов в различных режимах: предел измерения 1000 – 2000 имп/с; постоянная времени 0,5; 1; 2,5 с; скорость поворота счетчика 1; 2; 4 °/мин; щель № 3-0,5; 0,25 мм.

Подготовку проб глин проводили в соответствии с методическими указаниями [8, 9]. Исследуемый материал предварительно высушивали, измельчали в агатовой ступке до полного прохождения через сито 006. Минералы, ориентировано осажденные из водной суспензии, снимали на предметных стеклах, помещенных в стандартную кювету на пластилин вровень с плоскостью ее рабочей поверхности. Ориентированные препараты насыщали глицерином и также производили съемку рентгеновских дифрактограмм.

Фазовый состав образцов идентифицировали по набору дифракционных максимумов, характерных для определенной структуры [10]. Исследуемые в работе рентгенограммы проверены методом статистической обработки [11] с помощью программы Excel ЭВМ для вычисления погрешностей. Установлено, что погрешность полученных результатов составляет ± 0.05 нм.

Обсуждение результатов

Минералогический состав исследуемых глин по данным РФА приведен в таблице 1. В результате анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм, установлено, что все пробы содержат монтмориллонит с наиболее интенсивными отражениями 1,53, 0,448, 0,256, 0,150 нм и средними по интенсивности отражениями 0,342, 0,306, 0,171, 0,167 нм.

Таблица 1. Качественный минералогический состав изученных глин по данным рентгеновского фазового анализа

Образец	Монт-мориллонит	Кальцит	Кварц	Клиноптилолит	Каолинит	Иллит	Полевой шпат
К-1	+	+	+	сл.	+	+	+
К-2	+	+	+	+	+	+	+
К-7	+	+	+	+	+	+	+
К-8	+	+	+	+	+	+	+
К-II	+	-	+	+	-	сл.	+
Х-3	+	+	+	+	+	+	+
Х-3'95	+	+	+	+	+	+	+
ГИШ-1	+	+	+	+	+	+	+
ГИШ-2	+	+	+	+	+	+	+
ГИШ-2'95	+	+	+	+	+	+	+

Иллит также содержится практически в каждой пробе, но наименьшее его количество отмечается в К-II, основные отражения 0,99, 0,496 нм, остальные совпадают с монтмориллонитовыми.

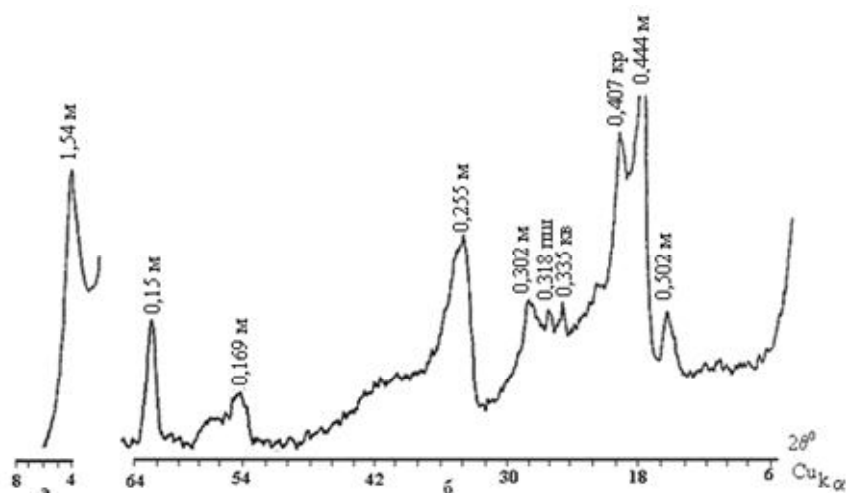
Каолинит в наибольших количествах (с наиболее четкими рефлексами 0,714 и 0,357 нм) присутствует в глине К-I. Содержание цеолита группы гейландит-клиноптилолит неравномерно: следы в глинах К-I и К-2 и максимальное в Х-3'95 и ГИШ-2'95 – 0,899, 0,791, 0,397, 0,391 нм и др. Низкотемпературный кварц присутствует во всех образцах: 0,427, 0,335, 0,245, 0,228, 0,223, 0,212, 0,198 нм и др. Зафиксированы отражения кальцита: 0,385, 0,304, 0,249, 0,228, 0,209 нм и др.

Полевые шпаты в небольших количествах присутствуют во всех глинах, основные отражения 0,318-0,325 нм характерны для ортоклазов и плагиоклазов. Во всех глинах имеется в наличии аморфный кремнезем в виде опала и стекла кислого состава.

Рентгеновская дифрактограмма лекарственного препарата “Смекта” представлена на рис. 1.

Из рентгеновской дифрактограммы лекарственного препарата “Смекта” (рис.1) установлено, что “Смекта” представляет собой классический монтмориллонит диоктаэдрический алюминиевый с кальцием в межпакетных позициях с примесью кристобалита (0,407 нм), кварца (0,335 нм) и полевого шпата (0,318 нм). Изменение величины межплоскостного расстояния 001 от 1,50 до 1,54 нм указывает на непостоянство химического состава смектита (монтмориллонита) препарата “Смекта”.

На следующем этапе работы проводилась съемка рентгеновских порошковых дифрактограмм различных фракций глин: 0,01-0,001 мм, менее 0,001 мм как с карбонатом, так и отмытой от карбоната (рис.2).



шпаты, кр-кристобалит.

Рис. 1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма лекарственного препарата “Смекта” (Франция).

Режим съемки: а - 10000 имп/сек, б - 4000 имп/сек. Условные обозначения здесь и далее: м- монтмориллонит, кв- низкотемпературный кварц, кл- клиноптилолит, кц- кальцит, ил-иллит, пш-полевые шпаты, кр-кристобалит.

Из анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм установлено, что глина ГИШ-2'95 фракции менее 0,001 мм без кальцита – обогащена монтмориллонитом и его основной пик 1,473 нм хорошо зафиксирован на дифрактограмме. Однако, та же фракция, но с карбонатом не дает такой ясной картины, а фракция 0,01-0,001 без карбоната дает небольшое отражение в области малых углов.

Отмытая от кальцита глина ГИШ-2'95 фракции менее 0,001 мм согласно рентгеновским порошковым дифрактограммам представлена преимущественно монтмориллонитом и иллитом, в небольших количествах присутствуют кварц, клиноптилолит и аморфный кремнезем (рис.3). Фракция 0,01-0,001 мм этой глины обогащена цеолитами, присутствуют кварц, монтмориллонит, иллит, полевые шпаты и аморфная часть.

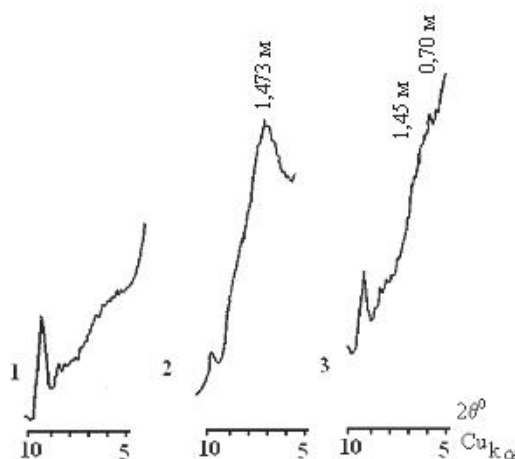


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских порошковых дифрактограмм глины ГИШ-2'95.

Режим съемки 10000 имп/сек, 1- фракция 0,01-0,001 мм без кальцита, 2- фракция менее 0,001 мм без кальцита, 3- фракция менее 0,001 мм с кальцитом.

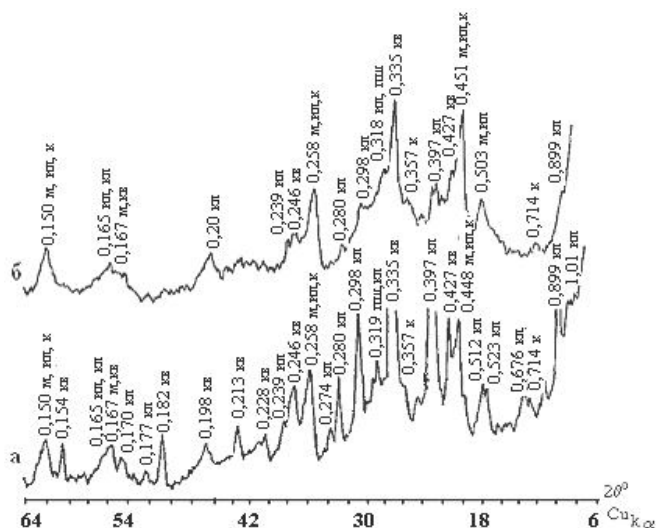


Рис. 3. Рентгеновские порошковые дифрактограммы фракционированной глины ГИШ-2'95 без кальцита.

Условные обозначения: а-фракция менее 0,001 мм, б-фракция 0,01-0,001 мм

Проведен РФА ориентированного препарата ГИШ-2'95 фракции меньше 0,001 мм. При этом зафиксированы отражения монтмориллонита – 1,40 нм и 1,54 нм, которые после насыщения глицерином сдвигаются к 1,80 нм, что указывает на разбухающую структуру кристаллической решетки этих глин (рис.4).

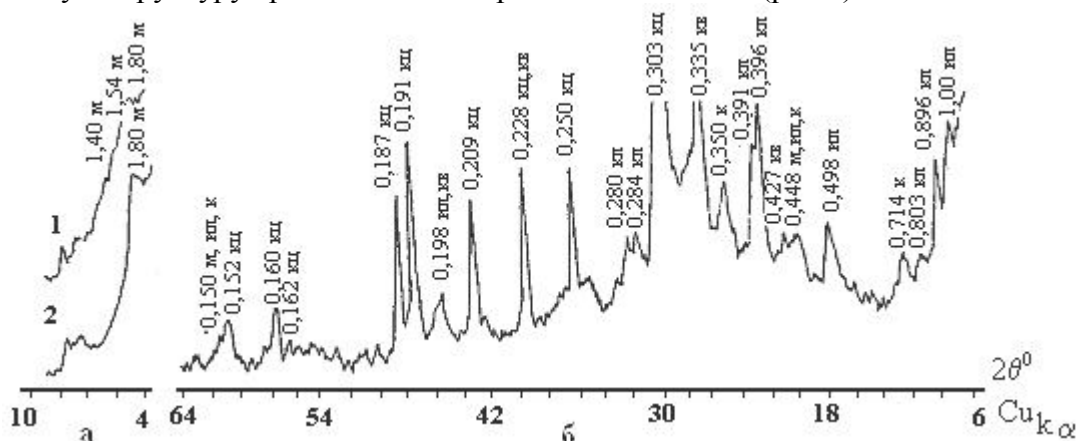


Рис. 4. Рентгеновская порошковая дифрактограмма ориентированного препарата глины ГИШ-2'95 и фрагменты дифрактограмм естественного препарата (1) и насыщенного глицерином (2).

Режим съемки: а - 10000 имп/сек, б - 4000 имп/сек. 1- естественный препарат, 2 - препарат насыщенный глицерином

Таким образом, из данных РФА следует, что сорбционно-активные минералы (монтмориллонит, клиноптилолит) присутствуют практически во всех пробах, однако их максимальное содержание во фракциях с размером частиц менее 0,001 мм.

Важное свойство природных адсорбентов на основе каркасных и слоистых силикатов – возможность их активации и модифицирования с помощью химических реагентов таких, как кислоты (соляная, серная, уксусная и др.), щелочи, соли, а также посредством гидротермальной или термической обработки в различной комбинации этих приемов. Подобное модифицирование адсорбентов приводит к

увеличению межпакетного расстояния, выщелачиванию катионов, увеличению ионообмена, удельной поверхности, что в свою очередь ведет к росту адсорбционной емкости. При термической обработке увеличение адсорбционной емкости достигается за счет удаления адсорбционной воды и некоторых других компонентов, а также фазовых превращений.

С учетом вышеизложенного были подготовлены термообработанные при 480, 550, 620 и 700 °С образцы глин ГИШ-2, ГИШ-2'95; X-3 (фракции 0,15-0,63; 0,63-1,25 мм), которые далее изучались методом РФА (рис.5).

При анализе приведенной рентгеновской порошковой дифрактограммы установлено, что в продуктах термообработки по сравнению с исходной глиной ГИШ-2'95 исчезли рефлексы цеолитов группы гейландит-клиноптилолит или остались их следы: 0,903, 0,803, 0,521, 0,396, 0,297, 0,281 нм. Однако на дифрактограмме присутствует уже менее интенсивное отражение 0,387 нм, которое принадлежит скорее всего клиноптилолиту, т.к. он может выдерживать нагрев до 750 °С не аморфизуясь, тогда как все остальные цеолиты, в том числе и гейландит при температуре 700 °С уже претерпели процесс аморфизации. Также увеличился и расширился пик иллита 1,0 нм, немного видоизменился рефлекс 0,44-0,45 нм.

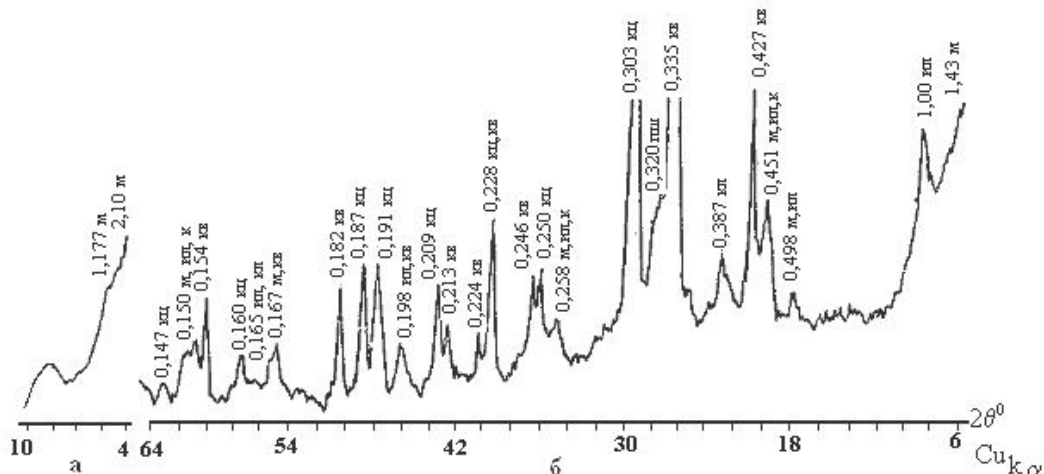


Рис. 5. Рентгеновская порошковая дифрактограмма продуктов обжига (700 °С) глины ГИШ-2'95.

Режим съемки: а - 10000 имп/сек, б - 4000 имп/сек.

Эти изменения связаны, главным образом, с потерей межслоевой воды при температуре 100-200 °С как у монтмориллонита, так и у иллита, а также потерей гидроксильной воды у этих же минералов, начинающейся при 500 °С и при 800 °С практически заканчивающейся.

Заключение

Получены более 120 нативных и модифицированных пород и минералов Белгородской области с целью выявления потенциальных сорбентов. Однако, мономинеральные монтмориллонитовые глины на территории Белгородской области не обнаружены. Подготовка глинистых сорбционно-активных материалов для использования в технологиях очистки и обеззараживания водных сред была направлена на повышение у них сорбционной активности и селективности к различного рода загрязнителям.

Список литературы

1. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 295 с.
2. Петин А. Н., Новых Л.Л., Петин В.И. и др. Экология Белгородской области. М.: Изд – во МГУ, 2002. 288 с.
3. Везенцев А.И., Трубицын М.А, Романщак А.А. Сорбционно – активные породы Белгородской области // Горный журнал. 2004. № 1. С.51-52.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев : Наукова Думка. 1981. с. 208.
5. Гончарук А.Ю., Ильин А.П. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах // Химия и технология воды. 2004. Т. 26. № 3. С. 287–298.
6. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 22 с.
7. ГОСТ 12536-79. ГРУНТЫ. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава). – М. : Изд-во стандартов, 1979. – 36 с.
8. Бриндли Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы / В кн. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М. : Мир, 1965. – С. 70–135.
9. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособие. – М. : Высш. школа, 1981. – 335 с.
10. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (силикаты) / под ред. Франк-Каменецкого. – М. : Недра, 1984. – 261 с.
11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. – М. : Мир, 1994. – 268 с.

Везенцев Александр Иванович – зав. кафедрой общей химии, профессор, д.т.н., Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, тел.: (4722) 30-11-50

Трубицын Михаил Александрович – декан международного факультета, профессор, к.т.н., Белгородский государственный национальный исследовательский университет, начальник управления по международным связям, Белгород

Кормош Екатерина Викторовна – ст. преподаватель кафедры естественнонаучных дисциплин, к.т.н., Белгородский университет кооперации, экономики и права, Белгород

Vezentchev Alexandr I. – chair holder of general chemistry, professor, doctor of Engineering, Belgorod State University,

Trubizin Michail A. – department head of the international background, dean of International faculty, professor, PhD in Technical Sciences, Belgorod State University, Belgorod

Kormosh Ekaterina V. – senior professor of the chair of natural sciences, PhD in Technical Sciences, Belgorod University of Cooperation, Economy and Law, Belgorod, e-mail: kormosh-e@mail.ru