

УДК 541.183:543.42

*Н.А. ЗАКАРИНА, О.К. КИМ, Л.Д. ВОЛКОВА, А.К. АКУРПЕКОВА*

## **СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА ИНИКЕЛЯ СТОЛБЧАТЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**

Проведен синтез и изучена адсорбционная активность пилларированного полигидроксокомплексом железа и алюминия монтмориллонита и каолинита. Показано, что пилларированный монтмориллонит и каолинит обладают хорошей адсорбционной способностью и пригоден для многократного использования в водоочистке от Fe и Ni.

Постоянно растущие масштабы промышленного производства и повышение требований к качеству воды определяют поиск всё более эффективных способов удаления загрязнений из природных и сточных вод. Среди методов, успешно применяемых для решения этой задачи, сорбционная очистка воды, является одним из наиболее эффективных [1]. Использование природных глинистых минералов для очистки и доочистки сточных вод является одним из перспективных направлений. В литературе широко описаны способы очистки сточных вод с помощью монтмориллонитовых и каолинитовых глин [2-5]. Такие минералы проявляют особенно высокие сорбционные свойства.

Регулирование способов повышения адсорбционной способности природных минеральных сорбентов может быть достигнуто путем их модификации, что имеет важное теоретическое и прикладное значение для минимизации выбросов производства. Преимуществами данного метода являются: возможность использования для доочистки сточных вод от загрязнителей при низких концентрациях, сочетание с другими методами, простая технология, возможность регенерации и низкая себестоимость адсорбентов[2].

Целью данной работы было исследование сорбционных свойств каолинитовых и монтмориллонитовых глин Казахстанских месторождений.

### **Экспериментальная часть**

Сорбционные измерения проводили на образцах столбчатого монтмориллонита в Na- Ca-формах (Н – форма) с концентрацией алюминия и железа в гидроксокомплексе 2,5; 5,0; 7,5 ммоль/гММ. Для модификации кислотно-активированных каолинитов Ермаковского (НКЕ) и Сарымсакского месторождений (НКС) использовались пилларирующие растворы железа и алюминия той

же концентрации. Согласно данным физико-химических исследований монтмориллониты являются более однородными по своему составу, чем каолиниты, на долю которых приходится лишь часть глинистой породы и в состав которой входит и монтмориллонит[6-7]. Поэтому говорить о сравнении свойств ММ и каолинитов можно условно. Методика пилларирования и физико-химические свойства синтезированных образцов описаны нами ранее [6-7]. Образцы формировали в гранулы размером 3x3 мм, сушили сутки на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу 5 часов при температуре 120°C и 2 часа прокаливали в муфеле при температуре 500°C. Очистку осуществляли в динамических условиях, пропуская через слой адсорбента (5 мл) модельные водные растворы (50мл) с концентрациями 2,3 и 3,4 мг Fe/дм<sup>3</sup> и 4,0 мгNi/дм<sup>3</sup>. Регенерацию осуществляли промывкой образцов 50 мл дистиллированной воды с последующей сушкой.

Анализ воды осуществляли по сертифицированным методикам фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-3. Концентрацию железа в модельных растворах определяли по окрашенному комплексу с 2,2-дипиридилем с использованием зеленого светофильтра ( $\lambda=540$  нм). Концентрацию  $Ni^{2+}$  в растворе определяли по цветной реакции с диметилглиоксимом ( $\lambda=430$  нм).

### **Результаты и их обсуждение**

Для определения сорбционной способности пилларированных глин использовали модельные растворы с различным содержанием указанных катионов. Результаты сорбции ионов  $Fe^{3+}$  с концентрацией 2,3 и 3,4 мгFe/ дм<sup>3</sup> при различных объемных скоростях подачи раствора 2,5 – 11,1 час<sup>-1</sup> в зависимости от природы глины исходными, активированными и пилларированными глинами приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбция  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов на природных и модифицированных глинах

Образец	Степень сорбции, %	
	Из раствора с $c=2,3 \text{ мгFe}/\text{дм}^3$	Из раствора с $c=3,4 \text{ мгFe}/\text{дм}^3$
NaMM	52,3	-
NaHMM	56,6	-
CaMM	59,5	-
CaHMM	55,0	-
Al(2,5) NaHMM	72,2	68,4
Al(5,0) NaHMM	61,8	63,1
Al(7,5) NaHMM	70,7	71,1
Al(2,5) CaHMM	79,6	74,4
Al(5,0) CaHMM	75,6	68,9
Al(7,5) CaHMM	65,8	71,1
Fe(2,5) CaHMM	72,8	60,0
Fe(5,0) CaHMM	50,0	62,0
Fe(7,5) CaHMM	46,2	65,2

Из данных таблицы 1 видно, что сорбция  $\text{Fe}^{3+}$  на исходном и активированном ММ в Na- и Ca-формах колеблется в пределах 52,3 – 59,5%. Введение Al в NaHMM и CaHMM повышает сорбционную способность пилларированного ММ. Для Al(2,5) CaHMM и Al(5,0) CaHMM при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , равной 2,3  $\text{мгFe}/\text{дм}^3$ , степень извлечения железа составляет 79,6 и 75,6% соответственно. Высокая сорбционная способность по отношению к  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдалась и в случае Fe(2,5) CaHMM. Интересно, что с ростом концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе от 2,3 до 3,4  $\text{мг}/\text{дм}^3$  степень сорбции столбчатым алюминиевым ММ с ростом концентрации Al в пилларирующем растворе снижается, а в случае Fe CaHMM для Fe(5,0) CaHMM и Fe(7,5) CaHMM растёт.

Зависимость степени извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  из растворов с различной концентрации для исходного и активированного Сарымского каолинита различна (рис. 1). С ростом концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  от 2,3 до 3,4  $\text{мг}/\text{дм}^3$  степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  исходным Сарымским каолинитом растёт с 64,0 до 67,3%, а при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе до 5  $\text{мг}/\text{дм}^3$  степень очистки резко уменьшается до 41,6%. На активированном HKS степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  значительно выше во всём изученном интервале концентраций  $\text{Fe}^{3+}$ , причем в интервале концентраций 2,3 – 5,0  $\text{мг}/\text{дм}^3$  степень извлечения Fe меняется мало и составляет 78,3 – 78,0%.

Каолинитовые глины, конечно, не относятся к слоистым алюмосиликатам, но большое содерж-

жение в них монтмориллонита [6] позволяет говорить об аналогичном монтмориллонитам модификации глин пилларированием. Результаты определения сорбционной способности каолинитов, пилларированных Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, представлены в таблице 2.

Анализ полученных результатов показывает, что в интервале концентраций железа 2,3 – 3,4  $\text{мг}/\text{дм}^3$  на всех модифицированных Al каолинитах степень сорбции превышает 58%. Максимальная степень очистки, равная 81,6 и 80,4%, отмечена для пилларированной алюминием Ермаковской глины с концентрациями 5,0 и 7,5 ммоль Al<sup>3+</sup>/г глины для  $c = 3,4 \text{ Fe}^{3+} \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Сравнение данных для монтмориллонитовых и каолинитовых образцов свидетельствует о том, что модифицированные Fe<sup>3+</sup> каолиниты имеют более

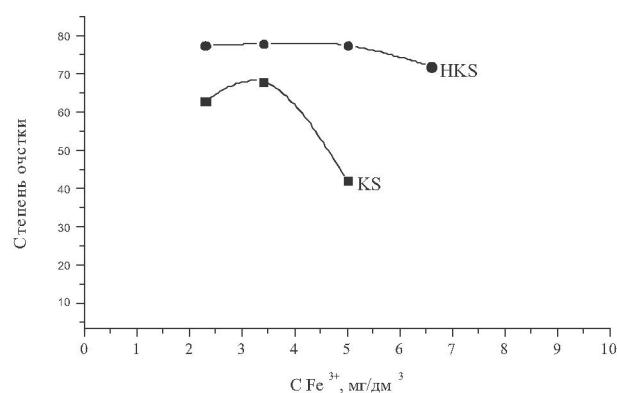
Рис. 1. Зависимость сорбции  $\text{Fe}^{3+}$  от концентрации в растворе на каолинитовых глинах

Таблица 2. Сорбция  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов на модифицированных каолинитах Ермаковского и Сарымсакского месторождений

Образец	Степень сорбции, %	
	$c=2,3 \text{ мгFe/ дм}^3$	$c=3,4 \text{ мгFe/ дм}^3$
Al(2,5) HKE	69,6	58,2
Al(5,0) HKE	70,5	81,6
Al(7,5) HKE	73,2	80,4
Al(2,5) HKS	64,8	65,0
Al(5,0) HKS	73,9	70,0
Al(7,5) HKS	77,8	74,3
Fe(2,5) HKS	60,0	65,7
Fe(5,0) HKS	62,5	55,6
Fe(2,5) HKE	62,5	44,5
Fe(5,0) HKE	50,8	53,4
Fe(7,5) HKE	50,8	36,0

Таблица 3. Сорбция никеля из водных- растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (4,0 мг/дм<sup>3</sup>) на лучших образцах природных и модифицированных глин

Образец	Максимальная степень сорбции	
	%	мг/дм <sup>3</sup>
CaMM	12,1	0,35
CaHMM	28,6	1,14
Al(5,0)CaHMM	65,7	2,63
Fe(2,5)CaHMM	73,1	2,92
Al(2,5)NaHMM	77,1	2,82
Al(5)NaHMM	71,4	2,67
Fe(2,5)NaHMM	60,7	2,43
Al(7,5)HKS	82,2	3,29
Fe(2,5)HKS	28,6	2,46
Fe(2,5)HKE	83,9	3,36
Al(2,5)HKE	77,1	2,93
Al(7,5)HKE	87,1	3,49

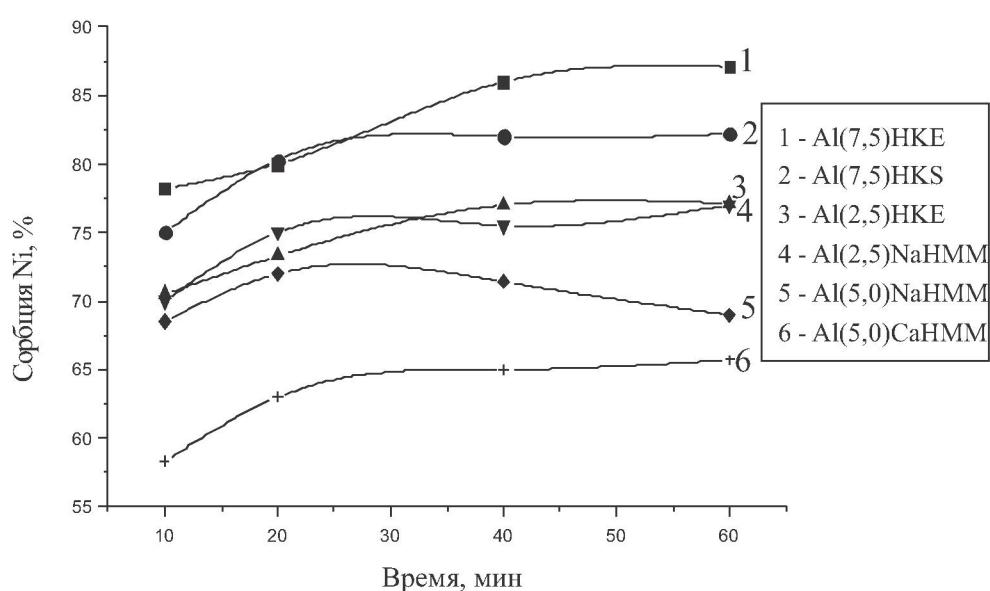


Рис. 2. Зависимость сорбции никеля из водных растворов пилларированными алюминием глинами во времени

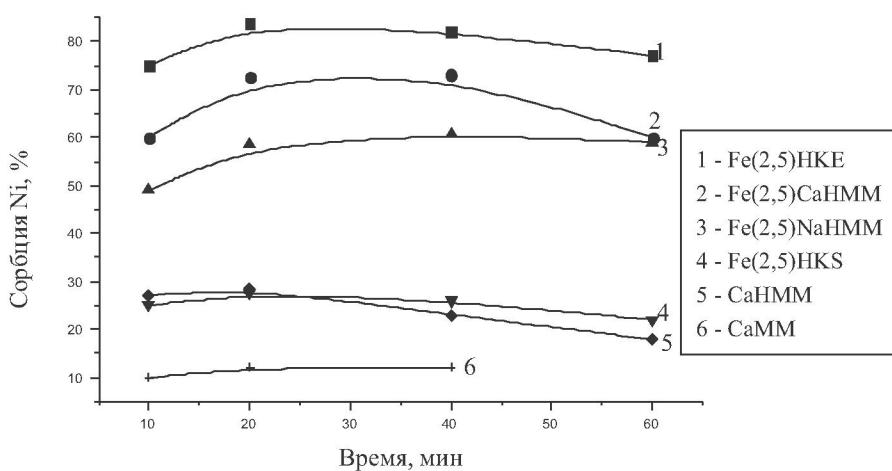


Рис. 3. Зависимость сорбции никеля из водных растворов на пилларированных Fe образцах от времени

низкую сорбционную способность по сравнению с Al пилларированными каолинитами.

Концентрация никеля в модельном исходном растворе составляла 4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Объёмную скорость варьировали от 3,3 до 7,8 час<sup>-1</sup> в зависимости от природы глины. В эксперименте использовали образцы исходных и пилларированных глин, показавшие лучшие результаты в сорбции  $\text{Fe}^{3+}$ . Полученные результаты приведены в таблице 3.

Из данных таблицы 3 видно, что выбранные образцы за исключением СаММ, СаHММ и Fe(2,5)HKS, проявляют высокую сорбционную активность, которая колеблется в пределах 60,7 – 87,1%. Оптимальные степени очистки водных растворов от  $\text{Ni}^{2+}$  достигнуты на пилларированных Ермаковском и Сарымсакском каолинитах: 82,2% на Al(7,5)HKS, 83,9% на Fe(2,5)HKE и 87,1% на Al(7,5)HKE. Адсорбция никеля на пилларированных каолинитовых образцах превышает сорбцию на монтмориллонитовых столбчатых материалах.

Зависимость сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на пилларированных Al активированных СаHММ, NaHММ, и Сарымсакском и Ермаковском каолинитах (HKS HKE) от времени представлена на рис. 2. Сопоставление полученных результатов показывает, что наиболее высокая сорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдалась у образцов Al(7,5)HKE и Al(7,5)HKS (рис.2 кривые 1 и 2).

Эксперимент по адсорбции проводили в течение 60 минут. При этом на пилларированных

алюминием образцах адсорбция практически во всех случаях растёт со временем.

На пилларированных железом образцах со временем адсорбция  $\text{Ni}^{2+}$  также растёт, но на некоторых образцах наблюдается небольшое снижение сорбции через 60 минут (рис. 3). Наиболее высокая сорбция  $\text{Ni}^{2+}$ , равная 83,9% найдена на образце Fe(2,5)HKE.

### Заключение

Полученные данные свидетельствуют таким образом об эффективности исследования модификации алюминием и железом монтмориллонитовых и каолинитовых глин в очистке сточных вод от железа и никеля. Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ К -1476

### ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград.: Химия, 1982. 168с.
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review// Advances in Colloid and Interface Science. 2008. Vol. 140, №2. P. 114 – 131.
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium// Applied Clay Science. 2008. Vol. 41, №1. P. 1 – 9.
- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. Influence of acid activation on adsorption of Ni (II) and Cu (II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study // Chemical Engineering Journal. 2008. Vol. 136, №1. P. 1 – 13.
- Кормоши Е.В. Модифицированные монтмориллониты и каолиниты в очистке сточных вод от тяжелых металлов// Автореф. канд. дис. тех. наук. Белгород, 2009. 31с.
- Ким О.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Свойства бентонитовых глин, модифициро-

ванных гидроксокомплексами железа.// Известия НТО «Казах». 2010. №3. С. 25 – 29.

7. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Ким О.К., Акулова Г.В., Чанышева И.С., Латыпов И.Ф., Григорьева В.П. Физико-химическое изучение слоистых силикатов Казахстана // Химическая промышленность Казахстана. 2010. № 3. С.83 – 85.

### **Резюме**

Құрамында темір және алюминий бар суларды та-  
зартуға, темірдің және алюминийдің полигидроксоком-  
плексімен пилларленген монтмориллониттің және  
каолиниттің синтезі жүргізді және адсорбциялық  
белсенділігі зерттелді. Пилларленген ММ мен каолинит-  
тар қайта өндеуден кейін де бірнеше рет қолдануға бола-

тындығы және жақсы адсорбциялық қабілеттілігі бар  
екендігі көрсетілген.

### **Summary**

Montmorillonite and kaolinite were pillared by hydro complexes of iron and aluminum and adsorptional activity was studied in purification of Fe and Ni-containing water solutions. It was shown that pillared MM and kaolinite have good adsorptional ability and it can be recommended as effective adsorbents of ware purification from iron and nickel.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
г. Алматы*

*Поступила 14.12.2010 г.*