

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Г.Г. Михайлов, Т.М. Лонзингер, А.Г. Морозова,
В.А. Скотников, А.В. Лонзингер, А.А. Кутуев*

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Деятельность предприятий цветной металлургии приводит к загрязнению окружающей среды. В Челябинской области зоной экологического бедствия является территория Карабашского промышленного района. Одним из предлагаемых проектов по снижению уровня загрязнений является сбор воды Рыжего ручья, наиболее загрязнённого водного объекта, в водоёмах биологической площадки. Высокая концентрация тяжёлых металлов в воде Рыжего ручья требует специальной подготовки дна водоёма – приёмника биологической площадки, в противном случае возникает опасность попадания загрязнителей в грунтовые воды, а затем в Аргазинское водохранилище. В качестве основы дна водоёмов предполагается использовать природные материалы, в частности, глины. В статье приведены результаты исследования зависимости сорбционных характеристик наиболее широко распространённых природных алюмосиликатов (глин) от их состава и структуры. Установлено, что поглощательная способность естественных глинистых пород Челябинской области ограничена и обратима. Исследованные каолины Еманжельинского и Кыштымского месторождения, а также Огланлинский монтмориллонит не могут быть рекомендованы в качестве материала для защитных барьеров.

Ключевые слова: тяжёлые металлы; сорбционные характеристики; каолин; монтмориллонит; структура; реабилитация природных объектов.

Реабилитация природных объектов, загрязнённых технологическими отходами с высоким содержанием тяжёлых металлов, является важнейшей экологической задачей для Челябинской области и, в частности, для Карабашского промышленного района. За время существования Карабашского медеплавильного комбината количество промышленных выбросов составило более десяти миллионов тонн. Деятельность комбината привела к интенсивному загрязнению почв, водных объектов, донных отложений и атмосферы токсичными веществами в масштабах, представляющих угрозу для проживающего здесь населения. Путем миграции по пищевым цепям загрязнения попадают в организм человека, вызывая единовременные или хронические отравления.

В результате реконструкции комбината, применения современного оборудования и технологий в настоящее время снижена экологическая нагрузка на окружающую среду, но срочно необходимы мероприятия по реабилитации ранее загрязнённых природных объектов. Одним из предлагаемых проектов по реабилитации является сбор воды Рыжего ручья, наиболее загрязнённого водного объекта, в водоёмах биологической площадки. Воды Рыжего ручья, образующегося на рудничном дворе комбината из смывных вод обогатительной фабрики при впадении в реку Сак-Элга, содержат большое количество сульфат-ионов, железа, меди, цинка и других элементов. Высокий уровень загрязнения Рыжего ручья требует специальной подготовки дна водоёма – приёмника биологической

площадки, в противном случае возникает опасность попадания тяжёлых металлов в грунтовые воды, а затем в Аргазинское водохранилище. В качестве основы дна водоёмов предполагается использовать природные материалы, в частности, глины.

Целью данной работы является исследование зависимости сорбционных характеристик наиболее широко распространённых природных алюмосиликатов – глин от их состава и структуры, сравнение эффективности сорбции тяжёлых металлов глинами и синтезированным в университете композиционным сорбентом.

Задачи исследования:

- физико-химический анализ структуры и состава глин;
- определение влияния состава и структуры глин на сорбционные характеристики.

Методы исследования

При выполнении работы использованы:

- атомно-абсорбционная спектроскопия на Optima 2100DV;
- электронно-микроскопический анализ на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV;
- дифференциально-термический анализ на дериватографе MOM Q-1500D;
- рентгенофазовый анализ на дифрактометре Advance D8;
- метод моделирования сорбционных процессов.

Результаты исследований

В качестве потенциальной сырьевой базы для рекультивации природных объектов Карабашского промышленного района исследованы образцы природных глин имеющих разную структуру и состав: монтмориллонит Огланлинского месторождения в Туркмении, каолины Еманжелинского и Кыштымского месторождений Челябинской области.

Фазовый состав глин определяли методом рентгенофазового анализа. Полученные результаты приведены в табл. 1.

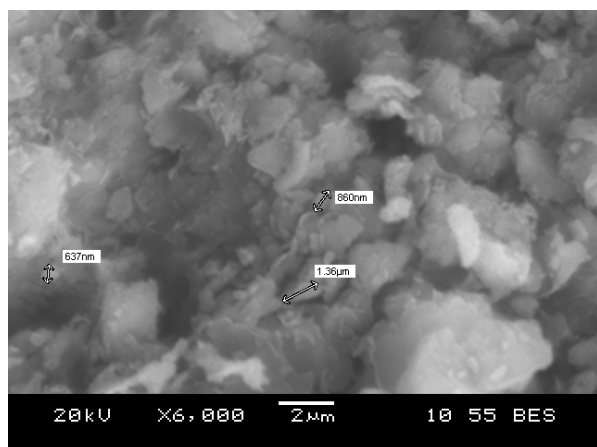
Состав и дисперсность образцов глин исследовали методами микрорентгеноспектрального электронно-микроскопического анализа. Полученные результаты приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Основу Огланлинского монтмориллонита составляют агрегатированные частицы, размер кото-

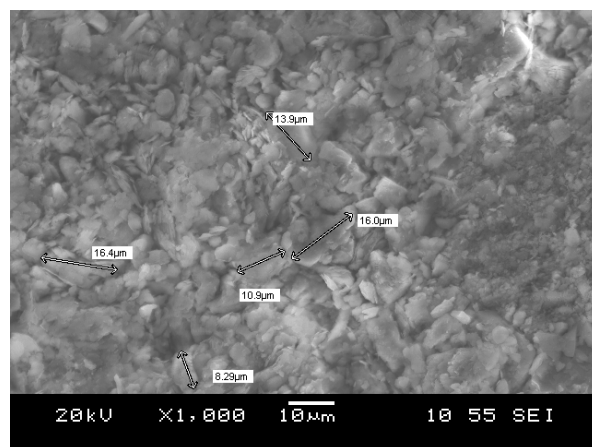
Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа глин

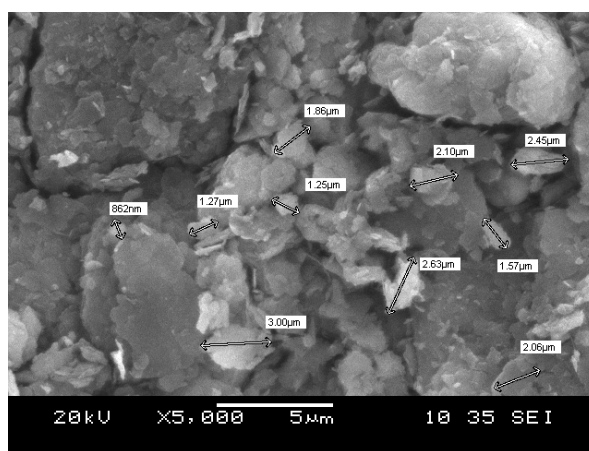
Наименование образца	Фазовый состав	Химическая формула	Количество, мас. %
Огланлинский монтмориллонит	Кварц	SiO ₂	32,20
	Монтмориллонит	Al _{3,33} Mg _{0,67} (Si ₈ O ₂₀)(OH) ₄ + 0,67Na	40,70
	Каолинит	Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)	27,10
Еманжилинский каолин	Кварц	SiO ₂	36,40
	Каолинит	Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)	39,50
	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	24,10
Кыштымский каолин	Кварц	SiO ₂	35,80
	Каолинит	Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)	38,72
	Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	25,48



а)



б)



в)

Рис. 1. Внешний вид и размеры частиц глин: а – Огланлинский монтмориллонит; б – каолин Еманжелинского месторождения; в – каолин Кыштымского месторождения

Результаты микрорентгеноспектрального анализа глин

Наименование образца	Содержание элементов, мас. %										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ti	Итого
Огланлинский монтмориллонит	5,66	54,63	0,6	1,57	5,41	28,64	0,28	2,09	1,12	0	100
Еманжелинский каолин	0	58,32	0	0	16,57	22,60	0,70	0	1,04	0,77	100
Кыштымский каолин	14,92	53,58	0	0,21	12,12	17,38	0,22	0,32	0,69	0,56	100

рых не превышает 1–1,5 мкм (рис. 1, а). Кристаллы очень мелки и обычно имеют вид неправильных листочков. Основная масса каолина Еманжелинского месторождения состоит из мелколистовых слоистых частиц, размеры которых варьируются от 1 до 16 мкм (рис. 1, б). Анализ образца каолина Кыштымского месторождения показал, что в его структуре преобладают крупные чешуйчатые частицы. Размер частиц варьируется от 1 до 8 мкм (рис. 1, в), однако часто встречаются крупные включения (20–40 мкм). Этот алюмосиликат характеризуется невысокой степенью дисперсности.

Данные микрорентгеноспектрального анализа показывают, что в составе Огланлинского монтмориллонита присутствуют катионы, способные к ионному обмену: Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , количество которых равно 4,54 %.

В каолине водородные связи между гидроксильными группами октаэдрической сетки одного пакета и кислородами тетраэдрической сетки соседнего пакета обеспечивают прочное взаимодействие, благодаря чему, вхождение катионов каких-либо компонентов в межпакетные пространства затруднено. Поскольку каолин обычно не имеет большого отрицательного заряда в кристаллической решетке и не способен к межпакетной сорбции вещества, то число катионов, компенсирующих отрицательный заряд элементарного пакета, невелико [1].

Поэтому в составе каолина Еманжелинского месторождения присутствует незначительное количество (1,47 %) катионов, способных к ионному обмену (K^+ , Ti^{3+}). В составе Кыштымского каолина количество катионов, способных к ионному обмену (K^+ , Ti^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}), также не превышает 1,31 %.

Проведенный электронно-микроскопический анализ образцов глин показал, что монтмориллонит имеет наиболее мелкодисперсную структуру по сравнению с каолинитами. Количество и содержание катионов, способных к ионному обмену, в монтмориллоните в десятки раз больше, чем в исследованных каолинах.

На сорбционную способность материалов оказывает влияние структура, состав и количество обменных катионов, размер частиц, удельная поверхность. В табл. 3 приведены основные показатели, определяющие сорбционную способность глин.

Сравнение величины удельной поверхности и количества обменных катионов позволяют предположить, что в большей степени сорбционными свойствами обладает Огланлинский монтмориллонит.

В стационарных условиях изучали взаимодействие образцов глин с модельным раствором, содержащим 2,9 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (750 мг/л катионов меди). Концентрация модельного раствора выбрана на основе анализа содержания меди в водоёмах г. Карабаша. Время экспозиции составляло 6 недель, при этом каждую неделю сливали раствор с поверхности глины для последующего анализа и заливали новую порцию с исходной концентрацией. Соотношение жидкое/твёрдое поддерживали равным 30/1. Изменение концентрации катионов меди при контакте с модельным раствором представлено на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные показывают, что процесс сорбции катионов меди каолиновой глиной Еманжелинского месторождения происходит в течение 3 недель, после чего начинается процесс десорбции и катионы меди

Таблица 3

Основные показатели, определяющие сорбционную способность глин

Наименование образца	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, cm^2/g	Обменные катионы	Количество обменных катионов, %
Огланлинский монтмориллонит	1–1,5	72 813	Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+	4,54
Еманжелинский каолин	1–16	20 738	K^+ , Ti^{3+}	1,47
Кыштымский каолин	1–8	21 831	K^+ , Ti^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}	1,31

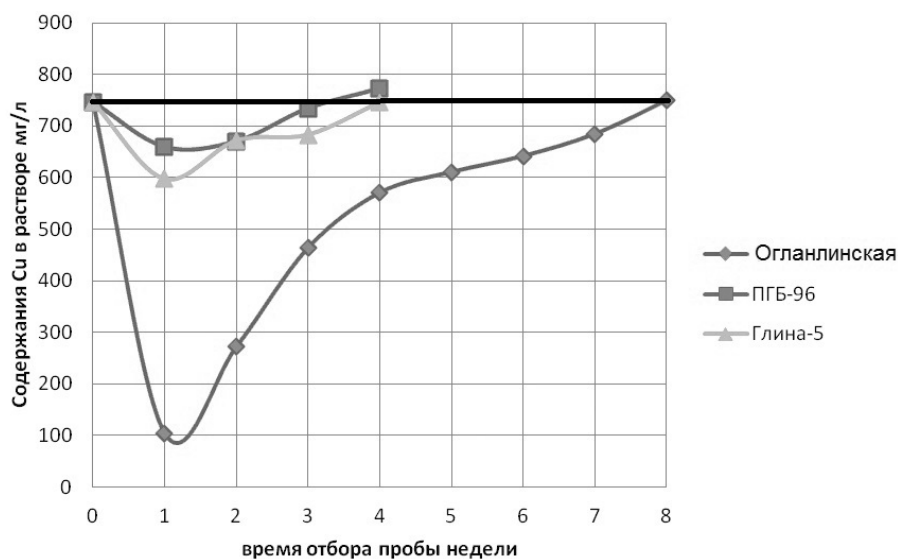


Рис. 2. Изменения концентрации катионов меди в модельном растворе при контакте с глинами

Таблица 4

Водородный потенциал модельного раствора

Названия глин	Водородный потенциал модельного раствора через промежутки времени, сут									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Монтмориллонит Огланлинского месторождения	4,9	5,5	5,1	5,0	5,0	5,0	4,9	4,9	4,9	
Каолин Еманжелинского месторождения	4,9	3,6	3,8	4	4,2	—	—	—	—	
Каолин Кыштымского месторождения	4,9	4,3	4,2	4,3	4,4	—	—	—	—	

переходят снова в раствор. Каолиновая глина Кыштымского месторождения поглощала катионы меди в течение четырёх недель, после чего начался процесс десорбции. Монтмориллонитовая глина эффективнее всех образцов в течение восьми недель поглощала медь из раствора, а затем достигла насыщения. Наиболее интенсивно концентрация катионов меди снизилась в первую неделю. В течение последующих недель степень сорбции постепенно снижалась. Промышленные стоки, попадающие в Рыжий ручей, имеют высокую кислотность, значения водородного показателя меняются в интервале 2,4–4,9. Поэтому важно не только снизить концентрацию тяжёлых металлов, но и провести нейтрализацию водных объектов и почв. Стандартным проектным решением является строительство станций нейтрализации, где в качестве реагента используется известь. В условиях Карабаша строительство такой станции приведёт к образованию шламов, насыщенных тяжёлыми металлами первого класса опасности. При утилизации шламов будут загрязнены новые территории, и распространение опасных загрязнителей продолжится. Использование глин в качестве барьерных материалов не оказывает существенного влияния на водородный показатель. В табл. 4 при-

ведены данные об изменении водородного потенциала модельного раствора при контакте с глинами.

Анализ распределения катионов меди на поверхности образцов глин проводили электронно-микроскопическим методом.

На рис. 3 и в табл. 5 представлены результаты исследования поверхности Кыштымского каолина. Химический состав каолина после контакта с раствором медного купороса практически не изменился. Сорбция меди из раствора протекает за счёт мелкодисперсной фракции каолина. Проведённый локальный химический анализ подтверждает данный вывод. По-видимому, основным механизмом сорбции меди является ионный обмен между катионами Ti^{4+} и Cu^{2+} на поверхности глины. Частицы меди в каолине после контакта с модельным раствором представлены единичными включениями, расположенными на значительном расстоянии друг от друга. Содержания меди в каолине мало и в среднем составляет 0,6 мас. %

После контакта с модельным раствором, химический состав Еманжелинского каолина изменился следующим образом. Содержание ионов Fe^{2+} , K^+ уменьшилось в 2 раза. По-видимому, ионы Fe^{2+} , K^+ активно учувствуют в обмене с катионами Cu^{2+} . Содержания меди в Еманжелин-

ском каолините после сорбции составляет в среднем 0,8 мас. %.

Результаты анализа Еманжелинского каолина представлены на рис. 4 и в табл. 6.

Результаты анализа образца монтмориллонита Огланлинского месторождения после сорбции катионов меди представлены на рис. 5 и в табл. 7. В монтмориллонитах благодаря слабому электростатическому взаимодействию между трехслойными пакетами и межпакетными катионами возможна межпакетная сорбция различных веществ, в нашем случае это катионы меди и молекулы воды. В минералах этой группы реакции обмена, поглощения и десорбции веществ могут происходить не

только на внешних, но и на внутренних поверхностях кристаллитов [2].

В процессе адсорбции содержание ионов Ca^{2+} , на поверхности уменьшилось в 3 раза. Таким образом на поверхности монтмориллонита происходит активный обмен ионов Ca^{2+} на катионы Cu^{2+} .

Ионы меди в монтмориллоните после сорбции представлены многочисленными включениями, расположенными в относительной близости друг от друга. Содержания меди в адсорбированных частицах на поверхности Огланлинского монтмориллонита изменяется от 2,4 до 9,0 мас. %, имеются включения, содержащие более 50 мас. % меди.

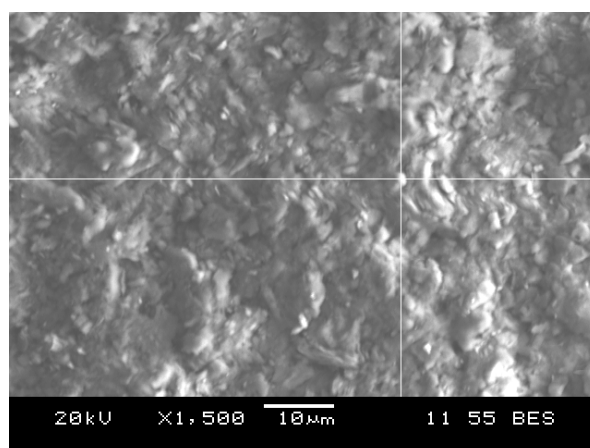


Рис. 3. Химический состав адсорбированных частиц на поверхности Кыштымского каолинита

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Таблица 5

Элемент	O	Al	Si	S	K	Ti	Fe	Cu	Итого
Содержание, мас. %	55,02	19,84	22,57	0,50	0,17	0	1,22	0,68	100,00

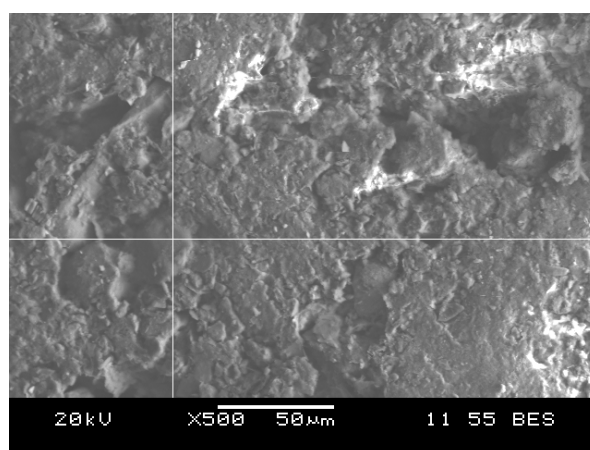


Рис. 4. Химический состав адсорбированных частиц на поверхности Еманжелинского каолина

Результаты микрорентгеноспектрального анализа Еманжелинского каолина

Таблица 6

Элемент	C	O	Al	Si	K	Ti	Fe	Cu	Итого
Содержание мас. %	4,97	55,87	14,06	22,98	0,23	0,66	0,45	0,78	100,00

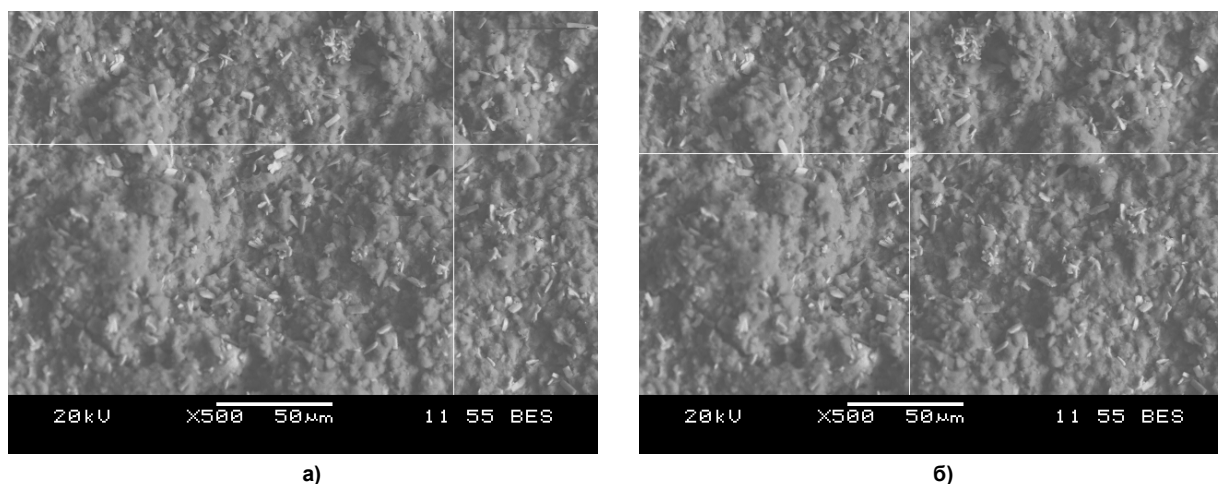


Рис. 5. Химический состав адсорбированных включений на поверхности Огланлинского монтмориллонита

Таблица 7

Результаты микрорентгеноспектрального анализа Огланлинского монтмориллонита

Элемент	Содержание, мас. %										
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Cu	Итого
Частица (рис. 5, а)	0	45,50	1,05	7,44	39,86	0,33	0,39	0,91	1,96	2,47	100
Частица (рис. 5, б)	3,18	20,68	0,82	3,26	13,89	3,45	0	0	0,46	54,25	100

В структуре монтмориллонита в отличие от каолина наблюдается большое количество энергетически неравноценных связей воды с кристаллической решёткой глины. В связи с этим в монтмориллоните ионный обмен протекает наиболее полно, чем в каолине.

На рис. 6 представлены результаты дифференциально-термического анализа Еманжелинского каолина до (а) и после (б) проведения процесса сорбции катионов меди из модельного раствора.

Внешний вид дериватограмм Еманжелинского каолинита до и после контакта с модельным раствором практически не меняется. Данный каолин обладает очень слабой сорбционной способностью, вследствие чего медь из модельного раствора закрепляется очень слабо в структуре глины.

На рис. 7 приведены результаты термогравиметрического анализа образца Огланлинского монтмориллонита после сорбции катионов меди из модельного раствора.

Данные термогравиметрического анализа показывают, что при взаимодействии монтмориллонита с пятияводным раствором медного купороса происходят формирования новых гидратных форм, связанных с внедрением катионов меди в структуру алюмосиликата (экзоэффекты при 895 и 995 °С). Об энергетической неравнозначности связи воды в новых гидратных формах свидетельствуют ступени потерь массы, находящиеся на кривой TG.

Ступенчатое обезвоживание сопровождается последовательной сменой эндо- и экзоэффектов, обусловленных процессами локального разупорядочения и последующего локального структурообразования.

В структуре монтмориллонита в отличие от каолина наблюдается большое количество энергетически неравноценных связей воды с кристаллической решёткой глины. В связи с этим в монтмориллоните ионный обмен протекает более полно, чем в каолине. Катионы меди, взаимодействуя со структурой Огланлинского монтмориллонита, участвуют в локальных перестройках кристаллической структуры глины и за счёт этого фиксируются в кристаллической решётке, поэтому время насыщения глины катионами меди в модельном растворе для монтмориллонитовой глины в 2 раза больше, чем для каолинов. Необходимо отметить, что адсорбция катионов меди монтмориллонитовой глины является обратимым процессом. Образец глины после сорбции поместили в дистиллированную воду, в которой раз в неделю определяли количество катионов меди. Полученные результаты приведены в табл. 8.

Данные табл. 8 показывают, что катионы меди переходят в раствор с поверхности монтмориллонитовой глины, то есть происходит процесс десорбции. При реабилитации природных объектов Огланлинским монтмориллонитом возникает опасность повышения концентрации загрязняющих компонентов вследствие насыщения поверхности глины и перехода адсорбированных загрязняющих компонентов в окружающую среду.

Поглотительная способность естественных глинистых пород в определенной мере ограничена и обратима. Современные технологии, использующие сорбенты, требуют качественно новых сорбционных материалов, обладающие способностью к необратимому удерживанию катионов тяжёлых

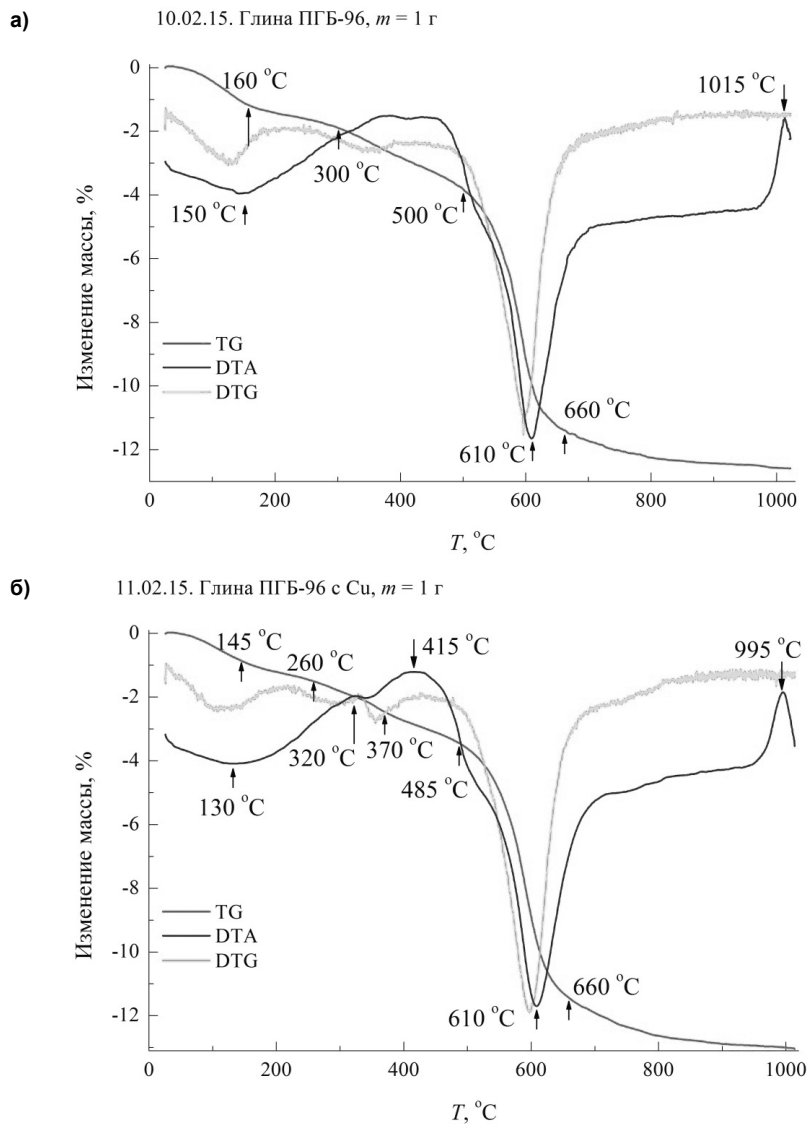


Рис. 6. Дериватограмма Еманжелинского каолинита до (а) и после (б) контакта образца с модельным раствором

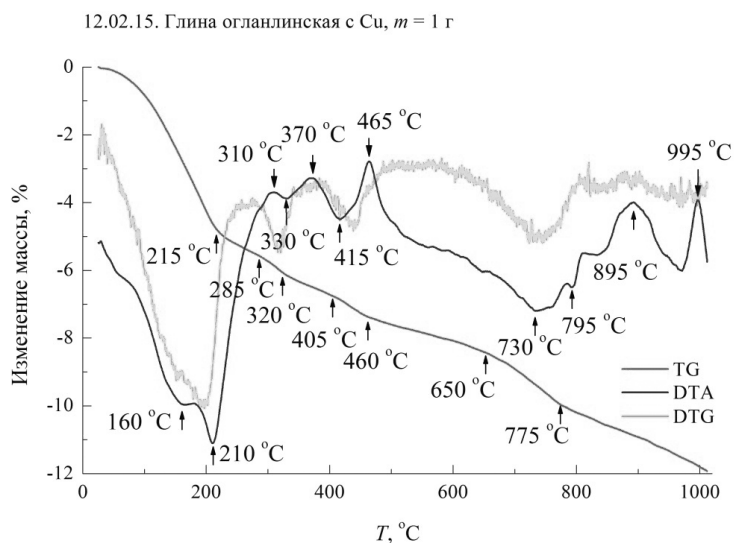


Рис. 7. Дериватограмма Огланлинского монтмориллонита после контакта образца с модельным раствором

Таблица 8

Десорбция катионов меди с поверхности монтмориллонитовой глины
Огланлинского месторождения

Время контакта с водой, недели	1	2
Содержания катионов Cu в растворе, мг/л	44	47

металлов. Одним из таких материалов является синтезированный в университете композиционный сорбент.

Выводы и рекомендации

1. Сорбционные свойства алюмосиликатных материалов зависят от их состава и структуры.

2. Выбор глин для реабилитации природных объектов необходимо проводить на основе анализа физико-химических характеристик.

3. Полученные экспериментальные данные показывают, что при превышении предельных концентраций сорбируемого компонента у глин Еманжелинского и Кыштымского месторождений наступает насыщение поверхности через 4 недели, а у Огланлинского монтмориллонита – через 8 не-

дель. В дальнейшем наблюдается обратный переход катионов в раствор.

4. Исследованные каолины Еманжелинского и Кыштымского месторождения, а также Огланлинский монтмориллонит не могут быть рекомендованы в качестве материала для защитных барьеров.

Литература

1. Горшков, В.С. *Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений* / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Фёдоров. – М.: Высшая школа. – 1988. – 395 с.

2. Перфильев, А.В. *Получение и свойства органических гидрофобных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов: дис. ... канд. хим. наук* / А.В. Перфильев. – Владивосток, 2003. – 153 с.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ac.ru.

Лонзингер Татьяна Мопровна, канд. техн. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; lonzingertm@susu.ac.ru.

Морозова Алла Георгиевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; labchim@mail.ru.

Скотников Вадим Анатольевич, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; v7690@mail.ru.

Лонзингер Александра Владимировна, аспирант, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; l2g@mail.ru.

Кутуев Артем Александрович, студент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; labchim@mail.ru.

Поступила в редакцию 26 октября 2015 г.

DOI: 10.14529/met150405

INFLUENCE OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF NATURAL ALUMINOSILICATE MATERIALS OF THE CHELYABINSK REGION ON THEIR SORPTION PROPERTIES

G.G. Mikhailov, mikhailovgg@susu.ac.ru,

T.M. Lonzinger, lonzingertm@susu.ac.ru,

A.G. Morozova, labchim@mail.ru,

V.A. Skotnikov, v7690@mail.ru,

V.A. Lonzinger, l2g@mail.ru,

A.A. Kutuev, labchim@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The activities of non-ferrous metallurgy plants cause environmental pollution. In Chelyabinsk region a disaster zone is the territory of Karabash industrial area. One of the projects to reduce pollution is aimed at collecting water of Ryzhiy Ruchey ("Red Creek"), which is the most polluted body of water in the biological ponds of

the area. High concentration of heavy metals in the water of Red Creek requires special preparation of the bottom of the reservoir that is the receiver of the biological site, otherwise there is a danger of the contaminants' seeding into the groundwater, and then to Argazi reservoir. We offer to use natural materials, particularly, clay to form the basis of the reservoirs' bottom. The results of the research show the dependence of the sorption characteristics of the most common natural silicates (clays) on their composition and structure. It was found that the absorption capacity of natural clay rocks of the Chelyabinsk region are limited and reversible. Researched kaolins of Emanzhelinsk and Kyshtym deposits, as well as Oglanly montmorillonite cannot be recommended as materials for protective barriers.

Keywords: heavy metals; sorption characteristics; kaolin; montmorillonite; structure; rehabilitation of natural features.

References

1. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Fedorov N. F. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical Chemistry of Silicates and Other Refractory Compounds]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988. 395 p.
2. Perfil'ev V.A. *Poluchenie i svoystva organomineral'nykh gidrofobnykh adsorbentov na osnove prirodnykh alyumosilikatov*. Dokt. diss. [Preparation and Properties of Organic Hydrophobic Adsorbents Based on Natural Aluminosilicates. Doct. Diss.]. Vladivostok, 2012. 153 p.

Received 26 October 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние состава и структуры природных алюмосиликатных материалов Челябинской области на сорбционные свойства / Г.Г. Михайлов, Т.М. Лонзингер, А.Г. Морозова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 42–50. DOI: 10.14529/met150405

FOR CITATION

Mikhailov G.G., Lonzinger T.M., Morozova A.G., Skotnikov V.A., Lonzinger V.A., Kutuev A.A. Influence of Composition and Structure of Natural Aluminosilicate Materials of the Chelyabinsk Region on Their Sorption Properties. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 42–50. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150405