

С. В. СТЕПАНОВ
О. Н. ПАНФИЛОВА
К. К. АБДУГАФФАРОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГЛИН

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF A NEW CLAY-BASED SORBENT

Рассмотрены основные физические и химические параметры нового сорбента, разработанного на основе полезных ископаемых Самарского региона: глин, торфа и доломита. Размер частиц глин после размолла на этапе предварительной подготовки составил менее 1 нм, что относит их к высокодисперсным материалам. Проведенный химический анализ состава компонентов показал высокое содержание оксидов кремния и алюминия, обладающих ионообменными свойствами, а также позволил отнести глины к монтмориллонитовым породам. Модификацию сорбента проводили термическим способом. Плотность готового образца составила 1,8 г/см³. Метод сканирующей электронной микроскопии показал, что структура готового образца относится к губчатым телам. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие функциональных групп в кристаллической решетке сорбента, которые обуславливают не только физический, но ионообменный и химический характер сорбции.

Ключевые слова: доочистка сточных вод, модифицированная глина, ионы тяжелых металлов, сорбция

Высокие сорбционные и ионообменные свойства глин, возможность модификации и наличие крупных месторождений в Самарском регионе определили их как основу для получения нового сорбента, применяемого для доочистки воды от ионов тяжелых металлов. Однако из-за отсутствия технологических схем использования и физических особенностей (низкая механическая прочность) глины не нашли широкого применения в нашей стране в качестве сорбентов. В то же время многочисленные отечественные и зарубежные исследования природных глин и их модификаций подтверждают эффективность и универсальность по удалению разнообразных загрязняющих веществ из водных растворов [1–3]. Целью данного исследования было использование местных материалов для создания нового сорбента, изучение его физических, химических и сорбционных свойств по доочистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Методика приготовления сорбентов включала в себя отмучивание глин и доломита для отделения от тяжелых минеральных включений, затем образец центрифугировали и вы-

The main physical and chemical parameters of a new sorbent developed on the basis of the minerals of the Samara region: clays, peat and dolomite are considered. The particle size of the clay after grinding at the stage of preliminary preparation was less than 1 nm, which relates them to highly dispersed materials. A chemical analysis of the composition of the components showed a high content of silicon and aluminum oxides, which possess ion-exchange properties, and also made it possible to assign clays to montmorillonite rocks. The modification of the sorbent was carried out by thermal method. The density of the finished sample was 1.8 g / cm³. The method of scanning electron microscopy showed that the structure of the finished sample belongs to spongy bodies. The method of IR spectrometry confirmed the presence of functional groups in the crystal lattice of the sorbent, which cause not only the physical, but also the ion-exchange and chemical nature of sorption.

Keywords: tertiary treatment of wastewater, modified clay, heavy metal ions, sorption

сушивали в печи до постоянного веса при температуре 105 °С, измельчали в фарфоровой ступке, потом – в шаровой мельнице Retsch PM 100 с частотой вращения 3000 об/мин в течение 30 мин. Торф подсушивали в муфельной печи SNOL 8,2/110 при температуре 105 °С. Все компоненты смешивались с связующим поливинилацетатом. Полученную массу отправляли на отжиг в муфельную печь в кислородсодержащей среде. Печь программировали на постепенный нагрев в течение 2 ч до 700 °С, выдерживали 4 ч и еще 2 ч масса остывала в печи с постепенным снижением температуры.

Ранее проведенные исследования десяти образцов на основе глин позволили определить оптимальный состав сорбента [4]. Образец из 10 частей желтой глины, 10 частей белой глины, 10 частей отожженного торфа, 1 части доломита и 20-30 массовых частей поливинилацетата показал высокие кинетические свойства и большие сорбционные емкости по изучаемым металлам (см. таблицу).

Положительные результаты по применению предложенных сорбентов для удаления

Результаты исследований кинетики и статики сорбции
из многокомпонентного раствора

Ион	Кинетика сорбции				Статика сорбции (T=150 мин)			ПДК _{р.х} мг/л
	C _{исх} , мг/л	C _{вых} , мг/л	T, мин	СОЕ, мг/г	C _{исх} , мг/л	C _{вых} , мг/л	СОЕ*, мг/г	
Медь	0,66	0,001	90	0,132	3,8	0,000	0,75	0,001
Железо	1,14	0,009	5	0,227	9,87	0,006	1,95	0,1
Марганец	0,82	0,005	60	0,163	0,066	0,01	0,011	0,01
Цинк	1,61	0,008	20	0,321	2,36	0,008	0,464	0,01
Свинец	0,9	0,001	5	0,313	3,893	0,001	0,77	0,006

Примечание. C_{исх} – исходная концентрация ионов металлов

C_{вых} – концентрация металлов после взаимодействия с сорбентом

T – продолжительность контакта раствора с сорбентом

СОЕ – статическая обменная емкость

СОЕ* – статическая обменная емкость, соответствующая ПДК_{р.х}

ПДК_{р.х} – предельно допустимая концентрация вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения

ионов тяжелых металлов вызвали необходимость более подробного изучения их свойств. Ниже представлены физико-химические характеристики исходных компонентов и полученного из них сорбента.

Химический состав компонентов был определен методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на аппарате EDX 8000 Shimadzu. Основными составляющими белой, желтой глин и доломита являлись соответственно:

- оксид кремния SiO₂ – 68,7; 59,9; 17,2 %;
- оксид кальция CaO – 13,6; 0,55; 70,2 %;
- оксид железа Fe₂O₃ – 8,6; 1,6; 8,3 %;
- оксид алюминия Al₂O₃ – отс., 35,2 %, отс.
- оксид калия K₂O – 3,73; 1,3; 1,79 %.

Также в состав желтой глины входил оксид алюминия Al₂O₃ – 35,2 %.

Из данных химического анализа следует, что белая глина относится к железисто-кальциевой форме монтмориллонита, а желтая глина – к алюминиевой разновидности монтмориллонита. Наличие оксидов K₂O свидетельствует о существенной доле гидрослюд в сырье. Согласно классификации ГОСТ 9169-92 «Сырье глинистое для керамической промышленности», желтая глина по содержанию оксидов Al₂O₃ относится к основным, а белая глина – к кислым.

Анализ частиц белой и желтой глин после размала методом лазерной дифракции на аппарате SALD-2300 Shimadzu показал, что их средний размер составил 0,4 нм (рис. 1). Размер практически всех частиц лежал в диапазоне от

0,2 до 3 нм, и 94 % частиц имели размер менее 1 нм. По классификации ГОСТ 9169-92 такие глины относят к высокодисперсным.

Для определения плотности готового сорбента использовали метод гидростатического взвешивания на весах НТ 224RCE с комплектом НТР. Для этого гранулу сорбента сначала взвешивали на воздухе, а затем в жидкости (в воде), по разности масс рассчитывали плотность материала. При этом учитывали температуру жидкости. Плотность образца составила 1,8 г/см³.

Для исследования структуры и особенностей морфологии нового сорбента использовали метод сканирующей электронной микроскопии на аппарате JEOL 6000. Визуально определенный размер макропор составил не более 1 мкм (рис. 2). Можно сказать, что образец по своей структуре пор относится к губчатым телам, так как невозможно выделить отдельные первичные частицы, а их слияние создало сеть каналов и полостей различной формы и перемного сечения.

Важной особенностью образца являлось то, что после взаимодействия с водой сорбент не сохранял свою гранулированную форму. В течение 5–10 мин гранулы увеличивались в размере, набухали и рассыпались. Для отделения частиц сорбента от воды использовался бумажный фильтр – синяя лента.

Для химического анализа поверхности готового сорбционного образца использовали спектрометр IRTracer-100 Shimadzu. ИК-спектры представлены на рис. 3.

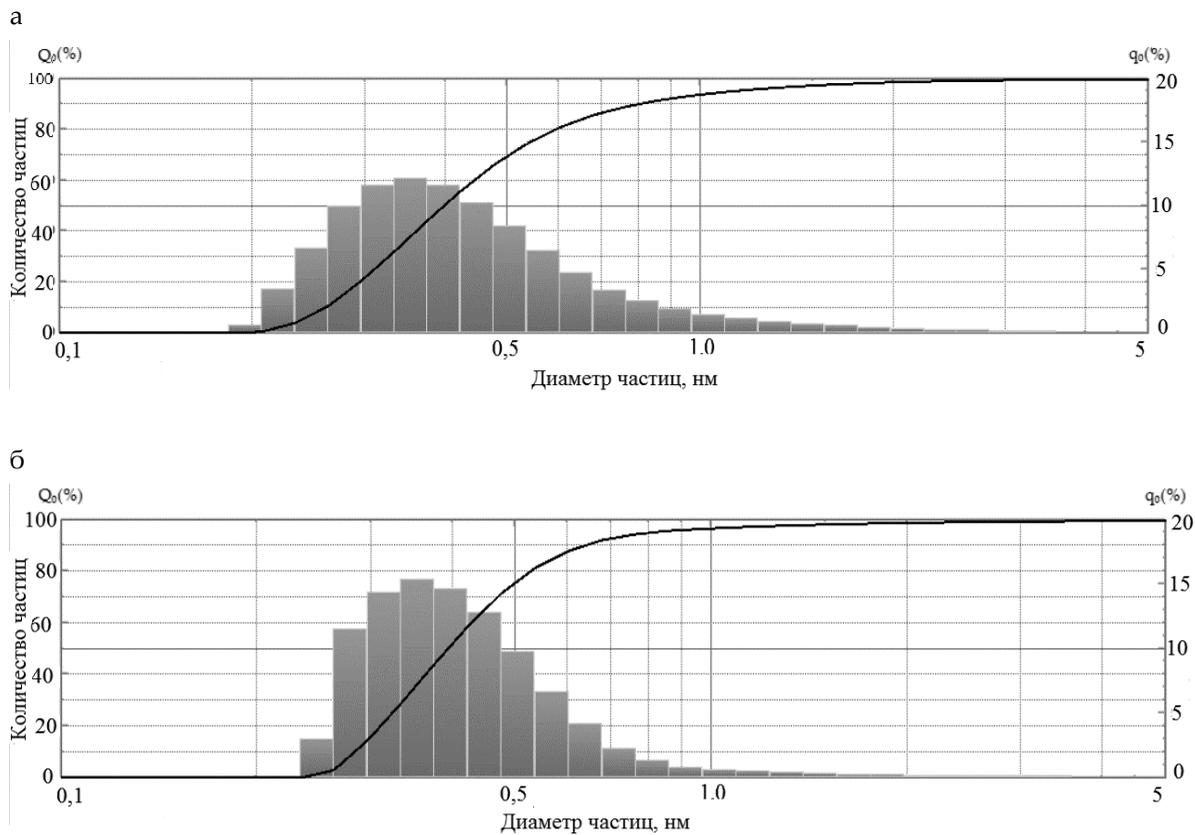


Рис. 1. Результаты распределения частиц белой (а) и желтой глин (б) по размерам частиц

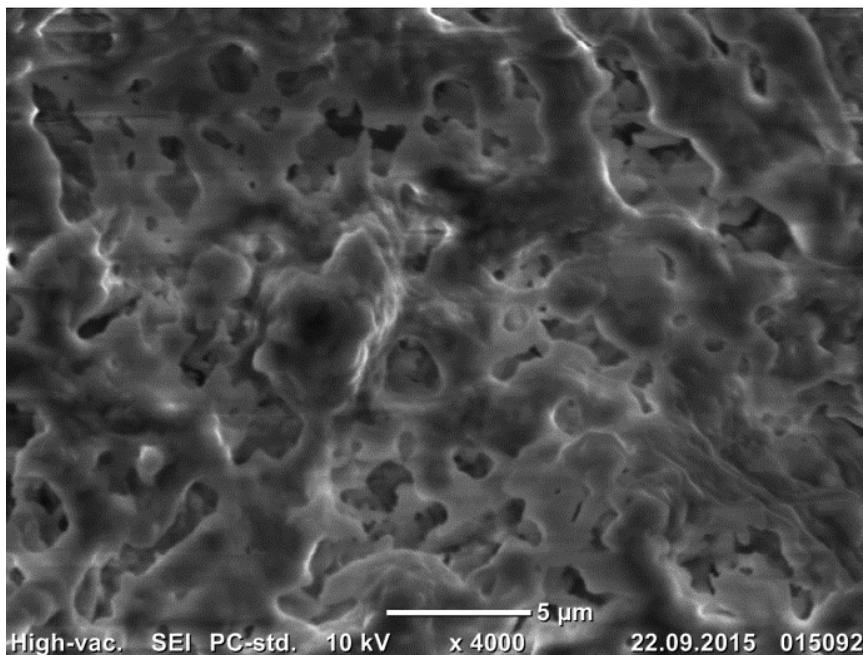


Рис. 2. Микрофотография поверхности гранулированного сорбента на основе модифицированной глины, увеличение 4×103

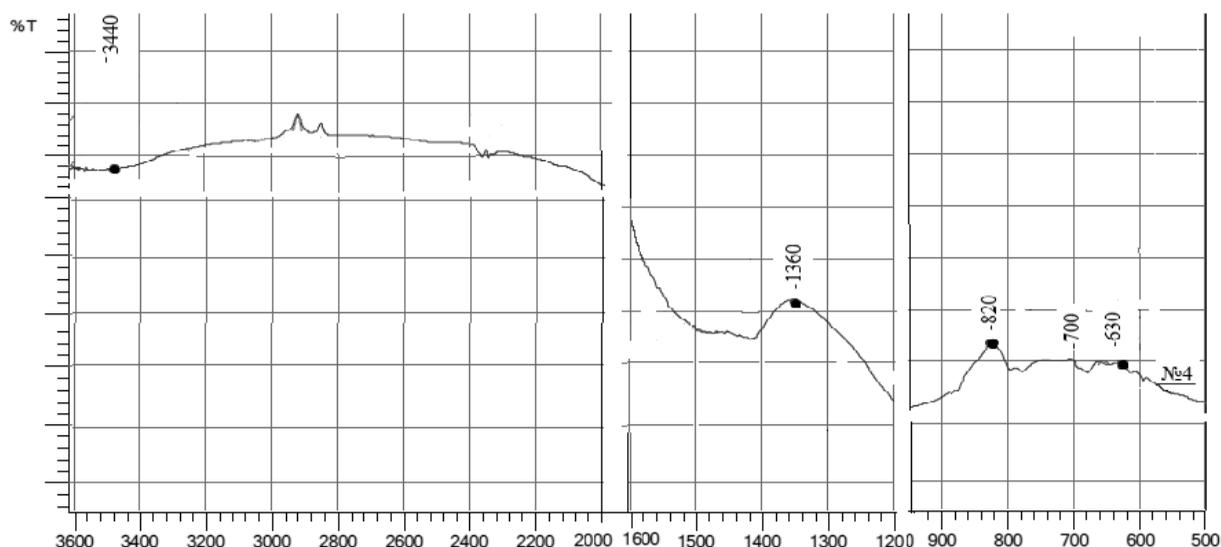


Рис. 3. ИК-спектры сорбционных материалов

Для образца были характерны спектры повышенного поглощения в диапазоне 600–650, 700, 820, 1360 см^{-1} и пониженного поглощения в области 900 – 1200 см^{-1} и 3400 см^{-1} (на рис. 3 выделены точками). Форма полос и интенсивность говорят о наличии определенных силикатных и алюмосиликатных молекулярных группировок в различных состояниях. Основные полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Выраженная широкая полоса (плечо) от 900 до 1200 см^{-1} соответствует валентным колебаниям Si-O-Si в тетраэдрах кремнекислородного каркаса. Появление слабой полосы поглощения при 630 см^{-1} может соответствовать колебаниям связи Fe-OH в FeO-OH. Пики в области 800 см^{-1} в образцах можно объяснить связями Si-O-Si (Al) с искажением тетраэдрических и октаэдрических слоев. Полоса в интервале 780-820 см^{-1} отвечает колебаниям Si-O-Si колец из SiO_4 тетраэдров. Сниженное поглощение $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$, соответствующее деформационным колебаниям групп OH^- в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов. Растянутая полоса со снижением в интервале 3400 см^{-1} относится к валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды молекулы OH^- .

Можно сказать, что размол исходных компонентов в шаровой мельнице увеличивает нарушенные связи на краях алюмосиликатных групп, увеличивает число нескомпенсированных зарядов, которые уравновешиваются адсорбированными катионами (630 см^{-1} спектр излучения, свойственный для связей Si-O-Si (Al)). Замещение внутри

структуры четырехвалентного кремния в тетраэдрических слоях алюминием, с последующим замещением трехвалентного алюминия в октаэдрических слоях катионами низшей валентности, увеличивает отрицательные заряды в структурной ячейке, которые в свою очередь хорошо присоединяют катионы металлов из растворов (820 см^{-1} спектр излучения). Характерный спектр излучения 1360 см^{-1} отвечает за наличие наружного гидроксила, который переходит в раствор, увеличивая pH среды.

Выводы. 1. Химический состав исходных компонентов показал, что желтая глина относится к алюмосиликатной, а белая – к железисто-кальциевой формам монтмориллонита. Средний размер частиц глин после предварительной подготовки и размола – 0,1 нм, что относит их к высокодисперсным материалам. Плотность готового гранулированного образца составила $1,8 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$.

2. Проведенные химические исследования исходных компонентов и ИК-спектроскопия готового образца показали высокое процентное содержание оксидов кремния и алюминия, способных к ионному обмену, что наряду с развитой удельной поверхностью исходных компонентов подтвердили ионообменный и физический характер сорбции ионов тяжелых металлов.

3. Размол компонентов приводил к разрушению мостиковых связей кристаллических решеток и к появлению дополнительных некомпенсированных отрицательных зарядов на ее концах, что увеличивало сорбционную способность и скорость взаимодействия сорбента с раствором. Также отрицательным зарядом

полученного образца можно объяснить избирательность к положительно заряженным ионам тяжелых металлов.

4. Отсутствие механической прочности при взаимодействии гранул сорбента с водой требует последующего отделения частиц материала от очищенной воды.

4. Степанов С.В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов на основе модифицированных глин // Водоснабжение и санитарная техника. 2018. №1. С. 46–50.

5. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. М.: Лань, 2017. 336 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wu X.L., Zhao D., Yang S.T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite // Desalination. 2011. n. 2. Pp. 84.

2. Rajani Srinivasan. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering Volume. 2011. Pp. 17.

3. Yan L., Shan X., Wen B., Owens G. Adsorption of cadmium onto Al13-pillared acid activated montmorillonite // Journal of Hazardous Materials. 2008. № 156. Pp. 499.

Об авторах:

СТЕПАНОВ Сергей Валериевич

доктор технических наук, профессор кафедры водоснабжения и водоотведения Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194, тел. (846)242-37-63
E-mail: stepanovsv3@yandex.ru

STEPANOV Sergey V.

Doctor of Engineering Science, Professor of the Water Supply and Wastewater Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194, tel. (846)242-37-63
E-mail: stepanovsv3@yandex.ru

ПАНФИЛОВА Ольга Николаевна

аспирант кафедры водоснабжения и водоотведения Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194, тел. (846)333-56-76
E-mail: samoliasgsy@yandex.ru

PANFILOVA Olga N.

Postgraduate Student of the Water Supply and Wastewater Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194, tel. (846)333-56-76
E-mail: samoliasgsy@yandex.ru

АБДУГАФФАРОВА Кристина Камильевна

инженер НИО-5 НИИПТ Тольяттинский государственный университет 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14, тел. (8482)539-421
E-mail: a.abdugaffarova@gmail.com

ADDUGAFFAROVA Kristina K.

Engineer, NIO-5 NIIPТ Togliatti State University 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya str., 14, tel. (8482)539-421
E-mail: a.abdugaffarova@gmail.com

Для цитирования: Степанов С.В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К. Физико-химические свойства нового сорбента на основе глин // Градостроительство и архитектура. 2019. Т.9, №1. С. 52–56. DOI: 10.17673/Vestnik.2019.01.9.

For citation: Stepanov S.V., Panfilova O.N., Abdugaffarova K.K. Physico-chemical properties of a new clay-based sorbent // Urban Construction and Architecture. 2019. V. 9, 1. Pp. 52–56. DOI: 10.17673/Vestnik.2019.01.9.