

7. Патент 2189949 РФ. 2002. Катализатор очистки сточных вод от органических веществ и солей тяжелых металлов // Елин А.Я., Елин Г.Я., Елина В.А., Попович П.Р., Шерстнев М.П.
8. Решетняк Е.А., Никитина Н.А. и др. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля // Вісник Харківського національного університету. — 2005. — Вип. 13 (36 № 669). — С. 48–52.
9. Харлов А.Е., Магдасси Ш., Камышин А. и др. Роль химической модификации в управлении поверхностно-активными свойствами желатина // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. — 2002. — Т. 43. — № 1. — С. 38–43.
10. Бектемисова А.У., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г. О реологических свойствах смешанных систем желатина и гумата натрия // Вестн. НАН РК. — 2009. — № 1. — С. 50–53.
11. Бектемисова А.У., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г. О гидродинамических свойствах макромолекул в смешанных системах желатина и гумата натрия // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2009. — № 1. — С. 25–28.

УДК 661.183 (088.8)

А.Х.Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Мақалада жанган көмір қалдықтарын натрий фосфаты және гумин қышқылдарының аминтуындыларымен белсендіру процесінің заңдылықтары мен қалдық беттерін түрлендіргенде ауыр металл иондарын сорбциялау нәтижелері берілді.

This article has results of studding on dependence of process to activation вмещающей породы fos-fat natrium and aminogumin acid. Also, it has results of studded of process of sorption ionic of heave metals on modified surfaces breeds. It has been given comporative estimation of sorbition properties of natural and modified kind surfacis containing breeds.

Центрально-Казахстанский регион относится к промышленному центру, в котором концентрация крупных предприятий отраслей энергетики, угольной, металлургической и химической промышленности создает высокий уровень загрязнения воздушного и водного бассейнов и почв различными органическими и неорганическими экотоксикантами. Проблема их очистки приобретает для региона актуальное значение.

В связи с этим в Институте ведутся работы по созданию доступных и эффективных сорбирующих реагентов на основе угольного сырья. Проведенными исследованиями доказана возможность синтеза целого ряда функциональных производных гуминовых кислот, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к различным ионам тяжелых металлов.

Перспективным направлением улучшения качества гуминовых сорбентов является введение в их состав неорганических соединений. Это позволит повысить их сорбционные свойства, одновременно придавая им механическую прочность, стойкость к кислотному и щелочному гидролизу.

Литературные исследования отмечают перспективность модификации органических сорбентов неорганическими соединениями [1–4].

В технологии очистки природных и сточных вод находят все большее распространение минеральные алюмосиликатные сорбенты. К числу таких перспективных нетрадиционных доступных и дешевых алюмосиликатных материалов для извлечения тяжелых металлов и фильтрования шахтных вод и в качестве доступной матрицы для создания нового поколения гуминоминеральных сорбентов можно отнести отходы угольного производства (вскрышные, вмещающие и горелые породы) [3–4]. Как доступная основа для создания эффективных гуминоминеральных сорбентов в работе использованы отходы угольного производства региона — вмещающие породы. Их утилизация представляет актуальную проблему для региона. Большие запасы техногенных отходов в регионе, их дешевизна, доступность, довольно высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства, способность к химической модификации делают экономически целесообразным использование их в качестве фильтрующих сорбентов.

Вмещающие породы образуются при сгорании угольных отходов, складированных на открытых площадках в виде терриконов, которые самовозгораются при контакте с кислородом воздуха. Высо-

кая температура в них способствует полному выгоранию горючих угольных слоев, спеканию минеральной части породы и формированию ее пористой структуры в результате неуправляемого природного процесса. После выгорания органической части породы, содержание минеральных веществ (в основном SiO_2 и Al_2O_3) в образце увеличивается до 90–98 %. Содержание органической массы составляет 2–10 %.

Вмещающие породы отобраны с терриконов шахты им. Костенко. Породы представляют собой камни сероватого цвета. После высушивания и измельчения вмещающие породы были промыты водой для избавления от солей и высушены до воздушно-сухого состояния. Для работы использованы фракции размером 0–1,5 мм. Удельная поверхность пород определена на приборе «Сорбтометр-М» по адсорбции паров азота при температуре 77 К и составляет 17–20 м²/г. Породы химически устойчивы в диапазоне pH от 2,0 до 8,0. В щелочной среде они частично растворяются (до 1 % при pH выше 9). Удельная электропроводность — 0,8 мксм/см, pH водных растворов 4–5.

Данные ИК-спектроскопии образцов породы подтверждают их алюмосиликатную природу. Для образцов характерны пики колебаний SiO_2 и Al_2O_3 в областях 1350–750 см⁻¹, 600–400 см⁻¹, а также в области 1250–1000 см⁻¹. О наличии воды, силанольных и алюмоиольных групп на поверхности пород свидетельствуют характеристические полосы поглощения: 3800–3200 см⁻¹ и 1650 см⁻¹. По данным ЭПР-спектров породы содержат парамагнитные центры.

Ранее нами были изучены физико-химические характеристики и сорбционные свойства немодифицированной формы вмещающих пород (отход угледобычи Карагандинского угольного бассейна) [5]. Методом кондуктометрического титрования изучены кислотные свойства. Изучаемые сорбенты по данным кондуктометрического титрования относятся к слабокислотным катионитам. Полученные зависимости изменения величины pH от количества щелочи свидетельствуют о наличии в их составе ионообменных групп. Содержание кислотных групп составило 0,4–1,0 мг-экв/г.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели вмещающей породы региона в сравнении с известными сорбентами.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические показатели исходных пород

Сорбент	Плотность, кг/м ³	Насыпная масса, кг/м ³	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{микропор}$, см ³ /г	P , %
Вмещающая порода	2200	1350	17	0,13	38
Силикагель С-4	2200	1320–1410	387	0,28–0,45	80
Активированный уголь ЛГ-5	454		843–1075	0,34	16
Карбоксильный катионит	1243		15–26	2,41–2,50	19

Как следует из таблицы 1, в отличие от силикагеля и активированного угля, изучаемая порода имеет достаточно развитую микропористую структуру и невысокую удельную поверхность и может быть использована в качестве сорбента.

Фазовый и химический состав вмещающей породы определен рентгенофазовым анализом, который показал, что фазовый состав породы представлен силикатом (кварцем) и алюмосиликатами — каолинитом, альбитом натрия, мусковитом; в небольшом количестве содержится кальцит.

Каолинит относится к слоистым алюмосиликатам, альбит — к каркасным, мусковит — к слюдам. Алюмосиликаты содержат в составе комплексные анионы Al и Si: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Строительным кирпичиком алюмосиликатов является атом кремния или алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода — кремне(алюмо)кислородный тетраэдр $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$. Эти тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ соединяются в различные каркасы вершинами с образованием связей Si–O–Si и Si–O–Al. Так как в целом соединение должно быть электронейтральным, то полости и каналы между полиэдрами дополнительно заполняются катионами и молекулами воды, которые нейтрализуют отрицательный заряд каркаса, возникающий при замене кремния на алюминий. В составе вмещающей породы также, помимо кремния и алюминия, имеются обменные катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Li^+ , Fe^{3+} (в небольшом количестве). В породу также входит медь, цинк, титан, сера, фосфор и ряд легирующих микроэлементов. Наличие обменных катионов позволяет отнести породу к ионообменникам. При промывке растворами кислот катионы обмениваются на катионы водорода, с образованием кислот Бренстеда.

По данным рентгенофазового и комплексонометрического анализа установлено, что они являются алюмосиликатными породами и имеют невысокие показатели сорбции по некоторым ионам ме-

таллов. С целью повышения сорбционных свойств породы нами осуществлена активация ее поверхности рядом органических и неорганических соединений.

В настоящей статье представлены результаты изучения закономерностей процесса активации вмещающей породы (ВП) фосфатом натрия (ФН) и аминокислотами (АК) и процесса сорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных поверхностях породы, а также дана сравнительная оценка сорбционных свойств природной и модифицированных форм поверхности вмещающей породы.

Реакция активации поверхности вмещающей породы проведена в 0,1 н. водном растворе фосфата натрия при жидкостном модуле 1:100. Температура активации варьировалась в пределах 26–60 °С, временной фактор — в пределах 5–120 мин.

Реакция активации поверхности протекает в гетерогенных условиях на границе раздела фаз и включает процессы диффузии, адсорбционно-химические и ионообменные акты. Лимитирующей стадией для подобных процессов обычно являются адсорбционно-химическое и ионообменное взаимодействие.

Кинетика процесса активации породы водным раствором фосфата натрия изучена методом измерения удельной электропроводности при различных температурах во времени (рис. 1а). По мере протекания реакции удельная электропроводность реакционной смеси снижается пропорционально концентрации раствора фосфата натрия. По изменению электропроводности определен первый порядок реакции, что подтверждает линейная зависимость логарифма значения электропроводности от времени (рис. 1б). Оценены константы скорости и энергия активации реакции (рис. 1в, табл. 1).

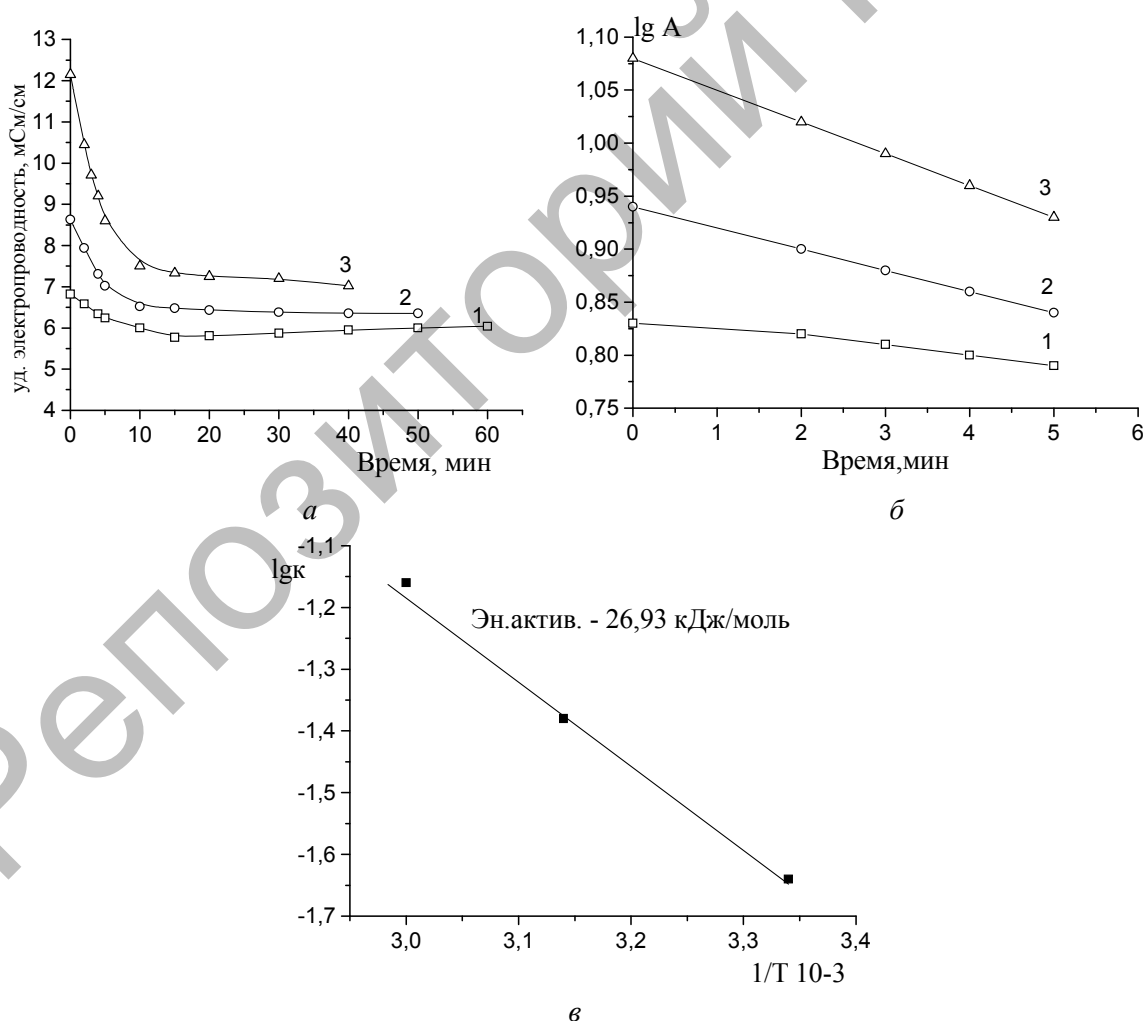


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции фосфата натрия на вмещающей породе при различных температурах (а), их анаморфозы в логарифмических координатах (б) и координатах уравнения Аррениуса (в): T , °С: 1 — 26,0; 2 — 45,0; 3 — 60,0

На рисунке 2 представлены зависимости степени поглощения фосфата натрия вмещающей породой от времени для различных температур. Предельные значения сорбции достигаются в течение 10–15 минут. Повышение температуры активации вмещающей породы раствором фосфата натрия способствует возрастанию сорбции.

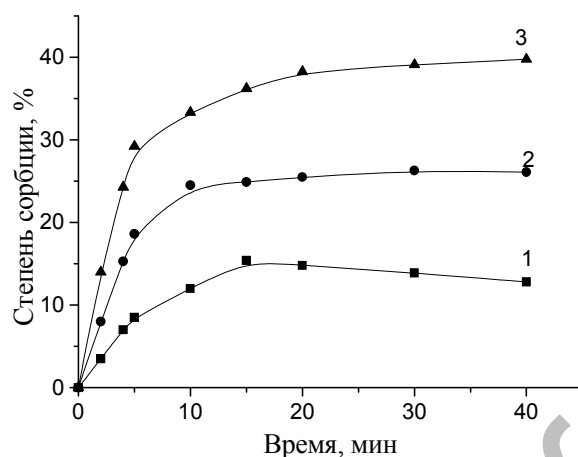


Рис. 2. Зависимость степени сорбции фосфата натрия на вмещающей породе от времени при различных температурах: T , °C: 1 — 26,0; 2 — 45,0; 3 — 60,0

По данным изменения электропроводности от температуры во времени рассчитаны предельные степени поглощения фосфата натрия и содержание введенных ионов натрия в поверхностный слой вмещающей породы при различных температурах (рис. 2, табл. 2). Повышение температуры активации от 26 до 60 °C способствует возрастанию степени поглощения фосфата натрия в 2,2 раза, содержания обменных ионов натрия в поверхностном слое породы — в 13,8 раза, константы скорости поглощения — в 3,0 раза.

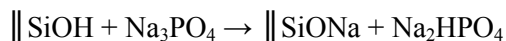
Т а б л и ц а 2

Показатели процесса активации поверхности вмещающей породы фосфатом натрия

T , °C	Степень поглощения фосфата натрия, %	Степень привеса фосфата натрия, мг/г породы	Содержание введенных ионов натрия на породе, мг/г	Константа скорости, $k \cdot 10^{-4}$, с $^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
26	15,4	80	0,53	3,83	26,93
45	24,5	133	3,40	6,83	
60	33,3	173	7,32	11,50	

Величина энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса активации в исследованном интервале температур является адсорбционно-химическое или ионообменное взаимодействие.

Предположено, что при поглощении фосфата натрия поверхностью породы происходит ионообменное взаимодействие его с поверхностными силанольными и алюмоильными гидроксидными группами, что приводит к обогащению поверхности породы ионами натрия:



О повышении в составе породы обменного натрия свидетельствуют данные химического анализа [5], а также результаты кинетического исследования (табл. 1). Анионы фосфата натрия также внедряются в поверхностный слой породы [4].

На рисунке 3 приведены кинетические кривые процесса сорбции ионов меди и никеля модифицированными формами породы, в таблице 3 — расчетные данные кинетики. В таблице 2 представлены также значения статической сорбционной емкости СОЕ и степени сорбции α исходной вмещающей породы и ее модифицированных форм по ионам меди и никеля. Композиция ВП – фосфат натрия – АГК была получена прививкой аминокислоты на активизированную фосфатом натрия поверхность породы.

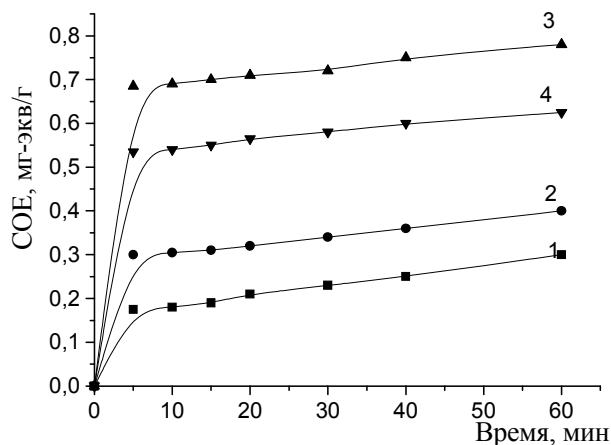
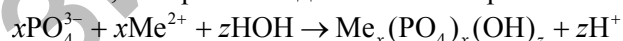


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди и никеля модифицированными формами вмещающей породы для ионов меди: 1 — ВП; 2 — ВП – фосфат натрия; 3 — ВП – фосфат натрия – АГК; для ионов никеля: 4 — ВП – фосфат натрия – АГК

Из рисунка 3 и таблицы 3 следует, что сорбция катионов на модифицированной поверхности протекает довольно быстро. Сорбция меди резко нарастает в первые 5 минут, обеспечивая 80–90 % извлечения меди или никеля, затем медленно повышается, достигая предельного значения через 20–30 минут. Были рассчитаны константы скорости сорбции ионов меди и никеля двух стадий (табл. 3). Как видно, сорбционная емкость и скорость сорбции повышаются в ряду модифицированных форм в следующем порядке: ВП < ВП – фосфат < ВП – фосфат – АГК. Наиболее высокими СОЕ и скоростью сорбции обладает гуминоминеральный сорбент. Это обусловлено наличием в составе сорбента комплексообразующих атомов азота аминокислотной группы и фосфора фосфата натрия.

Предполагается, что резкое возрастание сорбции на первой стадии обусловлено ионным обменом по образовавшимся в результате активации фосфатом натрия более активным алюмоиольным и силаноиольным центрам в натриевой форме $\parallel \text{SiONa}$ или $\parallel \text{AlONa}$. На второй стадии ионному обмену подвергаются менее активные алюмоиольные и силаноиольные группы в кислотной форме (кислоты Бренстеда).

Возрастание сорбционной активности модифицированной фосфатом породы, возможно, связано также образованием на поверхности поверхностно-активной высокодисперсной фазы гидрофосфатов металлов или дисперсной фазы гидроксидов металлов $\text{Me}(\text{OH})_2$ [4]. Внедренные на поверхность породы фосфат-анионы взаимодействуют с ионами металлов в растворе, образуя малорастворимые гидрофосфаты металлов, которые осаждаются на поверхности алюмосиликата:



Т а б л и ц а 3

Кинетические и сорбционные показатели сорбентов на основе вмещающей породы

Форма вмещающей породы	Cu(II)				Ni(II)			
	СОЕ, мг-экв/г	α , %	$k \cdot 10^{-4}, \text{c}^{-1}$		СОЕ, мг-экв/г	α , %	$k \cdot 10^{-4}, \text{c}^{-1}$	
			I стадия	II стадия			I стадия	II стадия
ВП	0,30	12,4	2,49	0,65	0,23	10,0		
ВП-ФН	0,40	16,5	4,40	0,94	0,34	13,7		
ВП-ФН-АГК	0,78	33,3	10,86	2,25	0,63	25,8	8,30	1,72

Таким образом, показано, что химическая модификация вмещающих пород — отходов угледобычи региона фосфатом натрия и аминокислотными производными гуминовых кислот, позволяет значительно повысить сорбционные свойства их поверхности. Сорбционная емкость вмещающих пород после активации и модификации возрастает в 2,6–2,7 раза, скорость сорбции — в 3,5–4,5 раза. Дешевизна, доступность и приемлемые кинетические и сорбционные характеристики новых сорбентов на основе отходов угледобычи определяют перспективу применения их в регионе в процессах водоподготовки и водоочистки.

Список литературы

1. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. — Киев: Наук. думка, 1991. — 264 с.
2. *Лисичкин Г.В.* Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 4. — С. 52–59.
3. Патент 2223143 РФ. Способ получения сорбента для очистки растворов от тяжелых металлов / Гельфман М.И., Шевченко Т.В., Тарасова Ю.В. — Оpubл. 10.02.2004. — Бюл. № 4.
4. *Гельфман И.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р.* Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность. — 2002. — № 8. — С. 50–56.
5. *Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С.* Исследование сорбционных свойств отходов угледобычи // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 3. — С. 77–79.

Репозиторий КарГУ