

Е. С. Иванова

Победитель конкурса поддержки публикационной активности молодых исследователей (проект 3.1.2, ПСР РГПУ им. А. И. Герцена)

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ

Установлены соотношения химического и фазового состава, адсорбционно-структурных параметров и содержания потенциально активных обменных центров типичного представителя глинистых минералов. Комплекс полученных результатов рассматривается в сопоставлении с максимальной величиной сорбции катионов никеля.

Ключевые слова: природная глина, состав, пористая структура, обменные центры, сорбция.

E. Ivanova

Prognosis Possibilities of Natural Clay Sorption Activity

The relationship between chemical and phase composition, adsorption-structural parameters and potentially active exchange centers content of the typical natural clays representative was established. The set of the results obtained is examined in comparison with the maximum sorption value of nickel cations.

Keywords: natural clay, composition, pore structure, exchange centers, sorption.

Отсутствием общепринятой системы экспрессной и надежной сертификации структуры и поверхностных свойств природных глин ограничиваются возможности их масштабного использования в процессах сорбционной очистки сточных вод 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) [3; 5; 7; 8]. При этом важно отметить, что высокая экономическая эффективность сорбционной очистки глинистыми сорбентами может быть достигнута прежде всего их применением в нативной форме, то есть без затрат на дополнительную химическую обработку. В связи с этим актуальной представляется разработка комплексного подхода к «паспортизации» природных глин как потенциальных сорбентов — поглотителей катионов тяжелых металлов. В настоящей работе на примере типичного представителя семейства глинистых минералов показано, что такая возможность в принципе может быть реализована в условиях обычной лабораторной практики.

Так, Луковское месторождение Псковской области содержит крупный запас легкоплавких глин Северо-Западного региона, активно используемых для производства строительных материалов. Возможности сорбции на данных глинах до настоящего времени не

изучены. Вместе с тем уже предварительные сведения о составе и строении позволяют судить об их потенциальной пригодности в качестве сорбентов.

Анализ состава глины

По данным сертификата глины основными ее компонентами являются оксиды в количествах, указанных в табл. 1 (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
Число молей	0.918	0.152	0.116	0.048	0.067	0.011	0.013	0.010

Аттестационным признаком состава при этом следует считать атомное отношение алюминия к кремнию. В нашем случае указанный «модуль» практически совпадает с оптимальной величиной $[Al]/[Si] = 1/3$, характеризующей в соответствии с известными представлениями [6] максимальное число и силу кислотных центров поверхности алюмосиликатного каркаса глины. В ее нативной форме эти центры в основном заняты подвижными катионами, прежде всего, Na⁺ и K⁺, активный обмен которых на катионы тяжелых металлов (образующих малорастворимые алюмосиликаты) в кислой среде весьма вероятен. В связи с этим становится возможной априорная оценка потенциальной сорбционной емкости глины, основанная на ее составе. Участвующими в обмене принято считать катионы Na⁺ и K⁺, тогда как двувалентные Ca²⁺ и Mg²⁺ входят в состав глинистых минералов, как правило, в качестве структурообразующих [2; 5; 7]. Поскольку полное содержание оксидов Na₂O и K₂O в глине в мольном выражении составляет ~ 0.24 ммоль/г, можно предварительно считать, что эта величина отражает предел сорбционной способности по отношению к двувалентным катионам тяжелых металлов. Тем не менее, ниже будет показано, что прогнозируемое значение, важное для предварительной аттестации исследуемой глины, требует дополнительного уточнения.

Минералогический состав глины

Глиняное тесто, сформованное в виде гранул, сушили при 120 °С, а затем подвергали термической обработке при 650 °С с целью удаления органических примесей и обеспечения механической прочности и устойчивости гранул в водных растворах. Типичная рентгенограмма полученных образцов, снятая на дифрактометре «ДРОН-7» с медным анодом ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), приведена на рис. 1; результаты фазового анализа сведены в табл. 2.

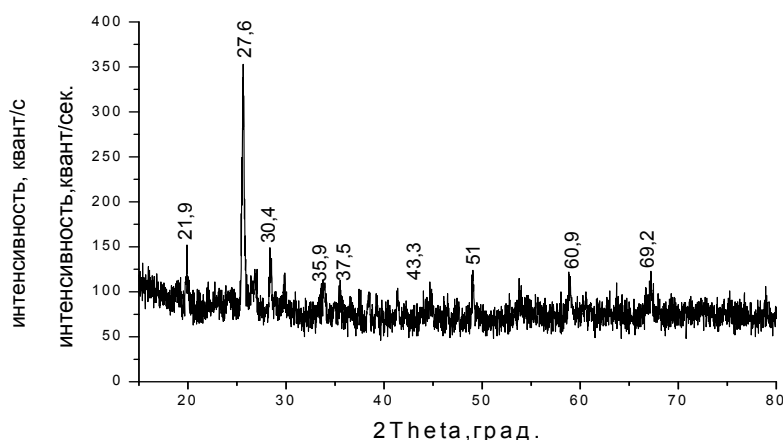


Рис. 1. Рентгенограмма образца глины, отожженной при 650 °С

Отнесение рефлексов рентгенограммы и частичное содержание окристаллизованных форм в образце прокаленной глины

2 θ , град.	Монтмориллонит, %	Слюда, %	Каолинит, %	Индексы Миллера
21.8776	6.51	–	–	(1 1 1)
27.5849	43.84	–	–	(1 1 3)
30.3512	9.90	–	–	(1 1 16)
35.9450	–	–	5.13	(2 0 0)
37.4696	–	5.05	–	(2 0 4)
43.3330	–	–	5.73	(1 2 3)
51.0537	–	10.37	–	(2 2 6)
60.9342	–	6.77	–	(1 3 11)
69.2444	–	6.69	–	(2 2 11)

Оценка степени кристалличности глиняных гранул, проведенная путем сопоставления площадей под дифракционными пиками и шумовым фоном рентгенограммы, дает невысокое значение $\sim 9\%$. Несмотря на слабое проявление окристаллизованных форм, их идентификация указывает на доминирующее присутствие в отожженной глине минералогической формы монтмориллонита ($\sim 60\%$), а в качестве сопутствующих оказываются слюда ($\sim 29\%$) и каолинит ($\sim 11\%$). При этом важно отметить, что именно для монтмориллонита типичным является алюмосиликатный модуль $[Al]/[Si] \sim 1/3$ [2], что хорошо согласуется с анализом состава исследуемой глины (табл. 1). Таким образом, результаты рентгенофазового анализа дают дополнительные основания для предположения о высокой подвижности и обменной способности катионов Na^+ и K^+ , удерживаемых на поверхности алюмосиликатного остова глины.

Определение содержания обменных центров глины методом потенциометрического титрования

Водная суспензия растертых в порошок глиняных гранул имеет отчетливую щелочную реакцию $pH = 9.65$, что отвечает активной диссоциации поверхностных групп $-O-Na^+$ и $-O-K^+$ частичек твердой фазы. Соответственно, на рис. 2 приведены результаты гетерогенного потенциометрического титрования водной суспензии глины.

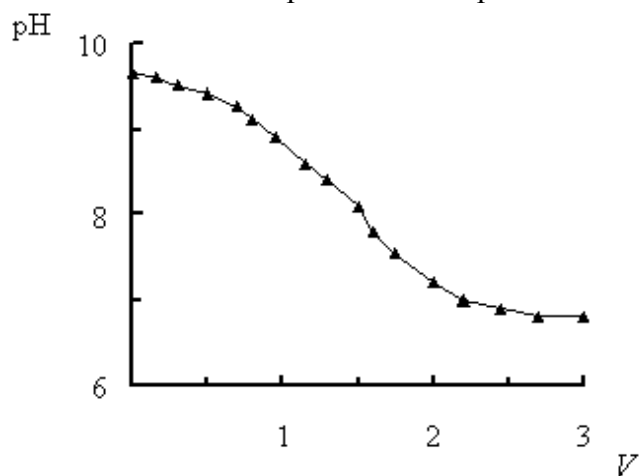


Рис. 2. Результаты титрования водной суспензии порошка глины соляной кислотой с концентрацией 0.1 моль/л; V — объем кислоты, мл

Количество соляной кислоты, необходимое для доведения исходной величины $pH = 9.65$ суспензии до нейтрального значения, составляет 0.22 ± 0.03 ммоль–экв/г, что значительно меньше полного содержания катионов Na^+ и K^+ в глине (0.48 ммоль–экв/г). Характерно, что продолжение титрования суспензии в области $pH > 7.0$ требует существенно большего времени для достижения равновесных значений, причем на кривой титрования формируется отчетливый перегиб (рис. 2). По всей видимости, на этой стадии протекает процесс постепенного выщелачивания труднодоступной части катионов Na^+ и K^+ , прочно удерживаемых в структуре глиняных гранул.

Полученные результаты дают основание считать, что реальное содержание катионов щелочных металлов, способных к обмену, ограничено величиной ~ 0.22 ммоль–экв/г. В соответствии с уточненным прогнозом предельная сорбция двузарядных катионов тяжелых металлов может составить величину ~ 0.11 ммоль/г.

Таким образом, титрование кислотой суспензии глиняных частиц в нативной катионной форме может служить способом предварительной оценки их ионообменной емкости.

Характеристики пористой структуры глины

Адсорбцию воды исследовали на гранулированных образцах глины, высушенных до постоянной массы при $120^\circ C$. О развитой пористой структуре гранул можно судить по изотерме адсорбции (рис. 3), имеющей форму, характерную для микропористых адсорбентов [4].

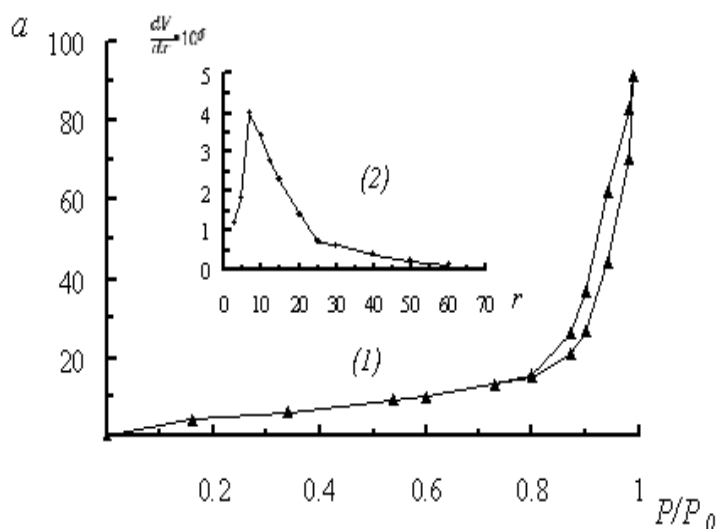


Рис. 3. Изотерма адсорбции воды a (мг/г), полученная при $25^\circ C$ на образцах прокаленной глины (1), и рассчитанное на ее основе распределение пор по радиусам (2); P/P_0 — относительное давление пара воды, r (нм) — радиус пор

Емкость моно слоя адсорбированной воды составила $a_m = 0.24$ ммоль/г. Соответственно величина удельной поверхности, определенная по уравнению БЭТ [4] $S_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot \omega$ (где N_A — число Авогадро; $\omega = 10 \text{ \AA}^2$ — посадочная площадка молекулы воды), составила $12 \text{ м}^2/\text{г}$. Узкое распределение пор по размерам (рис. 2), рассчитанное по параметрам петли гистерезиса изотермы, дает значение преимущественного радиуса пор $r \sim 7$ нм. Величину объема пор сорбента $V_n = 0.09 \text{ см}^3/\text{г}$ определили по их капиллярному заполнению водой [4].

Тонкая структура порового пространства глины позволяет прогнозировать диффузионные затруднения и соответственно невысокую скорость процесса сорбции. Еще важнее

отметить, что установленная емкость монослоя воды ($a_m = 0.24$ ммоль/г) близко соответствует априорной оценке содержания в глине катионов щелочных металлов, потенциально способных к замещению (~ 0.22 ммоль–экв/г). Очевидно, в ходе адсорбции на каждом доступном катионе Na^+ и K^+ закрепляется по одной молекуле воды, что, в свою очередь, служит указанием на высокую концентрацию активных центров поверхности. В итоге измерения адсорбции воды на нативной глине также могут быть использованы для априорной оценки ее поглотительной способности по отношению к катионам тяжелых металлов.

Сорбция катионов Ni^{2+} на образцах гранулированной глины

Проверка осуществленных выше независимых оценок активности глины, осуществленная на примере сорбции катионов Ni^{2+} , полностью подтвердила предсказательные возможности предложенных методов.

Сорбцию проводили в статических условиях из кислых ($\text{pH} = 2$) водных растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $10^{-5} \div 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$ при закрепленном отношении 0.4 г сорбента на 10 мл раствора ($\text{T/Ж} = 1/25$). Кислая среда обеспечивает выгодную возможность использования глины в нативной катионной форме благодаря нейтрализации щелочи, выходящей в раствор в ходе ионного обмена. О величине сорбции судили по снижению содержания никеля в контактных растворах с использованием методики его фотометрического определения в комплексе с диметилглиоксимом [1].

В соответствии с прогнозом изучение кинетики процесса показало, что, несмотря на активное его протекание в начальный период, равновесное значение сорбции во всех случаях достигалось лишь по истечении суток. Заметное диффузионное торможение процесса определяется присутствием в сорбенте тонких пор. Тем не менее, за первые 5–6 часов контакта глиняных гранул с растворами сорбция Ni^{2+} достигает 70–80% от равновесных значений.

Экспериментальная зависимость величины сорбции (Q) катионов Ni^{2+} от концентрации раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ представлена на рис. 4.

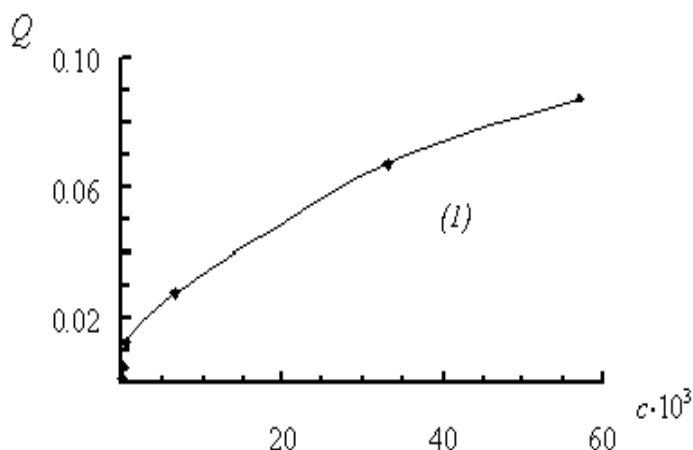


Рис. 4. Зависимость сорбции катионов Ni^{2+} Q (ммоль/г) гранулированной глиной от концентрации c (моль/л) водных растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Установленное максимальное значение сорбции $Q = 0.10$ ммоль/г находится в хорошем согласии с результатами предварительного рассмотрения свойств исследуемой глины, а именно химического состава, соотношения минералогических форм, содержания активных центров — как по результатам потенциометрического титрования, так и адсорбции

воды. В итоге можно считать, что комплекс указанных параметров позволяет достаточно уверенно прогнозировать сорбционные свойства природных глин в качестве сорбентов для извлечения катионов тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барбалат Ю. А., Брыкина Г. Д., Гармаш А. В. и др. Основы аналитической химии / Ред. Ю. А. Золотов. М.: Высшая школа, 2001. 415 с.
2. Бриндли Г. В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Ред. Г. Браун. М.: Мир, 1995. С. 70–164.
3. Везенцев А. И., Королькова С. В., Воловичева Н. А. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} нативными и магний-замещенными формами монтмориллонитовых глин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 115–120.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
5. 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.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1976. 154 с.
7. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
8. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Иванова З. Г., Крысенко Д. А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 2. С. 159–170.

REFERENCES

1. Barbalat Ju. A., Brykina G. D., Garmash A. V. i dr. Osnovy analiticheskoj himii / Red. Ju. A. Zolotov. M.: Vysshaja shkola, 2001. 415 s.
2. Brindli G. V. Kaolinovye, serpentinovye i rodstvennye im mineraly // Rentgenovskie metody izuchenija i struktura glinistykh mineralov / Red. G. Braun. M.: Mir, 1995. S. 70–164.
3. Vezentsev A. I., Korol'kova S. V., Volovicheva N. A. Ustanovlenie kineticheskikh zakonomernostej sorbcii ionov Cu^{2+} nativnymi i magnij-zameshchennymi formami montmorillonitovykh glin // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2010. T. 10. № 1. S. 115–120.
4. Greg S., Sing K. Adsorbtsija, udel'naja poverhnost', poristost'. M.: Mir, 1984. 306 s.
5. Putilina V. S., Galickaja I. V., Juganova T. I. Adsorbtsija tjazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Harakteristiki sorbenta, uslovija, parametry i mehanizmy adsorbtsii. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2009. 155 s.
6. Tanabe K. Tverdye kisloty i osnovanija. M.: Mir, 1976. 154 s.
7. Tarasevich Ju. I., Ovcharenko F. D. Adsorbtsija na glinistykh mineralah. Kiev: Naukova dumka, 1975. 351 s.
8. Tarasevich Ju. I., Poljakov V. E., Ivanova Z. G., Krysenko D. A. Poluchenie i svojstva klinoptilolita, modifitsirovannogo dioksidom margantsa // Himija i tehnologija vody. 2008. T. 30. № 2. S. 159–170.

В. Н. Пак, Д. В. Формус, О. А. Фарус, С. М. Шилов

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ФОРМ ОКСИДОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

Разработан метод «пошагового» синтеза низкоразмерных структур (наночастиц, монослоев) оксидов двухвалентных меди, никеля и кобальта в пористом стекле. Результаты измерений электрической проводимости подтверждают возможность направленного формирования оксидных структур двумерного типа.