

УДК 622.361.16; 628.515

Н.А. ЗАКАРИНА, Н.А. КОРНАУХОВА,
М.М. МАЛИМБАЕВА, А.И. ЦХАЙ, Т.М. ЕПИФАНЦЕВА

ПИЛЛАРИРОВАННЫЕ ТИТАНОМ И ЦИРКОНИЕМ ГЛИНЫ КАЗАХСТАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

Исследованы физико-химические и сорбционные свойства Таганских монтмориллонитов, пилларированных Zr⁴⁺ и Ti⁴⁺, в процессе очистки сточных вод промышленных предприятий города Павлодар от ионов тяжелых металлов.

Одной из наиболее актуальных проблем в области экологии является очистка технологических сточных вод промышленных предприятий. Наиболее перспективным способом очистки сточных вод от токсичных компонентов является сорбционный метод с использованием природных алюмосиликатов в качестве сорбентов [1, 2]. Интерес к природным сорбентам значительно вырос в последние годы, изучение которых выявило высокие сорбционные свойства по отношению к красителям, ионам тяжелых металлов и органическим соединениям [3-5]. Сорбционные свойства природных глин могут быть улучшены путем их интеркалирования и пилларирования [6-9].

Ранее нами было показано, что сточные воды некоторых промышленных предприятий г. Павлодара, сбрасывающих воды в озеро-накопитель Былкылдак, содержат значительные количества ионов тяжелых металлов. Сведения о количественном и качественном составе сточных вод показали, что в числе наиболее опасных загрязнителей были обнаружены соединения Cr, Ni, Hg, Zn, Fe в количествах, превышающих ПДК. Опыты по изучению сорбционных свойств природных материалов были проведены на образцах Таганского монтмориллонита в Na- и Ca- обменных формах.

Экспериментальная часть

В настоящей работе для очистки сточных вод промышленных предприятий были использованы активированные кислотой, а также пилларированные Zr⁴⁺ и Ti⁴⁺ монтмориллониты. Очистку сточных вод АО «Каустик» (сток 1) и заводов «Кастинг», «Картоннорубероидный» и «Рукан» (сток 3) осуществляли в динамических условиях, пропуская через слой адсорбента (5 мл) определенный объем сточной воды. Образцы сорбентов формировали в гранулы размером 3×3, сушили сутки на воздухе при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу 5 часов при 120°C и 2 часа прокаливали в муфеле при 500°C.

Анализ воды осуществляли по сертифицированным методикам фотоколориметрическим методом на приборе ФЭК-3. Концентрацию железа в сточных водах определяли по окрашенному комплексу с о-фенантролином и гидроксиламином ($\lambda=500$ нм). Концентрацию Ni²⁺ в растворе определяли по цветной реакции с диметилглиоксимом ($\lambda=430$ нм), Cr³⁺ по реакции с дифенилкарбазидом, а Zn²⁺ - по реакции с раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

Результаты и их обсуждение

Изученные глины были испытаны для очистки сточных вод Павлодарского химического завода АО «Каустик». Исходная сточная вода содержала 1,0 мг/дм³ Fe³⁺, 0,7 мг/дм³ Ni²⁺, 0,48 мг/дм³ Cr³⁺, а ионов цинка 0,033 мг/дм³. ПДК Zn²⁺ составляет 0,01 мг/дм³. Из таблицы 1 видно, что степень очистки сточной воды АО «Каустик» от ионов Fe³⁺ и Ni²⁺ при пропускании через исходные, активированные и пилларированные Ti и Zr монтмориллонит в Na- и Ca-формах высокая (71,4 – 94,8%). Сорбция Fe³⁺ на всех монтмориллонитах выше (88,4 – 94,6%), чем Ni²⁺ (71,4 – 88,6%).

Результаты очистки сточных вод АО «Каустик» от ионов Cr³⁺ и Zn²⁺ на сорбентах на основе ММ в Na- и Ca-формах также представлены в таблице 1. Из табл. 1 видно, что сорбенты на основе NaMM обладают невысокой сорбционной способностью по отношению к Cr³⁺. Степень очистки от

хрома колеблется в пределах 24,2 – 58,3%. При переходе к Ca-форме ММ сорбционная способность по отношению к Cr³⁺ увеличивается и достигает 81% на Ti/CaHMM. Ионы цинка лучше всего адсорбируются на исходном NaMM, однако эта глина набухает при пропускании водных растворов и её использование в качестве адсорбента становится невозможным. Хорошие результаты по сорбции Zn²⁺ были получены на Ti/NaHMM – 88,0%, Ti/CaHMM – 84,8% и CaHMM – 84,8%. Анализ таблицы 1 показывает, что по уменьшению степени сорбции на пилларированных Ti и Zr монтмориллонитах изученные катионы можно расположить в следующей последовательности: Fe³⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cr³⁺. Наилучшим сорбентом по отношению к катионам Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и Cr³⁺ является Ti/CaHMM, который обладает высокой сорбционной способностью ко всем катионам, содержащимся в сточной воде АО «Каустик» (от 77,1% для Ni²⁺ до 91,2% для Fe³⁺).

Таблица 1. Очистка сточных вод АО «Каустик» (сток 1) от ионов Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ и Cr³⁺ на различных исходных, активированных и пилларированных ММ в Na- и Ca-формах

Образец	Степень очистки от, %		Степень очистки от, %	
	Fe	Ni	Cr	Zn
NaMM	94,8	71,4	58,3	100
NaHMM	92,0	84,0	37,5	15,1
Ti/NaHMM	94,6	88,6	24,2	88,0
Zr/NaHMM	90,8	84,0	40,8	66,6
CaMM	88,4	75,4	78,3	100
CaHMM	91,6	85,7	35,8	84,8
Ti/CaHMM	91,2	77,1	81,0	84,8
Zr/CaHMM	91,6	88,6	47,5	36,4

Активация и пилларирование повышают сорбционную способность монтмориллонита, что видно из рисунка 1 на примере сорбции ионов Ni²⁺.

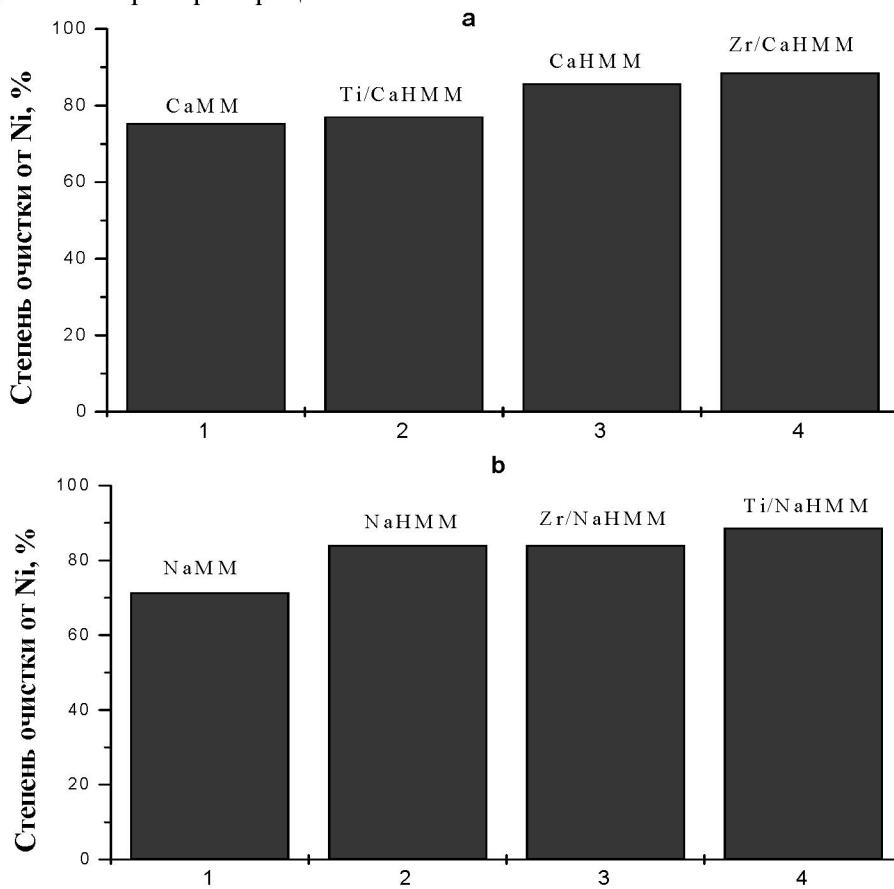


Рис.1. Степень очистки сточной воды АО «Каустик» от ионов Ni²⁺
на модифицированных ММ: а – в Ca-форме; б – в Na-форме

Природные, активированные кислотой и пилларированные Ti и Zr монтмориллонит в Na- и Ca-формах были испытаны для очистки сточных вод заводов «Кастинг», «Картоннорубероидный» и «Рукан» (сток 3). Исходная сточная вода (сток 3) содержала 0,08 мг/дм³ Fe³⁺, 0,38 мг/дм³ Ni²⁺, 0,22 мг/дм³ Cr³⁺ и 0,042 мг/дм³ Zn²⁺. Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что степень очистки сточных вод от ионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺ высокая при использовании пилларированного Ti и Zr монтмориллонита в Na- и Ca-формах. По уменьшению степени сорбции изученные ионы располагаются в ряд: Zn²⁺ > Ni²⁺ > Fe³⁺ > Cr³⁺. Пилларирование повышает сорбционную способность монтмориллонита, что наглядно видно из рис. 2 и 3 на примере ионов Ni²⁺ и Zn²⁺. Максимальная сорбция Ni²⁺, равная 86,3-89,5%, была найдена на пилларированных Zr образцах MM. На пилларированных Ti образцах сорбция Ni²⁺ на 10-12% ниже (рис. 2).

Таблица 2. Очистка сточных вод (сток 3) от ионов Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ на активированных и пилларированных MM в Na- и Ca-формах

Образец	Степень очистки, %			
	Fe	Cr	Ni	Zn
NaHMM	50,0	0,0	78,0	81,0
Ti/NaHMM	50,0	49,0	78,0	100
Zr/NaHMM	85,0	5,4	89,5	100
CaHMM	15,0	0,0	76,8	81,0
Ti/CaHMM	10,0	43,6	76,7	100
Zr/CaHMM	85,0	16,4	86,3	78,6

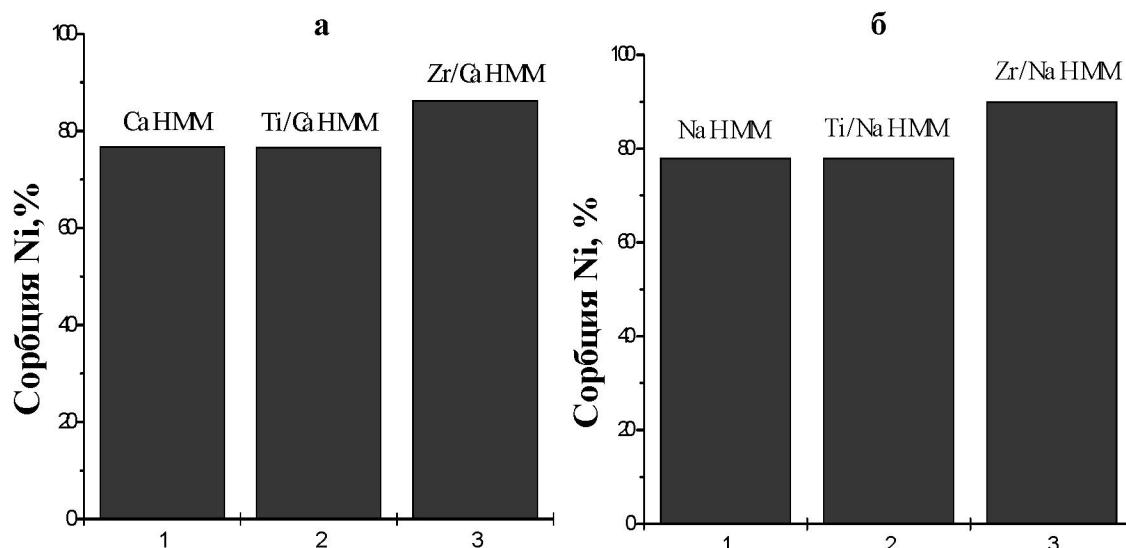


Рис. 2. Степень очистки сточных вод заводов «Кастинг», «Картоннорубероидный» и «Рукан» (сток 3) от ионов Ni²⁺ на модифицированных MM: а – Ca-форма; б – Na-форма

Изученные образцы MM показали высокую сорбционную способность по отношению к ионам Zn²⁺ (рис. 3). Показано, что на пилларированных Ti и Zr NaHMM имеет место 100% очистка сточных вод от ионов Zn²⁺. Такой же эффект найден и при использовании в качестве сорбента TiCaHMM.

Известно, что величина удельной поверхности и наличие микро-, мезо- и макропор на поверхности сорбентов влияет на адсорбционные свойства систем и определяет особенности протекания на них сорбционных процессов. Результаты определения удельной поверхности и пористой структуры природного монтмориллонита показали, что при активации и пилларировании Zr⁴⁺ наблюдается существенное увеличение поверхности и рост содержания мезопор [10, 11]. В таблице 3 приведены текстурные характеристики NaHMM и CaHMM, пилларированных различными концентрациями Zr⁴⁺, Ti⁴⁺.

Активация кислотой приводит также к росту удельной поверхности глин и общего объема пор. Сопоставление результатов по сорбционной очистке сточных вод промышленных предприятий с

величинами удельных поверхностей показывает, что с ростом удельной поверхности и общего объема пор увеличивается сорбционная способность монтмориллонита по отношению к ионам тяжелых металлов. Так, из данных табл. 3 видно, что наибольшая величина удельной поверхности и объем пор найден у Ti(5,0)CaHMM – 170,7 м²/г и 0,436 см³/г. Именно на этом образце достигалась наибольшая степень очистки сточных вод от ионов Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ и Zn²⁺ (табл. 1).

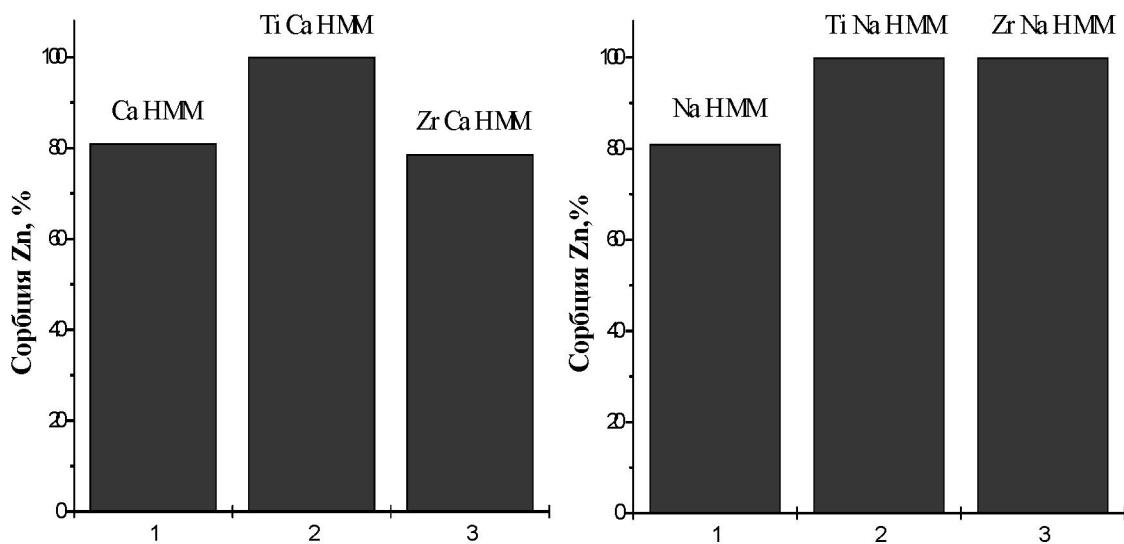


Рис. 3. Степень очистки сточных вод заводов «Кастинг», «Картоннорубероидный» и «Рукан» (сток 3) от ионов Zn²⁺ на модифицированных ММ: а – Са-форма; б – Нa-форма

Таблица 3. Текстурные характеристики монтмориллонита в Na- и Ca-формах, пилларированного ионами Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺

Образец	S _{уд.} , м ² /г	V, см ³ /г	Относительное количество, %	
			Микропоры 0-20 Å	Мезопоры 20-80 Å
CaHMM	179,8	0,142	22,7	77,3
Zr(2,5)CaHMM	91,9	0,075	18,2	81,8
Zr(5,0)CaHMM	94,2	0,196	12,5	87,5
Zr(7,5)CaHMM	130,2	0,262	10,2	89,8
NaHMM	245,1	0,468	84,8	15,2
Zr(2,5)NaHMM	49,2	0,263	13,1	86,9
Zr(5,0)NaHMM	86,7	0,266	10,2	86,8
Zr(7,5)NaHMM	102,7	0,299	16,7	83,4
Ti(2,5)NaHMM	47,7	0,223	11,4	88,6
Ti(5,0)NaHMM	80,1	0,258	7,8	92,2
Ti(7,5)NaHMM	105,8	0,355	8,0	92,0
Ti(2,5)CaHMM	74,7	0,315	8,0	92,0
Ti(5,0)CaHMM	170,7	0,436	6,0	94,0
Ti(7,5)CaHMM	151,9	0,398	6,8	93,2

Снижение содержания микропор при пилларировании Ti⁴⁺ активированных ММ в Na- и Ca-формах видно из рис. 4 и 5.

Так, при введении Zr⁴⁺ в NaHMM количество микропор снижается с 84,8 до 10,2%. При этом содержание мезопор растет (табл. 3). Аналогичная закономерность наблюдается и при введении Ti⁴⁺ в NaHMM и CaHMM (рис. 4, 5).

Из распределения пор по размерам для образцов CaHMM, пилларированных различными концентрациями Ti⁴⁺, можно видеть, что с введением Ti⁴⁺ в межслоевое пространство ММ происходит существенное снижение содержания микропор и рост количества мезопор (рис. 5). Оптимальный сорбент [Ti(5,0)CaHMM] содержит 6,0% микропор и 94,0% мезопор.

Таким образом, на примере сточных вод промышленных предприятий г. Павлодара, содержащих ионы Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ и Zn²⁺, показана возможность их сорбционной очистки на пилларирован-

ных Ti^{4+} и Zr^{4+} монтмориллонитах в Na- и Ca-формах. Подобран оптимальный состав пилларированных глин, на которых степень извлечения вышеперечисленных ионов тяжелых металлов из сточных вод, достигает 77-91%.

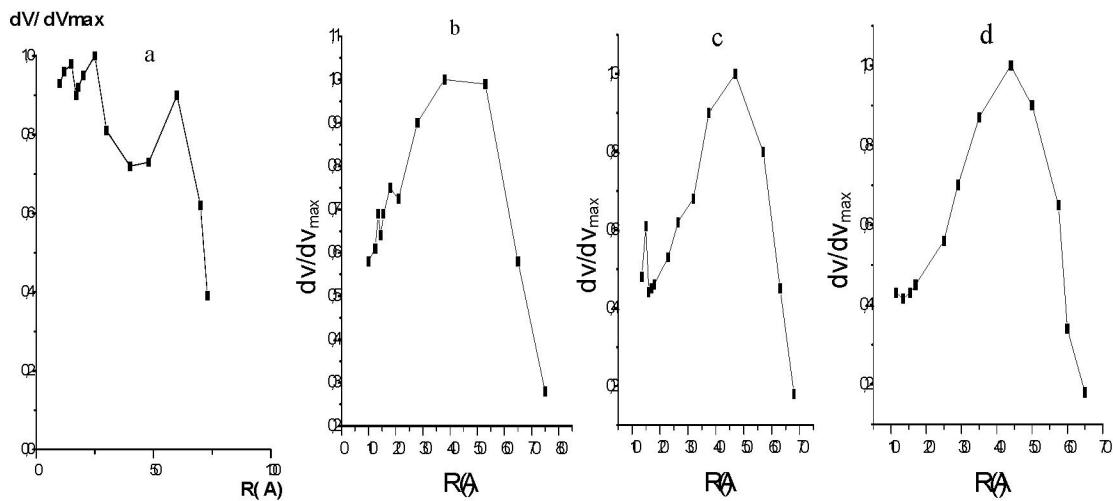


Рис. 4. Распределение пор по размерам на монтмориллоните в Na-форме:
a) NaHMM; b) Ti(2,5)NaHMM; c) Ti(5,0)NaHMM; d) Ti(7,5)NaHMM

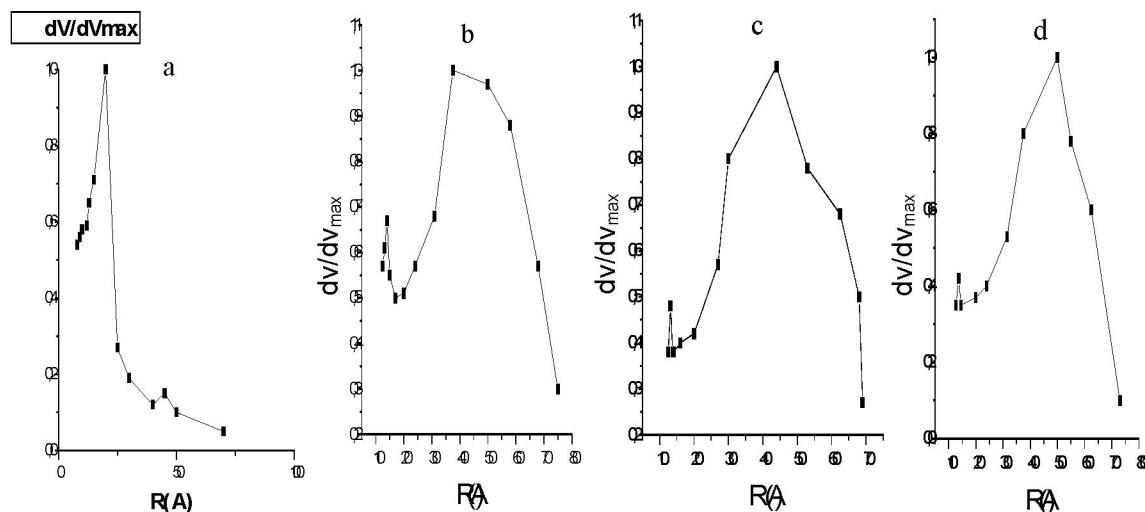


Рис. 5. Распределение пор по размерам на монтмориллоните в Ca-форме:
a) CaHMM; b) Ti(2,5)CaHMM; c) Ti(5,0)CaHMM; d) Ti(7,5)CaHMM

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № К-1476).

ЛИТЕРАТУРА

- Евтохов С.А., Березюк В.Г. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглиноок, супесь, цеолит) // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76. №9. С. 1454-1457.
- Крылов И.О., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Крылова А.В. Влияние термической обработки на состав и физико-химические свойства шунгитового сорбента // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76. №8. С. 1273-1276.
- Гопу Й.В., Царёв Ю.В., Костров В.В. Очистка сточных вод от Cr (VI) методом совмещенного восстановления сульфитом натрия в присутствии твердых адсорбентов // Катализ в промышленности. 2010. №1. С.42-47.
- Abu-Eishah Samir J. Removal of Zn, Cd and Pb ions from water by Sarooj clay // Appl. Clay Sci. 2008. 42, № 1-2. Р. 2001-2005.
- Kaya A., Oren A.H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite // J. Hazardous Mater. 2005. 125. №1-3. Р. 183-189.
- Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Д. Методы регулирования физико-химических и катализитических свойств слоистых алюмосиликатов // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. №1. С. 63-71.

7. Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A. Removal of dyes from waste waters by adsorption on pillared clays // Chem. Engin. J. 2011. doi: 10.1016/j.cej. 2011.01. 078.
8. Bhattacharyya K.G. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. // Colloids and surfaces. A. 2006. 277. №1-3. P. 191-200.
9. Carvalho W.A., Vignado C., Fontana J. Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays // J. Hazardous mater. 2008. 153. №3. P. 1240-1247.
10. Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-катализаторах, нанесенных на цирконийсодержащий монтмориллонит // Известия НАН РК. Сер, хим.- 2008. -№4. - С.7-12.
11. Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Шаповалов А.А., Григорьева В.П. Изомеризация н-гексана на Pd-катализаторах, нанесенных на столбчатый Zr-монтмориллонит // Известия НАН РК. Сер, хим.- 2010.-№1.-С.71-76.

REFERENCES

1. Evtuhov S.A., Berezhuk V.G. *Zh. prikl. himii.* **2003.** T. 76. №9. 1454-1457 (in Russ).
2. Krylov I.O., Lugovskaja I.G., Anufrieva S.I., Krylova A.V. *Zh. prikl. himii.* **2003.** T. 76. №8. 1273-1276 (in Russ).
3. Goshu I.V., Carjov Ju.V., Kostrov V.V. *Kataliz v promyshlennosti.* **2010.** №1. 42-47(in Russ).
4. Abu-Eishah Samir J. *Appl. Clay Sci.* **2008.** 42, № 1-2. 2001-2005.
5. Kaya A., Oren A.H. *J. Hazardous Mater.* **2005.** 125. №1-3. 183-189.
6. Timofeeva M.N., Hanhasaeva S.C. *Kinetika i kataliz.* **2009.** T.50. №1. 63-71 (in Russ).
7. Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A. *Chem. Engin. J.* **2011.** doi: 10.1016/cej. 2011.01. 078.
8. Bhattacharyya K.G. *Colloids and surfaces. A.* **2006.** 277. №1-3. 191-200.
9. Carvalho W.A., Vignado C., Fontana J. *J. Hazardous mater.* **2008.** 153. №3. 1240-1247 (in Russ).
10. Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V., Grigor'eva V.P., Shapovalov A.A. *Izvestija NAN RK. Ser, him.-* **2008.-** №4. 7-12 (in Russ).
11. Zakarina N.A., Malimbaeva M.M., Shapovalov A.A., Grigor'eva V.P. *Izvestija NAN RK. Ser, him.-* **2010.-** №1. 71-76 (in Russ).

Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Малимбаева М.М., Цхай А.И., Епифанцева Т.М.

АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН ӨНДІРІС ОРЫНДАРЫНДАҒЫ АҒЫН СУЛАРДЫ ТИТАН ЖӘНЕ ЦИРКОНИМЕН ПИЛЛАЛИРЛЕНГЕН ҚАЗАҚСТАН КЕНОРЫНДАРЫНЫҢ САЗ БАЛШЫҚТАРЫМЕН ТАЗАЛАУ

Ауыр металл иондарын Павлодар қаласындағы өндіріс кенорындарындағы ағын суларды тазартуда титан және цирконимен пиллалирленген Таған монтмориллонитінің физика-химиялық қасиеттері және сорбциялық қабілеттілігі зерттелінді

Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Malimbaeva M.M., Tshai A.I., Epifantseva T.M.

CLAYS OF KAZAKSTAN DEPOSITES PILLARED BY Ti^{4+} AND Zr^{4+} IN THE PURIFICATION OF WASTE WATERS OF INDUSTRIAL ENTERPRISES FROM IONS OF HEAVY METALS

Sorption and physico -chemical properties of Tagan montmorillonites pillared by Ti^{4+} and Zr^{4+} and used for purification of waste waters of Pavlodar industrial enterprises from ions of heavy metals were investigated.