

## К ВОПРОСУ О СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ВОДЫ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНОЙ

**Рассмотрена проблема очистки воды природными глинистыми минералами. Установлена принципиальная возможность использования модифицированной монтмориллонит содержащей глины в качестве адсорбента для очистки воды от ионов кальция, магния, железа, хлоридов, сульфатов и остаточного хлора. Показано влияние дисперсного состава частиц глины на ее сорбционную активность.**

**Ключевые слова:** монтмориллонит содержащая глина, фракции, сорбционная активность, модифицирование.

Основной проблемой для России является не количество питьевой воды, а достижение ее нормативного качества. Вопрос качества питьевой, природной и технологической вод имеет большое значение. Загрязненная вода – это гетерогенная смесь растворенных, коллоидных и взвешенных в воде примесей органического и неорганического характера. Из ряда основных показателей качества питьевой воды для Оренбургской области наиболее важными являются: общая жесткость, содержание железа, хлоридов, меди, сульфатов, остаточного хлора, натрия и нефтепродуктов [1].

Одним из эффективных методов очистки воды считается сорбционный. Обычная последовательность процессов физико-химической очистки воды следующая: аэрация – коагуляция – отстаивание (флотация) – фильтрование – сорбция. Сорбционная обработка является «финишной» операцией после очистки воды от грубодисперсных, коллоидных частиц и растворенных примесей [2], [3]. Применение некоторых глин для очистки воды возможно благодаря их высокой сорбционной и ионообменной активности.

Существует комплекс признаков, по которым можно классифицировать адсорбенты: структурное состояние, размеры пор, характер их распределения по размерам, форма частиц глинистых минералов и пор [4], [5]. Монтмориллонит относится к сорбентам с изменяющимся в процессе адсорбции размерами микропор и с расширяющейся элементарной ячейкой; параметр с кристаллической ячейки минерала может увеличиваться на 3–10 Å [6]. В межпакетное пространство монтмориллонита внедряется один или несколько молекулярных слоев адсорбируемого вещества.

Кроме первичной микропористости, обусловленной кристаллическим строением, сорбент имеет вторичные, переходные поры, образованные зазорами между контактирующими частицами. Переходную пористость в монтмориллоните можно существенно увеличить путем обработки горячими минеральными кислотами, в процессе которой частично растворяются оксиды алюминия, железа и магния и образуется аморфный кремнезем. Основными обменными катионами являются  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{H}^+$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Na}^+$ .

### Материалы и методы исследования

В качестве сорбента исследовали монтмориллонит содержащую глину из Южно-Оренбургского месторождения, расположенного в 12 километрах к югу-востоку от г. Оренбурга. Данная порода является мелкодисперсной, средний размер частиц основного минерала (монтмориллонита) менее 1 мкм.

Химический состав глины представлен  $\text{SiO}_2$  (55,9%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,63%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (9,51%),  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  (4,14%),  $\text{MgO}$  (2,05%),  $\text{TiO}_2$  (0,86%) и  $\text{CaO}$  (0,72%), потери при прокаливании составили 7,08% [7]. Таким образом, по содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169 – 75, глина относится к полукислым.

Фазовый состав глинистого материала представлен свободным кварцем, кристобалитом и тридимитом (более 50% об.), монтмориллонитом (более 20%), корундом (более 15%) и хлоритом (около 5%). Объемная доля аморфных составляющих не превышает 10% [8].

Ранее было установлено [9], что эта глина с точки зрения радиационной безопасности может использоваться как сырье для любых фун-

кциональных материалов без ограничений, в том числе, как сорбент для питьевой воды.

В настоящей работе экспериментально изучена сорбционная способность монтмориллонит содержащей глины Оренбуржья при очистке питьевых вод от неорганических примесей: ионов кальция, магния, хлорид – ионов, сульфат – ионов, ионов железа. Апробированы методы комплексного модифицирования глинистых структур, включающего их кислотную и кислотно-солевою обработку.

Для оценки влияния дисперсности частиц на сорбционную активность представительная проба нативной глины после измельчения и сушки при 200 °С была рассеяна на две фракции: А – (0,16...0,63) мм и В – (0,04... 0,16) мм. В работе использованы физические и химические методы исследования воды после очистки: колориметрический (определение ионов железа), титриметрический (определение ионов: кальция, магния, хлора), качественный анализ (определение ионов хлора и сульфат – ионов при промывке сорбента).

Кислотная модификация глинистого сорбента заключалась в проведении трех последующих операций [10]:

- кипячения частиц глины с серной кислотой трех концентраций (10, 20 и 30% об.) в течение 6 часов;
- промывки сорбента от сульфат – ионов в течение 10 часов;
- сушки при 105 °С 5 часов.

Кислотно-солевая модификация также состояла из трех этапов:

- кипячения глинистых частиц с хлоридом натрия и калия (2 часа);
- промывки сорбента от хлорид-ионов в течение 10 часов;
- сушки при 105 °С (5 часов).

### Результаты

Установлено, что кислотная и кислотно-солевая обработки повышают сорбционную способность нативной глины. Однако, сорбционная способность образцов, подвергнутых кислотной модификации, значительно снижается через 2 недели, происходит «старение» сорбента (рисунок 1). Во всех случаях, сорбционная активность частиц крупной фракции А снижается в большей степени. Максимальная деградация сорбента отмечается после использования 30%-ного раствора серной кислоты.

Для создания сорбентов, устойчивых во времени, необходима кислотно-солевая модификация. Сорбционная активность при этом способе модификации глинистых частиц практически не изменяется. При кислотной модификации образцов происходит значительное изменение их истинной плотности, образование пор вследствие растворения полуторных оксидов и разрушения кристаллической структуры монтмориллонита. При обработке глин солевыми растворами образцы приобретают еще большую пористость. В результате комплексного модифицирования, включающего в себя сернокислотную обработку и активацию растворами хлорида натрия и калия, происходит увеличение поглотительной способности глины по отношению к ионам кальция, магния, хлорид – ионам, сульфат – ионам, ионам меди и железа. Эффективность адсорбирования неорганических примесей глинистыми

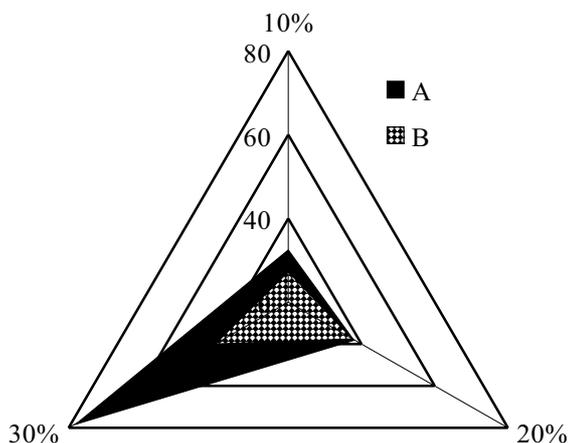


Рисунок 1. Снижение сорбционной активности образцов глины, модифицированных 10, 20 и 30% растворами серной кислоты, за 2 недели

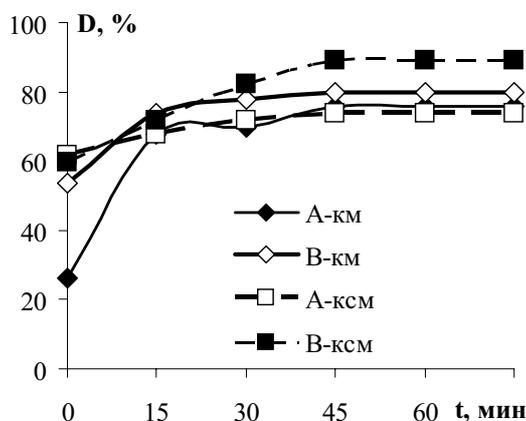


Рисунок 2. Временные зависимости степеней извлечения ионов железа модифицированными сорбентами

Таблица 1. Сорбционная активность модифицированных глинистых образцов

Показатель качества воды	Сорбционная активность глины, %	Оптимальный адсорбент	
		Фракция частиц	Вид модификации
Общая жесткость, ммоль/л	86	В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотная, 10 и 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Содержание Са <sup>2+</sup> -ионов, мг/дм <sup>3</sup>	87	А (0,63 ÷ 0,16 мм) В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотно-солевая 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + р-р NaCl
Содержание Mg <sup>2+</sup> -ионов, мг/дм <sup>3</sup>	55	В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотная, 10 и 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Хлорид - ионы, мг/дм <sup>3</sup>	76	А (0,63 ÷ 0,16 мм) В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотно-солевая 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + р-р NaCl
Сульфат - ионы, моль экв/мл	84	В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотная, 10 - 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ионы железа, %	80	В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотная, 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ионы железа, %	89	В (0,16 ÷ 0,04 мм)	Кислотно-солевая 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + р-р NaCl

частицами после обоих типов модифицирования приведена в таблице 1.

Видно, что наибольшую сорбционную способность в большинстве случаев проявляют образцы, модифицированные 30%-ной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> мелкой фракции В. Крупная фракция лучше сорбирует ионы с большим эффективным радиусом – ионы кальция, хлора, а мелкая – ионы магния, меди, железа. Для повышения эффективности очистки питьевой воды от хлорид-ионов, необходимо использовать глинистые сорбенты, модифицированные в жестких условиях (30 % серной кислотой) обеих фракций, кислотной и кислотно – солевой модификации.

Максимальная эффективность очистки воды от сульфат – ионов, наблюдается при использовании образцов мелкой фракции, модифицированных в жестких и мягких условиях.

Превышение значений ПДК ионами железа наблюдается практически во всех водных источниках. Поэтому очистка воды от ионов железа или, по крайней мере, существенное снижение их содержания имеет первостепенное значение. На рисунке 2 представлены результаты

извлечения ионов железа модифицированными сорбентами. Значения степени извлечения D достигают 70% во время первых 15 минут. В течение следующего часа степень извлечения плавно меняется, достигая максимального значения 90% для сорбента, полученного из фракции В после кислотно-солевой модификации (В-ксм). Следует отметить, что выбор более крупной фракции А приводит к снижению показателя D на 20%, т. е. к худшему результату.

### Выводы

1. Исследованная монтмориллонит содержащая глина после кислотно-солевой модификации становится эффективным адсорбентом. Кислотно – солевая обработка стабилизирует структуру модифицированных образцов и позволяет использовать их длительное время.

2. Эффективность очистки воды зависит от размера частиц глинистых минералов и эффективных радиусов ионов, загрязняющих воду. Крупная фракция лучше сорбирует ионы большего радиуса – ионы кальция, хлора. Мелкая – ионы магния, железа.

29.04.2014

### Список литературы:

1. Экология Оренбургской области. Оренбургская область. Водные ресурсы. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.uralgeo.net/polut\\_or.htm](http://www.uralgeo.net/polut_or.htm). Проверено 15.03.2014 г.
2. Гончарук, А.Ю. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах / А.Ю. Гончарук, А.П. Ильин // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – №3. – С. 287–298.
- 3 Хресанов, В.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Белгородской области / В.А. Хресанов, А.Н. Петин, М. М. Яковчук. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2000. – 245 с.

4. Сальникова, Е.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов / Е.В. Сальникова, М.Л. Мурсалимова, А.В. Стряпков. – Оренбург: ОГУ, 2005. – 157 с.
5. Мерабишвили, М.С. Бентонитовые глины / М.С. Мерабишвили. – Тбилиси, КИМС Министерства геологии СССР, 1979. – 305 с.
6. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957. – 868 с.
7. Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник ОГУ. – 2010. – №6 (112). – С.113–117.
8. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины: монография / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова. – LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2012. – 92 с. – ISBN: 978-3-8454-2805-5.
9. Каныгина, О.Н., Монтмориллонит содержащая глина Оренбуржья как сырье для функциональных материалов / О.Н. Каныгина, И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №10 (159). – С. 315–318.
10. Кормош, Е.В. Модифицирование монтмориллонита для комплексной сорбционной очистки сточных вод: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.11 / Е.В. Кормош; Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2009. – 184 с.

Сведения об авторах:

**Каныгина Ольга Николаевна**, декан физического факультета  
Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор,  
e-mail: onkan@mail.ru

**Четверикова Анна Геннадьевна**, заведующий кафедрой общей физики  
Оренбургского государственного университета, e-mail: KR-727@mail.ru

**Стрекаловская Алевтина Дмитриевна**, доцент кафедры медико-биологической техники  
Оренбургского государственного университета, кандидат биологических наук

**Варламова Ольга Владимировна**, студентка химико-биологического факультета  
Оренбургского государственного университета  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372508