

УДК 549.67

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫМ ТУФОМ

¹Еремин О.В., ¹Эпова Е.С., ¹Русаль О.С., ¹Филенко Р.А., ²Беломестнова В.А.,
²Федоренко Е.В.

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, e-mail: yeroleg@yandex.ru,
Apikur1@yandex.ru, sergutsкая@mail.ru;

²МБОУ СОШ № 6, Чита, e-mail: filrom@yandex.ru, fedorenkokatyushka@rambler.ru

Для клиноптилолит-монтмориллонитовых туфов Шивиртуйского месторождения (Забайкалье) проведена модификация состава катионами натрия в хлоридных растворах. Природный и модифицированные сорбенты сравнивались в активности поглощения катионов цинка из водных растворов. Результаты экспериментов показали, что взаимодействие сорбентов в растворах хлорида натрия приводит к замещению кальция и калия в твердых фазах на натрий, что увеличивает сорбцию ионов цинка в несколько раз.

Ключевые слова: клиноптилолит-монтмориллонитовый туф, модификация цеолитов, сорбционная ёмкость, скорость поглощения

SORPTION OF ZINC IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL CLINOPTILOLITE TUFF

¹Eremin O.V., ¹Epova E.S., ¹Rusal O.S., ¹Filenko R.A., ²Belomestnova V.A.,
²Fedorenko E.V.

¹Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS, Chita, e-mail: yeroleg@yandex.ru,
Apikur1@yandex.ru, sergutsкая@mail.ru;

²Secondary school № 6, Chita, e-mail: filrom@yandex.ru, fedorenkokatyushka@rambler.ru

The modification of the composition by sodium cations for clinoptilolite-montmorillonite tuff of Shivyrtuy Deposit (Transbaikalia) has been carried out. Natural and modified sorbents was compared to the activity of the zinc cations absorption from aqueous solutions. The experimental results showed that the sorbent in sodium chloride aqueous solutions had exchanged the calcium and potassium ions on sodium, which increases the absorption activity of tuffs to zinc ions by several times.

Keywords: clinoptilolite-montmorillonite tuff, modification of zeolites, sorption capacity, absorption rate

Природные и синтетические цеолиты представляют класс каркасных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов со связанной водой. Структура цеолитов состоит из системы связанных пор и каналов, что обеспечивает подвижность внекаркасных катионов и воды. Эти свойства цеолитов обусловили их широкое использование в качестве сорбентов.

С целью уменьшения негативного влияния горнорудной промышленности на окружающую среду активно изучаются свойства цеолитсодержащих пород (ЦСП) для очистки дренажных вод [3, 7, 10].

Клиноптилолитовые туфы являются одними из широко распространенных в природе ЦСП. Крупнейшее в России месторождение этого типа – Шивиртуйское – находится в Забайкалье [6]. Вулканогенно-осадочные туфы этого месторождения представляют диагенетическую ассоциацию клиноптилолита (до 90%) и монтмориллонита (до 20%) с небольшими количествами кварца, полевых шпатов, карбонатов. Свойства шивиртуйских пород описаны во многих рабо-

тах [2, 4, 6, 7]. Главные минералы – цеолиты и смектиты характеризуются скрытокристаллическим строением, частично рентгеноаморфны.

Ранее было показано, что основными обменными ионами шивиртуйских пород при взаимодействии с водами карьера олово-полиметаллического месторождения Шерловая Гора являются катионы натрия [7]. Одним из элементов загрязнителей водотоков на территории остановленного рудника Шерловая Гора является цинк. Концентрация его, например, во временных дождевых водоёмах достигает нескольких граммов в литре.

Для улучшения сорбционных свойств алюмосиликатов часто используют различные способы их подготовки. Условно их можно разделить на физические и химические по методам воздействия. Например, для увеличения сорбционной ёмкости к газам используют нагревание цеолитов с целью удаления связанной воды. Широко применяются методы механического измельчения, воздействия электромагнитных

полей и др. Химические методы модификации представляют замену катионов в результате ионного обмена [3]. Часто сорбенты обменивают ионами натрия, например, для повышения селективности к ионам аммония в сточных водах [8].

Целью настоящей работы является сравнение ионообменных свойств природного сорбента ЦСП Шивыртуйского месторождения (Ш) и натрий модифицированной его формы (Na-Ш) к катионам цинка в водных растворах.

Материалы и методы исследования

ЦСП, отобранные из карьера Шивыртуйского месторождения измельчались и просеивались. Кристаллическую структуру компонентов пород определяли методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Дрон-3 (CuK α – излучение) в АЦ ИЗК СО РАН г. Иркутск (аналитик Т.С. Филева). Для определения фаз глинистых минералов ориентированные образцы суспензий осаждались на стеклянную подложку и высушивались при комнатной температуре (BC), также образец был насыщен этиленгликолем (ЭГ) и прокалён до 550 °С (Т). На дифрактограмме (рис. 1) цифрами отмечены пики клиноптилолита, структурно не совершенного монтмориллонита, кварца и полевых шпатов.

В экспериментах использовался класс размерности – 1 + 0,5 мм. Предварительно образцы отмывали

дистиллированной водой с отделением взвеси и высушивали при температуре 25 °С.

Модификацию сорбента катионами натрия осуществляли в растворе NaCl с концентрацией 10 г/л. Взаимодействие проводили в химических стаканах при соотношении 2 г сорбента и 100 мл раствора при перемешивании в течение 24 и 72 часов (Т = 25 °С). Далее твёрдые фазы отмывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы с нитратом серебра. Полученные образцы Na-Ш-24 и Na-Ш-72 высушивали при температуре 25 °С.

Сорбцию катионов цинка образцами Ш, Na-Ш-24, Na-Ш-72 проводили в химических стаканах в подкисленных HCl (pH = 4) растворах ZnCl $_2$ с концентрацией 2 г/л при соотношениях 2 г сорбента на 100 мл раствора в течение 48 часов при 25 °С. Полученные образцы отмывались дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы.

Химический состав сорбентов (табл. 1, 2) определяли в аккредитованной лаборатории ЗАО «СЖС Восток лимитед» (г. Чита) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Perkin Elmer NexION 300D (США), путем плавки с пероксидом Na. Содержание натрия определяли методом ICP на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Perkin Elmer Optima 5300DV (США), с разложением проб в смеси кислот (HCl, HF, HNO $_3$, HClO $_4$).

Количество воды в сорбентах (табл. 1, 2) определяли методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия).

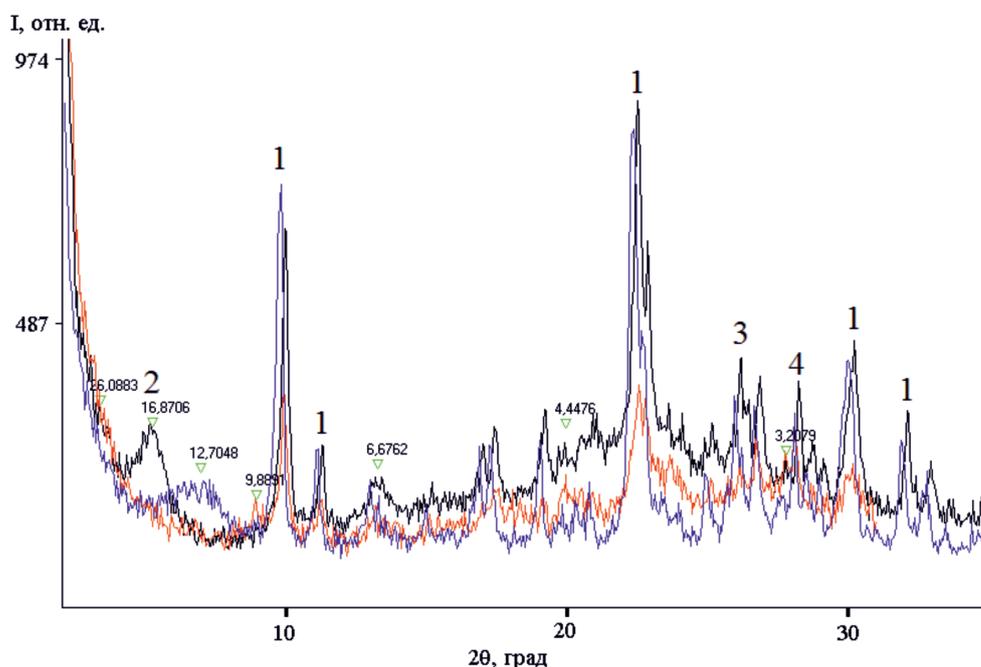


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма Шивыртуйской ЦСП (Ш) в разных условиях подготовки ориентированного образца: синий – высушенный (BC), черный с этиленгликолем (ЭГ), красный – прокалённый до 550 °С (Т). Пики 1 – клиноптилолит; 2 – смектит; 3 – кварц; 4 – полевой шпат. На рисунке приведены значения основных базальных расстояний монтмориллонита и гидрослюд [13]

Таблица 1

Химический состав сорбентов после Na-модификации

Компоненты, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Zn, г/т
Ш	64,21	13,79	2,54	0,93	1,28	3,86	11,54	53
Na-Ш-24	64,00	13,03	1,68	0,96	1,73	3,37	10,55	53
Na-Ш-72	63,80	13,03	1,40	0,95	1,85	3,25	10,68	56

Таблица 2

Химический состав сорбентов после взаимодействия с раствором хлорида цинка

Компоненты, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Zn, г/т
Ш-Zn	63,40	14,20	2,24	0,98	0,88	3,74	11,03	3510
Na-Ш-24-Zn	63,80	14,30	1,82	0,98	1,27	3,50	10,91	6400
Na-Ш-72-Zn	64,01	13,49	1,4	0,93	1,55	3,25	10,85	9150

Таблица 3

Количество E (мг-экв/г) обменных катионов сорбентов

Образцы сорбентов	E _{el}					E = ∑ E _{el}
	Ca	Mg	Na	K	Zn	
Ш	0,91	0,46	0,41	0,82	0,00	2,60
Na-Ш-24	0,60	0,48	0,56	0,72	0,00	2,36
Na-Ш-72	0,50	0,47	0,60	0,69	0,00	2,26
Ш-Zn	0,80	0,49	0,28	0,79	0,11	2,47
Na-Ш-24-Zn	0,65	0,49	0,41	0,74	0,20	2,49
Na-Ш-72-Zn	0,50	0,46	0,50	0,70	0,28	2,44

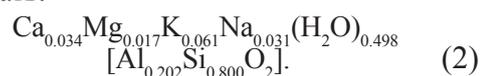
Результаты исследования и их обсуждение

Теоретическая сорбционная ёмкость или полная ионообменная ёмкость цеолитов определяется как сумма мг-экв внекаркасных катионов (Ca, Mg, K, Na), приходящаяся на один грамм цеолита [2]. Её величину можно рассчитать по заряду алюмосиликатного каркаса:

$$E = Al \cdot 1000 / M_r \text{ (мг-экв/г)}, \quad (1)$$

где M_r – молекулярная масса (г), Al – коэффициент алюминия в стехиометрической формуле цеолита.

По данным табл. 1, стехиометрическую формулу Ш в унифицированной для природных цеолитов форме [1] можно записать:



По данным табл. 1–2, рассчитаем значения E (1) для обменных катионов сорбентов (табл. 3). Рассмотрим изменение содержания внекаркасных катионов сорбента (Ш) при взаимодействии с раствором NaCl (рис. 2). Из рисунка можно видеть,

что катионы кальция и калия из твёрдых фаз обмениваются на катионы натрия из раствора.

Содержание цинка в образцах сорбентов до взаимодействия с раствором цинка меньше кларка земной коры 80 г/т. Взаимодействие пород с раствором хлорида цинка характеризуется различной ионообменной активностью (рис. 3, 4). Для образца (Ш) сорбция цинка сопряжена с уменьшением внекаркасных катионов натрия, кальция и калия (рис. 3). Модифицированные натрием образцы в аналогичных условиях поглощают в два (рис. 4) и в три раза (рис. 5) больше цинка по сравнению с Ш. Обмен катионов цинка при этом в образцах Na-Ш-24 и Na-Ш-72 происходит только с натрием. Незначительные увеличения количества Ca, Mg, K при сорбции цинка (рис. 4, 5) находятся в пределах ошибок методов аналитических определений элементов и округлений при формульных пересчётах.

Для формулы (2) теоретическая сорбционная ёмкость по (1) $E = 2,70$ (мг-экв/г) получается немного больше, чем для минерала клиноптилолита – $Na_3K_3[Al_6Si_3O_{72}] \cdot 24H_2O$, $K = 2,16$ (мг-экв/г). Формула (2) отличает-

ся от клиноптилолита отношением Al/Si, равным соответственно 0,25 и 0,20. Повышенное содержание Al для (2) можно связать с присутствием монтмориллонита – $(\text{Na,Ca})_x\text{Al}_{2-x}(\text{Fe(II),Mg})_x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, значение Al/Si которого выше, чем у клиноптилолита.

Из рис. 2–4 можно видеть, что катионы магния практически не участвуют в процес-

сах ионного обмена. Предположим, что всё количество магния находится в октаэдрических слоях монтмориллонита [5]. В таком случае можно определить долю смектита по результатам силикатного анализа. Например, для сорбента III и формулы монтмориллонита $\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,35}\text{AlMgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержание глины в породе составляет 9,9% по массе.

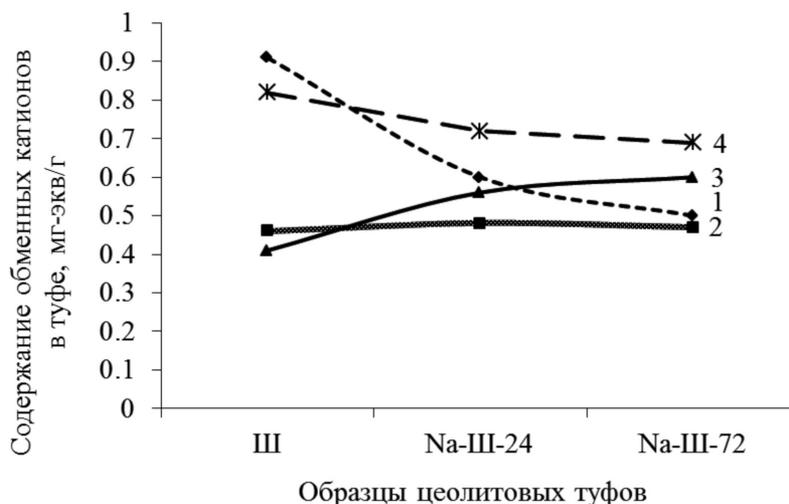


Рис. 2. Замещение обменных катионов при Na-модификации.
1 – Ca; 2 – Mg; 3 – Na; 4 – K

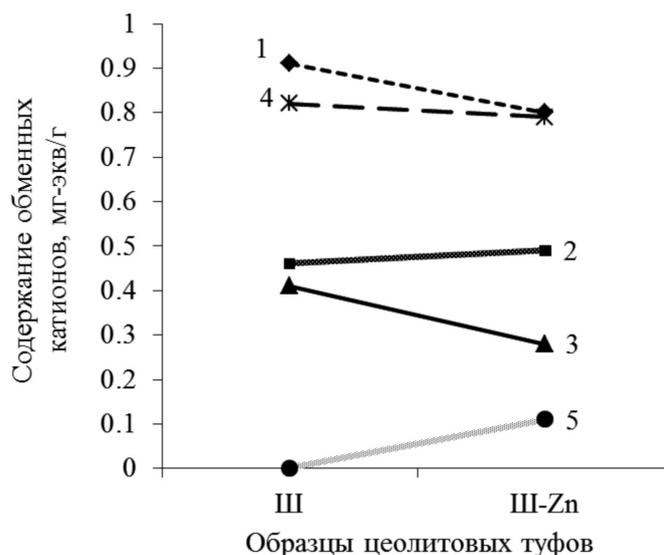


Рис. 3. Замещение обменных катионов при сорбции цинка.
1 – Ca; 2 – Mg; 3 – Na; 4 – K; 5 – Zn

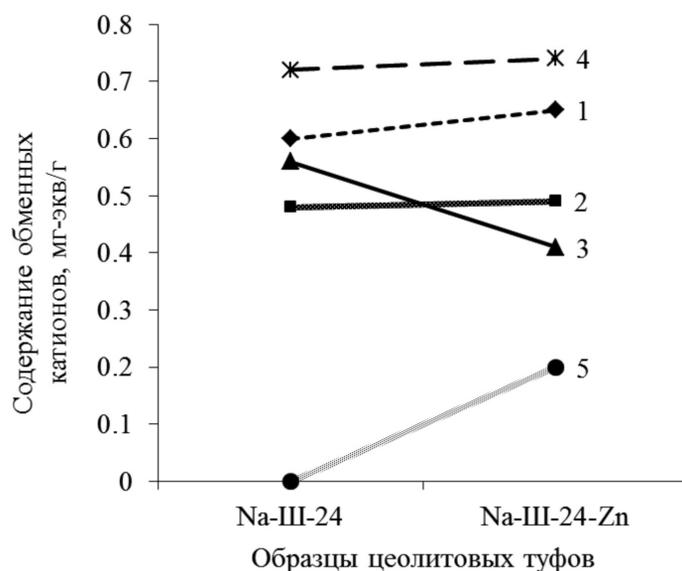


Рис. 4. Замещение обменных катионов при сорбции цинка.
1 – Ca; 2 – Mg; 3 – Na; 4 – K; 5 – Zn

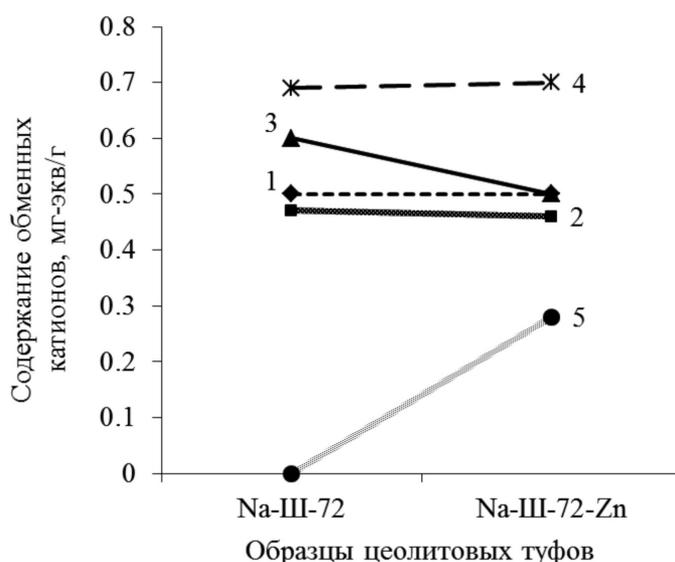


Рис. 5. Замещение обменных катионов при сорбции цинка.
1 – Ca; 2 – Mg; 3 – Na; 4 – K; 5 – Zn

Поглотительные свойства клиноптилолита и монтмориллонита сопоставимы с теоретическими и экспериментальными результатами работ [3, 9].

Сравнительный анализ экспериментальных изотерм сорбции клиноптилолитов, по данным разных авторов, приведённых в работе [8], показывает, что в среднем значения предельной сорбции цеолитов на половину

ниже их теоретических ёмкостей, максимальным её величинам отвечают коммерческие образцы сорбентов. Сорбционная ёмкость шивыртуйских пород, экспериментально определённая в работе [2], составляет 1,83 (мг-экв/г).

Из табл. 2 видно, что максимальное количество цинка – около 9 мг на грамм сорбента характерно для образца Na-III-72.

Заключение

Модификация натрием природного цеолитового туфа приводит к увеличению его сорбционной активности к ионам цинка из водных растворов. Взаимодействие сорбентов в водных растворах хлорида натрия приводит к замещению кальция и калия в твёрдых фазах на натрий, что увеличивает поглотительную активность туфов к ионам цинка в несколько раз. При этом катионы натрия модифицированных сорбентов представляют основные обменные с цинком ионы. Экспериментально показано, что в одинаковых условиях сорбция цинка из растворов пропорциональна содержанию натрия в сорбенте. Участие катионов кальция и калия модифицированных туфов в ионном обмене незначительно. Индифферентность катионов магния в процессах сорбции позволяет предположить его нахождение в октаэдрических слоях смектитовых минералов, что дает возможность оценить содержание глинистых минералов в цеолитовом туфе по данным химического анализа.

Исследования поддержаны РФФИ и правительством Забайкальского края (проект № 14-05-98012 p_сибирь_a).

Список литературы

1. Бакакин В.В., Серёткин Ю.В. Унифицированные формульные и объемные характеристики в сравнительной кристаллохимии природных цеолитов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – С. 123–130.
2. Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.В. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из неё обменных катионов // Инструкция № 25. Комитет РФ по геологии и использованию недр, НСОММИ. – Новосибирск, 1993. – 16 с.
3. Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И. Извлечение цинка из водных растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23, № 1. – С. 89–95.
4. Никашина В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Серова И.Б., Юсупов Т.С., Шумская Л.Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 12. – С. 1470–1475.
5. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.
6. Павленко Ю.В., Белицкий И.А., Серёткин Ю.В. Шивиртуин – цеолитсодержащий туф Восточного Забайкалья // Геология и геофизика. – 1989. – № 7. – С. 116–119.
7. Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А. Изучение комплексной сорбции в системе геотехногенные растворы – цеолитовые породы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 21. – С. 207–210.
8. Jha V.K., Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH₄⁺ retention capacity // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – № 169. – P. 29–35.
9. Krishna G.B., Susmita S.G. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – № 140. – P. 114–131.
10. Xu W., Li L.Y., Grace J.R., Hebrard G. Acid rock drainage treatment by clinoptilolite with slurry bubble column: Sustainable zinc removal with regeneration of clinoptilolite // Applied Clay Science. – 2013. – № 80–81. – P. 31–37.