



УДК 541.183: 543.54

Сорбция тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области

Бухтояров О.И., Мосталыгина Л.В., Камаев Д.Н., Костин А.В.

Курганский государственный университет, Курган

Поступила в редакцию 3.08.2010 г.

Аннотация

Определен минералогический состав, проведен термогравиметрический анализ бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области. Выявлена сорбционная способность бентонитовой глины по отношению к ионам меди, кадмия, свинца и цинка. Получены и проанализированы изотермы сорбции индивидуальных металлов на бентонитовой глине.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, бентонитовая глина, сорбция, медь, кадмий, свинец, цинк

The mineralogical content has been determined, the thermo-grav bentonite clay analysis of Zyryansky deposit of Kurgan region has been carried out.

The bentonite clay sorption capacity in connection with the ions of copper, cadmium, lead and zinc has been found out. The sorption isotherms of the individual metals on the bentonite clay have been found and analysed.

Keywords: X-ray analysis, thermo-grav analysis, bentonite clay, sorption, copper, cadmium, lead, zinc

Введение

В приоритетную группу тяжелых металлов по токсичности, присутствию в окружающей среде и вероятности попадания в живые организмы входят свинец, кадмий, медь и цинк. Указанные металлы являются геохимически и биохимически подвижными и, попадая в природную воду, вместе с ней поступают в растительные и животные организмы. Увеличивающийся токсический прессинг, особенно при совместном действии этих четырех поллютантов, накапливаясь по цепочке питания, негативно отражается на здоровье человека. Поэтому одной из актуальных задач является разработка способов очистки природной среды от ионов тяжелых металлов, в том числе при их совместном присутствии.

Многие исследования в течение последних 10 лет посвящены изучению природных неорганических материалов, в частности бентонитовых глин различных месторождений, в качестве сорбентов тяжелых металлов [1,4]. Источник глинистых пород — полевой шпат, при распаде которого под воздействием атмосферных явлений образуются алюмосиликаты. Некоторые глины осадочного происхождения

образуются в процессе местного накопления минералов, однако большинство глин представляют наносы водных потоков, выпавшие на дно озёр и морей. Глина — вторичный продукт земной коры, осадочная горная порода, образовавшаяся в результате разрушения скальных пород в процессе выветривания. Известное разнообразие состава глин связано с глубиной, температурой и другими условиями их образования. Даже бентонитовые глины, залегающие на разных территориях могут отличаться друг от друга.

Исследования показали, что бентонитовые глины являются эффективными сорбентами. Они не загрязняют объекты окружающей среды, и при этом имеют низкую стоимость. Однако какие-либо литературные сведения по сорбционным свойствам бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области отсутствуют. Поэтому имеет смысл провести исследование сорбционных свойств данного материала.

Эксперимент

Термические исследования проводились на дериватографе марки Q-1500 (Венгрия) с автоматической записью 2 кривых: термогравиметрической (весовой) кривой (ТГ), дифференциальной термоаналитической кривой (ДТА). Точность анализа 0,3 мг.

В исследованиях использовали среднюю пробу бентонитовой глины грубого помола просушивали до постоянной массы при температуре 105 ± 5 °С в течение 3 часов. Глину просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

Для установления минералогического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области проводили рентгенофазовый анализ. Использован метод порошка на рентгеновском дифрактометре (ДРОН-2 фирмы «ЛОМО»).

Поглотительную (сорбционную) способность глины определяли в статических условиях с использованием модельных растворов нитратов меди, свинца, цинка, и кадмия. Содержание ионов данных металлов в растворах варьировалось в диапазоне концентраций от 0,005 мг/мл до 0,1 мг/мл (0,024 - 1,6 ммоль/л) при температуре 20–22 °С. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии («Комплекс вольтамперометрический СТА» компании ООО «ЮМХ» и научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета).

Для определения сорбционной способности глины навеску минерала массой 1,0000 г помещали в 50,00 мл модельного раствора соли соответствующего металла с определенными концентрациями и оставляли на 12 часов. После чего определяли остаточную (равновесную) концентрацию. Класс точности использованных весов для взятия навески глины и для приготовления модельных растворов допускал отклонение от массы навески не более чем на 0,01 %.

Обсуждение результатов

Результаты рентгеновского анализа показали, что в образцах глины можно выделить следующие фазы: монтмориллонит, низкотемпературный кварц, иллит, каолинит, палыгоскит (рис.1). Основным породообразующим минералом в нативной

глине Зырянского месторождения является монтмориллонит. Его состав, по данным Бриндлея [2], соответствует формуле $\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

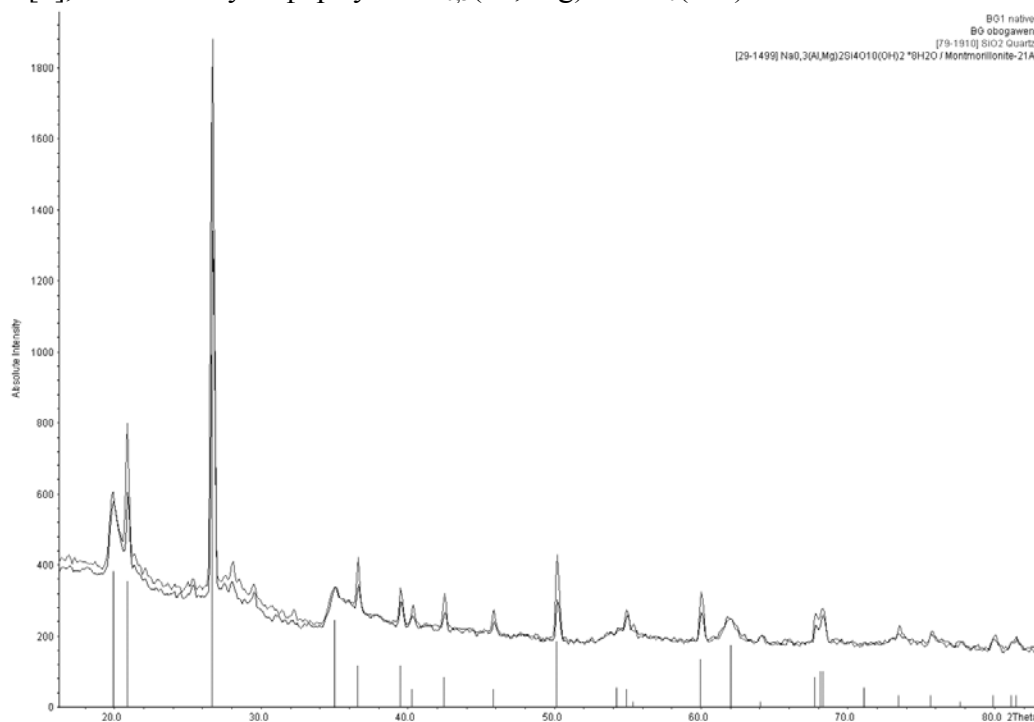


Рис. 1. Рентгенограмма бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области

Известно, что монтмориллонит при нагревании теряет воду, а при попадании во влажную среду опять набухает. При повышении температуры минерал сохраняет свои свойства до определенного предела. При высоких температурах возможны необратимые изменения в структуре минерала вплоть до полного разрушения, что негативно сказывается на сорбционных свойствах глины [3]. С целью определения оптимальных условий подготовки глины к эксперименту был проведен термогравиметрический анализ бентонитовой глины Зырянского месторождения.

Полученная дериватограмма (рис. 2) является типичной для минералов монтмориллонитовой группы: 100 – 150 °С – удаление адсорбированной, межпакетной и сольватационной воды, 500 – 555 °С – удаление структурной воды, 800–900 °С – разрушение минерала [3]. Для исследованных образцов бентонитовой глины Зырянского месторождения получили следующие результаты: первая потеря массы (12,8 %) соответствует температуре 145 °С, вторая потеря массы (15,6 %) при температуре 515 °С, разрушение минерала т при температуре 910 °С. Анализ был проведен для пяти усредненных проб бентонита с месторождения (рис. 3).

Таким образом, критической температурой, выше которой нарушается структура глины, является температура 145 °С. Опытным путем было установлено, что для подготовки глины к анализу (удаления избыточной влаги) целесообразно использовать ее нагревание до температуры не выше 105 ± 5 °С.

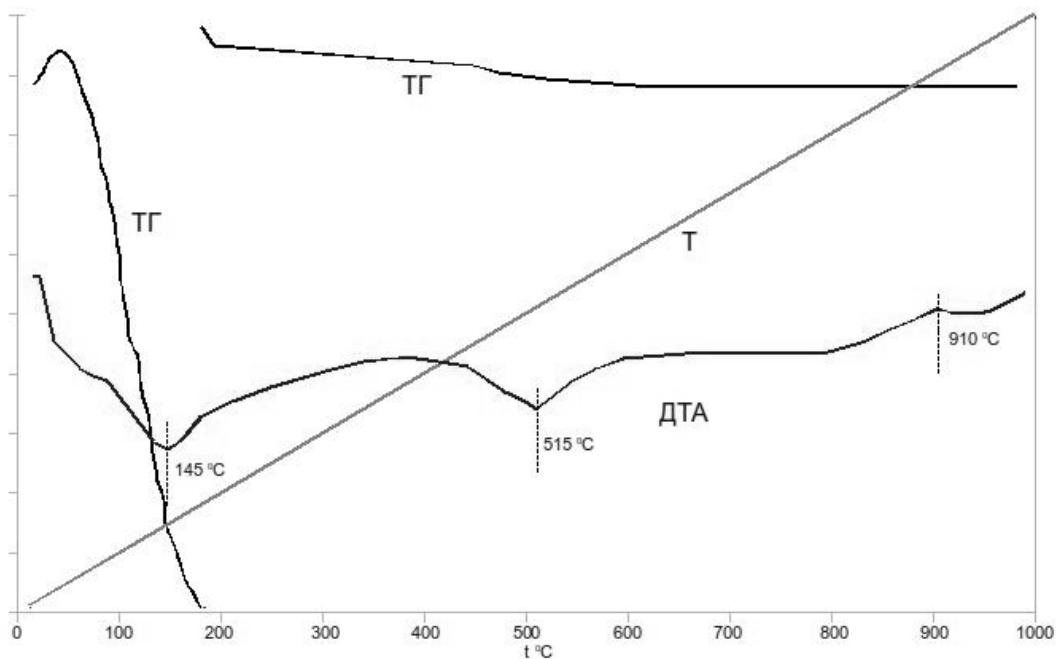


Рис. 2. Дериватограмма бентонитовой глины Зырянского месторождения

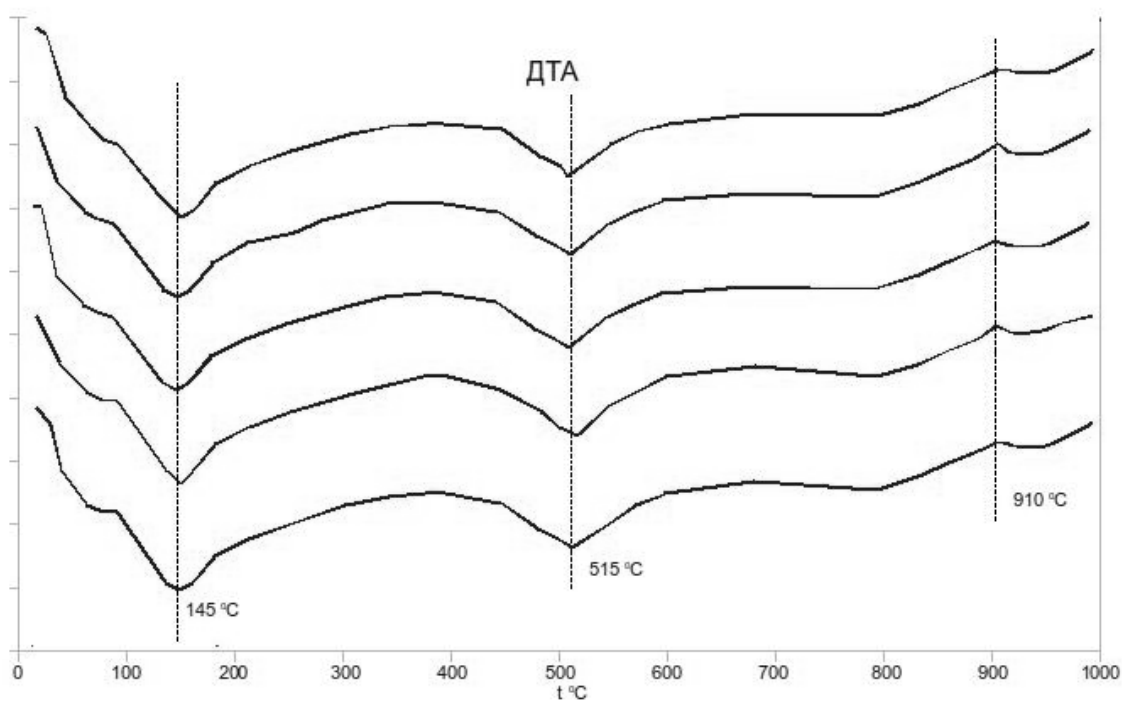


Рис. 3. Кривые ДТА бентонитовой глины Зырянского месторождения

Исследованы сорбционные свойства глинистого материала по отношению к ионам металлов. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4-7.

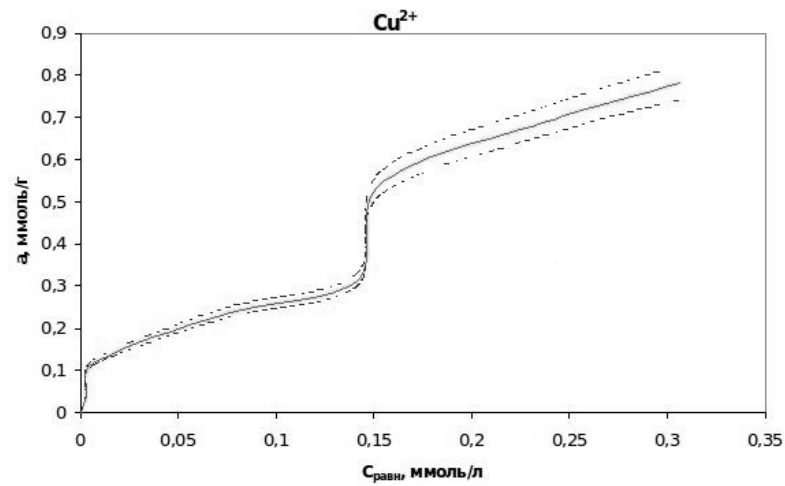


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов меди

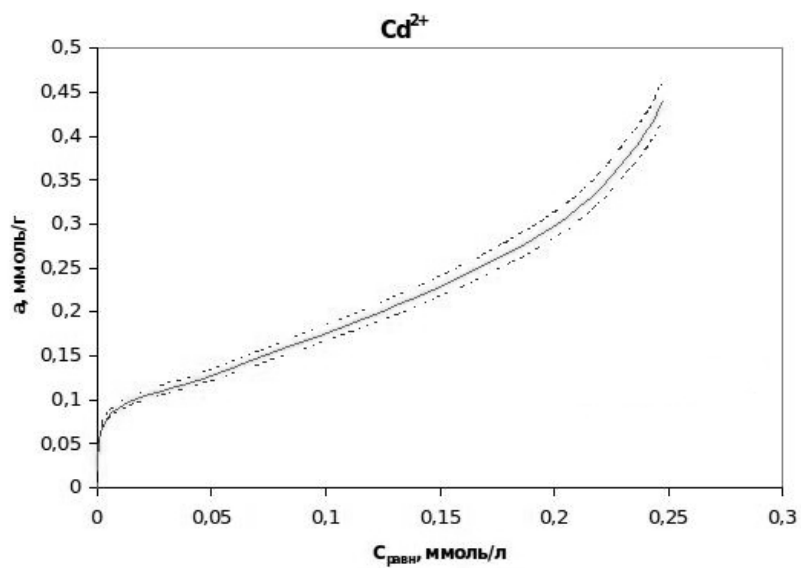


Рис. 5. Изотерма сорбции ионов кадмия

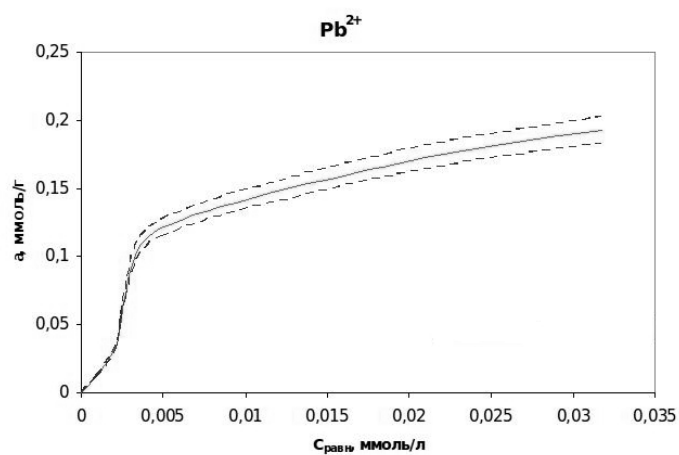


Рис. 6. Изотерма сорбции ионов свинца

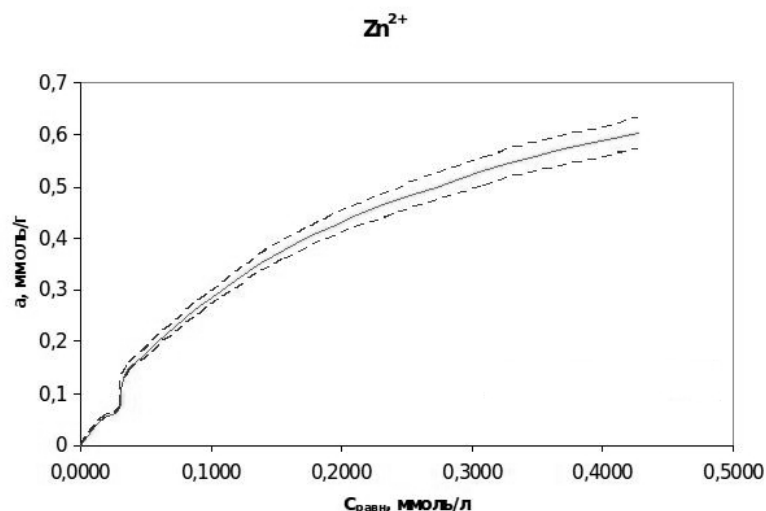


Рис. 7. Изотерма сорбции ионов цинка

Кривая сорбции ионов меди (рис. 4) на глине имеет два скачка. Первый скачок сорбции описывается уравнением Ленгмюра (коэффициент корреляции равен 0,9972). При этом предельная сорбция ($a_{пред}$) равна 0,185 ммоль/г. В области второго скачка $a_{пред}$ равна 0,726 ммоль/г.

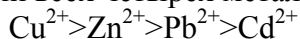
Для ионов Cd^{2+} получена S-образная изотерма сорбции (рис.5). $a_{пред} = 0,127$ ммоль/г ($r=0,9846$). В области более высоких концентраций возможно образование полимолекулярных слоев.

Для ионов свинца предельная сорбция на глине равна 0,145 ммоль/г. Изотерма сорбции ионов Pb^{2+} на глине жестко коррелирует с уравнением Ленгмюра ($r=0,9998$).

На кривой сорбции ионов Zn^{2+} наблюдается две области насыщения. Начальная область кривой (первый скачок) хорошо коррелирует с уравнением Ленгмюра ($r=0,9653$). $a_{пред} = 0,079$ ммоль/г. В области высоких концентраций предполагается образование второго слоя ($a_{пред} = 0,647$ ммоль/г), что согласуется с данными, полученными для бентонитовых глин Белгородской области[4].

Таким образом, все изотермы сорбции имеют ленгмюровский характер. Сорбционная емкость изменяется в диапазоне 0,079 – 0,726 ммоль/г.

Величины предельной сорбции, рассчитанные по конечным участкам изотерм сорбции всех четырех металлов позволяют расположить элементы в ряд:



Заключение

Использование монтмориллонитовых глин Зырянского месторождения Курганской области в качестве сорбентов показало, что глина обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Изотермы сорбции жестко коррелируют с уравнением Ленгмюра.

Список литературы

1. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Кормош (Баранникова) Е.В., Сиднина Н.А., Добродомова Е.В. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами монтмориллонитовых глин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.3 С. 410-413.
2. Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA., ICDD Grant-in- Aid, (1977)
3. Горюшкин В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения // Вестник Воронежского университета. Геология. 2005. № 1. С.166 — 177.
4. Везенцев А.И, Трубицин М.А., Романшак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области. // Горный журнал. 2004. №1. С.51-52.

Бухтояров Олег Иванович - ректор, д.х.н., проф., Курганский государственный университет, Курган, тел 8(3522)43-26-52

Мосталыгина Лидия Витальевна - к.х.н., доцент, Курганский государственный университет, заведующая кафедрой «Физическая и прикладная химия», Курган

Камаев Дмитрий Николаевич - к.х.н., доцент, Курганский государственный университет, доцент кафедры «Физическая и прикладная химия», Курган

Костин Александр Вадимович - Курганский государственный университет, старший преподаватель кафедры «Физическая и прикладная химия», Курган

Bukhtoyarov Oleg I. - Kurgan state university, rector, Doctor of Chemistry, professor, Kurgan

Mostalygina Lydia V. - Kurgan state university, HoD of Physical and applied chemistry, Cand. Chem. Sci., associate professor, e-mail: analyt@kgsu.ru

Kamaev Dmitry N. - Cand.Chem.Sci., associate professor, Kurgan state university, the associate professor of the chair of Physical and applied chemistry, Kurgan

Kostin Alexander V. - the senior teacher of the chair, Kurgan state university, Kurgan