

УДК 556:544.723

**СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ
ГЛИНОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ****Пимнева Л.А., Рогов Д.О., Ларионова К.А.***ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Важной экологической задачей современности является очистка загрязненной воды от ионов тяжелых металлов. В связи с этим возникает практическая задача подбора местных природных материалов для очистки природных и сточных вод. В настоящей статье представлены результаты исследований адсорбционной активности содержащих монтмориллонит глин Кыштырлинского месторождения Тюменской области по отношению к ионам цинка. Адсорбцию изучали на природной и модифицированных формах глины. Определен химический и минералогический состав природного адсорбента с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Исследована адсорбция ионов цинка от концентрации их в растворе в статических условиях. Методом разбавления из раствора сульфата цинка готовили модельные растворы с концентрациями ионов цинка от 0,03 до 0,15 ммоль/мл. Равновесие процесса адсорбции ионов цинка исследовано при изменении температуры методом построения изотерм. Исходную и равновесную концентрации ионов цинка в растворах определяли комплексонометрическим титрованием. Адсорбционная емкость по ионам цинка возрастает в ряду нативная (природная) > Н-форма > ОН-форма. Для математического описания статического равновесия процесса адсорбции использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха. Определены равновесные параметры адсорбции. Построенные изотермы адсорбции отражают мономолекулярную адсорбцию. Рассчитаны значения максимальной адсорбционной емкости ионов цинка в зависимости от формы монтмориллонитовой глины. Показано, что параметр адсорбционного взаимодействия (K) характеризует энергию взаимодействия ионов цинка с адсорбентом. Полученные результаты показали, что Кыштырлинская глина, содержащая монтмориллонит в ОН-форме, более активна по отношению к нативной и Н-формам. Исследования показали перспективность использования монтмориллонитовых глин в качестве адсорбентов для доочистки природных и сточных вод.

Ключевые слова: адсорбция, ионы цинка, природная глина, изотермы адсорбции, механизм адсорбции**REDUCTION OF ZINC ION CONTENT IN NATURAL WATERS
BY MONTMORILLONITE CLAY****Pimneva L.A., Rogov D.O., Larionova K.A.***Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

An important environmental task of our time is to clean polluted water from heavy metal ions. In this regard, there is a practical problem in the selection of local natural materials for wastewater and natural water treatment. This article presents the results of studies of the adsorption activity of montmorillonite containing clays of the Kyshtyrlinskoye Deposit of the Tyumen region in relation to zinc ions. Adsorption was studied on natural and modified forms of clay. The chemical and mineralogical composition of the natural adsorbent was determined using x-ray diffraction and x-ray phase analysis. The adsorption of zinc ions from their concentration in the solution under static conditions was studied. Model solutions with concentrations of zinc ions from 0.03 to 0.15 mmol/ml were prepared by dilution from a solution of zinc sulfate. The equilibrium of the process of adsorption of zinc ions was studied at a change in temperature by the method of constructing isotherms. The initial and equilibrium concentrations of zinc ions in solutions were determined by complexometric titration. The adsorption capacity for zinc ions increases in the series native (natural) > H-form > OH-form. Langmuir, Freundlich models were used to mathematically describe the static equilibrium of the adsorption process. The equilibrium parameters of adsorption are determined. The constructed adsorption isotherms reflect monomolecular adsorption. The values of the maximum adsorption capacity of zinc ions depending on the shape of montmorillonite clay are calculated. It is shown that the adsorption interaction parameter (K) characterizes the interaction energy of zinc ions with the adsorbent. The results obtained showed that Kyshtyrlin clay containing montmorillonite in the ON-form is more active in relation to the native and H-forms. Studies have shown the prospects of using montmorillonite clays as adsorbents for post-treatment of natural and waste water.

Keywords: adsorption, zinc ions, natural clay, adsorption isotherms, the adsorption mechanism

Важной экологической задачей современности является очистка загрязненной воды от ионов тяжелых металлов. Ежегодное поступление загрязняющих веществ во все водоемы приводит к загрязнению не только гидросферы, но и донных отложений, почв. Вода является мобильной средой, которая способствует миграции загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов, на большие расстояния. Источниками

поступления в окружающую среду тяжелых металлов являются естественные и антропогенные факторы. С точки зрения охраны окружающей среды серьезную опасность представляют сточные воды химической, металлургической промышленности, а также гальванических производств, содержащие в своем составе ионы цинка, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, железа, хрома [1–2].

Природные и сточные воды представляют собой сложные гетерогенные системы, содержащие растворенные, коллоидные и взвешенные в воде неорганические и органические соединения. Ежегодный мониторинг водных ресурсов подтверждает увеличение в природной воде ионов тяжелых металлов [3]. В связи с этим возрос интерес применения эффективных и безопасных технологий очистки сточных и природных вод. Наиболее простыми и эффективными методами очистки природных и сточных вод являются сорбционные.

Перспективным направлением является использование экологически безопасных сорбентов на основе природных глинистых материалов и алюмосиликатов [4–6], которые обладают высокой адсорбционной и ионообменной селективностью к различным соединениям, химически устойчивы и механически прочны.

Целью работы является исследование структуры и адсорбционной способности Кыштырлинской глины с содержанием монтмориллонита в нативной и модифицированных формах к ионам цинка.

Материалы и методы исследования

В качестве адсорбента использовали глину с содержанием монтмориллонита

Кыштырлинского месторождения Тюменской области в нативной (природной) и модифицированных формах.

Химический состав глины определяли рентгеноструктурным анализом (РСПА) сканирующим растровым микроскопом JEOLJSM 6510 LV. Состав глины представлен в табл. 1. Точность установления элементного состава $\pm 2\%$.

Потери при прокаливании природной Кыштырлинской монтмориллонитовой глины составляют 8,12%.

Согласно результатам химического анализа в состав входит 54% диоксида кремния и 20,73% оксида алюминия, что определяет полукислый характер глины. Водорастворимые оксиды натрия и калия в сумме составляют 3,82%.

Фазовый состав нативной глины определяли с использованием рентгенофазового анализа (рис. 1). Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker D2 Phaser с линейным детектором Lynxeye (CuK_α – излучение, Ni – фильтр).

По результатам рентгенофазового анализа в образцах глины можно выделить следующие фазы: монтмориллонит, гидрослюда, хлорит, кварц и каолинит. Процентный состав фаз представлен на рис. 2.

Таблица 1

Химический состав Кыштырлинской глины

Содержание	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO
% мас.	54,0	20,73	0,75	3,37	0,60	9,43	1,1	1,82

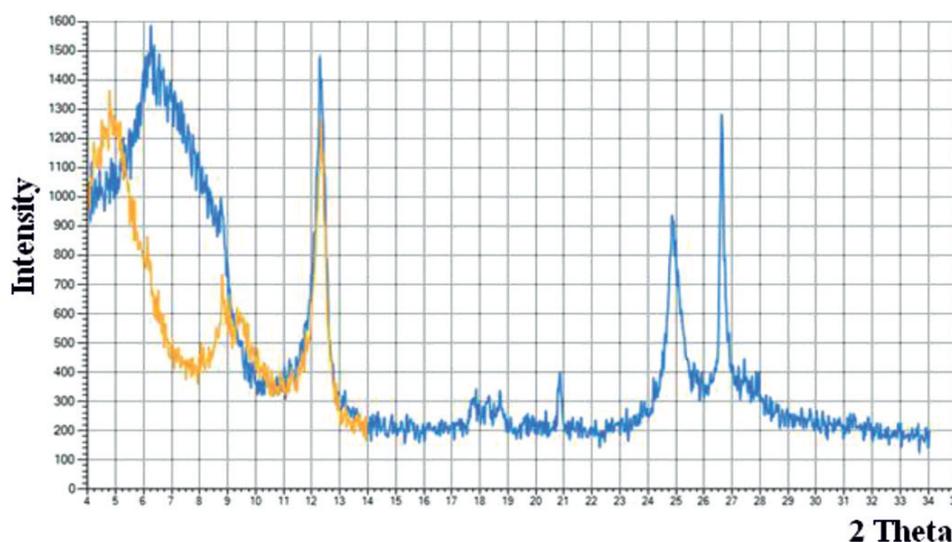


Рис. 1. Рентгенограмма Кыштырлинской нативной глины Тюменской области

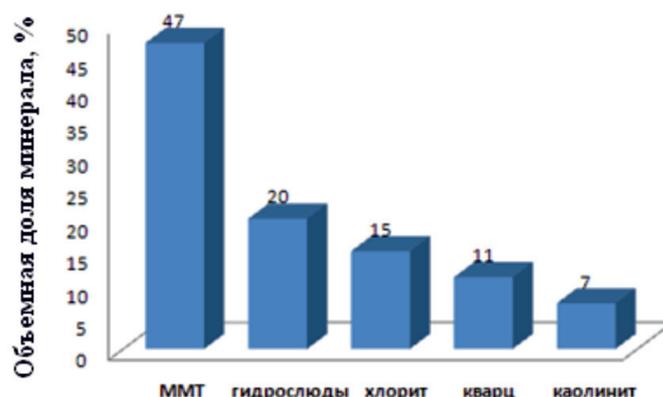


Рис. 2. Фазовый состав монтмориллонитовой глины

Структура минерала монтмориллонита представляет подвижную кристаллическую решетку, в которой чередуются трехслойные пакеты, состоящие из двух тетраэдрических слоев диоксида кремния, между которыми находится октаэдрический слой оксида алюминия. Расстояние между пакетами в зависимости от содержания воды в глине может увеличиваться от 0,4 до 2,0 нм.

На рис. 3 видно, что частицы природной глины имеют размеры менее 1 мкм в виде тонких листочков с неправильными очертаниями.

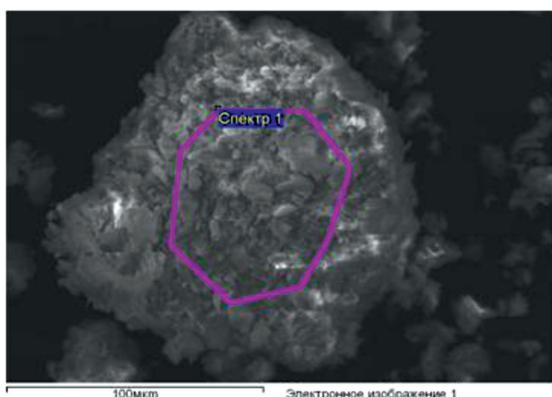


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок нативной глины Кыштырлинского месторождения Тюменской области

Адсорбция проводилась в статических условиях на нативной и модифицированных формах Кыштырлинской глины при температуре 298 К. Химическая модификация осуществлялась путем добавления к 1 г глины 2 М растворов HCl и NaOH. Методом разбавления из раствора сульфата цинка были приготовлены модельные

растворы с концентрациями ионов цинка от 0,03 до 0,15 ммоль/мл. Количество непрореагировавших ионов цинка определяли трилонометрически [7].

Результаты исследования и их обсуждение

По экспериментальным результатам исследования построены изотермы адсорбции ионов цинка на глине в нативной и модифицированных H- и OH-формах, представленные на рис. 4. Вид изотермы адсорбции согласно классификации БЭТ [8] соответствует 1 типу. Вид изотермы показывает степень сродства ионов к сорбенту. Изотерма 1 типа отражает мономолекулярную адсорбцию. По изотермам адсорбции определяется максимальная обменная емкость адсорбента и рассчитываются некоторые энергетические характеристики процесса.

Изотермы адсорбции обрабатывали с использованием уравнения Ленгмюра [8]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$$

или в линейной форме

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_L} + \frac{C_p}{\Gamma_{\infty}}$$

где Γ – величина адсорбции, ммоль/г; Γ_{∞} – предельная величина адсорбции, ммоль/г; K_L – константа адсорбционного равновесия; C_p – равновесная концентрация, ммоль/мл.

Линейная изотерма Ленгмюра (рис. 5, а) позволяет графически определить две величины: предельную величину адсорбции (Γ_{∞}) и константу адсорбционного равновесия (K_L). Для этого необходимо провести экстраполяцию прямолинейной изотермы

до оси ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_L}$, а тангенс угла наклона прямой $\text{tg}\alpha = 1/\Gamma_{\infty}$ [9]. Расчеты представлены в табл. 2.

Полученные результаты (табл. 2) показывают, что чем больше константа адсорбционного равновесия K_L , тем сильнее возникает взаимодействие системы адсор-

бент – поглощаемое вещество, в данном случае ионы цинка. Отсюда следует, что полученные величины адсорбционного равновесия в зависимости от формы глины можно расположить в ряд:

нативная форма (19,87 мл/ммоль) >
> Н-форма (66,14 мл/ммоль) >
> ОН-форма (207,33 мл/ммоль).

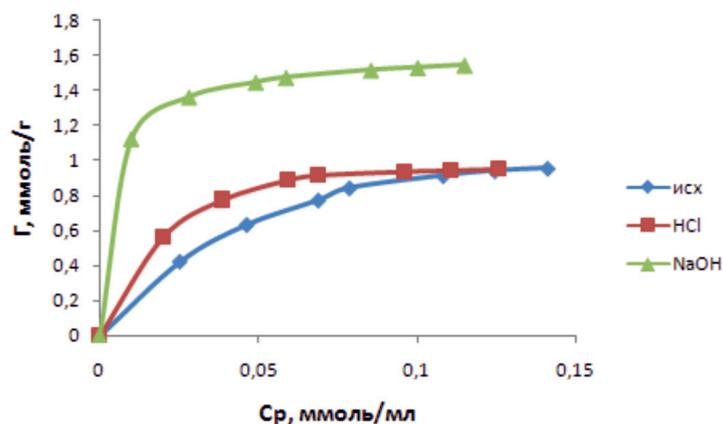


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов цинка при температуре 298 К

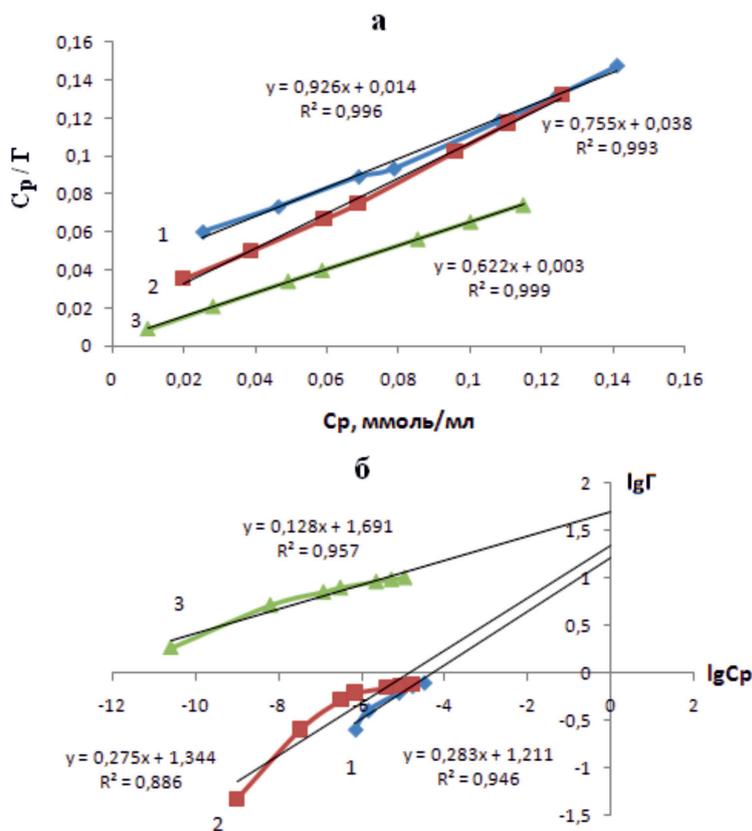


Рис. 5. Изотермы адсорбции в линейных координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) ионов цинка на Кыштырлинской глине в нативной (1), Н- (2) и ОН- (3) формах

Для технологических расчетов по очистке воды адсорбционными методами на практике используют уравнение Фрейндлиха [8–9]:

$$\Gamma = K_F \cdot C_p^{1/n},$$

где Γ – величина адсорбции, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация, ммоль/мл; K_F – константа, численно равная емкости адсорбента при остаточной концентрации ионов цинка в растворе, равной единице; n – константа, характеризующая кривизну изотермы в начальной области концентраций. Изотермы адсорбции в координатах Фрейндлиха представлены на рис. 5, б, а результаты расчета констант уравнения Фрейндлиха – в табл. 2.

Таблица 2

Значения адсорбционных параметров адсорбции ионов цинка, рассчитанных с использованием линейной формы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Модель Ленгмюра			
Форма глины	Γ_{∞} , ммоль/г	K_L , мл/ммоль	R^2
нативная	1,08	19,87	0,996
Н-форма	1,33	66,14	0,993
ОН-форма	1,61	207,33	0,999
Модель Фрейндлиха			
Форма глины	K_F	n	R^2
нативная	1,21	3,5	0,946
Н-форма	1,34	3,6	0,886
ОН-форма	1,69	7,8	0,957

Константы уравнения Фрейндлиха позволяют сравнивать активность адсорбента в разных формах по отношению к ионам тяжелых металлов. Из табл. 2 следует, что Кыштырлинская глина, содержащая монтмориллонит в ОН-форме, более активна по отношению к нативной и Н-формам.

Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что природная глина с содержанием монтмориллонита обладает высокими адсорбционными свойствами по отношению к ионам цинка.

Изотермы адсорбции ионов цинка хорошо описываются различными моделями адсорбции.

Определены значения предельной статической адсорбционной емкости Кыштырлин-

ской глины, содержащей монтмориллонит, которая составляет 1,08 ммоль/г (нативная), 1,33 ммоль/г (Н-форма), 1,61 ммоль/г (ОН-форма).

Монтмориллонитовая глина представляет собой перспективный природный адсорбент для извлечения ионов цинка из водных растворов.

Список литературы / References

1. Лупандина Н.С., Свергузова Ж.А. Очистка сточных вод от тяжелых металлов как фактор повышения экологической безопасности // Безопасность жизнедеятельности. 2012. № 4. С. 19–22.
1. Lupandina N.S., Svergzova Zh.A. Wastewater Treatment from heavy metals as a factor for improving environmental safety // Life Safety. 2012. № 4. P. 19–22.
2. Гарипова С.А. Очистка сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов // Экология производства. 2011. № 10. С. 66–69.
2. Garipova S.A. Treatment of waste water of galvanic production from heavy metals // Ecology of production. 2011. № 10. P. 66–69.
3. Доклад об экологической ситуации в Тюменской области в 2015 году / Правительство Тюменской области. 2016. С. 5–7.
3. Report on the environmental situation in the Tyumen region in 2015 / Government of the Tyumen region. 2016. P. 5–7.
4. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
4. Klimov E.S., Buzaeva M.V. Natural sorbents and chelating agents in wastewater treatment Ulyanovsk: UISTU. 2011. 201 p.
5. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К°, 2009. С. 172.
5. Sokolova T.A., Trofimov S.Ya. Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange: a textbook on some chapters of soil chemistry. Tula: Vulture and K°, 2009. P. 172.
6. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. № 1. С. 179–183.
6. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K. Sorption concentration of copper, zinc, cadmium and lead ions from water solutions with natural clay // Bulletin of the Dagestan State University. 2014. № 1. P. 179–183.
7. Шварценбах, Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
7. Betekhtin, A.G. Course of crystallography: textbook. M.: KDU, 2007. 721 p.
8. Волков В.А. Теоретические основы охраны окружающей среды. СПб.: Лань, 2015. С. 148–152.
8. Volkov V.A. Theoretical foundations of environmental protection. Saint Petersburg: LAN, 2015. P. 148–152.
9. Марков В.Ф., Алексеева Т.А., Брусницына Л.А. Коллоидная химия: примеры и задачи: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УРФУ, 2015. 188 с.
9. Markov V.F., Alekseeva T.A., Brusnitsyna L.A. Colloid and surface chemistry: examples and problems: a tutorial. Yekaterinburg: URFU Publishing house, 2015. 188 p.