



УДК 541.135.4+541.118

Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области

Иванова Е.С., Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 14.09.2013 г.

Аннотация

Химический и фазовый состав исследуемой глины позволяет априорно рассчитывать на высокую поглотительную способность по отношению к катионам тяжелых металлов. Осуществлены формовка и перевод глины в протонированную форму, определены параметры пористой структуры гранулированного сорбента. Сорбция катионов Ni^{2+} из нитратных растворов исследована в широком интервале концентраций и отношения твердое/жидкость.

Ключевые слова: глинистые минералы, фазовый состав, пористая структура, сорбция, никель (II)

Chemical and phase composition of the clay investigated give opportunities to anticipate its high sorption ability towards heavy metals ions. The clay granulating and convert into H-form was performed and the pore structure parameters of the granulated sorbent were determined. Ni^{2+} -ions sorption from nitrate solutions was investigated within wide concentration and solid/liquid ratio intervals.

Keywords: clay minerals, phase composition, pore structure, sorption, nickel(II)

Введение

Отсутствие общепринятой системы экспрессной и надежной сертификации структуры и поверхностных свойств природных глин в значительной степени ограничивает возможности их масштабного использования в процессах сорбционной очистки от катионов тяжелых металлов. Отчасти это связано с тем, что сорбционная емкость глин, определяемая содержанием и активностью потенциальных ионообменных центров, зависит от условий проведения тестовых опытов и целого ряда параметров конкретных образцов, в числе которых химический и минералогический состав, степень кристалличности, пористая структура (включая удельную поверхность, объем пор и их распределение по размерам) [1, 2]. В связи с этим, актуальным представляется учет обоснованного комплекса характеристик природных глин как потенциальных сорбентов – поглотителей катионов тяжелых металлов.

Луковское месторождение Псковской области содержит значительный запас легкоплавких глин, используемых для производства строительных материалов. Важно отметить, что уже предварительные сведения о составе образцов позволяют судить об их потенциальной пригодности в качестве сорбентов. – По данным сертификата глины основными ее компонентами являются оксиды в количествах,

указанных в таблице (содержание неконтролируемых примесей органического происхождения составляет около 12% масс.).

Таблица 1. Содержание компонентов в составе глины

Содержание	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
% масс	55.16	15.52	6.51	5.33	2.73	1.0	0.83	0.81
Мольный состав	9.18	1.52	1.16	0.48	0.67	0.11	0.13	0.10

Аттестационным признаком состава при этом следует считать атомное отношение алюминия к кремнию. В нашем случае указанный «модуль» имеет оптимальное значение $[Al]/[Si] = 1/3$, характеризующее, в соответствии с известными представлениями [3], максимальное число и силу кислотных центров поверхности алюмосиликатного каркаса глины. В исследуемых образцах доминирующей (~60%) оказывается минералогическая форма монтмориллонита [4], типичным для которого является алюмосиликатный модуль $[Al]/[Si] \sim 1/3$ [4, 5], что соответствует составу глины (таблица 1).

В природной форме глины кислотные центры каркаса заняты подвижными катионами, прежде всего, Na^+ и K^+ , обмен которых на катионы тяжелых металлов (образующих малорастворимые алюмосиликаты) активно протекает в кислой среде при $pH = 2-4$ с достижением значений сорбции ~ 0.1 ммоль/г [4]. В настоящей работе для обеспечения сорбционной активности глины в растворах, близких к нейтральным, осуществлено ее кислотное выщелачивание и исследована поглощательная способность полученной Н-формы по отношению к катионам Ni^{2+} .

Эксперимент

Глиняное тесто, сформованное в виде гранул, сушили при 120°C, а затем подвергали 3-часовой термической обработке при 650°C с целью удаления органических примесей и обеспечения механической прочности и устойчивости гранул в водных растворах. Для перевода гранул в протонированную форму осуществляли их выдерживание в течение 3 суток в растворе (1.0 моль/л) соляной кислоты с последующей тщательной отмывкой дистиллированной водой.

О параметрах пористой структуры Н-формы гранулированного сорбента судили по изотерме адсорбции воды, снятой по точкам с использованием эксикаторного метода (относительное давление пара P/P_0 задавали с использованием растворов серной кислоты).

Сорбцию катионов Ni^{2+} изучали в статических условиях из нитратных растворов с концентрацией $c = 10^{-5} \div 10^{-2}$ моль/л в широком интервале отношений твердое/жидкость. Величину сорбции определяли по снижению содержания никеля(II) в контактных растворах с использованием методики его фотометрического определения в виде комплекса с диметилглиоксимом [6]. Значение pH растворов в контакте с сорбентом во всех случаях не превышало 6.7, что исключало образование гидроксида никеля (pH начала осаждения $Ni(OH)_2$ из 0.1 моль/л и 0.01 моль/л растворов составляет 7.15 и 7.65 соответственно).

Обсуждение результатов

Изотерма адсорбции (рис. 1а), имеет форму, характерную для микропористых адсорбентов.

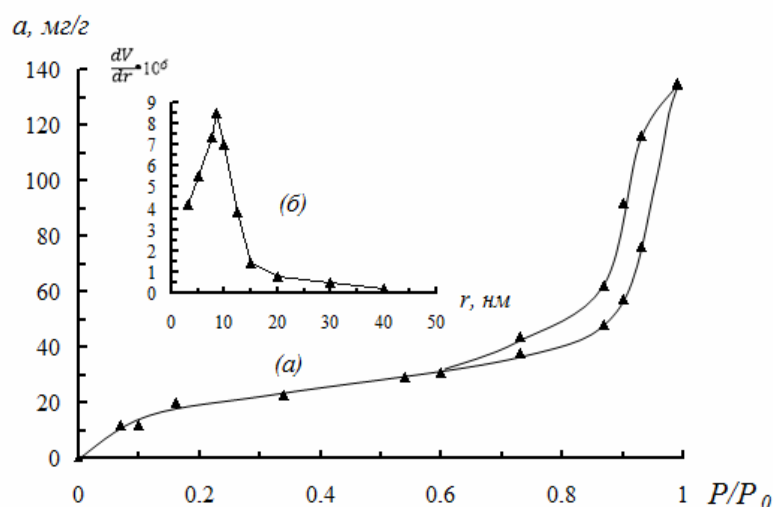


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров воды на Н-форме глины (а) и распределение пор по радиусам (б)

Емкость монослоя адсорбированной воды составила $a_m=0.78$ ммоль/г. Соответственно, величина удельной поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ [7]

$$S_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро; $\omega = 0.1$ нм² – посадочная площадка молекулы воды, составила 47 м²/г. Распределение пор по размерам (рис. 1б), рассчитанное по параметрам петли гистерезиса изотермы [7], дает значение преимущественного радиуса пор $r \sim 8.5$ нм. Величину объема пор сорбента $V_n = 0.135$ см³/г определили по их капиллярному заполнению водой. Важным свойством сорбента является скорость установления сорбционно-десорбционного равновесия в изучаемой системе. Кинетические зависимости сорбции катионов Ni²⁺ в широком диапазоне концентраций растворов ($c=10^{-5} \div 10^{-2}$ моль/л) указывают на отсутствие существенного диффузионного торможения процесса. Равновесные значения сорбции достигаются по истечении 3–5 часов, что связано с отсутствием заметного проявления труднодоступных и тупиковых пор в структуре сорбента.

Известно, что величина сорбции Q (ммоль/г) определяется соотношением массы сорбента и содержания катионов в очищаемом растворе, то есть, его концентрацией и объемом. В работах по сорбционному извлечению катионов это обстоятельство зачастую не отмечается (или не учитывается). Вместе с тем, отношение твердое/жидкость (Т/Ж) по существу должно быть оптимизировано для каждой концентрации раствора – тем более что с практической точки зрения именно этим отношением определяется эффективность очистки при рациональном расходе сорбента. Так, на рис. 2 показано, что увеличение объема раствора Ni(NO₃)₂ с концентрацией $c=1.35 \cdot 10^{-4}$ моль/л при закреплённом количестве загружаемого сорбента сопровождается значительным увеличением сорбции.

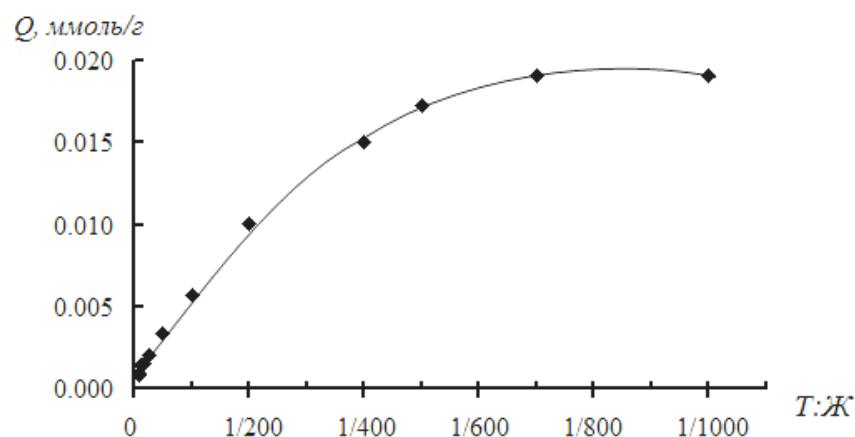


Рис. 2. Зависимость сорбции катионов Ni^{2+} из раствора с концентрацией $1.35 \cdot 10^{-4}$ моль/л от соотношения Т/Ж

Таким образом, в широком интервале снижения отношения Т/Ж содержание катионов Ni^{2+} в растворе обеспечивает лишь частичное заполнение ими активных центров поверхности. Только при значительном увеличении объема раствора заданной концентрации (Т/Ж $\sim 1/700$) достигается максимальное равновесное значение сорбции $Q = 0.02$ ммоль/г (рис. 2).

Полученная таким образом зависимость максимальных значений сорбции катионов Ni^{2+} на Н-форме гранулированной глины от концентрации раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 3а) описывается изотермой I типа [7] и, соответственно, линеаризуется в координатах уравнения Лэнгмюра (рис. 3б)

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\text{пред}}} + \frac{1}{Q_{\text{пред}} \cdot b \cdot c} \quad (2)$$

Это позволяет определить значение предельной сорбции $Q_{\text{пред}} = 0.393$ ммоль/г, константу сорбционно-десорбционного равновесия $b = 143.41$ и соответствующую ей энергию Гиббса $\Delta G = -12.1$ кДж/моль. Установленное изменение свободной энергии отражает уверенное протекание процесса, приводящего к устойчивому закреплению катионов Ni^{2+} на поверхности алюмосиликатного остова в нейтральной среде.

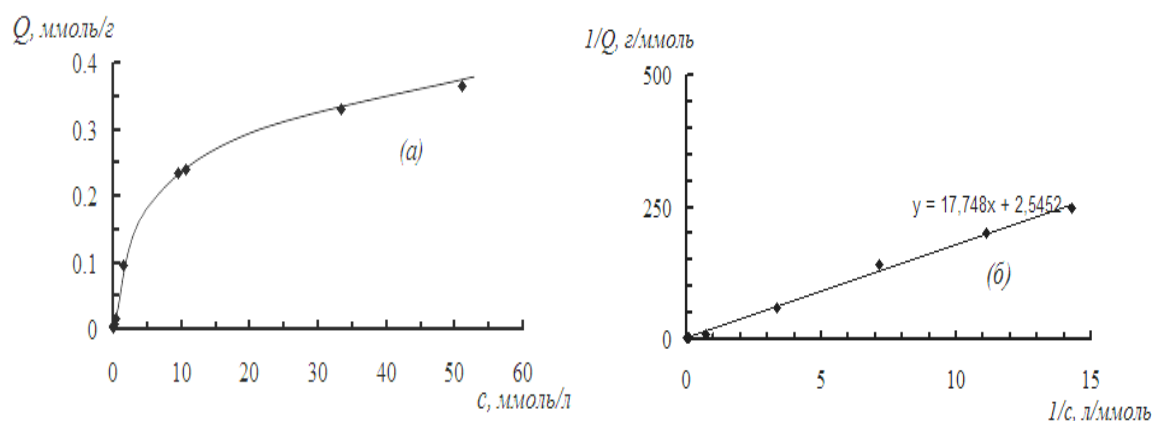


Рис. 3. Изотерма сорбции катионов Ni^{2+} (а) и ее линеаризация в координатах уравнения Лэнгмюра (б)

Установлено, что полученное значение предельной сорбции катионов Ni^{2+} $Q_{\text{пред}} = 0.39$ ммоль/г (0.78 ммоль-экв/г) идеально совпадает с установленной выше

величиной ёмкости монослоя адсорбированной воды $a_m = 0.78$ ммоль/г. Очевидно, активные центры поверхности, доступные для паров воды, в равной степени используются при достижении предельной сорбции катионов никеля из раствора. Не исключено, что результаты измерений адсорбции воды гидрофильными сорбентами могут служить хорошим ориентиром для оценки их ионообменной ёмкости. Дополнительным подтверждением достижения высокой степени сорбционного заполнения поверхности Н-формы глины может служить оценочный расчет площадки, занимаемой катионом Ni^{2+} , в виде

$$\omega(Ni^{2+}) = \frac{S_{уд}}{Q \cdot N_A} \quad (3)$$

При $Q_{пред} = 0.39$ ммоль/г это дает величину ~ 0.2 нм², вполне соразмерную закрепленной гидратированной форме катиона.

Заключение

Определены адсорбционно-структурные характеристики Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области: ёмкость монослоя по парам воды (0.78 ммоль/г), удельная поверхность (47 м²/г), объём пор (0.135 см³/г) и их преимущественный радиус (8.5 нм).

Изотерма сорбции Ni^{2+} в широком интервале концентраций раствора $Ni(NO_3)_2$ подчиняется уравнению Лэнгмюра; рассчитаны изменение энергии Гиббса (–12.1 кДж/моль) и предельное значение сорбции (0.393 ммоль/г).

Сорбция катионов Ni^{2+} достигает максимального значения при определенном отношении твердое/жидкость для каждой исследуемой концентрации раствора $Ni(NO_3)_2$.

Обращено внимание на соответствие значений ёмкости монослоя адсорбированной воды и эквивалентной ёмкости сорбента по катионам Ni^{2+} .

Список литературы

- 1.Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова Думка, 1975. 351 с.
- 2.Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 с.
- 3.Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1976. 154 с.
- 4.Иванова Е.С. Возможности прогнозирования сорбционной активности природной глины // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2013. № 157. С. 90-95.
- 5.Бриндли Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы // В сб. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов» (ред. Браун Г.). М.: Мир, 1995. С. 70-164.
- 6.Барбалат Ю.А., Брыкина Г.Д., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии / под ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 2001. 415 с.
- 7.Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

Иванова Евгения Сергеевна – аспирант кафедры физической и аналитической химии РГПУ им А.И.Герцена, Санкт-Петербург

Гавронская Юлия Юрьевна – д.п.н., к.х.н., проф. кафедры физической и аналитической химии РГПУ им А.И.Герцена, Санкт-Петербург

Пак Вячеслав Николаевич – д.х.н., почетный работник высшего профессионального образования РФ, проф., зав. кафедрой физической и аналитической химии РГПУ им А.И.Герцена, Санкт-Петербург, 8(911)177-62-69

Ivanova Evgenia S. – post-graduate student of physical and analytical chemistry department in Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint-Petersburg

Gavronskaya Yulia Yu. – doctor of pedagogical sciences, candidate of chemical sciences, professor of physical and analytical chemistry department in Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint-Petersburg

Pak Viacheslav N. – doctor of chemical sciences, professor, chief of physical and analytical chemistry department in Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint-Petersburg, pakviacheslav@mail.ru