

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ НА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЕ ЗЫРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ

А.В. Костин, Л.В. Мосталыгина, О.В. Филистеев, О.И. Бухтояров

Исследованы особенности сорбции ионов меди и никеля на бентонитовой глине Зырянского месторождения. Установлены зависимости величины сорбции от концентрации ионов металлов в диапазоне от 0,01 мг/мл до 25,0 мг/мл, определено, что минимальное время установления равновесия в системе ион металла - бентонитовая глина составляет 3 ч, рН среды влияет на сорбцию ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} , выявлен характер этой зависимости в интервале рН 2-12. Изучение сорбентов различной природы показало, что активированная содой глина обладает максимальной сорбцией, возможно, вследствие замещения ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в обменном комплексе на ионы Na^+ и увеличения за счет этого доли ионного обмена в общем механизме сорбции.

Ключевые слова: бентонитовая глина, природный сорбент, сорбция, механизм сорбции, тяжелые металлы.

Введение

Поглотительная способность естественных глинистых пород в определенной мере ограничена, поэтому их широкомасштабное использование в качестве природных сорбентов пока в полной мере не реализовано. Вместе с тем повышенная химическая активность некоторых глинистых минералов, обусловленная их высокой степенью дисперсности, особенностями строения и вещественным составом, указывает на наличие большого потенциала этих минералов в использовании для синтеза искусственных и выделения чистых природных алюмосиликатов, которые могут быть применены в качестве высокоэффективных сорбционных материалов.

Характеристика бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области

Бентонитовые глины Зырянского месторождения Курганской области составляют 30% от общих запасов всех бентонитовых глин учитываемых по России и относятся к щелочноземельным. Они состоят, в основном, из монтмориллонита с преобладанием кальций-магниевых катионов в обменном комплексе. Кристаллическая решетка монтмориллонита содержит три слоя, образующие элементарные пакеты. Верхний и нижний слои состоят из тетраэдрических алюмосиликатов, между которыми расположен октаэдрический алюмоокислородный слой, где возможно изомерное замещение катионов алюминия и железа (III) на катионы железа (II) и магния. В результате замещения трехвалентных элементов (Al и Fe), на двухвалентные (Fe и Mg) в октаэдрическом слое и четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий в тетраэдрическом слое, трехслойный пакет имеет отрицательный заряд, благодаря которому на поверхности пакета сорбируются одно- и двухвалентные катионы (Na, K, Ca, Mg). Монтмориллонит характеризуется подвижной решеткой, большой активной поверхностью, емкостью катионного обмена и большим объемом связанной воды. В целом, активная поверхность монтмориллонита достигает 700 - 800 м²/г и емкость катионного обмена составляет 80 - 150 ммоль/100 г [1]. Средний химический состав бентонитовых глин Зырянского месторождения представлен в табл. 1 [2]. В вертикальном разрезе несколько увеличивается содержание кремнезема и уменьшается содержание глинозема, что связано с увеличением вниз по разрезу количества песчано-алевритовых фракций.

Таблица 1

Химический состав бентонитов в % на абсолютно сухое вещество

Соединение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃ ²⁻	ППП*	Всего
Доля, в %	57,37	0,15	19,40	5,97	0,94	1,81	3,01	1,03	0,04	0,78	0,10	9,4	100

ППП* – потери после прокаливании.

Изучение сорбционной способности ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на бентонитовой глине

В исследовании использовалась глина Зырянского месторождения, представляющую собой структуры темно-серого цвета, измельченную, просеянную через сито с диаметром ячейки 0,1 мм и высушенную при температуре 105 – 110 °С (3 ч).

Установлена зависимость величины сорбции от концентрации ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} . Для приготовления растворов, содержащих ионы металлов, взяты твердые препараты $CuNO_3 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а.), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч.д.а.). При измерении величины сорбции в склянки на 100 мл помещали 50 мл растворов солей (меди и никеля) и 0,50 г воздушно-сухой бентонитовой глины. Склянки плотно закрывали и ставили на механический встряхиватель на 3 ч. Содержание ионов никеля определяли методом комплексонометрического титрования [3], а содержание ионов меди методом прямой потенциометрии с использованием медь-селективного электрода [4]. Характер зависимости величины сорбции от концентрации ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} представлен на рис. 1, 2.

Исследован временной режим. Концентрация ионов никеля и меди в растворе во всех опытах составляла 1 мг/мл. Показано, что время установления равновесия в системе раствор соли металла – бентонитовая глина не менее 3 ч (см. рис. 3, 4). Все дальнейшие исследования проводили также при концентрации 1 мг/мл. При исследовании зависимости сорбции ионов никеля и меди от pH раствора получены данные, представленные на рис. 5, 6. Время перемешивания – 3 ч (данный временной режим использовался в дальнейших исследованиях). Установлено, что эффективность процесса сорбции в значительной степени зависит от кислотности среды. В кислотной области (pH менее 5,0) сорбция незначительна для ионов меди, а для ионов никеля проходит процесс десорбции.

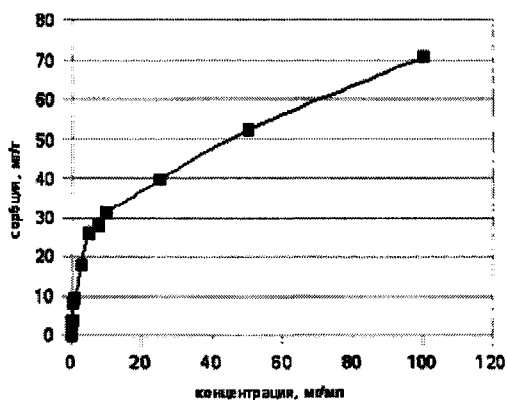


Рис. 1. Зависимость степени сорбции от концентрации ионов никеля

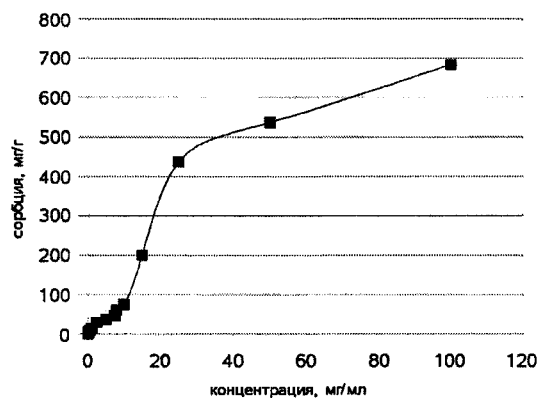


Рис. 2. Зависимость степени сорбции от концентрации ионов меди

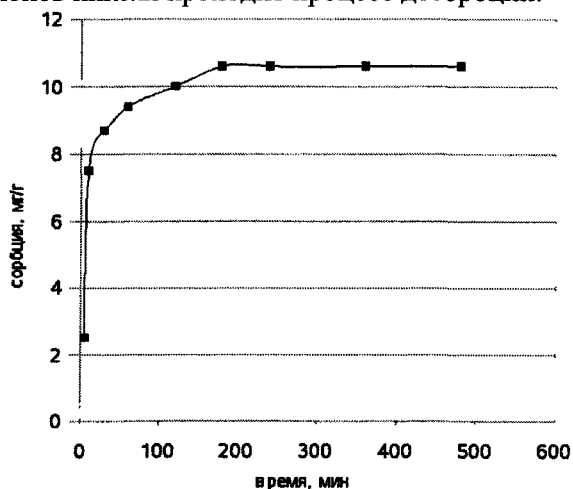


Рис. 3. Влияние времени контакта на сорбцию ионов никеля

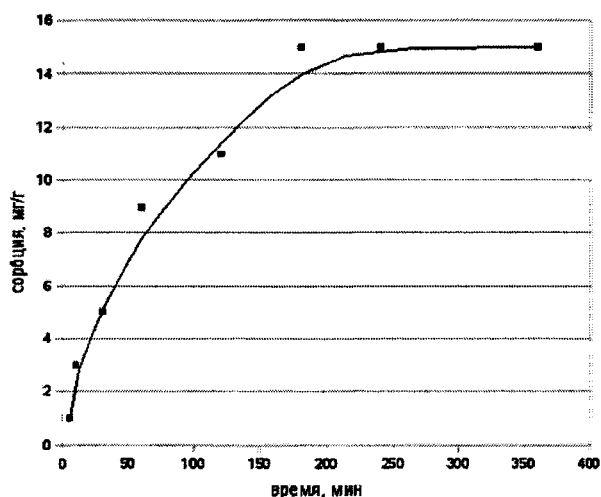


Рис. 4. Влияние времени контакта на сорбцию ионов меди

Извлечение металла, находящегося, в основном, в катионной форме, падает, возможно, вследствие конкурентного действия кислоты. При повышении pH раствора более 5,0 идет поглощение ионов соответствующих металлов с одновременным образованием гидролизированных форм

металлов, которые и задерживаются сорбентом. Максимум достигается при рН равным 10. При рН более 10 происходит небольшой спад величины сорбции.

Показана зависимость величины сорбции ионов меди и никеля от размеров частиц бентонитовой глины. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние размера частиц сорбента на величину сорбции ионов никеля и меди

Диаметр частиц, мм	Содержание в растворе, мг/мл			Сорбция, мг/г	
	До сорбции	После сорбции		Ni ²⁺	Cu ²⁺
		Ni ²⁺	Cu ²⁺		
d≤0,1	1,0±0,01	0,93±0,01	0,85±0,02	6,9±0,1	15±0,1
0,1≤d≤0,5	1,0±0,01	0,98±0,03	0,93±0,01	1,9±0,2	7±0,1
0,5≤d≤1,0	1,0±0,01	0,99±0,01	0,97±0,03	1,2±0,1	3±0,2

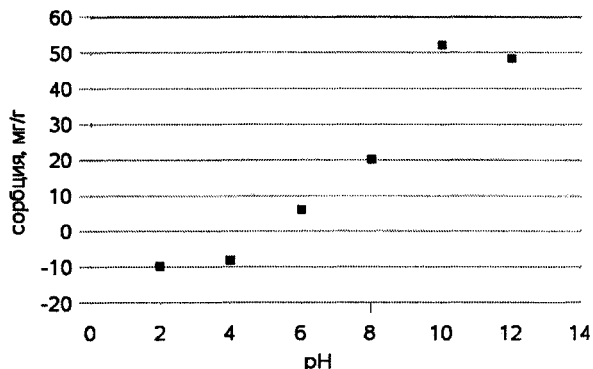


Рис. 5. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов никеля

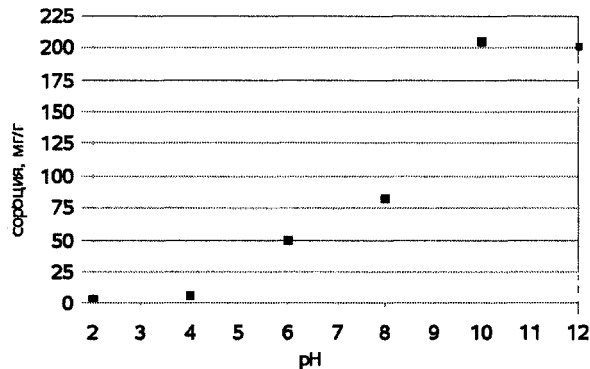


Рис. 6. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов меди

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что величина сорбции возрастает с уменьшением размера частиц.

Известно, что механизм сорбции на бентонитовой глине включает механизм молекулярной сорбции и ионообменный процесс [5]. Из литературных данных также известно, что на катионите КУ-2 механизм сорбции ионообменный, а на активированном угле преимущественно молекулярный [6]. Поэтому нами проведен сравнительный анализ сорбционной способности сорбентов с различным механизмом действия: бентонитовой глины, активированного угля, катионита КУ-2 и глины активированной содой в отношении ионов Ni²⁺ и Cu²⁺.

Установлено, что

1. Бентонитовая глина в интервале концентраций 0,01 – 25,0 мг/мл адсорбирует ионы меди лучше, чем активированный уголь, а никель в этом же интервале концентраций лучше сорбируется углем (см. рис. 7).

2. На катионите для ионов меди и никеля процесс сорбции проходит эффективнее, чем на бентонитовой глине во всем исследуемом интервале концентраций (см. рис. 7, 8).

3. Максимальная сорбция ионов никеля на бентонитовой глине составляет 70,7 мг/г, а на активированной содой глине – 321 мг/г (см. рис. 8). Максимальная сорбция ионов меди на бентонитовой глине – 684 мг/г, тогда как на активированной глине – 794 мг/г (см. рис. 7).

Известно, что в результате активации содой бентонитовой глины происходит замещение ионов Mg²⁺ и Ca²⁺ в обменном комплексе глины на ионы Na⁺, что приводит к увеличению скорости ионного обмена, так как подвижность ионов Na⁺ больше, чем ионов Mg²⁺ и Ca²⁺ [5]. Активация содой повышает емкость катионного обмена и увеличивает долю ионного обмена в общем механизме сорбции [5]. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что сорбция выше на активированной глине, чем на не активированной. Это может служить подтверждением литературных данных о преимущественно ионообменном механизме сорбции ионов Ni²⁺ и Cu²⁺ на активированной глине.

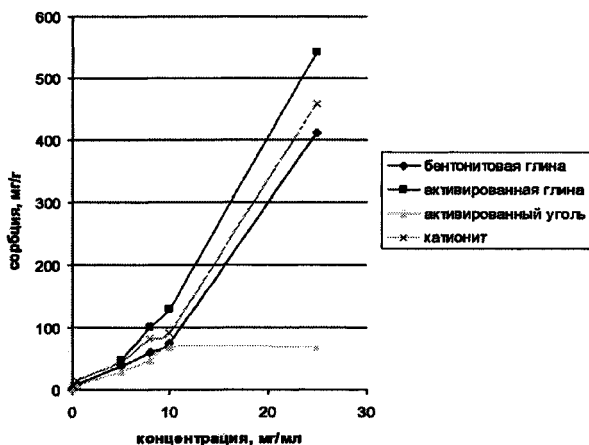


Рис. 7. Изотермы сорбции ионов меди на сорбентах различной природы

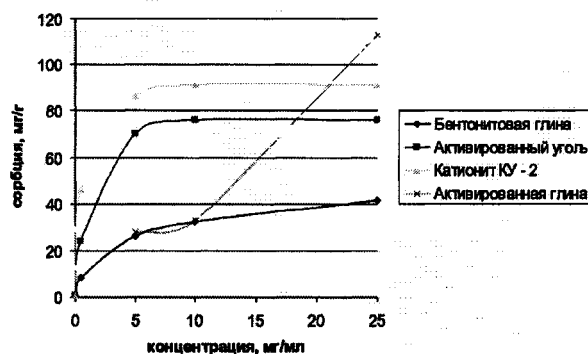


Рис. 8. Изотермы сорбции ионов никеля на сорбентах различной природы

Заключение

Исследована сорбционная способность бентонитовой глины и получены кривые сорбции в интервале концентраций 0,01 - 25,0 мг/мл по отношению к ионам никеля и меди. Найдено оптимальное время установления равновесия в системе ион металла - бентонитовая глина. Показано влияние кислотности среды на сорбцию ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} . Проведено сопоставление сорбционных процессов бентонитовой глины, активированного угля, катионита КУ-2 и активированной бентонитовой глины. Активированная содой глина обладает максимальной сорбцией, возможно вследствие замещения ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в обменном комплексе на ионы Na^+ и увеличения за счет этого доли ионного обмена в общем механизме сорбции.

Полученные данные позволяют рекомендовать бентонитовую глину, а также активированную бентонитовую глину в качестве дешевого, безопасного природного сорбента.

Литература

1. Козин, В.З. Бентонитовые глины / В.З. Козин // Известия вузов. Горный журнал. - 2003. - №4. - С. 47-52.
2. <http://www.bentonit.ru/ru/production/deposits>.
3. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1973. - 376 с.
4. Никольский, Б.М. Ионоселективные электроды / Б.М. Никольский, Е.А. Матерова. - Л.: Химия, 1980.-240 с.
5. Горюшкин, В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения / В.В. Горюшкин // Вестник Воронежского университета. Геология. -2005.-№1.-С. 166-177.
6. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. - М.: Мир, 1984.-310 с.

Поступила в редакцию 11 декабря 2008 г.

PECULIARITIES OF NICKEL AND COPPER IONS SORPTION ON BENTONITE CLAY OF ZYRYANSK FIELD IN KURGAN REGION

The peculiarities of nickel and copper ions sorption on bentonite clay of Zyryansk field have been studied. The correlation of sorption capacity and metal ions concentration has been established within 0,01 - 25,0 mg/ml. It has been shown that the minimal time of equilibration in the metal ion - bentonite clay system equals 3 hours; the character of pH influence upon the sorption of Ni^{2+} and Cu^{2+} has been shown within pH 2-12. Study of sorbents of various nature has demonstrated that soda-activated clay

has the maximal sorption, possibly because of Mg^{+} and Ca^{2+} substitution by Na^{+} in the exchange complex and increase of ionic exchange in the general sorption mechanism.

Keywords: bentonite clay, natural sorbent, sorption, sorption mechanism, heavy metals.

Kostin Aleksandr Vadimovich - Assistant Professor, Analytical and Inorganic Chemistry Subdepartment, Kurgan State University.

Костин Александр Владимович - старший преподаватель, кафедра «Аналитическая и неорганическая химия», Курганский государственный университет.

kostin83 @yandex.ru

Mostalygina Lydia Vitalievna - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Inorganic Chemistry Subdepartment, Kurgan State University.

Мостальгина Лидия Витальевна - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая и неорганическая химия», Курганский государственный университет.

Filisteyev Oleg Vladimirovich - Cand. Sc. (Chemistry), Dean of Natural Sciences Department, Kurgan State University.

Филистеев Олег Владимирович - декан факультета естественных наук, к.х.н, Курганский государственный университет.

Bukhtoyarov Oleg Ivanovich - Doctor of chemical science, professor, Kurgan State University.

Бухтояров Олег Иванович - доктор химических наук, профессор, Курганский государственный университет.