

02.00.04

На правах рукописи

Григорьева
Диссертация

Григорьева Екатерина Алексеевна

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛАУКОНИТА
КАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск
2004

Работа выполнена на кафедре общей и инженерной экологии
Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель — действительный член РАЕН,
доктор химических наук,
профессор Ю.И. Сухарев.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор В.В. Викторов;
кандидат химических наук,
доцент Е.И. Денисов.

Ведущее предприятие — Уральский государственный
лесотехнический университет
(УГЛТУ).

Защита состоится 16 июня 2004 г., в 14 часов, на заседании диссертационного
совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.
Учёный совет университета, тел. (3512) 67-91-23.
Факс (3512) 63-56-72.

Автореферат разослан 14 мая 2004 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических
наук, профессор



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Поиск ионообменников, обладающих высокой емкостью, селективностью, а также низкой стоимостью, имеет большое значение, поскольку ионный обмен занял важное место среди основных методов очистки вод, разнообразных по происхождению. Природные сорбенты, в том числе глаукониты, обладают рядом преимуществ перед промышленными сорбентами. К их достоинствам можно отнести невысокую стоимость, радиационную устойчивость, экологическую безопасность. Глаукониты обладают высокой сорбционной активностью к радионуклидам, ионам аммония, катионам крупных размеров. Перспективы Челябинской области на разработку промышленных месторождений глауконитсодержащего сырья многоцелевого использования весьма велики.

К настоящему времени определилось несколько основных направлений использования минерала: в качестве красящего пигмента для краски, калийного удобрения, пищевой добавки в животноводстве, в качестве сорбента. Глауконит нашел широкое применение как ионообменник. Этому способствуют такие факторы, как зернистая структура глауконита, позволяющая проводить процесс ионного обмена в динамических условиях, а также значительное повышение обменной емкости глауконита в результате различных методов предварительной обработки.

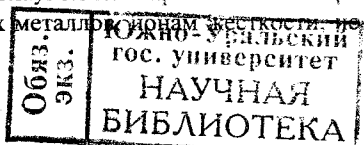
Свойства всех глауконитов литосферы значительно отличаются друг от друга, что объясняется временем и условиями образования минерала. Поэтому систематическое изучение свойств глауконита Каринского месторождения является актуальным направлением исследований.

Целью работы является изучение сорбционных свойств глауконита Каринского месторождения. В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

- изучить структурно - морфологические и технологические характеристики глауконита Каринского месторождения, влияющие на сорбционные свойства минерала;
- определить сорбционные характеристики глауконита по отношению к катионам тяжелых металлов, ионам жесткости, ионам аммония, редкоземельным элементам;
- разработать методики модификации сорбента, которые предотвращают пептизацию зерен глауконита и обеспечивают увеличение его сорбционных характеристик;
- обосновать расчетными методами высокую специфичность глауконита к редкоземельным элементам.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- определены сорбционные характеристики глауконита Каринского месторождения по отношению к катионам тяжелых металлов, ионам жесткости, ионам аммония, редкоземельным элементам;



- обнаружен эффект сверхстехиометрической сорбции глауконитом редкоземельных элементов (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+});
- разработаны методики модификации глауконита оксигидратами тяжелых металлов, которые позволяют предотвратить пептизацию глауконита в воде и увеличить его сорбционную емкость;
- молекулярное моделирование структуры глауконита позволило расчетным путем установить механизм высокой специфичности минерала к редкоземельным элементам;
- показан ионообменный характер взаимодействия глауконита с щелочными, щелочно-земельными элементами, ионами аммония;
- показана возможность практического использования глауконита в процессах биологической очистки сточных вод от аммиака.

Практическая ценность работы. Результаты исследований указывают на перспективную возможность использования модифицированного глауконита в процессах водоподготовки, при биологической очистке, извлечении тяжелых металлов, ионов жесткости, радионуклидов из сточных вод. Разработанные методики модификации минерала оксигидратами тяжелых металлов позволяют улучшить сорбционные характеристики и предотвратить деагрегацию сорбента. Результаты молекулярного моделирования, позволяя в дальнейшем проводить технологические расчеты сорбционных процессов.

Апробация работы. Материалы доложены и обсуждены на следующих конференциях, семинарах, симпозиумах: Научно-практическом семинаре “Современные технологии очистки природных и сточных вод. Переработка отходов” (Челябинск, Выставочный центр, 24 – 27 ноября 1999); Научной конференции студентов “Проблемы экологии и природопользования в Челябинской области” (Челябинск, ЧелГУ, 26 – 27 сентября 2001); V всероссийском молодежном научном симпозиуме “Безопасность биосферы 2001/02” (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 4 – 6 мая 2002); VI региональной научно-практической конференции “Проблемы экологии, экологического образования и просвещения в Челябинской области” (Челябинск, ЧГПУ, 18 – 19 апреля 2002); Научно-практической конференции “Сырьевая база для керамической, стекольной и огнеупорной промышленности Урала. Проблемы. Решения.” (Челябинск, Правительство Челябинской области, 26 – 27 сентября 2002); Научно-практической конференции “Глауконит – калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязненных радионуклидами земель.” (Челябинск, Правительство Челябинской области, 3 июля 2003); Научно-практической конференции “Проблемы водохозяйственного комплекса. Водные ресурсы Южного Урала – 2004” (Челябинск, ГУПР Челябинской области, 27 – 28 апреля 2004).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях и 6 тезисах докладов (2 из них в печати).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованных источников из 88 наименований, содержит 140 страниц общего текста, включая 69 рисунков и 38 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении показаны актуальность выполненной работы, практическая значимость, сформулирована цель и определены основные задачи работы, представляется научная новизна.

В первой главе приводится анализ научно-технической литературы и опубликованных работ по исследованию минералов группы глауконит, касающийся общих сведений о минерале, о происхождении и распространении его в природе. Приводится схематическое изображение структуры глауконита, построенное исследователями при помощи результатов рентгеноструктурного и других физических методов анализа. Рассматриваются коллоидно-химические свойства. Колебания в свойствах минерала при термообработке. Представлены сорбционные свойства и рассмотрена природа сорбционной активности. Приводится обзор методов модификации сорбентов. Рассмотрены основные положения теоретического способа изучения строения веществ. В результате сделаны следующие выводы:

1. Глауконит относится к классу глинистых минералов, семейству филлосиликатов, содержащих непрерывные тетраэдрические слои состава T_2O_5 (T – Si, Al, Fe и т.п.). Глауконитом в минералогии называется тонкодисперсная богатая железом диоктаэдрическая слюда. Им свойственна структура с одноплюсными алюмосиликатными слоями 2:1, разделенными межслоевыми прослойками разных сортов, состоящих из катионов K^+ , как в слюдах, из молекул воды и обменных катионов, как в монтмориллонитах. Идеализированная формула глауконита: $K(R^{1.33}R^{2+0.67})(Si_{13.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$, где R – Fe, Al, Mg.

2. Изучению сорбционных свойств глауконита посвящено большое количество работ, как правило, у каждой группы исследователей получены весьма интересные и неоднозначные результаты. Выявлены качественные и количественные закономерности обменной емкости ионита, которая колеблется в пределах 26...50 мг-экв/100 г глауконита. Для минералов группы глауконит, обычно имеют место одновременно адсорбционные (главным образом молекулярная адсорбция) и обменные процессы, резкую границу между которыми провести не удается. Наиболее легко адсорбируются H^+ и OH^- , за ними следуют Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Для каждого минералогического типа, к которым принадлежит глауконит, характерны свои особенности в формуле кристаллической решетки минерала (т.к. в результате изоморфных замещений она всегда не сбалансирована). Единая серия замещения катионов на глауконите отсутствует, для минерала отдельного месторождения существует свой ряд различных серий замещения.

3. Показано, что предварительная обработка глауконита может существ-

венно повлиять на свойства минерала. В последнее время стали часто практиковать нанесение оксигидратных пленок тяжелых металлов, таких как марганец, железо, алюминий, иттрий и др. на поверхность сорбентов, как наиболее эффективный способ увеличения сорбционной емкости материала. Дискуссионным остается вопрос термообработки образцов глауконита, как о способе увеличения прочности и сорбционных характеристиках.

4. Наиболее эффективными математическими методами изучения строения веществ являются методы молекулярного моделирования. Они дают возможность получить данные о геометрии элементарной ячейки глауконита, рассчитать распределение зарядов, энергию взаимодействия в системе "сорбируемый ион – сорбент" и т.д.

5. Использование глауконита в качестве сорбента весьма рационально, поскольку он один из немногих имеет удовлетворительные эксплуатационные свойства. Не отмечено выделения в водную фазу токсических примесей, имеет невысокую стоимость, пригоден для модификации с последующим улучшением его сорбционных свойств.

В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения сорбционных экспериментов в статических, динамических условиях. Определение равновесных концентраций ионов лантана, гадолиния, иттрия, кальция, магния, цинка в растворах производилось комплексонометрическими методами анализа по стандартным методикам. Определение равновесных концентраций ионов железа, аммонийного, нитритного азота производилось калориметрическими методами анализа по стандартным методикам на концентрационном фотоколориметре КФК – 2ПМ. Математическая обработка результатов экспериментов проводилась в пакете ORIGIN.

Для исследования сорбционных характеристик снимали концентрационную изотерму сорбции $\Gamma = f(C_p)$ (Γ – величина изменения количества исследуемого иона в растворе, вызванное сорбентом, ммоль/г, C_p – равновесная концентрация исследуемых ионов в системе) методом изомольных серий, приводя навески образцов глауконита в контакт с сорбатом разной концентрации при постоянной ионной силе на 24 часа.

В третьей главе представлены результаты микроскопического, термического, химического, структурно-морфологического анализов.

Форма зерен глауконита разнообразна: полуокатанная, окатанная, слегка удлиненная, неправильная. Поверхность зерен глянцевая, шероховатая и ямчатая. Преобладающий размер зерен глауконита 0,42...0,07 мм.

Рентгенофазовый анализ образцов глауконита показал, что глауконитсодержащее сырье состоит в основном из глауконита, монтмориллонита, кварца и смешаннослойных глинистых образований, представляющих непрерывный ряд между глауконитом и монтмориллонитом.

Образцы глауконита Каринского месторождения имеют следующий усредненный (табл. 1) химический состав, масс. %:

Таблица 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
70,83	4,02	1,43	10,09	0,70	1,87	3,60	0,26

Термолитические исследования предварительно обработанных образцов глауконита указывают на наличие двух основных стадий выхода структурно связанной воды. Первый эндозффект связан с отщеплением физически адсорбированной и межслоевой воды (рис. 1(А,Б)). Второй эндозффект связан с отщеплением оловых групп мостиковых связей. Относительная энтальпия (табл. 2) первого этапа эндотермического превращения (рис. 1(А)) у образцов в различной ионной форме возрастает в следующей последовательности: $\Delta H_1(\text{Li-ф.}) > \Delta H_1(\text{Na-ф.}) > \Delta H_1(\text{K-ф.})$. Данный эффект связан с изменением количества воды в гидратной оболочке ионов, которыми предварительно насыщали глауконит.

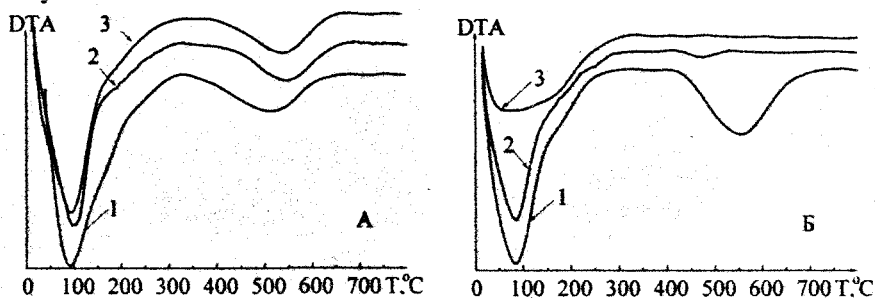


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа для предварительно обработанных образцов глауконита:

- А) 1 – глауконит в Li - форме; Б) 1 – глауконит прокаленный при $T = 350^\circ\text{C}$;
 2 – глауконит в Na - форме; 2 – глауконит прокаленный при $T = 600^\circ\text{C}$;
 3 – глауконит в K - форме; 3 – глауконит прокаленный при $T = 1000^\circ\text{C}$

Относительная энтальпия первого этапа эндотермического превращения (рис. 1(Б)) у предварительно прокаленных образцов уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания. При увеличении температуры прокаливания происходит резкое сужение межплоскостного расстояния за счет отщепления межслоевой воды и как следствие наблюдается резкое падение сорбционной емкости прокаленных образцов. Следует отметить, что при термообработке образцов глауконита второй эндозффект уменьшается, а при $T = 1000^\circ\text{C}$ вторая стадия выхода воды отсутствует, что связано с уменьшением эффекта дегидроксилирования.

Таблица 2

Тип образца глауконита	$\Delta m_1, \text{мг}$	$\Delta m_2, \text{мг}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1, \text{отн. ед.}$	$\Delta H_2, \text{отн. ед.}$
Li-форма гл-та	3,70	3,99	95,5	518	44,57	9,79
Na-форма гл-та	3,61	3,45	99,2	551	50,66	12,12
K-форма гл-та	3,01	3,33	98,7	548	51,08	10,39
Обр. при 350 °С	2,73	2,89	90,1	564	49,43	18,50
Обр. при 600 °С	2,14	0,52	85,0	474	56,79	0,59
Обр. при 1000 °С	0,97	–	81,4	–	86,77	–

Для глауконита, как для фильтрующей загрузки, были определены следующие технологические параметры: плотность (ρ_r), минимальная (максимальная) пористость (ϵ_{\min} , ϵ_{\max}), истираемость (σ), измельчаемость (τ), которые представлены в табл. 3.

Таблица 3

$\rho_r, \text{г/см}^3$	ϵ_{\min}	ϵ_{\max}	$\sigma, \text{масс. \%}$	$\tau, \text{масс. \%}$
1,796	0,129	0,247	31	69

Четвёртая глава посвящена изучению сорбционных свойств минерала. В сорбционных экспериментах использовали 90% глауконитовый концентрат с фракцией «0,2...0,4» мм (далее глауконит). Соотношение Т:Ж выдерживалось на уровне 1 г : 25 мл.

Выбор оптимальной ионной формы сорбента

Для унификации сорбционных процессов сорбенты переводят в некоторые ионные формы, такие как (Li-, Na-, K-) формы. Образцы глауконита, предварительно переведенные в соответствующие ионные формы использовали в сорбционных экспериментах, где качестве тестируемого элемента были выбраны ионы меди. Математическая обработка графических зависимостей сорбции образцами глауконита ионов меди от равновесных концентраций в растворе позволила установить ряд сорбируемости для 4 исследуемых образцов глауконита: $\Gamma(\text{Li-ф.}) > \Gamma(\text{Na-ф.}) > \Gamma(\text{необр.}) > \Gamma(\text{K-ф.})$. На рис. 2 приведена графическая зависимость сорбции от равновесной концентрации ионов меди в растворе.

Изменение емкости глауконита по отношению к ионам меди в зависимости от ионной формы сорбента объясняется сорбцией минералом ионов Li^+ , Na^+ , K^+ с их характеристическими гидратными оболочками. Предварительная обработка образцов приводит к замещению протонов в –ОН обменных центрах, а также к увеличению межплоскостного расстояния в исследуемой структуре глауконита в зависимости от гидратированного радиуса ионов, которыми предварительно насыщали глауконит. Во всех последующих сорбционных экспериментах использовали предварительно обработанный глауконит, переведенный в Na-, K- форму.

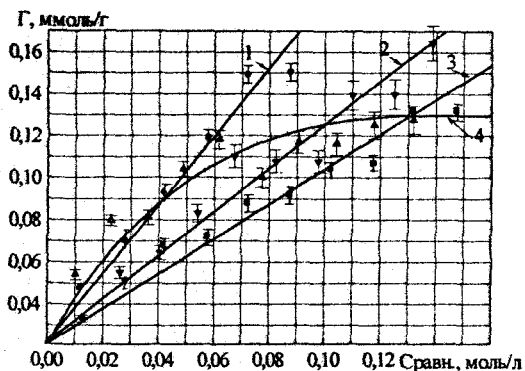


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди предварительно обработанным глауконитом: 1 - глауконит в Li - форме; 2 - глауконит в Na - форме; 3 - глауконит в K - форме; 4 - необработанный глауконит

Сорбция щелочных и щелочно-земельных элементов, ионов аммония.

Основной характеристикой равновесной сорбции является изотерма, устанавливающая взаимосвязь между количеством поглощенного вещества и его равновесной концентрацией. Сводный график изотерм сорбции щелочных и щелочно-земельных элементов, ионов аммония глауконитом в Na- форме представлен на рис. 3. Изотермы сорбции имеют классический характер. Для ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} в приведенном интервале равновесных концентраций выполняется уравнение изотермы Лэнгмюра $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_p \cdot C_p}{1 + K_p \cdot C_p}$ (Γ_{∞} - адсорбция насыщения, K_p - константа адсорбционного равновесия). В табл. 4 приведены коэффициенты данного уравнения.

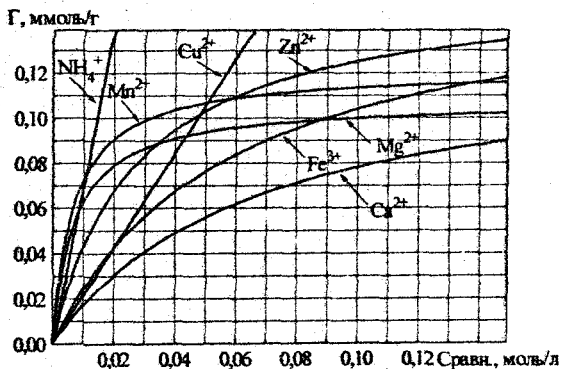


Рис. 3. Сводный график. Изотермы сорбции ионов кальция, железа, магния, цинка, меди, марганца, ионов аммония глауконитом в Na-форме

Таблица 4

Сорбируемый ион	Максимальная адсорбция, G_{∞}	Константа адсорбционного равновесия, K_p
Ca^{2+}	$0,129 \pm 0,009$	$15,4 \pm 3,1$
Fe^{3+}	$0,163 \pm 0,012$	$17,7 \pm 2,1$
Mg^{2+}	$0,107 \pm 0,009$	142 ± 19
Mn^{2+}	$0,121 \pm 0,010$	150 ± 29
Zn^{2+}	$0,159 \pm 0,016$	$37,0 \pm 7,0$

Сложный характер кинетической кривой (рис. 4) свидетельствует о том, что сорбция осуществляется по внутридиффузионному механизму. Ионный обмен исследуемых ионов происходит не только на поверхности глауконита, но и в его поровых пространствах, где расположены менее доступные обменные центры. Для ионов аммония кроме термодинамического фактора селективности, действует более весомый кристаллохимический (геометрический) фактор. Повышенная сорбция ионов аммония обусловлена их локализацией в шестичленных кольцах структуры, обладающих свободным сечением, соразмерным сорбируемому катиону. Статическая обменная емкость щелочных и щелочноземельных элементов составляет 0.1...0.16 моль/кг. Сорбция ионов аммония 0,8 моль/кг.

Модификация глауконита

Глауконит, как и все глины, склонен к деагрегации. Для использования глауконита в процессах водоподготовки необходима дополнительная обработка сорбента (модификация), предотвращающая процессы деагрегации зерен минерала в водной среде. Отсутствие мутности растворов после сорбции модифицированным глауконитом служило явным доказательством упрочнения его структуры.

1 способ: Модификация глауконита пленкой оксида марганца

Гидратированная двуокись марганца обладает концевыми ОН- группами, которые функционируют как ионообменные центры. Это соединение принято считать сорбентом более широкого действия, чем оксигидрат железа, алюминия и других многовалентных металлов. Модификацию осуществляли нанесением пленки на поверхность глауконита, которая предотвращала пептизацию сорбента. Методика нанесения пленки двуокиси марганца заключалась в последовательном пропускании через колонку с сорбентом растворов $KMnO_4$ и $MnCl_2$, где реакция образования крипомелана происходила прямо на поверхности зерен глауконита. Экспериментальным путем определена оптимальная скорость пропускания растворов через колонку с глауконитом.

Образцы модифицированного глауконита, использовали в сорбционных экспериментах, где качестве тестируемого элемента были выбраны ионы аммония. На рис. 5 представлены изотермы сорбции ионов аммония природным и

модифицированным глауконитом. Изотермы сорбции в исследуемом интервале концентраций удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра. Максимальная адсорбция для природного и модифицированного глауконита составила $0,022 \pm 0,004$ и $0,068 \pm 0,006$ моль/кг соответственно. Кинетическая зависимость (рис. 6) свидетельствует о внешнедиффузионной сорбции. Ионы аммония взаимодействуют с концевыми OH- группами по ионообменному механизму, о чем свидетельствует выделение в раствор H^+ - ионов после сорбции.

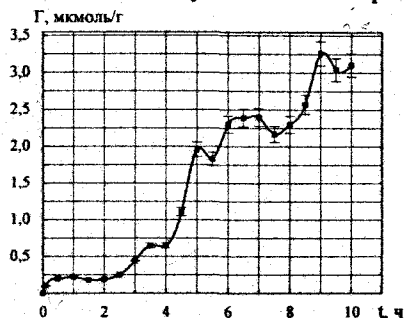


Рис. 4. Кинетика сорбции ионов аммония глауконитом в Na-форме

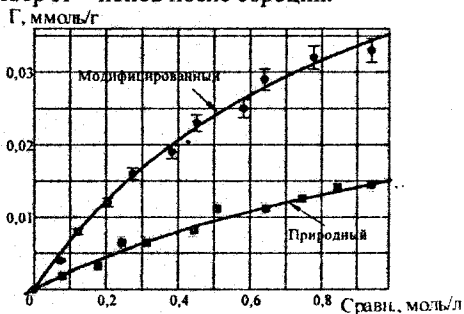


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов аммония природным и модифицированным ($MnCl_2 + KMnO_4$) глауконитом

Изучение влияния pH на сорбцию ионов аммония (рис. 7) модифицированным глауконитом в интервале равновесных концентраций 0...2,5 ммоль/л показало, что максимальные значения адсорбции насыщения отмечены в интервале pH 7...9 и составляют 0,05...0,10 моль/кг.

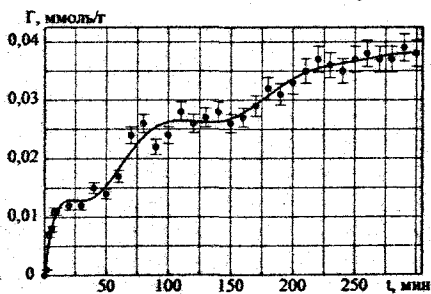


Рис. 6. Кинетика сорбции ионов аммония модифицированным глауконитом

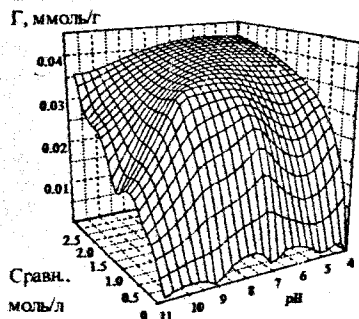


Рис. 7. Изотермы сорбции ионов аммония модифицированным глауконитом при переменном значении pH

2 способ: Модификация глауконита пленкой оксигидрата
 РЗЭ (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+})

В результате исследований сорбции РЗЭ глауконитом был обнаружен эффект сверхстехиометрической автоволновой сорбции РЗЭ глауконитом. В интервале равновесных концентраций РЗЭ растворе 0 ... 0,1 моль/л глауконит проявил повышенную обменную способность к ионам РЗЭ (рис. 8). Оксигидраты РЗЭ (ОГ РЗЭ) представляют собой сорбенты, используемые для очистки промышленных сточных вод. При повторной сорбции РЗЭ на минерале, отмечается аддитивное увеличение количества сорбированных ионов РЗЭ, перешедших в фазу глауконита (табл. 5). Сорбция РЗЭ на глауконите привела к образованию внешней рельефообразующей пленки из ОГ РЗЭ, соответственно снизила склонность к пептизации и значительно увеличила сорбционную емкость.

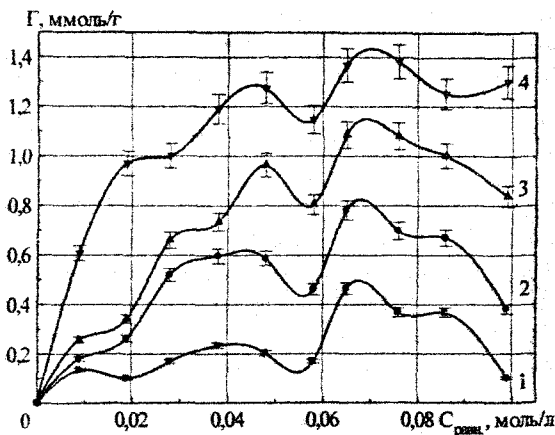


Рис. 8. Изотермы сорбции ионов лантана глауконитом, где 1,2,3,4 – n-й цикл модификации глауконита

Модификация образцов глауконита заключается в последовательном проведении следующих операций: насыщение глауконита ионами РЗЭ и высушивание образцов после сорбции до воздушно-сухого состояния; обработка раствором КОН и отмывка глауконита до нейтрального рН с последующим высушиванием образцов до воздушно-сухого состояния.

Таблица 5

Сорбируемый ион	Статическая обменная емкость, ммоль/г			
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл
Y^{3+}	0,14	0,25	0,98	1,30
La^{3+}	0,20	0,45	0,80	1,30
Gd^{3+}	0,15	0,30	0,40	—

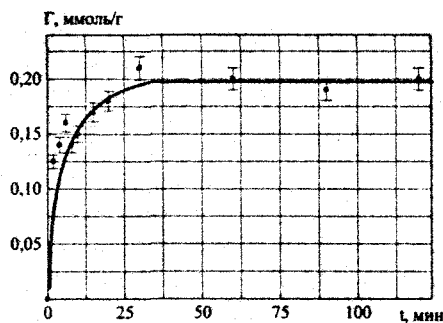


Рис. 9. Кинетика сорбции ионов гадолиния глауконитом

3 способ: Термообработка

Согласно литературным данным термическая обработка сорбентов может упрочнять структуру и увеличивать их сорбируемость. Результатом прокаливания сорбентов является изменение структуры минерала, которая после обжига приобретает структуру сходную со структурой силикагеля, который в свою очередь является широко используемым промышленным сорбентом.

Предварительно прокаленные образцы глауконита, использовали в сорбционных экспериментах, где качестве тестируемых элементов были выбраны ионы Zn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{3+} . Изучение влияния термической обработки глауконита в температурном интервале от 200 до 1000°C показало, что с увеличением механической прочности минерала происходит закономерное снижение емкости, сжатие межплоскостного расстояния, что объясняется удалением структурно связанной воды. Прокаливание глауконита в течение от 0,5 до 3 часов при температуре 350°C незначительно изменило сорбционную емкость минерала. В табл. 6 приведены значения статической обменной емкости предварительно прокаленных образцов глауконита по отношению к ионам Zn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{3+} .

Таблица 6

Сорбируемый ион	Статическая обменная емкость, ммоль/г					
	без обр.	200	300	400	500	600
T прокали, °C в течение 1 ч						
Fe^{3+}	0,11	0,10	0,07	0,06	0,06	0,05
Zn^{2+}	0,15	0,15	0,14	0,14	0,11	0,10
t прокат., мин При $T=350^\circ C$						
NH_4^+	0,08	0,09	0,09	0,08	0,08	-

4 способ: *Обработка глауконита растворами кислоты, щелочи*

При обработке глауконитов кислотой происходит “растворение” внутренней области решетки, связанное с удалением основной массы гидратированных оксидов. При этом на поверхности глауконита образуются тонкие прослойки аморфной фазы. В табл. 7 представлены результаты сорбционных экспериментов, где глауконит был предварительно выдержан под соответствующим раствором.

Таблица 7

Модифицирующий раствор	Статическая обменная емкость*, ммоль/г			
	Время выдержки глауконита в химических растворах, нед.			
	без обр.	1	8	12
HCl 0,1M	0,30	0,25	0,21	0,25
KOH 0,1M	0,30	0,24	0,20	0,21
KOH 0,01M	0,30	0,22	0,40	0,27
KOH 0,05M	0,30	0,60	0,25	0,25

*Сорбция ионов Y^{3+} .

Незначительные изменения сорбционной емкости, обработанного раствором кислоты, минерала связаны с не существенным изменением структуры глауконита. Обработка растворами щелочи привела к адсорбции OH- комплексов алюмосиликатным каркасом, в результате чего, несколько увеличилось количество обменных центров и возросли значения обменной емкости. Пептизационные процессы, методом обработки глауконита растворами кислоты или щелочи, не удалось предотвратить.

Использование глауконита при биологической очистке сточных вод

Одним из современных методов очистки сточных вод от аммонийного азота является микробиологический метод очистки. В процессе биологической очистки аммиак подвергается воздействию микроорганизмов - нитрификаторов, окисляющих его в аэробных условиях последовательно в нитриты и нитраты. Нитрифицирующие микроорганизмы способны прилипать к твердой поверхности, в результате чего образуется биопленка. Перспективным направлением совершенствования технологии очистки сточных вод является комбинированный биосорбционный метод. В работе исследовалось влияние глауконита на удаление аммонийного азота при биологической очистке в лабораторном реакторе периодического действия с принудительной аэрацией.

По динамике образования нитритов и нитратов удаление аммонийного азота в присутствии глауконита протекало быстрее и более полно. Возможный механизм влияния глауконита заключается в сорбции минералом аммонийного азота, который затем окисляется в нитриты иммобилизованными на его поверхности бактериями – нитрификаторами. На освободившиеся места снова сорбируется аммоний и вновь подвергается микробному окислению. В результате до-

бавки глауконита в лабораторный реактор микроорганизмы, поселившиеся на поверхности минерала, оказываются в благоприятных условиях, где обеспечивается быстрая диффузия аммонийного азота, соответственно повышается степень удаления аммонийного азота.

Практическое применение глауконита в процессах биологической очистки, осуществляемой в аэротенках или реакторах с псевдооживленным слоем, возможно только после предварительной модификации оксидами марганца.

В пятой главе представлены результаты расчетов молекулярного моделирования сорбционных процессов на глауконите. Для ионов лантана, иттрия, гадолиния значения сорбционной емкости в несколько раз выше, чем значения для щелочных и щелочно-земельных элементов, ионов аммония, что объясняется различиями в характере кинетических зависимостей и соответственно в механизмах сорбции. Механизм специфической сорбции РЗЭ позволяют предложить результаты молекулярного моделирования сорбционных процессов на глауконите, путем расчета энергии взаимодействия в системе "сорбируемый ион – глауконит".

Моделирование структуры глауконита производилось после математического расчета геометрических координат каждого из атомов фрагмента структуры глауконита (рис. 11) на основе справочных данных о длинах связей.

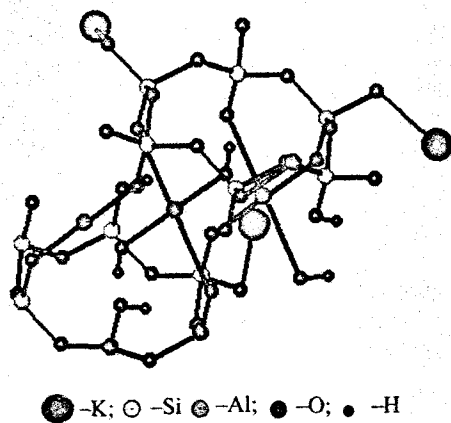


Рис. 11. Фрагмент структуры глауконита
 $(K(R_{1.33}^{3+} R_{0.67}^{2+})(Si_{3.67} Al_{0.33})O_{10}(OH)_2)_3$

С использованием генетического алгоритма оптимизации при поиске структуры, отвечающей минимуму потенциальной энергии, производили оптимизацию геометрии структуры глауконита. Учет влияния соседних ячеек производился в модифицированном приближении Борна для кристаллических тел. Методами молекулярной механики взаимодействующие атомы частицы глауконита и сорбируемого иона устанавливали на равновесном расстоянии ван-дер-ваальсового взаимодействия и вновь оптимизировали геометрию системы.

Расчет энергии межатомного взаимодействия в системе производился с помощью потенциала Леннарда – Джонса. Полная энергия (E) взаимодействия в системе представляется в виде суммы вкладов кулоновских (E_Q) и ван-дер-ваальсовых взаимодействий (E_{VDW}).

Вариация состава элементарного фрагмента в пределах формулы $(K(R_{1,33}^{3+}R_{0,67}^{2+})(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2)_3$ путем изменения элементов R не приводит к существенному изменению энергий взаимодействий в ряду катионов редкоземельных элементов, что говорит о неспецифичности участков сорбции.

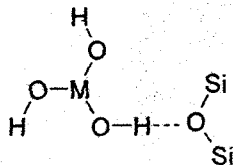
В отличие от них, энергии взаимодействий катионов элементов низших периодов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) весьма существенно зависят от характера элементов R и минимальны в случае меньших по катионному радиусу элементов ($R^{3+} = Al^{3+}$; $R^{2+} = Mg^{2+}$). Это говорит о преимущественно ионообменном механизме сорбции катионов элементов низших периодов путем замещения протонов во фрагментах $-R-OH$.

Для редкоземельных элементов с крупной электронной оболочкой с хорошо поляризуемыми d (для La^{3+} , Y^{3+}) и f (для Gd^{3+}) электронными уровнями решающий вклад в энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий вносит дисперсионная составляющая. Энергии ван-дер-ваальсовых (E_{VDW}) взаимодействий катионов редкоземельных элементов весьма велики по абсолютной величине и имеют порядок сходный с энергиями специфических взаимодействий, таких как водородная связь и составляют по абсолютной величине 11 ... 13 кДж/моль (табл. 8).

Таблица 8

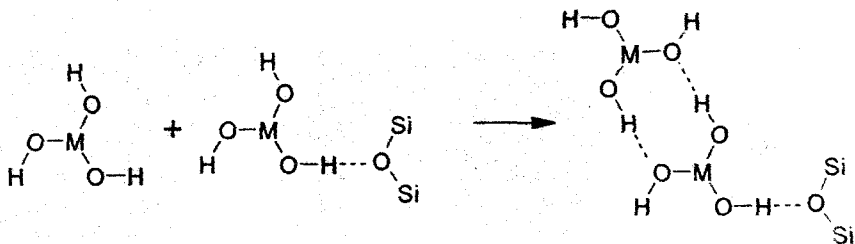
Катион	E, кДж/моль	E_{VDW} , кДж/моль	E_Q , кДж/моль
La^{3+}	-16,3	-11,6	-4,7
Fe^{3+}	-1,7	-0,9	-0,8
Mg^{2+}	-0,2	-0,1	-0,1
Gd^{3+}	-16,3	-13,4	-2,9

Взаимодействие в сорбционном комплексе "катион редкоземельного элемента – глауконит" может иметь специфический характер, которое обусловлено образованием водородных связей оксигидратной формы редкоземельного элемента с атомами кислорода глауконита:

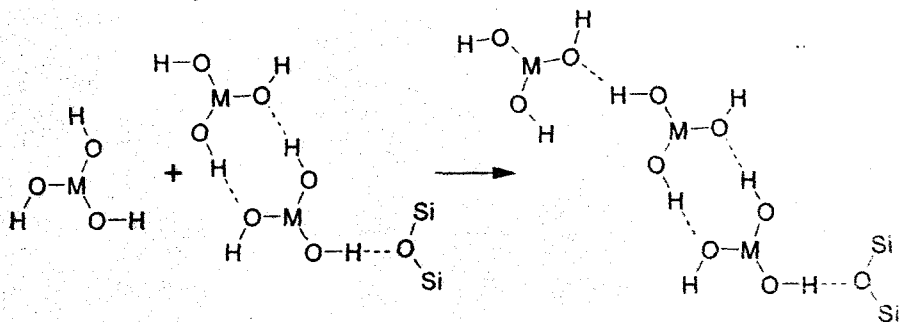


В этом случае оставшаяся свободная пара гидроксильных групп, способная к дальнейшему образованию водородных связей, может инициировать последующий рост цепочки полимерного оксигидрата.

Данный процесс объясняет вид кривых, наблюдаемых при многократной адсорбции. Поскольку рост цепей при многократной адсорбции начинается асинхронно, соответственно в адсорбционном слое одновременно начинают присутствовать цепочки с одним и двумя концевыми центрами образования водородной связи:



Таким образом, сорбция редкоземельных элементов на глауконите обеспечивается водородными связями и включает в себя периодическое образование одной или двух таких связей:



Произведенное компьютерное моделирование позволяет предсказать высокую селективность материала к группе РЗЭ, которые обычно считаются модельными ионами трансплутониевых элементов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Пептизационные процессы разрушения зерен *природного* глауконита в воде оказывают решающее влияние на технологические параметры минерала, что следует учитывать при использовании глауконита в процессах водоподготовки.
2. Определены значения статической обменной емкости *природного* глауконита по отношению к катионам щелочных и щелочно-земельных элементов, ионам аммония, редкоземельным элементам, которые составляют 0.10...0.16, 0.6...0.8 и 0.30...1.40 моль/кг соответственно.
3. Разработаны методики модификации глауконита оксигидратами тяжелых металлов. Повышение сорбционной емкости *модифицированного* глауконита связано с увеличением количества обменных центров сорбента. Образовавшаяся поверх зерна рельефообразующая пленка из оксигидратов тяжелых металлов препятствует диспергированию глауконита в воде.
4. Высокая специфичность глауконита к редкоземельным d-, f- элементам обу-

словлена дисперсионными силами ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Сорбция щелочных и щелочно-земельных элементов глауконитом происходит по ионообменному механизму.

5. Практическое использование *модифицированного* оксидом марганца глауконита возможно при разработке технологий очистки природных вод от тяжелых металлов, для умягчения и снижения окисляемости, а также при биологической очистке сточных вод от аммонийных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО

В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е., Кувыкина Е.А. Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багарякского месторождения// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – Вып. 3. – С. 64 – 69.

2. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Структурно - морфологические особенности глауконита Багарякского месторождения// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2000. – Вып. 3. – С. 63 – 67.

3. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Применение глауконита для очистки окружающей водной среды// Труды Международного Форума по проблемам науки, техники и образования. – М.: Академия наук о земле, 2001. – Том 3. – С. 85 – 88.

4. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Уральский глауконит и возможности его применения для очистки воды от техногенных загрязнений// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия “Строительство и архитектура”. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – №5 (05). – Вып.1. – С. 59 – 62.

5. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Неорганические иониты и возможности их применения для очистки окружающей среды от техногенных загрязнений// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – Вып. 4. – С. 63 – 67.

6. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Использование глауконита Уральских месторождений в процессах очистки воды от аммиака// Безопасность биосферы: Сборник тезисов докладов. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2002. – С. 50.

7. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Реабилитация городских водоемов г. Карабаша глауконитом Уральских месторождений// Тезисы докладов VI региональной научно- практической конференции “Проблемы экологии, экологического образования и просвещения в Челябинской области” 18 – 19 апреля 2002 г. – Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 2002. – С. 130 – 132.

8. Сухарев Ю.И., Ходоровская Н.И., Кувькина* Е.А. Использование глауконита в процессах водоподготовки// Сборник докладов научно-практической конференции “Сырьевая база для керамической, стекольной и огнеупорной промышленности Урала. Проблемы. Решения”. – Челябинск: Изд-во ЧДУ, 2002. – С. 95 – 99.

9. Сухарев Ю.И., Кувькина* Е.А. Использование глауконита Уральского месторождения в процессах очистки воды от железа (II, III)// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – Вып. 1. – С. 62 – 66.

10. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Григорьева Е.А. Математическое моделирование структуры глауконита уральского месторождения// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – Вып. 1. – С. 137 – 142.

11. Сухарев Ю.И., Григорьева Е.А. Использование глауконита при решении проблем водохозяйственного комплекса// Сборник докладов научно-практической конференции “Проблемы водохозяйственного комплекса. Водные ресурсы Южного Урала – 2004”. – Челябинск: Изд-во ЧДУ, 2004 (в печати).

12. Сухарев Ю.И., Кувькина* Е.А. Глауконит как перспективный природный сорбент// Сборник материалов научной конференции студентов “Проблемы экологии и природопользования в Челябинской области”. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ (в печати).

* Девичья фамилия диссертанта

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 29.04.2004. Формат
60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93 . Уч.-изд. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ 125 / 158.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.