Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химико-биологический факультет

Кафедра химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Направление подготовки (специальность) 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Исследование параметров сорбции никеля на бентонитовой глине

ОГУ 04.05.01. 1320. 087 ОО

Заведующий кафедрой
д-р биол. наук, канд. хим. наук, доцент Е.В. Сальникова

Руководитель
д-р биол. наук, канд. хим. наук, доцент Е.В. Сальникова

Студент А. А. Юдин

Оренбург 2020

Утверждаю
Заведующий кафедрой химии
_____ Е.В. Сальникова
«_____»_____20____г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

студенту Юдину Александру Андреевичу
фамилия, имя, отчество
по направлению подготовки (специальности) 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия
код, наименование

1 Тема ВКР «Исследование параметров сорбции никеля на бентонитовой глине»

2 Срок сдачи студентом ВКР «____»_____20_____ г.

3 Цель и задачи ВКР определить параметры сорбции двухвалентного никеля на бентонитовой глине; осуществить информационный поиск по теме исследования; подобрать оптимальные методики определения химического состава бентонита и его физико-химических характеристик; осуществить модификацию бентопорошка методом кислотной обработки; определить сорбционные свойства природного и модифицированного бентонитов; определить равновесные, кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов никеля на глинах.

4 Исходные данные к ВКР литературные источники; международные базы данных; публикации отечественных и зарубежных ученых в периодических изданиях; справочные материалы

5. Перечень вопросов, подлежащих разработке поиск и анализ литературных источников; подбор методов определения химического состава глин, их сорбционных свойств; провести сравнительное исследование сорбционной способности природных и модифицированных глин по отношению к катионам никеля

6. Перечень графического (иллюстративного) материала схемы реакций, таблицы, рисунки, спектры

7. Консультанты с указанием относящихся к ним разделов ВКР Осипова Елена Александровна, старший преподаватель. Главы 1 – 4.

Дата выдачи и получения задания

Руководитель ВКР «___» _____ 20__г. _____ Е.В. Сальникова
подпись инициалы фамилия

Студент «___» _____ 20__г. _____ А.А. Юдин
подпись инициалы фамилия

Дата выполнения студентом задания консультанта
Консультант «___» _____ 20__г. _____ Е.А. Осипова
подпись инициалы фамилия

Аннотация

Выпускная квалификационная работа посвящена определению параметров адсорбции никеля (II) из модельных водных растворов на бентонитовых глинах.

В выпускной квалификационной работе рассматриваются теоретические методические и практические вопросы по исследованию химического, фазового, гранулометрического состава глин и их сорбционных характеристик. Структура ВКР выглядит следующим образом.

Во введении обоснована актуальность выбора темы, поставлены цели и задачи исследования.

В первой и второй главах отражены теоретические аспекты исследования. Описаны свойства никеля и его соединений, пути поступления соединений никеля в окружающую среду, способы очистки и извлечения ценного компонента из промышленных вод. Рассмотрены свойства и строение глинистых материалов, описывается необходимость исследований в области сорбционной очистки никеля в водах.

В третьей главе описан объект исследования и процесс модификации сорбента, представлены методики, используемые в данной работе.

В четвертой главе приводится обсуждение полученных результатов.

Выпускная квалификационная работа выполнена на 81 странице с использованием 89 литературных источников, содержит 25 рисунков, 13 таблиц и 3 приложения.

Annotation

The final qualifying work is devoted to determining the parameters of nickel (II) adsorption from model aqueous solutions on bentonite clays.

In the final qualification work, theoretical methodological and practical issues are examined to study the chemical, phase, and particle size distribution of clays and their sorption characteristics. The structure of the final qualifying work is as follows.

The introduction justifies the relevance of the choice of topics, sets goals and objectives of the study.

The first and second chapters reflect the theoretical aspects of the study. The properties of nickel and its compounds, the ways in which nickel compounds enter the environment, the methods of purification and extraction of a valuable component from industrial waters are described. The properties and structure of clay materials are considered, the need for research in the field of sorption purification of nickel in waters is described.

The third chapter describes the object of study and the process of modifying the sorbent, presents the techniques used in this work.

The fourth chapter discusses the results.

Graduation work was completed on 81 pages using 89 literature, contains 25 figures, 13 tables and 3 appendices.

Содержание

Введение ... 6
1 Литературный обзор о роли никеля в жизнедеятельности человека ... 7
1.1 Свойства и промышленное применение никеля и его соединений ... 7
1.2 Сырьевые ресурсы никеля ... 9
1.3 Способы добычи и переработки никелевых руд ... 10
1.5 Загрязнение окружающей среды никель содержащими отходами и их влияние на живые организмы ... 12
1.6 Исследования в области извлечения никеля из отходов производства ... 14
1.7 Выводы по первой главе ... 19
2 Природные глинистые минералы и их свойства ... 21
2.1 Особенности строения глинистых минералов ... 21
2.2 Ионный обмен на глинистых материалах ... 25
2.3 Активация и модифицирование природных глинистых материалов ... 25
2.4 Выводы по второй главе ... 27
3 Объект и методы исследования ... 28
3.1 Объект исследования ... 28
3.2 Определение химического состава глин ... 29
3.3 Определение фазового состава методом порошковой рентгеновской дифракции ... 33
3.4 Дифференциальное термогравиметрическое исследование глин ... 34
3.5 Определение размеров частиц глин методом седиментационного анализа ... 36
3.6 Определение кислотно-основных свойств глин ... 37
3.7 Определение адсорбционной активности глин и параметров адсорбции 38
4 Результаты и их обсуждение ... 44
4.1 Температурное воздействие на химический, гранулометрический и фазовый состав глин ... 44
4.2 Влияние температуры на общую адсорбционную способность глин ... 54
4.3 Влияние pH водного раствора на сорбцию никеля на глинах ... 60
4.4 Исследование адсорбционных равновесий ... 61
4.5 Кинетические зависимости адсорбции никеля на бентонитовых глинах . 63
4.6 Термодинамические параметры сорбции никеля на глине ... 66
Заключение ... 68
Список использованных источников ... 69
Приложение А (обязательное) Рентгенофлуоресцентные спектры глин ... 76
Приложение Б (обязательное) Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц глины по размерам ... 78
Приложение В (обязательное) Изотермы адсорбции ... 81

Введение

Загрязнение вод представляет серьезную экологическую проблему, которая требует проведения исследований, направленных на очистку и переработку отходов физическими, химическими, биологическими и другими методами.

Одними из основных таких загрязнителей являются соединения тяжелых металлов, поступающие в окружающую среду со сточными водами горнодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии, гальванических цехов и так далее. Наиболее опасными для человека и животных являются соединения кадмия, свинца, меди, никеля, хрома, ртути и другие.

Среди тяжелых металлов никель является одним из наиболее широко используемых для производства сталей, сплавов, монет, аккумуляторов, постоянных магнитов. Прямой контакт никеля с кожей человека способен вызывать дерматит, многие соединения никеля являются канцерогенными.

Одним из методов очистки вод является сорбционный, преимуществами этого метода являются: хорошая управляемость процессом, относительная простота адсорбционных установок, высокая степень очистки и возможность регенерации многих сорбентов. Научно-обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных сорбировать примеси неорганического происхождения, связан с поиском недефицитных природных материалов и изучением возможности их модифицирования. Изучение бентонитовых глин для создания на их основе эффективных сорбентов с целью повышения эффективности очистки сточных вод имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Целью данной выпускной квалификационной работы является исследование параметров сорбции двухвалентного никеля на бентонитовой глине для оценки возможности использования природного сорбента и его модифицированных форм для очистки производственных и сточных вод.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1) осуществить информационных поиск по теме исследования;
2) подобрать оптимальные методики для определения химического состава бентонита и его физико-химических и адсорбционных характеристик;
3) осуществить модификацию бентопорошка методом кислотной обработки;
4) определить равновесные, кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов никеля на природных и модифицированных бентонитовых глинах.

1 Литературный обзор о роли никеля в жизнедеятельности человека

1.1 Свойства и промышленное применение никеля и его соединений

Никель – химический элемент десятой группы (побочной подгруппы восьмой группы) четвертого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Атомный номер: 28. Электронная конфигурация в основном состоянии: $[Ar]3d^8 4s^2$. Представляет собой металл серебристо-белого цвета, химически малоактивен.

Никель был открыт в 1757 году шведским металлургом Акселем Кронстедтом. В чистом виде металл был получен немецким ученым Иеремией Вениамином Рихтером в 1804 году.

Никель принадлежит к группе цветных тяжелых металлов, в домашнем обиходе используется как металл для никелирования методом электроосаждения [1] с целью предотвращения процесса коррозии железных предметов. В настоящее время никель широко применяется в различных отраслях техники, электронике. Большое значение никель выполняет как легирующий металл в конструкционных сталях, таких как 21Н5А, 0Н6, 0Н9. Литейные никелевые сплавы ЖС3, ЖС6, ЖС6К являются особо важными для современного машиностроительного комплекса, характерной их особенностью является длительная прочность – прочность материала находящегося длительное время в напряженном состоянии при высокой температуре [2].

Добавки никеля сообщают сплавам разнообразные свойства: вязкость, кислотостойкость, пластичность, жаропрочность. Внесение никеля способно уменьшить в сплавах коэффициент теплового расширения, изменить магнитные свойства в нужную для потребителя сторону. Сплавы, содержащие никель, являются наиболее распространенными сплавами в промышленности. В настоящее время количество сплавов, содержащих никель, превышает несколько тысяч наименований.

Удельный вес никеля 8,8 г/см^3, температура плавления – 1455℃, температура кипения – 2900℃. Первая энергия ионизации: 737,15 кДж/моль; ионный радиус (Ni^{2+}): 0,083 нм; металлический радиус: 0,124 нм [3].

Никель имеет 5 природных изотопов: ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni, ^{62}Ni, ^{64}Ni. Наиболее распространенным является изотоп никеля с атомной массой 58. Никель вместе с кобальтом и железом составляют так называемую триаду железа, что и определяет химические свойства никеля.

Никель с металлами VIII группы, за исключением рутения и осмия, а также с марганцем и медью способен давать непрерывные твердые растворы. Кроме этого, никель способен образовывать весьма разнообразные интерметаллические соединения, например, Ni_3Fe–Ni_3Mn–Ni_3Cr–Ni_3V–Ni_3Ti–Ni_3Al. Соединения указанного состава отличаются высокой жаропрочностью и жаростойкостью,

входят в состав сплавов никеля, придавая им ценные механические и физико-химические свойства [4].

В нулевой степени окисления никель способен образовывать тетракарбонилникель – $Ni(CO)_4$ – бесцветную жидкость:

$$Ni + 4CO \xrightarrow{50\text{-}100\,℃} Ni(CO)_4.$$

При 180℃ карбонил никеля разлагается, этот процесс лежит в основе получения чистого никеля (процесс Монда [5]), для разделения никеля и кобальта [6].

Соединения двухвалентного никеля интенсивно окрашены за счет внешней конфигурации $[Ar]3d^84s^2$: возможен переход электронов с T_{2g} уровня на E_g-уровень [7]. Аквакомплекс $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ имеет ярко-зеленую окраску. Такая же окраска характерна и для шестиводных кристаллогидратов: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

Никель способен образовывать соединения с серой, хлором, бромом, углеродом, несколько оксидных соединений с кислородом. Также никель способен образовывать бинарные соединения с алюминием, фосфором. В разбавленных серной и соляной кислотах никель растворяется сравнительно медленно; стоек в химически активных средах, щелочах.

Гидроксид никеля ($Ni(OH)_2$) образуется в виде светло-зеленого осадка при действии растворов щелочей на растворы солей никеля:

$$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2.$$

Значение pH, при котором начинается выпадение гидроксида из ратвора с концентрацией 1 моль/л: 6,7; из раствора с концентрацией 0,01 моль/л: 7,7. Полное осаждение с остаточной концентрацией меньше 10^{-5} моль/л происходит при значении pH 9,5 [8]. На рисунке 1 представлена кривая форм существования никеля в водной среде в зависимости от pH (исходная концентрация раствора $Ni(NO_3)_2$ = 0,85 ммоль/л) [9].

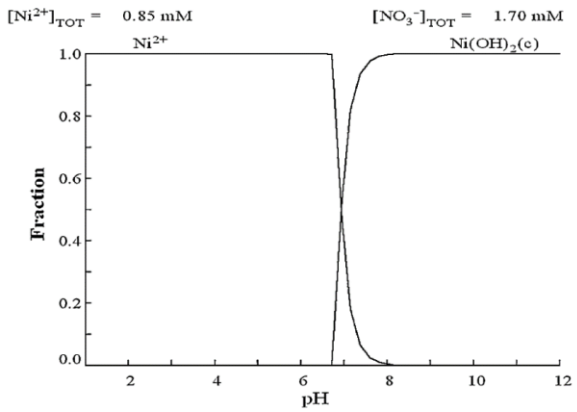


Рисунок 1 – Кривая форм существования никеля в водной среде в зависимости от pH

Соединения никеля (IV) являются сильными окислителями, их можно получить окислением NiF_2:

$$NiF_2 + 2CsF + XeF_2 = CsNiF_6 + Xe.$$

Из соединений никеля важнейшее практическое значение имеет оксид никеля (III) Ni_2O_3, применяемый при изготовлении щелочных кадмиево-никелевых или железо-никелевых аккумуляторов [10]. Кадмиево-никелевые аккумуляторы характеризуются большими зарядно-разрядными циклами, большим диапазоном рабочей температуры, их использование наиболее оптимально в устройствах, характеризующихся высокими разрядными и зарядными токами. Кадмиево-никелевые аккумуляторы применяются на трамваях и троллейбусах, морских и речных судах, в качестве бортовых аккумуляторных батарей самолетов и вертолетов, фонарях для дайвинга.

1.2 Сырьевые ресурсы никеля

В России запасы никеля сосредоточены на Урале, в Оренбургской области, в Казахстане (окисленные руды). Сульфидные руды никеля присутствуют в Мурманской и Красноярской областях, на Кольском полуострове. Большие запасы никеля сосредоточены в Канаде [11].

Для производства никеля в основном используются три типа никелевых руд: медно-никелевые сульфидные руды, силикатные никелевые руды, окисленные железо-никелевые руды. Экономически выгодным является переработка руд с содержанием в них никеля выше 0,3 %.

Никель имеет высокое сродство к сере и мышьяку, часто изоморфен соединениям железа, кобальта и меди. В сульфидных медно-никелевых рудах содержание никеля обычно превышает в полтора-два раза содержание меди. Кроме вышеупомянутых элементов в медно-никелевых рудах также могут содержаться кобальт, металлы подгруппы платины, железо, золото, серебро, селен.

Основными минералами, входящими в состав сульфидных медно-никелевых руд являются: пентландит ($(Ni,Fe)_9S_8$), халькопирит ($CuFeS_2$), пирротин (Fe_nS_{n+1}, n принимает значения от 6 до 11), миллерит (NiS – желтый никелевый колчедан), хлоантит ($NiAs_2$ – белый никелевый колчедан) [12]. Указанные минералы при обогащении удается отделить друг от друга и по отдельности получать никелевые, медные и пирротиновые концентраты. Никелевый концентрат содержит до 6 % никеля и до 2 % меди.

Окисленные никелевые руды резко отличаются по своим свойствам от сульфидных: они более рыхлые, плохо отличаются от окружающей пустой породы, не поддаются обогащению и используются в металлургии в таком виде, в котором их добывают. Окисленные руды содержат до 30 % влаги, отличаются менее сложным составом, следовательно, технология переработки окисленных

руд как малокомпонентных менее сложная, однако, из-за высокого содержания магния в пустой породе плавка этих руд требует большого расхода топлива, что увеличивает себестоимость никеля [13].

Силикатные никелевые руды представлены серпентиновыми породами, представляющими собой основные силикаты: гарниерит $(Ni,Mg)_6[Si_4O_{10}(OH)_8]\cdot 4H_2O$. В небольших количествах никель содержится в углях, нефти, сланцах.

1.3 Способы добычи и переработки никелевых руд

Никелевые руды и концентраты перерабатываются преимущественно пирометаллургическими процессами: плавкой и переработкой в печах при высоких температурах. Также распространены гидрометаллургические процессы. Никель повышенной чистоты получают электролизом. Электролитный никель является основной формой чистого никеля. Особой формой товарного никеля является никелевый порошок, полученный при восстановлении аммиачных соединений никеля водородом под давлением при высокой температуре [14].

Для обеспечения высоких технико-экономических показателей переработки никелевых руд и концентратов шихта, подвергающаяся плавке, должна иметь постоянный химический и гранулометрический состав, отвечать определенным физико-механическим требованиям.

Подготовка к плавке окисленных руд заключается в усреднении их состава и окусковывании. Для окусковывания используют методы брикетирования и агломерации. Брикетирование заключается в обработке на вальцовых прессах без добавки в шихту связующих веществ. Предварительно руда просушивается в сушильных барабанах. Агломерация заключается в окусковывании усредненных руд спеканием в результате сжигания топлива в слое спекаемого материала.

Для окисленных руд в мировой металлургической практике применяют следующие пирометаллургические методы переработки:

1) восстановительно-сульфидная плавка на штейн с последующей переработкой на металлический никель;

2) восстановительная плавка с получением никелистого чугуна или ферроникеля;

3) прямое восстановление руды кричным процессом [15].

Технологическая схема получения никеля представлена на рисунке 2.

Рисунок 2 – Технологическая схема производства никеля из окисленных руд

Штейн выплавляется в шахтных прямоугольных печах, состав шихты включает в себя агломераты (брикеты) руды, кокс, известняк. Продуктом плавки выступает штейн – сплав сульфидов никеля и железа (Ni_3S_2 и FeS). Содержание никеля в штейне от 12 % до 30 %.

Выплавка файнштейна производится продувкой расплавленного штейна воздухом в конверторах. Происходит окисление и удаление железа: в конвертеры загружается кварцевый песок, выступающий в роли флюса, необходимый для ошлакования железа. Продуктом является файнштейн – сплав сульфида никеля и никеля; содержание никеля от 75 % до 78 %.

Для удаления серы производят окислительный обжиг файнштейна:

$$2Ni_3S_2 + 7O_2 = 6NiO + 4SO_2.$$

Продуктом является закись никеля.

Восстановление проводится в электродуговых печах, восстановителем является древесный уголь или нефтяной кокс:

$$NiO + C = Ni + CO.$$

Далее никель подвергается процессу электрорафинирования.

1.5 Загрязнение окружающей среды никель содержащими отходами и их влияние на живые организмы

Согласно государственному докладу о состоянии и об охране окружающей среды Оренбургской области в 2018 году качество поверхностных вод створа бассейна реки Урал характеризуется как «очень загрязненная», отмечается повышение максимальных концентраций тяжелых металлов в 1,2 – 4 раза, что обусловлено сбросами сточных вод промышленных предприятий области и соседних Челябинской области и Республики Башкортостан.

В районе городов Орска и Новотроицка, где расположены крупные предприятия Оренбуржья, такие как Орский машиностроительный завод, ООО «ГорЦемМаш», Орский нефтеперерабатывающий завод, Новотроицкий цементный завод, Новотроицкий завод хромовых соединений и другие, качество поверхностных вод соответствует 3 «а» классу – «загрязненная» с превышением ПДК по тяжелым металлам, в том числе по никелю (в 2,5 – 3 раза).

В целом уровень загрязненности рек области оценивается как «загрязненная» [16].

В природных водах (поверхностные, снеговые, подземные) г. Кувандык присутствует повышенное содержание никеля, способное оказывать токсическое влияние на организм [17].

Из-за своей высокой способности к биоаккумуляции катионы тяжелых металлов моментально включаются в пищевые цепи и накапливаются в организмах животных и человека. В связи с этим даже небольшое загрязнение тяжелыми металлами делает непригодными для использования в хозяйственных и бытовых целях водоемы. Попадая в водоемы ионы никеля способны образовывать нерастворимые соединения, поглощаться различными организмами, в результате чего происходит донное осаждение никеля в илы, где его содержание может достигать 0,01 % [18].

В подземных водах никель способен к миграции в виде различных соединений. В кислых водах преобладают ионные формы никеля, в нейтральных никель связан в сложные комплексные соединения с отрицательным поверхностным зарядом. Комплексные соединения никеля могут являться органоминеральными и представлять собой субколлоиды с размером до 3 мк. Некоторая часть никеля мигрирует в виде положительно заряженных ионов типа $NiOH^+$ и др. Соотношения между указанными формами зависят от конкретных геохимических и геологических условий [19].

Токсичность соединений никеля в основном зависит от пути поступления в организм, а также от их растворимости. Токсичность растворимых в воде соединений ($NiSO_4$, $NiCl_2$) примерно в 30 раз выше, чем плохо растворимых (NiO, NiS, $NiSO_3$).

Никель организме человека оказывает влияние на ферментативные процессы, окисление аскорбиновой кислоты, угнетает действие адреналина и снижает артериальное давление. Вдвое может возрастать выделение кортикостероидов с мочой. Избыточное поступление никеля в организм может вызывать депигментацию кожи.

Для человека суточная потребность в никеле составляет от 0,1 до 0,6 мг [20]. В среднем в организме человека (70 кг) содержится 0,01 г никеля. Никель является условно жизненно необходимым элементом.

Оптимальная интенсивность поступления соединений никеля в организм составляет от 100 до 200 мкг/день (в пересчете на никель). Дефицит никеля может развиться при поступлении этого элемента в количестве 50 мкг/день и менее. Порог токсичности для организма человека составляет 20 мг/день.

Соединения никеля поступают в организм с пищей. Особо богаты соединениями никеля овес, гречиха, морковь, салат, орехи, чай, какао.

В желудочно-кишечном тракте человека всасывается от 1 % до 10 % поступившего в организм никеля. В целом, между тканями организма никель распределяется равномерно, однако, в легких его содержание с возрастом увеличивается. В плазме крови никель находится в основном в связанном состоянии с белками никелоплазмином (альфа-2-макроглобулин) и альфа-1-гликопротеином. Депонируется никель в поджелудочной и околощитовидных железах [21].

Из организма никель выводится в основном с фекалиями (до 95 %) и в незначительных количествах с мочой и потом.

Суточное поступление никеля с продуктами питания составляет 0,4 мг; с питьевой водой: от 0 до 25 мкг; суточное поступление с воздухом – $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ мг. Суточное выделение с мочой: 0,01 мг; с калом: 0,37 мг; с потом: 0,02 мг. Период полувыведения из организма составляет 350 суток [22].

Авторами [23] были проведены работы по биотестированию сточных вод предприятий, содержащих катионы никеля и хрома с использованием в качестве биотестов ряда эвритропных видов: зеленых водорослей (Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris), ракообразных (Daphnia magna, Ceriodaphnia affinis), простейших (Paramecium caudatum). По результатам исследования доказано, что ионы никеля оказывают сильное токсическое действие на все перечисленные биотест-объекты: в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мг/л погибает более 70 % особей цериодафнии, уровень гибели остальных видов также остается высоким.

Различные виды макрофитов способны аккумулировать тяжелые металлы, в том числе и никель. Для водных объектов, контактирующих с предприятиями наблюдаются высокие коэффициенты накопления никеля, что свидетельствует о бесконтрольном поступлении металла в организм растений и нарушению барьерной функции организма [24]. В высоких концентрациях (2 моль/л и более) соли никеля являются летальными для макрофитов [25].

Как типичный тяжелый металл никель способен накапливаться в промысловых видах рыб: интенсивная антропогенная нагрузка на водные экосистемы сказывается на загрязнении природных вод, вследствие чего

гидробионты в том числе ихтиофауна, накапливает в органах и тканях загрязняющие вещества. Путь поступления токсических веществ в организм рыб специфичен: либо непосредственное поступление из воды через жабры, либо с кормом, через пищевые цепи, либо через кожные покровы [26]. Никель является одним из наиболее интенсивно аккумулируемых элементов в таких видах рыб, как плотва (Rutilus rutilus L.), лещ (Abramis brama L.), судак (Stizostedion lucioperca L), щука (Esoz Lucius L.) [27]. Предельно допустимая концентрация никеля в рыбных продуктах составляет 20 мг/кг.

Предельно-допустимая концентрация никеля в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,02 мг/л [28].

1.6 Исследования в области извлечения никеля из отходов производства

Современное извлечение металлов из различных объектов основано в основном на экстракционных и сорбционных процессах. Экстракционные способы извлечения и очистки основаны на различии коэффициентов распределения элементов: чем больше коэффициент распределения в ту или другую сторону от единицы, тем будет лучше распределение и полнее разделение. Сорбционные способы заключаются в поглощении твердым телом или жидкостью веществ из окружающей среды.

1.6.1 Экстракционные способы извлечения

Преимуществами экстракционного метода являются высокая производительность, а также непрерывность проведения процесса, простое контролирование и автоматизация, высокий выход продукта [29].

Экстрагенты обычно применяются не в чистом виде, а в смеси с органическими разбавителями, которые в основном служат для уменьшения вязкости. При этом, зачастую не всегда разбавитель будет инертным по отношению к экстрагируемому веществу.

Поскольку никель обладает схожими физическими и химическими свойствами с элементами подгруппы железа, то зачастую экстракционные процессы никеля, железа и кобальта протекают совместно.

Для разделения кобальта и никеля из кислых сульфатных растворов, очищенных от меди и железа, применяют жидкие катиониты сульфированных углеводородов в разбавителях, например, бензилдифенилоксиддисульфонат натрия, динонилнафталинсульфокислоту, додецилнафталинсульфонат, поливинилтолуолсульфонат. Разбавитель при этом добавляют от 5 % до 20 % от веса экстрагента. Объемное отношение водной фазы к органической от 4:1 до

1:1. Реэкстракцию никеля и кобальта проводят соляной кислотой (6 моль/л), хлористым натрием или их смесью.

Из солянокислых растворов отделение никеля от кобальта и железа производится при экстракции трибутилфосфатом, три-*пара*-октилфосфиноксидом и аминами. Концентрирование растворов по никелю и кобальту достигают экстракцией ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. С целью экономичной переработки бедных сернокислых растворов может быть осуществлена экстракция сульфированными или сульфонированными жирными кислотами или их эфирами [30].

Для очистки и получения сульфата никеля при комбинированной переработке никельсодержащих сточных вод комбината «Североникель» используется метод пенной флотоэкстракции с применением в качестве экстрагента раствора нафтеновой кислоты в керосине с концентрацией 0,5 моль-экв/л. С целью осаждения и других нежелательных компонентов на первой стадии технологической обработки используется окислительный гидролиз. Флотоэкстракция никеля осуществляется в однокамерной флотационной машине в интервале значений pH от 8,0 до 8,3. Продуктом процесса является нафтенат никеля в органической фазе. Реэкстракцию никеля проводят водой в интервале значений pH от 3,5 до 4,0. Регенерированный экстрагент вновь поступает в процесс [31].

Недостатками экстракционных способов извлечения являются:

1) неполнота экстракции (часто менее 90 %);
2) большая продолжительность процесса;
3) завышенное содержание балласта в извлечениях;
4) трудоемкость процесса;
5) большинство экстрагентов являются токсичными для человека.

1.6.2 Сорбционные способы извлечения

В. И. Казанцевым [32] разработан способ очистки сточных вод, представленных дистилляторной жидкостью, имеющих в своем составе от 7 до 10 мг/л никеля с помощью катионитов КУ-2 (в H- и Na-формах) и КБ-4 (Na-форма) в динамических условиях в колонках сечением 0,5 см^2. По результатам проведенных исследований было показано, что для очистки сточных вод до состояния, пригодного для питания котлов ТЭЦ пригоден катионит КУ-2 в H-форме, очистка по никелю при этом достигает величины 17,95 раз.

Авторами [33] была рассчитана динамика сорбции никеля и других цветных металлов катионитом КУ-2-8 из кислых сточных вод заводов обработки цветных металлов. При исходной концентрации Cu^{2+} = 70 мг/л, Ni^{2+} = 13 мг/л, Zn^{2+} = 210 мг/л, Cr^{3+} = 70 мг/л, H_2SO_4 = 2 г/л полная динамическая емкость катионита по катионам никеля составила 1,35. Константа обмена составила 28. При этом сорбция всех компонентов изучаемой системы характеризовалась

выпуклой изотермой и большой величиной константы обмена. Наименее сорбируемым ионом являлся ион цинка.

Соединения тяжелых металлов также достаточно хорошо сорбируются ионообменными волокнами, например, сорбционным волокном ФИБАН Х-1 в Na-форме [34]: данный ионообменный материал работает в области малых концентраций ионов и позволяет обеспечить замкнутый водооборот с использованием воды повторно в производственном цикле. Сорбционная емкость по никелю составляет 2,330 ммоль/г, остаточная концентрация никеля ниже 0,1 мг/л, что соответствует требованиям ГОСТ 9.317-90. Эффективными также являются и аминофосфоновые полиамфолиты, например, Purolite S950 в натриевой форме. Применение указанного полиамфолита может обеспечить не только очистку сточных вод от катионов тяжелых металлов, но и разделить близкие по сорбционным свойствам катионы Ni^{2+} и Cu^{2+} при высоте хроматографической колонки уже в 0,76 м [35].

В динамических условиях хорошими сорбционными показателями обладает сильнокислотная гелевая катионообменная смола и композиционные иониты на ее основе, образующие органо-неорганические иониты [36].

Однако, у ионно-обменных смол имеется ряд недостатков:

1) невысокая скорость процесса очистки;

2) очистные реагенты требуют особой утилизации;

3) высокая стоимость ионно-обменных смол.

Активно ведутся также разработки сорбентов из природных материалов. Достаточно эффективным сорбентом для ионов никеля является терморасширенный графит [37]. Терморасширенный графит получают обработкой природного графита смесью концентрированных азотной и серной кислот и последующей термообработкой при 1000 ℃ промытого от кислот графита. Насыпная плотность полученного терморасширенного графита находится в пределах от 5 до 6 г/дм^3. Степень извлечения никеля полученным сорбентом может превышать показатели традиционно используемых сорбентов и ионообменников.

Сорбционные материалы, полученные термической обработкой плодовых оболочек ячменя [38], превосходят по сорбции относительно катионов никеля известный промышленный сорбент – активированный уголь (2,75 мг/г). Максимальная сорбционная емкость термообработанного образца составила 5,97 %. Термообработку образцов вели при температуре 150 ℃. В отличие от использования активированного угля, на котором протекает физическая сорбция, на обработанных плодовых оболочках ячменя протекает хемосорбция, что доказано положительным значением энергии активации процесса. Получение данного сорбента целесообразно не только в экологическом, но и в экономическом плане, ввиду низкой стоимости материалов, простоты получения, высоких сорбционных свойств, возможности утилизации вторичного сырья. Для удаления ионов никеля из водных сред также могут быть использованы препараты из жома сахарной свеклы, рисовой соломы и шелухи, плодовых оболочек зерен пшеницы, ячменя и овса, кочерыжек кукурузных початков.

У лишайников имеется уникальная возможность извлекать и накапливать из окружающей среды в своем корневище различные элементы, в том числе и катионы тяжелых металлов. Слоевища лишайников способны к сорбции за счет наличия гидроксильных и карбоксильных групп биомолекул, а также первичных аминогрупп, способных к образованию хелатов. Авторами [39] исследовалась возможность использования шрота, полученного в результате обработки органическими растворителями лишайника рода Cladonia sylvatica, для оценки сорбции ионов никеля в статических и динамических условиях. Согласно модели Ленгмюра сорбционная активность по никелю составляет 33,81 мг/г, а 90 % от величины максимальной степени извлечения достигается за 20 минут, что делает весьма привлекательным использование лишайников в качестве альтернативных сорбционных материалов.

Активно используются в качестве сорбентов слоистые алюмосиликаты. Сорбционные свойства алюмосиликатов связаны с особенностями их структуры, подверженной самопроизвольным деформациям в процессах адсорбции. Наиболее отчетливо указанные особенности проявляются для монтмориллонита. Монтмориллонит содержащие глины способны увеличивать свою сорбционную способность по отношению к катионам тяжелых металлов при их модификации, например, переводом в натриевую форму обработкой раствором кальцинированной соды и закреплением алюмината натрия посредством интеркаляционного внедрения. Монтмориллонит обладает высокой эффективностью извлечения никеля из водных растворов, что открывает широкие возможности применения природных и модифицированных монтмориллонитов для создания сорбентов [40].

Высокоэффективными сорбентами также являются и бентонитовые глины, основной составной частью которых являются минералы монтмориллонитовой группы.

Бентониты (отбельные или фуллеровые земли, отбеливающие или сукновальные глины, флоридины) – высококоллоидальные пластичные набухающие в воде глины, образованные в результате разложения вулканических пеплов, при изменении слюд, хлоритов и других породообразующих минералов в процессах, протекающих в гидротермальных условиях. Сложены из минералов монтмориллонитовой группы:

- монтмориллонит ($(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$);
- бейделлит ($(Na,Ca)_{0,3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$);
- нонтронит ($Na_{0,3}Fe^{3+}{}_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$);
- гекторит;
- сапонит.

Механизм сорбции на бентонитовой глине включает механизм молекулярной адсорбции и ионообменный процесс [41]. Максимальная сорбция ионов никеля на немодифицированных бентонитах может достигать 80 мг/г, на модифицированных – до 321 мг/г.

В интервале pH от 2 до 9 адсорбция никеля на бентоните возрастает. Наиболее полно процесс адсорбции описывается изотермой адсорбции Ленгмюра – локализованной мономолекулярной адсорбции на однородной

поверхности. Процесс адсорбции можно описать уравнением псевдо-второго порядка реакции [42].

Эффективная сорбционная активность глин группы монтмориллонита обусловлена их высокими ионообменными свойствами и главным образом разбуханием решетки монтмориллонита вследствие проникновения ионов в межпакетное пространство слоистого минерала.

1.6.3 Другие способы извлечения

Помимо экстракционных методов широко применяются и другие методы очистки и извлечения тяжелых металлов из вод.

Сотрудниками Калужского филиала МГТУ им. Н. Э. Баумана разработан способ автокаталитического осаждения никеля из отработанных растворов химического никелирования [43]. В основе предлагаемого способа очистки лежит реакция химического никелирования – восстановления двухвалентного никеля из его солей избытком раствора гипофосфита натрия:

$$NiCl_2 + 2NaH_2PO_2 + 2H_2O = Ni + 2NaH_2PO_3 + H_2 + 2HCl.$$

Поверхностью для осаждения является дисперсная фаза каталитически активного металлического никеля (в качестве инициатора используется порошок металлического никеля, самопроизвольно выделяющийся при несоблюдении технологического режима). Эксперимент осуществлялся на отработанных растворах сульфата никеля с концентрацией от 3 до 11 г/л при соотношении гипофосфит натрия : никель равным от 1,10 до 1,15. В ходе проведенных исследований была разработана экономичная малоотходная технология очистки вод с практически полным извлечением из них катионов никеля. При использовании предлагаемой технологии, помимо высокой эффективности очистки сточных вод обеспечиваются также и такие параметры, как отсутствие вторичного загрязнения воды, создание системы оборотного водоснабжения, возможность использования металлического никеля как вторичного материального ресурса.

Эффективным методом извлечения никеля является электрокоагуляционное извлечение [44]. Предлагаемая авторами установка для безреагентного электрохимического коагулирования является компактной и простой в эксплуатации, получаемый шлам отличается хорошими структурно-механическими свойствами с возможностью использования на предприятиях замкнутой системы водоснабжения. Объектом очистки являлись модельные сточные воды с содержанием никеля от 20 до 50 мг/л. Электрокоагуляцию проводили при напряжении 12 В с силой тока 12,4 мА, на алюминиевых электродах площадью 8 см^2. Плотность тока – 1,56 мА/см^2. В ходе выполненной работы было установлено, что наиболее оптимальное время для проведения

электрокоагуляции в вышеуказанных условиях составляет 10 минут при значении pH = 7,6. Эффективность разработанной установки составила 77 %.

Для очистки вод, содержащих никель, реагентным методом, наиболее эффективными будут являться гидроокись кальция ($Ca(OH)_2$), обеспечивающая остаточные концентрации никеля ниже критериев ПДК (эффективность очистки 99,99 %), гидроокись натрия (NaOH) с эффективностью очистки 99,95 %. Желательно использование флокулянтов, способствующих выпадению образующихся гидроксидов в рыхлый хлопьевидный осадок (Праестол 2530) [45]. Существенным недостатком описанного способа является необходимость последующей нейтрализации очищенных стоков.

Для извлечения дисперсной фазы никеля при pH, выше которых соли никеля осаждаются в виде гидроксидов, применяют электрофлотационный метод [46]. Полученные данные свидетельствуют о том, что в диапазоне объемной плотности тока от 0,1 до 0,2 А/л в течение 10 минут степень очистки имитата сточных вод достигает 98 %.

Наиболее экологичным способом очистки может являться аккумуляция токсикантов растениями – фиторемедиация. Никель способен хорошо аккумулироваться в побегах огурцов (вид Cucumis L., сорта Prolific F1, F1 burpless tasty green, Crystal lemon), капусты (вид Brassica L., сорта Brunswick, F1 Celtic). Сорта редиса French Breakfast и Mixed также способны накапливать большое количество никеля (до 1,7 мг/кг в побегах и до 3,5 мг/кг в корнях). Среднее значение транслокационного фактора для никеля составляет (0,45±0,15). По результатам исследований [47] капуста сорта F1 Celtic может быть применена для выращивания биомассы на сточных водах, содержащих смесь тяжелых металлов, включая никель, с целью очистки вод и применения в качестве корма для скота, где количество тяжелых металлов не будет превышать допустимых уровней.

1.7 Выводы по первой главе

Никель – один из широко используемых человеком элементов. Сплавы на его основе применяются в деталях многих силовых установок; широко используются в промышленности процессы электрохимического и химического никелирования; никель Ренея – твердый микрокристаллический катализатор – используется во многих химико-технологических процессах.

Никель и большинство его соединений являются токсичными и канцерогенными веществами, служат основной причиной контактных дерматитов на металлы, обладают высокой степенью биоаккумуляции, в связи с этим, никель-содержащие техногенные отходы должны подвергаться очистке с целью улучшения состояния окружающей среды и извлечения ценного компонента – никеля.

Существующие способы извлечения никеля включают в себя экстракцию жидкими катионитами, трибутилфосфатом, аминами, электрокоагуляцию,

электрофлотацию, реагентную очистку, сорбцию ионитами и глинистыми минералами.

Бентонитовая глина за счет простоты проведения процесса сорбции, низкой стоимости природного сорбента, высокой эффективности и экологичности может являться перспективным материалом для очистки производственных вод и извлечения из них никеля.

2 Природные глинистые минералы и их свойства

Природные глины являются важным природным материалом, широко используемым во многих отраслях промышленности. Исследование глинистых минералов является перспективным направлением в науке и играет ключевую роль, поскольку глинистые минералы являются перспективным сырьем, способным обеспечивать большой диапазон потребностей промышленности.

2.1 Особенности строения глинистых минералов

Основоположником структурной минералогии глинистых минералов является Лайнус Полинг. В дальнейшем работы Полинга были продолжены такими учеными как Уильям Брэгг и Николай Васильевич Белов. Толчком к развитию данной области науки послужило развитие таких методов исследования, как рентгеноструктурный анализ и электронография.

Согласно Номенклатурному комитету Международной комиссии по глинам глинистыми минералами являются филлосиликаты, для которых характерны псевдогексагонально расположенные кремнекислородные тетраэдры, соединенные с октаэдрическими слоями, представленные обычно частицами малой величины и обладающие способностью давать с водой более или менее пластичные агрегаты [48].

Общепринятой классификации глинистых минералов нет. Различные исследователи классифицируют их с разных точек зрения. Согласно классификации Д. Д. Котельникова и В. А. Франк-Каменецкого глинистые минералы можно подразделить на слоистые и слоисто-ленточные [49]. По характеру пакета, строящего структуру минерала, различают слоистые силикаты двухслойного, трехслойного плюс однослойного пакетов. Также существует классификация с одновременным учетом двух признаков: характера заселения октаэдрических позиций (диоктаэдрические, триоктаэдрические и промежуточные) и стабильности межпакетного пространства (таблица 1).

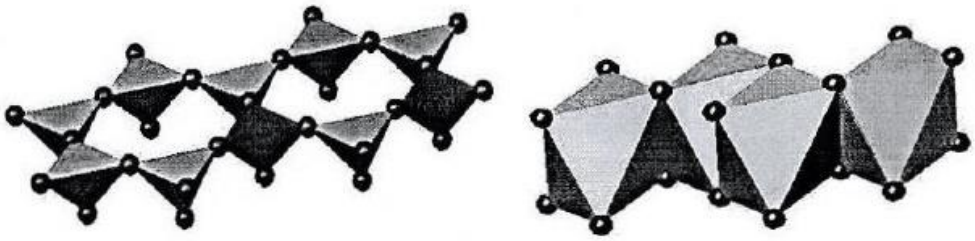
Таблица 1 – Классификация слоистых и слоисто-ленточных силикатов

Тип	Группа (χ – заряд слоя)	Подгруппа	Основные представители
1:1	Каолинит – серпентин $\chi \sim 0$	Каолиниты (диоктаэдрические)	Каолинит, галлуазит
		Серпентины (триоктаэдрические)	Хризотил, лизардит, антигорит

Продолжение таблицы 1

2:1	Пирофиллит – тальк $\chi \sim 0$	Пирофиллиты (диоктаэдрические)	Пирофиллит
		Тальки (триоктаэдрические)	Тальк
	Смектит или монтмориллонит – сапонит $\chi \sim 0{,}5 - 1$	Диоктаэдрические смектиты или монтмориллониты	Монтмориллонит, бейделит, нонтронит
		Триоктаэдрические смектиты или сапониты	Сапонит, гекторит, сауконит
	Вермикулит $\chi \sim 1 – 1{,}5$	Диоктаэдрические вермикулиты	Диоктаэдрический вермикулит
		Триоктаэдрические вермикулиты	Триоктаэдрический вермикулит
	Слюда $\chi \sim 2$	Диоктаэдрические слюды	Мусковит, парагонит
		Триоктаэдрические слюды	Биотит, флогопит
	Хрупкая слюда $\chi \sim 4$	Диоктаэдрические хрупкие слюды	Маргарит
		Триоктаэдрические хрупкие слюды	Сиберит, ксантофиллит, брандизит
2:1:1	Хлорит χ - различно	Диоктаэдрические хлориты Триоктаэдрические хлориты	Пеннин, клинохлор, прохлорит
Слоисто-ленточный	Палыгорскит – сепиолит $\chi \sim 0{,}15$	С лентами из двойных цепочек	Палыгорскит
		С лентами из тройных цепочек	Сепиолит

Алюмосиликатный каркас у глин в основном состоит из чередующихся параллельных двумерных слоев, образованных силикатными тетраэдрами и алюминатными октаэдрами. Соединенные мостиковыми атомами кислорода они образуют непрерывные двухмерные тетраэдрические или октаэдрические сетки, где катионы расположены по гексагональному мотиву (рисунок 3).



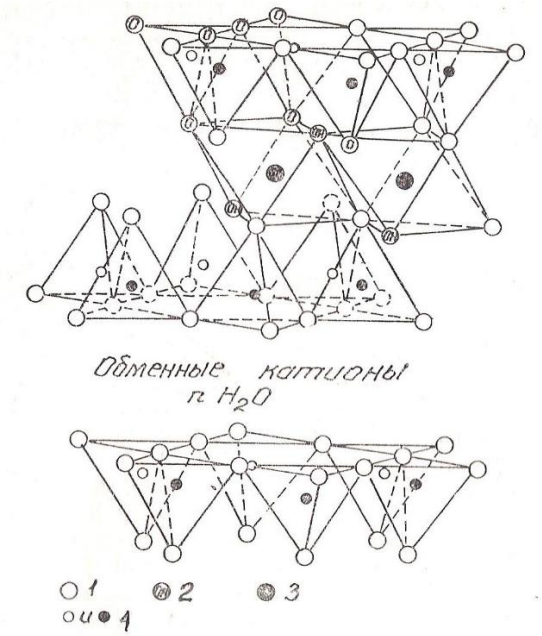
а) б)

Рисунок 3 – Тетраэдрическая (а) и октаэдрическая (б) сетки по Полингу

Ионы кремния в тетраэдрах находятся в окружении четырех атомов кислорода, вследствие этого наблюдается прочная связь между указанными ионами. Расположение слоев, степень и природа изоморфных замещений внутри них в значительной степени определяет химические и физические свойства глинистых минералов. Изоморфные замещения могут встречаться как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом слое. Они зависят от размера и координационного числа ионов, замещающих кремний и алюминий. В любом случае, исходный ион замещается ионом низшего положительного заряда и каркас приобретает отрицательный заряд при каждом акте замещения. Элементарные пакеты алюмосиликатов заряжены отрицательно и фактически являются большими полимерными анионами. Отрицательный заряд элементарных пакетов компенсируется обменными катионами (противоионами), находящимися в гексагональных пустотах, межслоевых плоскостях и на поверхности минералов.

Элементарная ячейка монтмориллонита (рисунок 4) состоит из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических сеток и одной расположенной между ними алюмосиликатной октаэдрической сетки. Вершины кремнекислородных тетраэдров, занятые ионами кислорода обоих крайних тетраэдрических слоев, направлены в сторону среднего октаэдрического слоя. Ионы кислорода связываются с ионами алюминия, магния, железа и других металлов, расположенными в шестерной координации в центральном слое. В этом же слое находятся гидроксильные группы, связанные только с ионами алюминия, магния и других металлов. Слои являются непрерывными в направлениях a, b и наложенными друг на друга в направлении c.

Для монтмориллонита в отличие от бейделлита и вермикулита характерны небольшие величины изоморфных замещений в тетраэдрическом слое. В тетраэдрической сетке монтмориллонита четырехзарядный ион кремния может замещаться трехзарядным ионом алюминия до 15 %, в то время как в бейделлитах – до 25 %, в вермикулитах – до 50 %. При таком замещении иона большей зарядности (Si^{4+}) на ион меньшей зарядности (Al^{3+}) возникает отрицательный заряд, равный единице.



1 – кислород; 2 – гидроксил-ион; 3 – алюминий, железо, магний; 4 – кремний

Рисунок 4 – Схематическое изображение структуры монтмориллонита

В октаэдрическом слое структуры монтмориллонита в шестерной координации степень изоморфных замещений изменяется в широких пределах – от малых значений до полного замещения ионов алюминия ионами других металлов, разность ионных радиусов которых не превышает 15 % от меньшего радиуса. В этом слое возможны изоморфные замещения алюминия на ионы магния, железа, лития, цинка и так далее.

При изовалентном изоморфизме ион замещается на ион, то есть число структурных единиц в кристаллической решетке не меняется, а при гетеровалентном изоморфизме может и не сохраниться. Однако, в последнем случае обязательным условием является сохранение баланса всех положительных или отрицательных зарядов, как, например, при замене двух катионов алюминия на три катиона магния:

$$2Al^{3+}_{(тв.)} + 3Mg^{2+} \rightarrow 3Mg^{2+}_{(тв.)} + 2Al^{3+}.$$

При таком замещении ионов алюминия ионами магния заполнены все три возможных положения в октаэдрической сетке. Такие монтмориллониты относятся к триоктаэдрическим [50].

Отличительной способностью монтмориллонита по сравнению с другими слоистыми минералами является сильно выраженная способность набухать в воде. Молекулы воды располагаются в межпакетном пространстве и раздвигают пакеты. При этом величина межпакетного расстояния вдоль оси с кристаллической решетки может изменяться в весьма широких пределах в зависимости от содержания молекул воды в межслоевом пространстве. Это явление зависит также и от природы обменных катионов. В межпакетное пространство монтмориллонита могут проникать не только обменные катионы,

молекулы воды в виде гидратных оболочек обменных катионов, но и молекулы полярных органических соединений – аминов, спиртов. Способность монтмориллонита набухать в органических полярных веществах, например, этиленгликоле, глицерине, до определенного значения, соответствующего данному соединению, в сочетании с методами термографии и катионного обмена, имеет важное практическое значение при идентификации монтмориллонита.

2.2 Ионный обмен на глинистых материалах

Достраивать кристаллическую решетку глинистых минералов могут не только ионы, входящие в состав кристаллической решетки, но и изоморфные с ними, как это гласит правило Фаянса-Пескова-Панета. Образовывать прочную связь способны не только ионы, входящие в решетку, но и атомные группы, близкие к атомным группам, находящимся на поверхности. Обычно в глинистых минералах обменными являются катионы кальция, магния, водорода, аммония, натрия.

Обменная способность глин обусловлена двумя механизмами: изоморфным замещением и разрывом гидроксильных групп на боковых гранях.

Для монтмориллонитов характерна высокая катионообменная емкость от 60 до 150 мг-экв/100 г. Для каолинитов эта величина находится в пределах от 3 до 15 мг-экв/100 г, для гидрослюд – от 10 до 40 мг-экв/100 г.

Обменные катионы монтмориллонита в основном представлены ионами натрия, кальция и магния. Легкий обмен катионами объясняется тем, что отрицательный заряд решетки монтмориллонита обусловлен главным образом зарядом октаэдрического слоя. Заряд октаэдрического слоя действует на обменные катионы через большее расстояние, чем заряд тетраэдрического. Следовательно, сила связи катионов с октаэдрическим слоем менее прочна по сравнению с тетраэдрическим. Поэтому катионы монтмориллонита легче обмениваются, чем катионы вермикулита, у которого общий заряд поверхности обусловлен главным образом зарядом тетраэдрического слоя.

2.3 Активация и модифицирование природных глинистых материалов

Многие глинистые минералы достаточно активны в природном состоянии, однако, при активации химическим или термическим способом с целью увеличения их пористой структуры и изменения химической природы поверхности, алюмосиликаты способны увеличивать свою сорбционную активность [51].

К методам модифицирования глинистых материалов можно отнести: термообработку (как в воздушной, так и в инертной атмосферах), гидротермальную обработку, кислотную активацию, катионный обмен, активацию ультразвуком, микроволновым воздействием. Одним из наиболее перспективных направлений является получение полусинтетических (органо-неорганических) сорбентов, приготовленных из природного минерального сырья путем модифицирования органическими соединениями.

Для многих фуллеровых земель, флоридина, гумбрина ввиду того, что в естественных условиях они находятся под воздействием высокой температуры, давления, грунтовых вод, химической активации не требуется, о чем свидетельствует повышенное содержание оксида кремния в этих минералах и меньшее содержание полуторных оксидов. Флоридин легко активируется в процессе термообработки удалением адсорбированной воды. Для брусита термическая модификация протекает в интервале температур от 400℃ до 600℃ [52]. Для цеолитов температурой активации является 700℃. Возможна активация при 1000℃ в смесях с хлоридом и карбонатом натрия: в процессе быстрого нагревания происходит вспенивание и пористость сорбентов увеличивается в пределах от 5 до 20 раз.

При модификации природных монтмориллонитов органическими реагентами, в частности поверхностно-активными веществами, изменяется микроструктура минералов, что способствует увеличению сорбционной активности по отношению к катионам тяжелых металлов.

Бентониты являются продуктами малого растворения полуторных оксидов из материнских пород, следовательно, использование кислотной обработки весьма значительно будет повышать их сорбционные свойства.

При кислотной модификации бентонитов удаляются обменные катионы, а также, вследствие растворения полуторных оксидов, разрушается кристаллическая решетка монтмориллонита. Разрушение в жестких условиях может привести к полному удалению полуторных оксидов: остается неактивный оксид кремния.

Активность монтмориллонита возрастает по мере удаления одного из пары октаэдрически координированных ионов алюминия вместе с двумя гидроксильными группами из центрального слоя. На ранних этапах обработки удаляется значительное количество обменных ионов, начинается высвобождение структурных катионов из кристаллической решетки. Оставшийся ион алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода, меняет октаэдрическую координацию на тетраэдрическую и вновь сообщает структуре отрицательный заряд, равный единице. Ионы водорода активирующей кислоты становятся связанными с новой структурой для нейтрализации отрицательного заряда, глина переходит в Н-форму.

Увеличение удельной поверхности, общей пористости, радиуса преобладающих пор, возможно, связано с наличием в активированных монтмориллонитах свободного силикагеля, образованного вследствие разрушения структуры монтмориллонита.

Стоит отметить, что активация бентопорошков должна быть экономически выгодной: предпочтение отдается растворам разбавленных кислот (от 0,5 до 6 моль/л), невысоким температурам и времени активации.

Выбор кислоты зависит от состава исходной глины и целей ее дальнейшего применения. Азотная и серная кислоты способны к окислению органических компонентов, соляная способствует переводу бентопорошков в Н-форму без побочного окисления бентонита. Для практически полного удаления обменных катионов кальция и натрия из межслоевого пространства монтмориллонита в бентопорошках достаточно проводить обработку соляной кислотой с концентрацией 1,8 моль/л в течение двух часов [53].

Методом ионного обмена актуально модифицировать образцы, активированные кислотой. Обработкой при комнатной температуре водными растворами соответствующих металлов можно получить натрий-, кальций-, лантан-, алюминий- и железозамещенные формы бентонита. Введение вышеуказанных ионов практически не изменяет общую сорбционную емкость обмена, однако существенно влияет на обменную кислотность бентонита. Также введение в обменные положения модифицированного кислотной обработкой бентонита не оказывает существенного влияния на величину его поверхности. Это, возможно, связано с тем, что водные растворы солей не способны к разрушению структуры монтмориллонита, что можно наблюдать при обработке кислотами.

2.4 Выводы по второй главе

Основным породообразующим компонентом бентопорошков является монтмориллонит. Бентониты обладают высокими технологическими свойствами: имеют высокий потенциал гидратации, высокие связующие и сорбционные показатели, термостойкость и так далее.

Модифицированные кислотной обработкой бентониты являются перспективными сорбентами для очистки промышленных вод от загрязнений, в том числе и от соединений никеля.

3 Объект и методы исследования

3.1 Объект исследования

Объектом исследования являлась Na-монтмориллонитовая глина месторождения «10-й Хутор», расположенного в Усть-Абаканском районе Республики Хакасия, произведенная ООО «Бентонит Хакасии».

Данное месторождение находится на юге Красноярского края в 8 км от города Черногорска, на данный момент является одной из основных сырьевых баз бентонитовых глин в Российской Федерации. Генезис бентонитов данного месторождения – вулканогенно-осадочный, связан с разложением вулканических стекол, в основном – вулканических туфов [54].

Промышленная добыча бентонита осуществляется на пластах № 2 и № 4 – 8. Химический состав пластов представлен в таблице 2. Основным породообразующим минералом в составе глин данного месторождения является монтмориллонит (от 65 % до 75 %). Сопутствующими минералами являются каолинит, полевые шпаты, кварц, кальцит, сидерит, гидрослюды.

Таблица 2 – Средний химический состав бентонитовых пластов месторождения «10-й Хутор» [55]

№ Пласта	Состав на высушенное вещество, %												
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	H_2O	п. п. п.
1	49,18	15,8	3,76	8,00	2,04	2,13	0,92	2,68	0,5	0,13	0,08	1,35	13,4
2	58,64	18,86	2,19	3,85	3,30	3,01	1,08	1,39	0,62	0,09	0,07	5,38	8,04
4	61,86	13,00	3,88	1,41	1,63	3,25	0,91	0,97	0,67	0,12	0,05	6,55	7,34
5	64,44	17,07	3,98	0,87	2,57	2,78	1,18	1,39	0,52	0,09	0,04	5,61	7,08
6	58,35	17,93	4,35	4,85	2,09	3,38	1,10	1,16	0,71	0,16	0,10	5,96	8,14
7	60,81	18,22	5,44	1,23	1,69	2,43	1,25	1,94	0,87	0,14	0,02	5,39	6,32
8	65,69	17,36	2,26	1,24	1,55	2,54	1,36	1,48	0,57	0,08	0,05	4,68	5,89

В целом, при увеличении глубины добычи бентонита повышается содержание оксида кремния и оксида алюминия, снижается содержание в нем железа и обменных катионов кальция. Содержание оксида титана в целом не меняется. Содержание летучих веществ, удаляемых при прокаливании, больше всего в верхних пластах, характеризуемых выветрелыми бентопорошками массивной структуры.

Для кислотной модификации исследуемой бентонитовой глины воздушно-сухой бентопорошок обрабатывали соляной кислотой с концентрацией 2 моль/л в течении 3-х часов при постоянном перемешивании, которое обеспечивалось лабораторным колбовстряхивателем. Соотношение твердое вещество – жидкость составляло 4:1. После проведения кислотной активации суспензии давали отстояться, надосадочную жидкость декантировали и многократно

промывали глину дистиллированной водой до получения суспензии, устойчивой в течение длительного времени. После этого добавляли каплю соляной кислоты (2 моль/л) для ускорения оседания мелких частиц, декантировали надосадочную жидкость, сушили на воздухе в течение 48 часов, затем в сушильном шкафу при 65℃ в течение 12 часов. Полученные агломераты измельчали в ступке до образования однородного мелкого порошка.

Для определения зависимости величины сорбции от температурной обработки бентонитовой глины образцы массой 100 грамм обрабатывали в муфельной печи при температурах 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000℃ в течение двух часов, охлаждали вместе с печью до 200℃, затем охлаждали и в дальнейшем хранили образцы в эксикаторе.

Аналогичным образом готовили образцы Н-бентонита при 500, 800 и 1000˚С.

3.2 Определение химического состава глин

3.2.1 Пробоподготовка глин и определение кремниевой кислоты

Бентонитовые глины относятся к силикатному сырью, поскольку являются продуктом разрушения алюмосиликатов. Они представляют собой тонкодисперсные образования различного состава, относятся к кислым силикатам и переводятся в раствор только сплавлением с щелочами [56].

Для перевода в раствор навеску бентонитовой глины массой 2 грамма сплавляли в платиновом тигле с плавнем состава Na_2CO_3 + K_2CO_3 (1:1) при температуре 850℃ до получения прозрачного плава. Разложение вели в трех параллелях: выделяли кремниевую кислоту для количественного определения, фильтрат, оставшийся после отделения кремниевой кислоты, использовали для определения оксидов металлов.

Полученный плав смачивали горячей водой и обрабатывали соляной кислотой (1:1). Полученный раствор количественно переносили в фарфоровую чашку, выпаривали до состояния сухих солей, повторно обрабатывали 20 мл соляной кислоты и снова выпаривали до сухих солей. Остаток смачивали 20 мл горячей воды, выдерживали 20 минут на горячей водяной бане до полного растворения солей. Полученный осадок кремниевой кислоты отделяли фильтрованием (красная лента). Осадок вместе с фильтром озоляли в платиновом тигле, прокаливали до постоянной массы при температуре 1000℃. После этого проводили отгонку кремниевой кислоты в виде гексафторида кремния с плавиковой кислотой [57]:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

После полной отгонки кремниевой кислоты и удаления плавиковой тигель прокаливали в муфельной печи при температуре 980℃ до постоянной массы.

Содержание SiO_2 определяли по разности масс до прибавления плавиковой кислоты и после:

$$\omega(SiO_2)=\frac{(m_1-m)\cdot 100\cdot 100}{a(100-W)},$$

где m_1 – масса прокаленного тигля до прибавления плавиковой кислоты, г;
m_2 – масса прокаленного тигля после прибавления плавиковой кислоты, г;
a – масса навески, г;
W – влажность образца.

3.2.2 Определение влажности и потерь при прокаливании

Определение химически несвязанной влаги в бентоните проводили косвенным гравиметрическим методом: по потере массы анализируемой пробы при ее высушивании. Навеску пробы бентонитовой глины массой 1 г отвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г в стеклянный бюкс с притертой крышкой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 125 ℃ до постоянной массы. Относительную влажность рассчитывали по формуле:

$$W\%=\frac{a-b}{a}\cdot 100\%,$$

где W – относительная влажность, %;
a – масса исходной навески руды, г;
b – масса остатка после высушивания, г.

Для определения потерь при прокаливании (п.п.п.) брали навеску исходной воздушно-сухой глины массой 1,0000 г, помещали в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель и прокаливали в муфельной печи при температуре 1000 ℃ до постоянной массы. Содержание потерь при прокаливании вычисляли по формуле:

$$п.п.п.=\frac{m_{п.п.п.}\cdot 100\cdot 100}{a(100-W)},$$

где $m_{п.п.п.}$ – потеря массы при прокаливании, г;
a – масса исходной навески, г;
W – содержание в образце воды, %.

3.2.3 Определение элементного состава глины рентгенофлуоресцентным методом

Рентгенофлуоресцентный метод определения химического состава веществ и материалов занимает одно из ведущих мест среди других методов современной аналитической химии.

В рентгенофлуоресцентном анализе качественный и количественный анализы ведутся по наиболее сильным линиям вторичного рентгеновского спектра (спектра рентгеновской флуоресценции). Вторичный спектр возбуждается пучком первичных рентгеновских лучей, источником которых служат рентгеновские трубки специальной конструкции.

Цель качественного анализа – определить наличие или отсутствие тех или иных химических элементов в образце без каких-либо количественных оценок. Достигается это при сканировании по длинам волн с записью интенсивности излучения в каждый момент сканирования и с одновременным графическим отображением. Результатом качественного определения является спектр в виде графика, где по оси абсцисс отложена шкала длин волн, а по оси ординат – интенсивность излучения [58].

Рентгенофлуоресцентным методом могут обрабатываться как твердые, так и жидкие образцы. Метод является неразрушающим. Диапазон определяемых элементов – от бора до конца периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Нижние пределы обнаружения элементов зависят от конструкции конкретных приборов и других факторов.

Точность количественных определений может достигать 0,3 отн. %. Метод РФА многоэлементный, позволяет определять свыше 30 элементов одновременно.

Аналитическим сигналом служит интенсивность характеристического излучения элемента, измеренная в относительных единицах. Для измерения энергия рентгеновского излучения с помощью детекторов преобразуется в удобную для обработки и регистрации форму электрических импульсов [59].

Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием кристалл-дифракционного сканирующего рентгенофлуоресцентного анализатора «Spectroskan LF».

Образцы предварительно истирались в фарфоровой ступке до зернистости порядка нескольких мкм, после чего готовую пробу в виде порошка помещали в кювету для спектрометра, закрывали майларовой пленкой. Кювету с подготовленным образцом помещали в спектрометр и проводили анализ в качественном режиме с параметрами, указанными в таблице 3.

Диапазон исследуемых элементов:

Для I порядка отражения:

По K-серии диапазон сканирования от (20) Ca до (42) Mo.

По L-серии диапазон сканирования от (52) Te до (92) U.

Для II порядка отражения:

По K-серии диапазон сканирования от (28) Ni до (56) Ba.

По L-серии диапазон сканирования от (70) Yb до конца периодической таблицы.

Таблица 3 – Параметры проведения рентгенофлуоресцентного анализа

	I порядок	II порядок
Кристалл-анализатор	Фторид лития LiF	
Материал анода	Серебро Ag	
Дежурное напряжение, кВ	40	40
Дежурный ток, мкА	100	100
Диапазон сканирования, мÅ	780 – 3190	934 – 3181
Шаг, мÅ	2	2
Экспозиция, с	1	1

Обработка полученных спектров производилась с помощью программного обеспечения (ПК «Спектроскан», версия 6.16, НПО «Спектрон», Санкт-Петербург), поставляемого вместе с прибором.

3.2.4 Определение оксидов алюминия, титана, кальция, магния

Для определения оксидов алюминия и титана использовали фильтрат, полученный после отделения кремниевой кислоты, так как во многих определениях кремниевая кислота мешает определению элементов. Для окисления железа в фильтрат добавляли азотную кислоту, кипятили, затем осаждали из горячего раствора гидроксиды железа, алюминия, титана аммиаком при pH 6,5 в присутствии нитрата аммония. Скоагулированные осадки гидроксидов фильтровали, осадок на фильтре растворяли раствором серной кислоты (2 моль-экв/л) в мерную колбу на 100 мл.

Определение титана проводили колориметрическим методом с пероксидом водорода в кислой среде при длине волны 400 нм [56]:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O = TiOSO_4 + H_2SO_4,$$

$$TiOSO_4 + H_2O_2 = [TiO \cdot H_2O_2]SO_4.$$

После отделения мешающих элементов гидроксидом натрия проводили комплексонометрическое определение алюминия обратным титрованием раствором соли цинка с ксиленоловым оранжевым при pH 5,6 (ацетат натрия) [60].

Определение содержания кальция и магния проводили комплексонометрическим титрованием с ЭДТА после отделения мешающих

ионов алюминия и железа уротропином. Количество магния определяли по разности титрования суммы кальция и магния (в присутствии эриохрома черного «Т» в аммиачной буферной среде) и титровании гидроксида кальция в присутствии мурексида (ионы магния осаждаются осаждается в виде гидроксида и не титруются с ЭДТА) [61].

3.2.5 Определение оксидов железа, меди, марганца, цинка

Определение содержания железа, меди, марганца и цинка проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии на атомно-абсорбционном спектрометре «Спектр 5» (ФГБУ ГЦАС «Оренбургский»). Подготовка проб и измерение осуществлялось в соответствии с М-МВИ-80-2008 [62]: навеску бентонита массой 0,5 г помещали в тефлоновый стаканчик, смачивали дистиллированной водой (5 мл), добавляли 10 мл концентрированной соляной кислоты и 4 мл азотной кислоты. Спустя 10 минут прибавляли 10 мл плавиковой кислоты и выдерживали 10 минут на плитке при температуре 260 ℃. После этого прибавляли 10 мл раствора серной кислоты (1:1), после чего пробу упаривали досуха. К сухому остатку прибавляли 2 мл концентрированной азотной кислоты, осадок растворяли и количественно переносили в мерную колбу на 100 мл, доводили дистиллированной водой до метки. Аналогично, без анализируемой пробы, готовился холостой раствор. Используемое пламя: пропан – закись азота.

3.3 Определение фазового состава методом порошковой рентгеновской дифракции

Методы рентгеноструктурного анализа широко используются для исследования атомной структуры вещества. Эти методы широко используются в промышленности для контроля технологических процессов и создания более совершенных способов получения материалов с нужными свойствами.

Идентификация фаз, входящих в состав исследуемых образцов, определение количества фаз, присутствующих в гетерогенном фазовом образце – широко распространенные задачи, которые решаются рентгенографическими, петрографическими методами, методами химического фазового анализа, термического анализа, инфракрасной спектрометрии и рядом других методов. Рентгеновский метод фазового анализа является наиболее универсальным, объективным, быстрым и точным методом. Тем не менее, при исследовании сложных многофазных объектов, когда в образце есть новые неизвестные фазы, и в ряде других случаев сочетание рентгеновских методов фазового анализа с другими методами не только целесообразно, но и необходимо [63].

Порошковая рентгеновская дифракция – метод исследования структурных характеристик материалов, основанный на явлении дифракции рентгеновских

лучей на порошке или поликристаллическом образце. Результатом качественного рентгенофазового анализа является дифрактограмма – «отпечаток пальца» кристаллической фазы. Дифрактограмма смеси фаз является суперпозицией дифрактограмм отдельных фаз. Анализ и расшифровка дифрактограмм заключаются в сравнении полученных дифрактограмм с дифрактограммами стандартов, содержащихся в базах данных, например, ICDD PDF (A comprehensive database of powder diffraction patterns).

Обязательными условиями пробоподготовки для рентгеновской порошковой дифрактометрии по геометрии Брегга-Брентано на отражение являются:

1) ровная поверхность;
2) хорошее истирание порошка;
3) малошумящая подложка;
4) при необходимости – введение аморфного связующего (цапон-лак).

Фазовый состав образцов глин определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра «РАДИАН ДР-1» (физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова). Растертые в агатовой ступке образцы запрессовывали в стандартную кювету для дифрактометра. Подготовленные образцы помещали в дифрактометр и проводили съемку со следующими параметрами: излучение рентгеновской трубки: медное (CuKα, λ = 1,540598 Å). Радиус гониометра: 120 мм, напряжение на аноде рентгеновской трубки: 30 кВ, анодный ток рентгеновской трубки: 5 мА. Съемка велась при непрерывном сканировании, диапазон сканирования: от 12 до 80˚2Θ, шаг: 0,02˚2Θ, скорость сканирования – 0,1 град/мин. Измерение дифракционных спектров проводилось в геометрии Брегга-Брентано.

Дифрактограммы глины, сорбировавшей никель снимали на минидифрактометре «МД-10» (аэрокосмический факультет ФГБОУ ВО ОГУ) (безгониометрический, с двухлучевой рентгенооптической схемой) с позиционно-чувствительным детектором. Излучение медное, анодный ток 4мА, напряжение 24кВ.

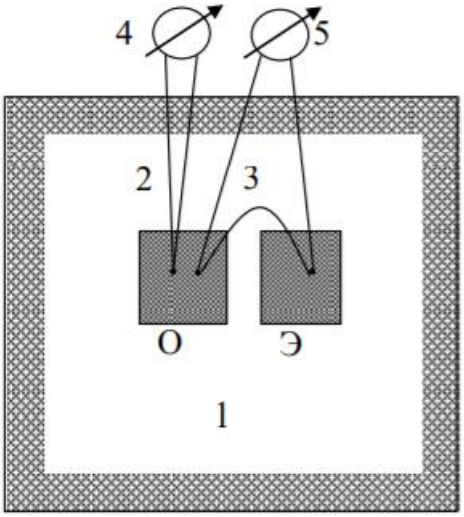
Первичная обработка дифрактограмм проводилась на прилагаемом к прибору программном обеспечении. Для дальнейшей расшифровки дифрактограмм и поиска соответствующих фаз использовали программное обеспечение «Match!» версии 1.9a. Поиск осуществлялся по базам данных COD 09.01.09 (Crystallography Open Database) – 71747 записей, AMCSD 09.01.09 (American Mineralogist Crystal Structure Database) – 13177 записей, PDF-2 Release 2004 – 163851 запись.

3.4 Дифференциальное термогравиметрическое исследование глин

Дифференциально-термический анализ является одним из самых распространенных и основных методов термического анализа и позволяет

исследовать фазовые и химические превращения, протекающие в материалах при нагревании (охлаждении), по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения. Метод заключается в нагревании образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур и масс между измеряемым образцом и эталоном, который не претерпевает никаких изменений при нагревании [64].

Регистрация температуры осуществляется с помощью трех термопар: одна измеряет температуру образца (печи), две другие образуют дифференциальную термопару и включены по «дифференциальной схеме» навстречу друг другу (рисунок 5). Они контактируют с исследуемым веществом и веществом-эталоном. При равномерном повышении температуры печи токи двух термопар компенсируют друг друга до тех пор, пока в испытуемом образце не начнется фазовый переход или химическая реакция: прекращается равномерное повышение температуры образца, разность потенциалов между термопарами не может компенсироваться равномерно, измерительный прибор регистрирует показания, соответствующие разности температур, на термограмме появляется пик.



О – исследуемый образец; Э – эталонный образец
1 – печь; 2 – термопара; 3 – дифференциальная термопара;
4, 5 – измерительные приборы

Рисунок 5 – Схема дифференциально-термического анализатора

Эталонным веществом служит обычно инертное вещество с близкими к исследуемому объекту значениями теплопроводности и теплоемкости. В исследуемом интервале температур эталон не должен испытывать никаких структурных и фазовых изменений. Следовательно, возникающая при нагревании исследуемого образца и эталона разность температур обусловливается эндо- и экзотермическими превращениями в исследуемом образце. Дифференциальное термогравиметрическое исследование позволяет установить наличие или отсутствие фазовых превращений, температуру начала и конца процессов, сопровождающихся изменением баланса энергии в системе,

характер течения процесса во времени, смещение эффектов под действием внешних причин (давления и т. д.).

Особенности температурной обработки бентонитовой глины изучали методом дифференциального термического анализа, позволяющего регистрировать фазовые превращения в образце и исследовать их параметры.

Воздушно-сухой образец бентонитовой глины истирали в фарфоровой ступке до однородного состояния, после чего пробу массой 500 мг помещали в кварцевый сосуд объемом 0,5 мл, помещали в установку для дифференциально-термического и термогравиметрического анализа «Thermoscan-2» (физический факультет ФГБОУ ВО ОГУ) и подвергали термической обработке от 20 ℃ до 900℃ со скоростью нагрева 20℃ в минуту. Эталонным веществом являлся оксид алюминия (Al_2O_3). Обработку полученных термограмм проводили с помощью программного обепечения «Thermoscan» версии 2.1 (ООО «Аналитприбор).

3.5 Определение размеров частиц глин методом седиментационного анализа

Седиментационный анализ – совокупность методов определения размеров частиц в дисперсных системах по скорости оседания частиц дисперсной фазы в жидкости под действием гравитационного поля в условиях седиментационно-диффузного равновесия.

Седиментация в гравитационном поле обычно применяется для систем, размер частиц которых превышает 1 мкм. В основе данного метода анализа лежит зависимость скорости оседания частиц от их размеров: уравнение Стокса [65]:

$$w_{oc} = \frac{d_т^2(\rho_т - \rho_c)\cdot g}{18\mu_c},$$

где w_{oc} – скорость осаждения, м/с;

$d_т$ – диаметр твердой шарообразной частицы, м;

$\rho_т$ и ρ_c – плотность твердых частиц и среды, кг/м^3;

μ_c – динамический коэффициент вязкости среды, н·с/м^2;

g – ускорение силы тяжести, м/с^2.

Кривые седиментации представляют собой зависимость массы осевшего вещества от времени осаждения [66].

Определение размеров частиц бентонитовой глины методом седиментационного анализа проводили на аналитических весах AND HR-150AG, оснащенных поддонным крюком для седиментационных исследований.

Для анализа суспензии была собрана установка, состоящая из аналитических весов, стеклянного сосуда и чашечки на тонкой медной

проволоке, подвешенной к поддонному крюку весов. Суспензия готовилась следующим образом: 1 грамм глины помещали в коническую колбу на 250 мл, приливали 100 мл дистиллированной воды, перемешивали на магнитной мешалке в течение двух часов.

Приготовленная суспензия быстро переносилась в стеклянный сосуд седиментационной установки, в суспензию опускалась чашечка, изменение массы чашечки с осадком регистрировались в автоматическом режиме посредством программного обеспечения RsWeight версии 5.40 каждые 30 секунд. Измерения проводились до получения постоянных значений массы чашечки. По полученным данным строились седиментационные кривые, обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения «DinamicWeight 2.2» (Cardioprotect Company Limited): определялся максимальный размер частиц (по уравнению Стокса для осаждения под влиянием силы тяжести – свободного осаждения одиночной шарообразной твердой частицы), рассчитывался средний размер частиц (распределение по нормальному закону) исходя из данных интегральных и дифференциальных кривых распределения суспензии глины в воде [67]. Медианный радиус частиц определялся путем записи радиусов всех частиц в порядке их возрастания и нахождения такого радиуса, который делит полученный ряд пополам [68].

3.6 Определение кислотно-основных свойств глин

3.6.1 Определение pH водной суспензии глин

Определение pH водной суспензии бентопорошков проводили согласно ГОСТ 26423-85 [69] потенциометрическим методом на лабораторном иономере И-160-М (электродная система: электрод сравнения – хлорсеребряный ЭСр-10103, индикаторный электрод – pH-стеклянный ЭС-10603) при соотношении глины к воде 1:5.

3.6.2 Определение pH точки нулевого заряда

Для объяснения механизма адсорбции тяжелых металлов на поверхности бентонита важно располагать количественной информацией о характеристиках поверхностного заряда на глине – величиной pH точки нулевого заряда [70].

Точка нулевого заряда – значение pH, при котором общий заряд поверхности частицы равен нулю. Если значение pH окружающего частицу превышает $pH_{ТНЗ}$, то сорбент будет способен поглощать катионы, если значение pH раствора ниже $pH_{ТНЗ}$ – анионы.

Определение точки нулевого заряда проводилось методом массового титрования: готовился ряд суспензий с различным содержанием глины (от

0,05 % до 10 % от массы раствора) на растворах следующего состава: 0,001М HNO_3 (pH = 3,306), 0,001М NaOH (pH = 10,252), 0,1М $NaNO_3$ (pH = 5,664). Через 24 часа измерялось значение pH полученных суспензий. По результатам измерений строилась зависимость pH раствора от массы сорбента. В качестве точки нулевого заряда брали среднее значение, к которому асимптотически приближались кривые для разных начальных значений pH.

3.7 Определение адсорбционной активности глин и параметров адсорбции

3.7.1 Определение статической емкости глин

Для определения полной статической обменной емкости бентопорошков [51] (COE_{H+}) в пластиковый сосуд объемом 40 мл помещали навеску сорбента массой 0,1 г, взвешенную на аналитических весах, добавляли 20 мл 0,1 М раствора соляной кислоты и перемешивали током воздуха, очищенного от углекислого газа многократным промыванием через раствор гидроксида натрия и осушенным пропусканием через раствор концентрированной серной кислоты. Для каждого сорбента готовилось по три параллельные пробы. Сосуды плотно закрывались крышками, помещались в эксикатор, заполненный очищенным от углекислого газа воздухом, на 24 часа. После этого отбирали по 10 мл маточного раствора над сорбентом и титровали децимолярным раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора (метиленовый синий и метиловый красный 1:2).

Полную статическую емкость (COE_{H+}) в миллимоль на грамм (мг-экв/г) вычисляли по формуле:

$$COE_{H+} = (V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot C/m,$$

где V – объем рабочего раствора, мл;

K – коэффициент, равный отношению объема рабочего раствора к объему раствора, взятому на титрование;

V_1 – объем раствора, израсходованный на титрование пробы после взаимодействия с глиной, мл;

m – масса сорбента, г;

C – заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, моль/л;

K_1 и K_2 коэффициент поправки соответственно рабочего раствора и раствора, для титрования.

3.7.2 Определение адсорбционной активности по метиленовому синему

Определение сорбционной активности по метиленовому синему основано на определении количества красителя метиленового синего, адсорбировавшегося на 1 г бентонитовой глины [71].

Высушенные при 100℃ образцы массой 0,2 г помещали в конические колбы, объемом 250 мл, приливали 25 мл дистиллированной воды и кипятили в течение трех минут. Полученные суспензии охлаждали, прибавляли 25 мл раствора метиленового синего с концентрацией 0,015 мг/мл и встряхивали на лабораторном колбовстряхивателе в течение двух часов. По окончании сорбции твердые частицы отделялись от суспензии фильтрованием через двойную синюю ленту, остаточная концентрация метиленового синего определялась спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 665 нм, длина оптического пути – 30 мм. Адсорбционная активность (мг/г) вычислялась по формуле:

$$A = (C_1 - C_2) \cdot V \cdot K/m,$$

где C_1 – концентрация исходного раствора красителя, мг/мл;
C_2 – концентрация осветленного раствора красителя, мг/мл;
V – объем раствора красителя, взятого для исследования, мл;
K – коэффициент разбавления;
m – масса сорбента, г.

3.7.3 Определение адсорбционной активности по иоду

Для определения адсорбционной активности по иоду [72] навеску бентонита массой 0,5 г помещали в коническую колбу на 250 мл с пришлифованной пробкой, добавляли 50 мл раствора иода с концентрацией 120 мг/л (концентрация иода устанавливалась перед каждой новой серией эксперимента), плотно закрывали пробкой и перемешивали в течение часа на лабораторном колбовстряхивателе. Затем растворы фильтровали, отбирали по 10 мл фильтрата и титровали 0,001 моль-экв/л раствором тиосульфата натрия в присутствии четыреххлористого углерода, использовавшемся в качестве индикатора. Адсорбционную активность по иоду (мг/г) вычисляли по формуле:

$$A = (C_1 - C_2) \cdot V \cdot K/m,$$

где C_1 – концентрация исходного раствора иода, мг/мл;
C_2 – концентрация раствора иода после сорбции, мг/мл;
V – объем раствора иода, взятого для исследования, мл;

K – коэффициент разбавления;
m – масса сорбента, г.

3.7.4 Определение адсорбционной способности по отношению к катионам никеля

Опыты по сорбции никеля из модельных водных растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании или перемешивании, для чего в пластиковые сосуды или конические колбы вносили навеску сорбента, раствор с определенной концентрацией сорбата – хлорида никеля (II), выдерживали при перемешивании в течение заданного времени при определенных pH и температуре. Встряхивание проводилось на лабораторном колбовстряхивателе ПЭ-6410, перемешивание осуществлялось посредством магнитной мешалки ПЭ-6110 («Экрос-Аналитика»). Температуру поддерживали циркуляционным жидкостным термостатом MLW U15 (ГДР). Необходимое значение pH задавали введением децимолярных растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Контроль за pH растворов и суспензий осуществляли с помощью лабораторного иономера И-160-М (электродная система: электрод сравнения – хлорсеребряный ЭСр-10103, индикаторный электрод – pH-стеклянный ЭС-10603). Степень сорбции и сорбционную емкость оценивали по уменьшению содержания катионов никеля в объеме раствора до и после сорбции с помощью методик количественного определения никеля, описанных ниже.

Аналитической химии никеля посвящены многочисленные работы [73], в большинстве которых определение основано на взаимодействии ионов двухвалентного никеля с α-диоксимами (диметилглиоксим, α-бензилдиоксим, ниоксим, гептоксим, α-фурилдиоксим), которые впервые были введены в аналитическую практику Львом Александровичем Чугаевым.

Для количественного определения никеля в различных объектах в основном используют следующие методы:

1) гравиметрическое определение с α-диоксимами, 8-оксихинолином;
2) электровесовое определение на платиновом катоде;
3) титриметрические методы: комплексонометрический метод, цианидный метод, осадительное титрование с использованием в качестве титранта раствора диметилглиоксима;
4) фотометрические методы: определение с оксимами, диэтилдитиокарбаминатом натрия, дитизоном, пиридилазонафтолом, аммиаком;
5) ИК-спектрофотометрия: определение с Na_2-ЭДТА при $\lambda = 1000$ нм;
6) атомно-абсорбционная спектроскопия;
7) капиллярный электрофорез.

Среди представленных методов наибольшим пределом обнаружения характеризуются гравиметрический, фотометрический, ААС и капиллярный электрофорез. Однако, определение гравиметрическим методом весьма

длительно и трудоемко, фотометрический метод требует экстракции летучими органическими соединениями.

Поскольку при изучении сорбционных процессов металлов наиболее важными требованиями для методик являются экспрессность и себестоимость анализа, то для регистрации содержания катионов никеля использовали следующие методы: фотометрическое определение с бензимидазолом в УФ-области [74], прямое титриметрическое определение с ЭДТА в присутствии мурексида при pH 10 [60], спектрофотометрическое определение с пиридилазорезорцином.

Кинетика адсорбции описывалась с использованием уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Уравнение Лагергрена, широко используемое для описания скорости адсорбции из водных растворов, применялось для описания кинетики псевдо-первого порядка. В линейной форме данное уравнение выглядит следующим образом [75]:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 \cdot t,$$

где q_{eq} и q_t – значения адсорбционной активности на единицу массы в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно, мг/г;

k_1 – константа скорости псевдо-первого порядка, мин$^{-1}$;

t – время, мин.

Значение константы скорости может быть получено из углового коэффициента прямой при построении графика $\ln(q_{eq} - q_t)$ от t.

Уравнение псевдо-второго порядка Хо и Маккея также используется для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме оно выглядит следующим образом:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t,$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г·мг$^{-1}$·мин$^{-1/2}$.

График зависимости t/q_t от t позволяет найти k_2 и q_{eq}.

Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации (R^2) [76].

Адсорбционные равновесия описывались математическими моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Модели Ленгмюра отвечает следующее уравнение:

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}},$$

где C_{eq} и q_{eq} – концентрация ионов металла в жидкой и твердой фазах, мг/л и мг/г;

b и q_m – коэффициенты Ленгмюра, представляющие константу равновесия для равновесия адсорбат-адсорбент (константа адсорбционного равновесия) и величину предельной адсорбции, соответствующую полному заполнению поверхности мономолекулярным слоем адсорбата.

Для определения численных значений параметров q_m и b уравнение Ленгмюра можно представить в виде:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \cdot \frac{1}{C_{eq}},$$

тогда в координатах $1/q_{eq}$ – $1/C_{eq}$ изотерма Ленгмюра должна быть прямой, тангенс угла наклона которой равен $1/q_m b$, а отрезок, отсекаемый на ординате, равен $1/q_{eq}$ [77].

Степень сродства между сорбентом и адсорбатом может быть оценена и по величине безразмерного параметра равновесия (коэффициент разделения) R_L [78]:

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0},$$

где C_0 – начальная концентрация металла в жидкой фазе, мг/л.

Параметр R_L указывает на степень кривизны сорбции. Оптимальными являются значения R_L, находящиеся в пределах от 0 до 1.

Модели Фрейндлиха отвечает уравнение

$$q_{eq} = (K_f \cdot C_{eq})^n,$$

где K_f и n – коэффициенты Фрейндлиха.

Коэффициенты Фрейндлиха – константы, характерные для каждой адсорбционной системы, причем n принимает значения от 0 до 1. Этим эмпирическим уравнением пользуются для ориентировочных расчетов адсорбции. Чаще всего оно применяется в логарифмической форме:

$$\ln q_{eq} = \ln K_f + (1/n) \ln C_{eq}.$$

Такая форма уравнения Фрейндлиха позволяет построить зависимость $\ln q_{eq}$ – $\ln C_{eq}$ и графически определить K_f и n: экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $\ln K_f$, тангенс угла наклона прямой равен 1/n [79].

Теоретические модели Ленгмюра и Фрейндлиха адаптировали к экспериментальным зависимостям с помощью нелинейного оценивания параметров методом Гаусса-Ньютона в программном обеспечении «Statistica 10.0».

Термодинамические параметры для процесса адсорбции (ΔH, кДж/моль, ΔS, Дж/К·моль, ΔG, кДж/моль) рассчитывали с использованием следующего уравнения [80]:

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT},$$

где K_d – коэффициент распределения адсорбата (q_{eq}/C_{eq}) – значение тангенса угла наклона касательной к изотерме адсорбции при данной температуре в линейной области сорбции;

T – температура, K;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(К·моль)).

График зависимости $\ln(K_d)$ от 1/T будет являться линейным, тангенс угла наклона прямой равен значению –ΔH/R, точка пересечения прямой на оси ординат будет равна значению ΔS/R [81] – значения ΔH и ΔS рассчитывали графическим способом, значения энергии Гиббса при исследуемых температурах вычисляли по уравнению Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Константу равновесия ($K_{равн}$) определяли исходя из уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT\ln K_{равн}.$$

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Температурное воздействие на химический, гранулометрический и фазовый состав глин

Глины одного месторождения могут отличаться большим разнообразием как по внешним признакам, так и по физико-химическим характеристикам.

Использованная в работе глина имеет светло-серый цвет, в естественном состоянии – плотная и твердая. При прокаливании в диапазоне температур от 200 ℃ до 1000℃ бентонит меняет свой цвет со светло-серого на светло-коричневый (рисунок 6). Бурый оттенок обусловлен содержанием в глине оксидов железа.

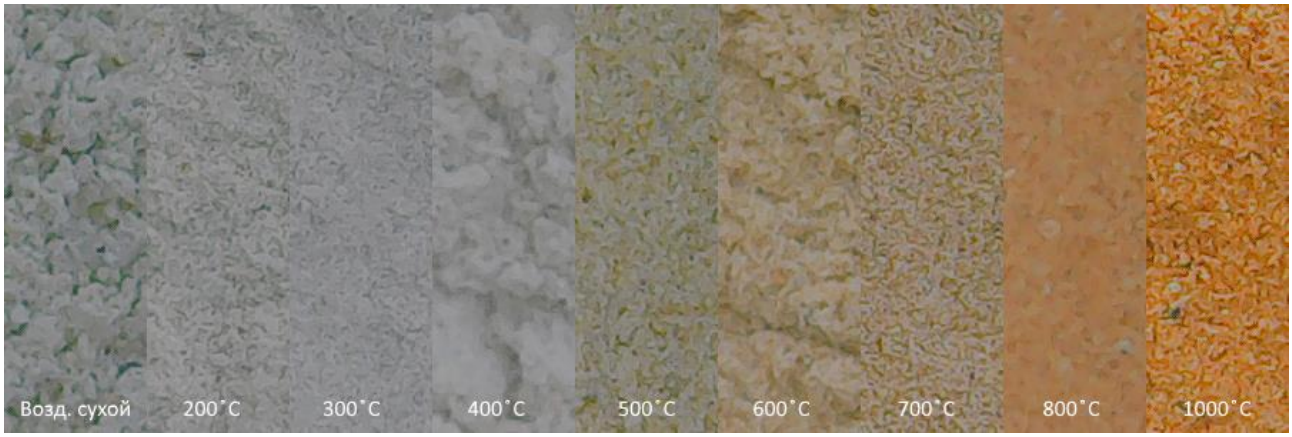


Рисунок 6 – Изменение окраски бентонита при прокаливании

Исследуемый бентонит не вскипает при действии на него концентрированной соляной кислоты, что свидетельствует об отсутствии в нем карбонатов.

4.1.1 Определение элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа

Элементный состав образцов изучался рентгенофлуоресцентным методом (пункт 3.2.3). Полученные спектры воздушно-сухого бентонита в первом и втором порядках отражения представлены на рисунках 7 и 8 соответственно.

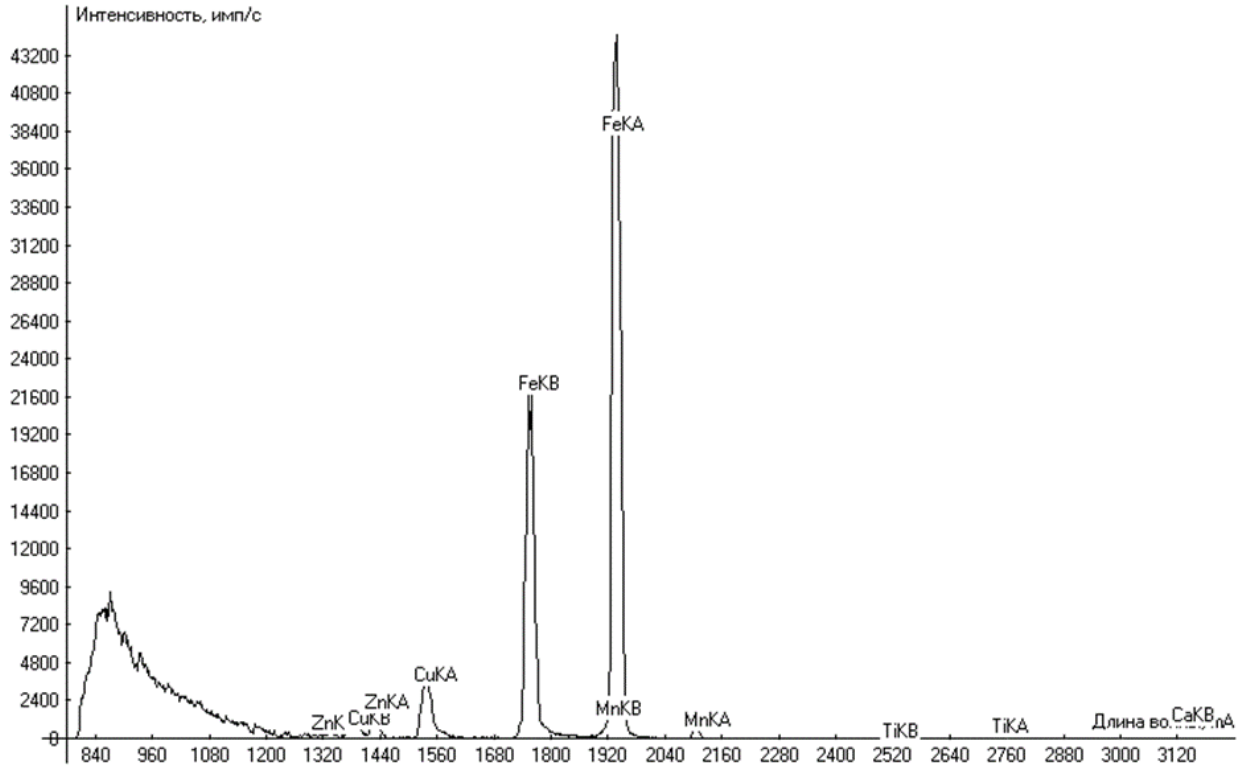


Рисунок 7 – Рентгенофлуоресцентный спектр бентонитовой глины в I порядке отражения с вычетом фона

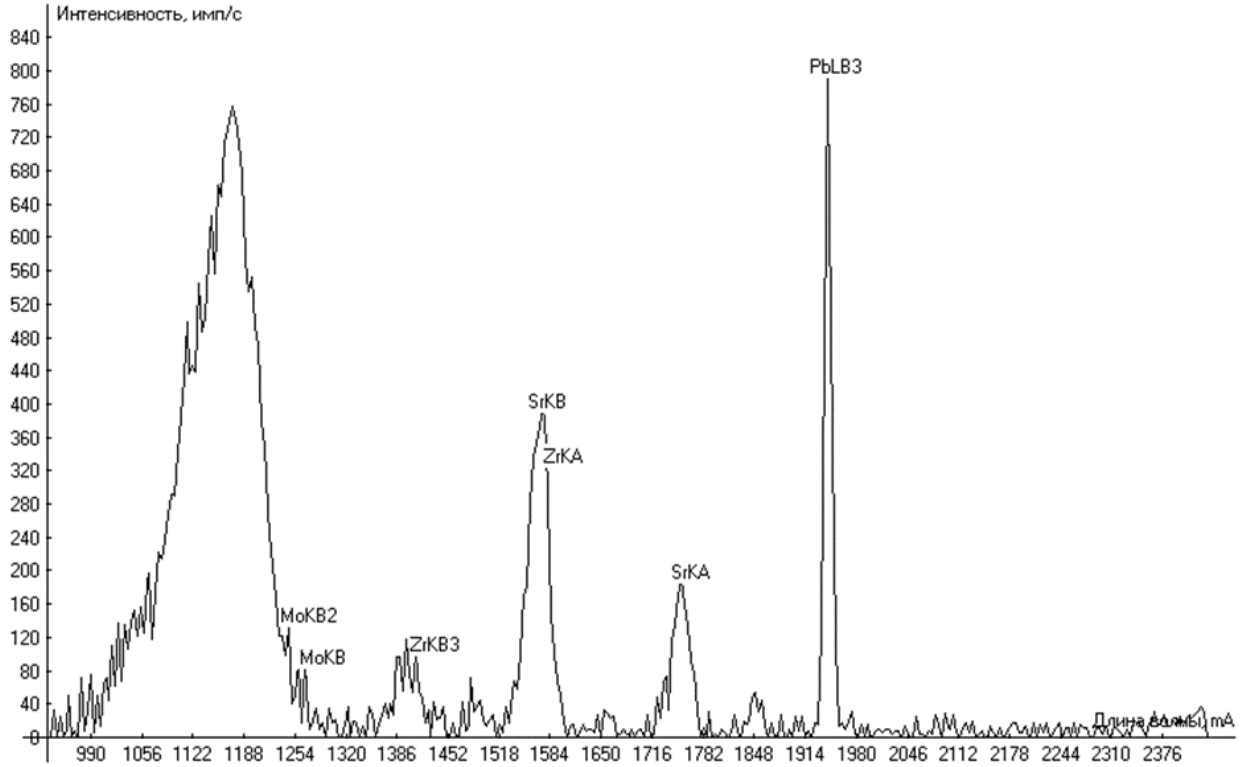


Рисунок 8 – Рентгенофлуоресцентный спектр бентонитовой глины во II порядке отражения с вычетом фона

На представленных спектрах наиболее интенсивными линиями по K-серии являются: FeKA, FeKB, CuKA, CuKB. Меньшей интенсивностью характеризуются линии цинка (ZnKA, ZnKB), марганца (MnKA, MnKB), титана (TiKA, TiKB), стронция (во втором порядке отражения SrKA, SrKB), циркония (ZrKA, ZrKB). Однозначная идентификация линии ZrKA затруднена ввиду перекрывания с пиком стронция. Неподтвержденными элементами по данным рентгенофлуоресцентного качественного анализа являются: свинец (одна линия PbLB3 – отсутствуют также и другие линии по LB-серии, что обычно характерно для свинца), молибден (имеется несколько отдельных линий по KB- серии во втором порядке отражения, отсутствуют линии KA-серии), кальций (одна линия KB-серии; линий KA-серии нет ввиду разрешающей способности спектрометра).

Таким образом, по результатам качественного анализа можно сделать вывод, что в диапазоне элементов, поиск которых может осуществляться данным методом (от кальция до урана) в воздушно-сухой бентонитовой глине присутствуют железо, медь, цинк, марганец, титан, стронций, кальций. Возможно присутствие свинца, циркония, молибдена. Элемент, по отношению к которому будет осуществляться изучение процесса сорбции (никель) отсутствует.

При температурной обработке бентонита в диапазоне от 200 ℃ до 1000℃, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, элементный состав, в целом, не меняется, полученные спектры в двух порядках отражения (приложение А) идентичны, отличия в интенсивностях линий укладываются в основную аппаратную погрешность прибора (0,5 %). На объединенных спектрах второго порядка отражения наблюдается большое количество шумов, что является особенностью съемки во втором порядке отражения. Несмотря на это, все основные линии, указанные выше, сохраняются. Дополнительно на некоторых образцах присутствуют еще несколько линий молибдена KB-серии.

Качественный состав кислотно-модифицированного бентонита аналогичен воздушно-сухому, однако, на спектрах (приложение А, рисунок А.3) имеется уменьшение интенсивности линий по железу по сравнению с воздушно-сухим образцом (в среднем до двух раз), что связано с частичным растворением соединений железа при кислотной обработке. Интенсивности по остальным элементам сохраняются.

4.1.2 Химический состав глин

Химический состав воздушно-сухой Na-бентонитовой глины, определенный методами классической аналитической химии (пункты 3.2.1, 3.2.4) и атомно-абсорбционного анализа (пункт 3.2.5) представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав исследуемой глины

Оксид	Массовое содержание, %
SiO_2	69,25 ± 1,95
Al_2O_3	14,75 ± 0,44
Fe_2O_3	5,22 ± 0,14
CaO	1,33 ± 0,04
MgO	1,24 ± 0,06
MnO	0,016 ± 0,001
CuO	0,072 ± 0,003
TiO_2	0,45 ± 0,01
ZnO	0,047 ± 0,002
$Na_2O + K_2O$	2,15 ± 0,058
п.п.п.	5,47 ± 0,16
Химически несвязанная вода	6,73 ± 0,05

Из данных химического анализа следует, что в исследуемой глине присутствует большое содержание оксидов алюминия, железа, натрия. Это соответствует разновидности бентонита с повышенным содержанием натрия – бентонит представлен в натриевой форме.

4.1.3 Определение фазового состава методом порошковой рентгеновской дифракции

Минералогический состав воздушно-сухой и прокаленной при 1000 ℃ глин определен на основании рентгеновского фазового анализа (пункт 3.3). На дифрактограмме воздушно-сухой глины (рисунок 9) обнаружены наборы линий, принадлежащие нескольким фазам. Поиск соответствия по базам данных порошковых дифрактограмм позволил идентифицировать их как следующие фазы: монтмориллонит ($Na_x(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot zH_2O$ – карточка 00-012-0204), анортит ($(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$ – карточка 00-041-1481), оксид кремния (SiO_2 – карточка 01-085-0460).

На порошковой дифрактограмме бентонита, обработанного при 1000 ℃ (рисунок 10) наблюдаются две фазы: алюмосиликат состава $(Na_{0,4}Ca_{0,6})Al_{1,6}Si_{2,4}O_8$ карточка 00-003-0499), относящийся к ряду плагиоклазов – вероятный продукт температурного разрушения анортита; вторая фаза – оксид кремния (SiO_2 – карточка 01-076-0934). При этом необходимо отметить увеличение интенсивности рефлексов оксида кремния и отсутствие рефлексов монтмориллонита – при обработке выше 800 ℃ в монтмориллоните начинают образовываться различные первичные фазы: шпинель, кварц. Так как шпинелевая фаза не имеет определенного состава, ее линии на дифрактограмме размытые [82].

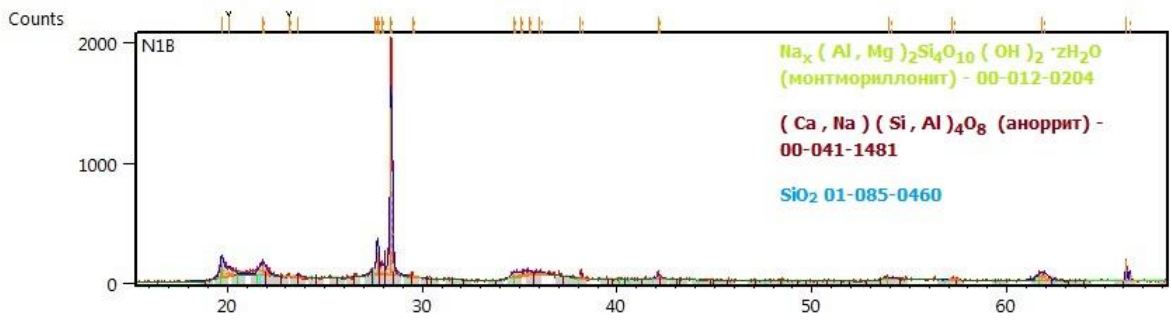


Рисунок 9 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма Na-бентонитовой глины

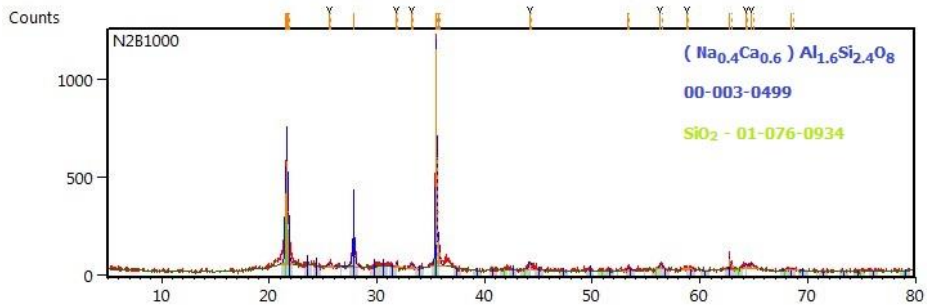


Рисунок 10 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма Na-бентонитовой глины, обработанной при 1000 ℃

При сравнении дифрактограмм воздушно-сухого бентонита, и бентонита, сорбировавшего никель (рисунок 11), на последней имеется ряд рефлексов, отвечающий следующим соединениям: $Ni(OH)_2$, $NiCl_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (таблица 5).

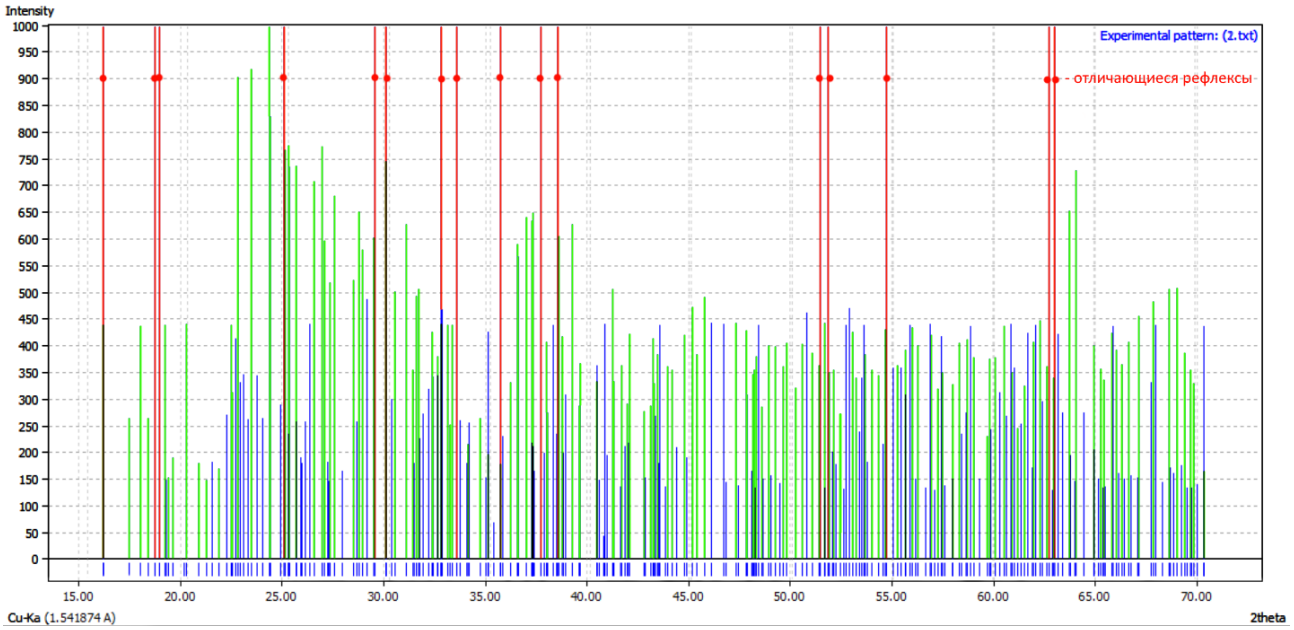


Рисунок 11 – Сравнение дифрактограмм воздушно-сухого бентонита (синие линии) и бентонита, сорбировавшего никель (зеленые линии)

Таблица 5 – Расшифровка разницы дифрактограмм бентонит – бентонит-никель

2Θ, °	2Θсправ, °	№ карточки	Фаза
16,19	16,17	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
18,73	18,64	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
18,97	19,25	99-100-9039	$Ni(OH)_2$
25,12	25,27	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
29,56	29,57	99-101-0725	$NiCl_2$
30,14	30,15	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
32,83	32,86	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
33,61	33,75	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
35,76	35,73	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
	35,86	99-101-0725	$NiCl_2$
37,75	37,79	99-101-0725	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
38,53	38,62	99-100-9039	$Ni(OH)_2$
40,83	40,87	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
44,24	44,27	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
51,47	51,59	99-101-0725	$NiCl_2$
51,85	51,88	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
54,74	54,71	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
62,69	62,76	99-101-2381	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
63,01	62,90	99-100-9039	$Ni(OH)_2$

Таким образом, по результатам фазового анализа видно, что основным минералом исследуемой глины является монтмориллонит (полуколичественная оценка по методу эталонного отношения интенсивностей – 90,9 %).

Преобладающее количество рефлексов $NiCl_2$ при сравнении дифрактограмм нативного, и бентонита, сорбировавшего никель, может свидетельствовать о преобладающем процессе физической сорбции, так как практически отсутствуют рефлексы иных соединений никеля, следовательно, можно сделать вывод, что химического превращения при сорбции не происходило. На наличие незначительного процесса химической сорбции могут указывать три рефлекса гидроксида никеля.

4.1.4 Исследование гранулометрического состава методом седиментации глинистых суспензий

Гранулометрический состав бентонита и его изменения в зависимости от температуры обработки исследовались методом седиментационного анализа. Исходя из полученных кривых распределения частиц в суспензиях (приложение Б) видно, что с увеличением температуры обработки бентонита увеличивается максимальный радиус (рассчитанный по уравнению Стокса,

пункт 3.5) частиц (таблица 6), а также происходит увеличение медианного радиуса – размера частиц, при котором массу суспензии можно разделить на две равные части: масса частиц меньше r50 составляет 50 % и масса частиц больше r50 также составляет 50 %. Увеличение размеров частиц связано с процессами спекания глины при повышенных температурах и агломерации частиц. В целом увеличение размеров частиц до температуры спекания (от 750˚С до 900˚С) происходит линейно (рисунок 12), после чего размер частиц резко увеличивается до максимального значения, после чего сохраняется при дальнейшем повышении температуры.

Таблица 6 – Данные седиментационного анализа

Образец	$r_{макс}$, мкм	Медианный радиус (r50), мкм
Воздушно-сухой бентонит	15,600	5,170
Бентонит 500℃	24,200	8,540
Бентонит 700℃	31,100	10,800
Бентонит 800℃	50,400	16,300
Бентонит 1000℃	49,100	17,600

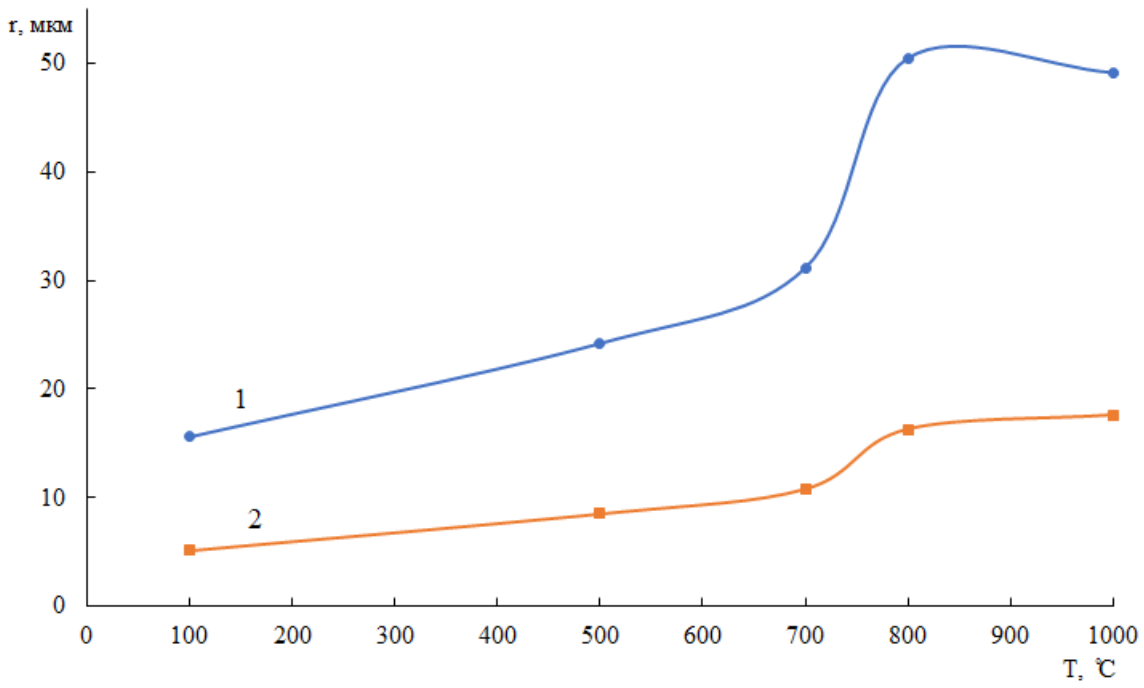


Рисунок 12 – Изменение максимального радиуса частиц (1) и медианного радиуса (2) в зависимости от температуры обработки бентонита

Таким образом, установлено, что увеличение температуры обработки бентонита приводит к укрупнению частиц в результате спекания.

4.1.5 Дифференциально-термический анализ

Данные дифференциально-термического анализа соответствуют результатам порошковой дифрактометрии: на кривой ДТА (рисунок 13) наблюдаются термоэффекты, характерные для монтмориллонита: три последовательно ослабевающих эндометрических эффекта. Самый первый (от 100℃ до 160℃) – наиболее интенсивный и глубокий, связан с выделением из минерала адсорбированной воды. Все монтмориллониты теряют межслоевую воду в интервале температур от 100˚С до 200˚С, при этом возникает обратимое «сжатие» структуры монтмориллонита, которое при дальнейшем нагревании становится необратимым, о чем может свидетельствовать ход кривой от 260 ℃ до 450 ℃. Второй эндотермический эффект меньшей интенсивности наблюдается в диапазоне температур от 450 ℃ до 500 ℃, что соответствует удалению структурной воды. Эндотермический эффект при 830 ℃ указывает на разрушение кристаллической решетки монтмориллонита. После этого эндотермического эффекта наблюдается рост сигнала до 900 ℃, что может указывать на начало экзотермического эффекта, связанного с образованием шпинели [83, 84].

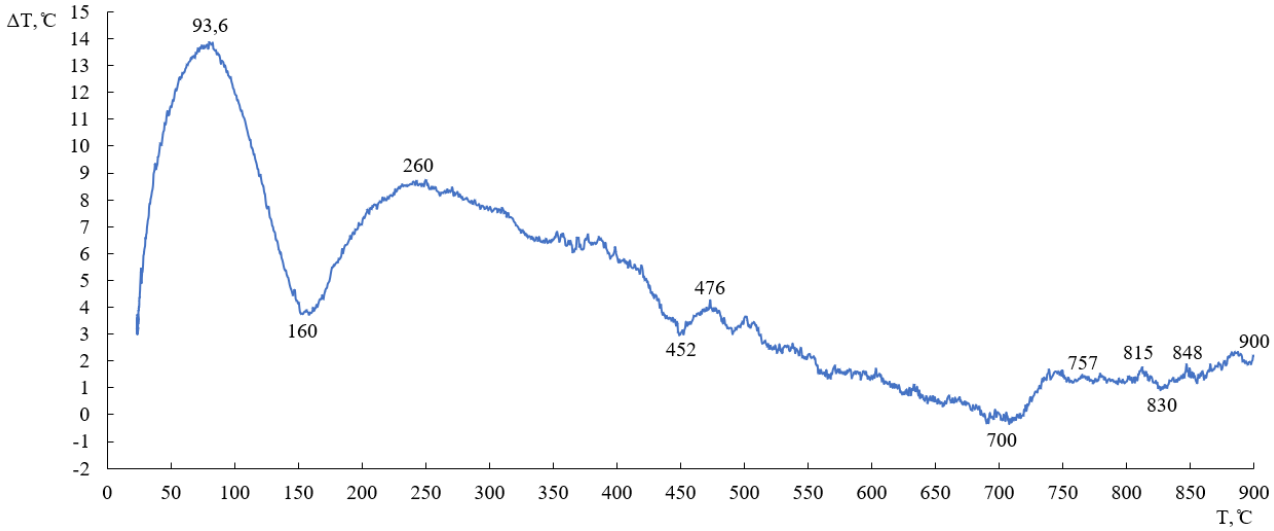


Рисунок 13 – Дифференциально-термическая кривая бентонитовой глины

Таким образом, с помощью дифференциально-термического анализа подтверждены результаты порошковой дифрактометрии, свидетельствующие об основном минерале исследуемого бентопорошка – монтмориллоните, описаны интервалы основных термических эффектов, влияющие на адсорбционные свойства глины: удаление адсорбированной, межслоевой и структурной воды, разрушение кристаллической решетки.

4.1.6 pH водной суспензии

Результаты определения pH водно-глинистой суспензии при соотношении глина : вода = 1:5 представлены в таблице 7.

Таблица 7 – pH водно-глинистых суспензий

Образец	pH
Бентонит воздушно-сухой	8,29
Бентонит 200	8,32
Бентонит 300	8,37
Бентонит 400	8,42
Бентонит 500	8,79
Бентонит 600	9,03
Бентонит 700	9,42
Бентонит 800	10,31
Бентонит 1000	10,15
Н-бентонит	1,92
Н-бентонит 500	3,29
Н-бентонит 800	4,66
Н-бентонит 1000	5,05

В целом, при повышении температуры обработки нативной глины и Н-бентонита pH водно-глинистой суспензии возрастает, что связано с потерей воды из кристаллической решетки и разрушении последней при температурах выше 800 ℃. Увеличение pH суспензии бентонита в Н-форме при нагревании обусловлено также удалением сорбированных молекул соляной кислоты при нагревании.

4.1.7 pH точки нулевого заряда

Определение точки нулевого заряда проводилось методом массового титрования, результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения pH точек нулевого заряда исследуемых образцов

Образец	Температура прокаливания, ˚С	$pH_{ТНЗ}$
Бентонит	-	8,807
Бентонит	500	8,901
Бентонит	800	9,958
Бентонит	1000	9,988
Н-бентонит	-	1,217

Продолжение таблицы 8

Н-бентонит	500	3,407
Н-бентонит	800	4,784
Н-бентонит	1000	5,217

На графике зависимости pH точки нулевого заряда от температуры прокаливания (рисунок 14) видно, что при повышении температуры обработки значения точек нулевого заряда возрастают.

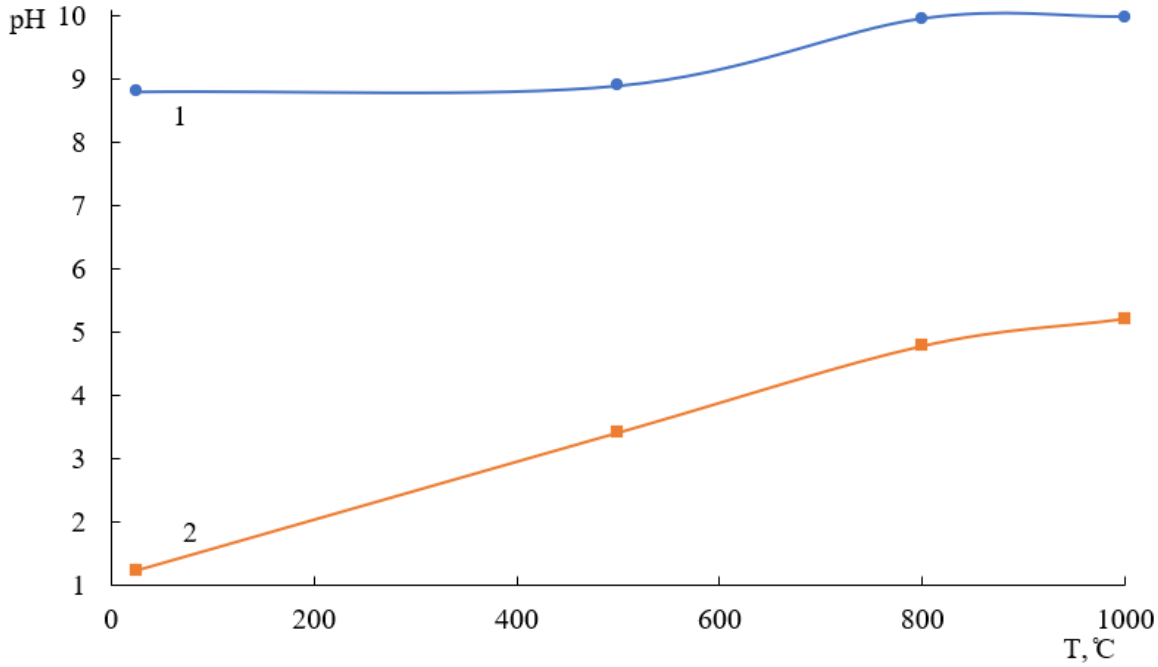


Рисунок 14 – Зависимость ТНЗ от температуры прокаливания бентонитов: 1 – нативный бентонит; 2 – Н-бентонит

Нагревание природных материалов сопровождается различными термическими процессами, происходящими в низкотемпературных и высокотемпературных областях, что влияет на заряд поверхности образцов в образующихся суспензиях.

В интервале от 20℃ до 500 ˚С происходит незначительное повышение ТНЗ, что характеризуется отсутствием структурных изменений. При 500 ˚С начинается потеря конституционной воды монтмориллонитов, которая заканчивается при 800 ± 50 ˚С с возникновением безводной модификации монтмориллонита. Кроме того, происходит разрушение кристаллической решетки натриевой и кальциевой модификаций монтмориллонита. На представленном графике видно, что резкое изменение ТНЗ наблюдается именно в области потери гидроксильной воды.

Выделение конституционной воды из глины и разрушение кристаллической решетки являются структурными изменениями минерала, которое отражается на изменении значений зарядов кристаллической решетки. Дальнейшее повышение температуры практически не меняет состава продуктов

вследствие чего pH точки нулевого заряда при 1000 ˚С практически не отличается от $pH_{ТНЗ}$ при 800 ˚С.

При исследовании зависимости $pH_{ТНЗ}$ Н-бентонита необходимо отметить следующие особенности:

1) при температурах от 20℃ до 800 ˚С зависимость имеет линейный характер. При температурах выше 800 ˚С происходит спекание образца и изменение характера зависимости;

2) изменение pH точки нулевого заряда в области от 20℃ до 500 ˚С можно объяснить удалением молекул соляной кислоты при нагревании.

4.2 Влияние температуры на общую адсорбционную способность глин

Для определения общей способности исследуемых образцов к адсорбции определяли статическую сорбционную емкость, адсорбцию по метиленовому синему и адсорбцию по иоду, а также их зависимость от температурной обработки.

4.2.1 Полная статическая обменная емкость

Полная статическая обменная емкость определяется количеством ионогенных групп, входящих в состав сорбента и соответствует состоянию предельного насыщения всех способных к ионному обмену ионогенных групп [85]. Ход определения (п. 3.7.1) и результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Определение полной статической обменной емкости Na-бентонита и бентонита в Н-форме

Температура обработки, ℃	Масса навески, г	V (NaOH), мл	$СОЕ_{H+}$, ммоль/г	$СОЕ_{H+}$, ммоль/г (среднее значение)
Воздушно-сухой бентонит	0,1023	9,70	1,660	1,612 ± 0,070
	0,1040	9,75	1,542	
	0,1040	9,70	1,633	
200	0,1051	9,75	1,526	1,529 ± 0,064
	0,1152	9,70	1,474	
	0,1011	9,75	1,586	
300	0,1104	9,85	1,282	1,292 ± 0,010
	0,1023	9,90	1,291	
	0,1057	9,87	1,303	

Продолжение таблицы 9

400	0,1071	9,90	1,233	1,231 ± 0,074
	0,1020	9,90	1,295	
	0,1053	9,95	1,165	
500	0,1065	10,05	0,974	0,919 ± 0,080
	0,1008	10,15	0,842	
	0,1003	10,10	0,940	
600	0,1007	10,15	0,843	0,845 ± 0,003
	0,1113	10,10	0,848	
	0,1005	10,15	0,845	
700	0,1007	10,15	0,843	0,781 ± 0,061
	0,1127	10,15	0,753	
	0,1011	10,20	0,746	
800	0,1433	10,10	0,658	0,636 ± 0,064
	0,1113	10,20	0,678	
	0,1155	10,25	0,572	
1000	0,1164	10,30	0,486	0,554 ± 0,103
	0,1166	10,28	0,518	
	0,1005	10,25	0,657	
Н-бентонит	0,1175	10,20	0,642	0,645 ± 0,005
	0,1026	10,25	0,644	
	0,1016	10,25	0,650	
Н-бентонит 500	0,1054	10,15	0,805	0,814 ± 0,015
	0,1051	10,15	0,808	
	0,1023	10,15	0,830	
Н-бентонит 800	0,1020	10,05	1,017	1,005 ± 0,073
	0,1250	9,98	0,936	
	0,1154	9,95	1,063	
Н-бентонит 1000	0,1136	9,9	1,163	1,247 ± 0,092
	0,1139	9,8	1,325	
	0,1055	9,9	1,252	

Графическое изображение изменения сорбционной емкости бентонита от температуры обработки представлено на рисунке 15.

На рисунке видно значительное снижение сорбционной емкости бентонита при повышении температуры его обработки почти в три раза.

Сравнительно высокое значение $СОЕ_{H+}$ для воздушно-сухой глины указывает на то, что бентонит способен к большому числу изоморфных замещений.

При построении зависимости первой производной $СОЕ_{H+}$ по температуре от температуры (рисунок 16) и обработке полученной кривой интерполяцией значений при помощи кубических сплайнов наблюдается три максимума: 245, 452 и 752℃, вблизи значений которых наблюдается резкое изменение сорбционной емкости.

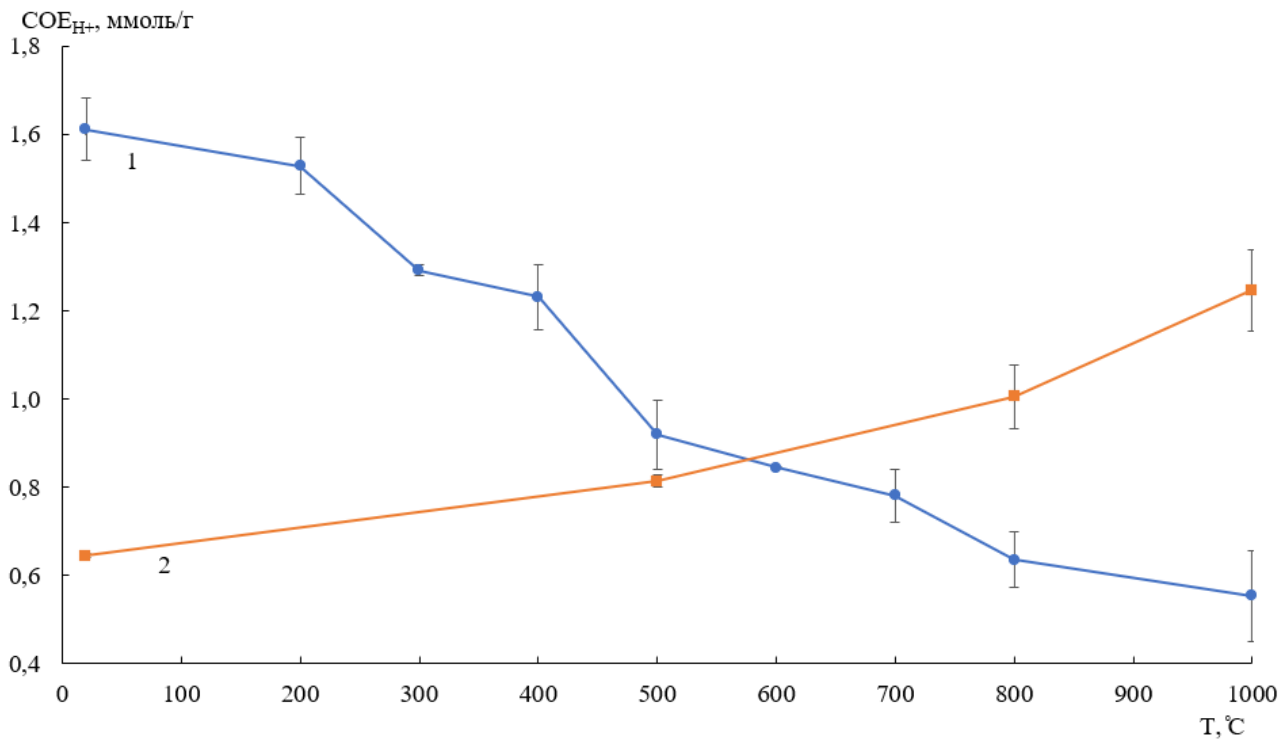


Рисунок 15 – Изменение полной статической обменной емкости нативного и Н-бентонита в зависимости от температуры обработки: 1 – нативный бентонит; 2 – Н-бентонит

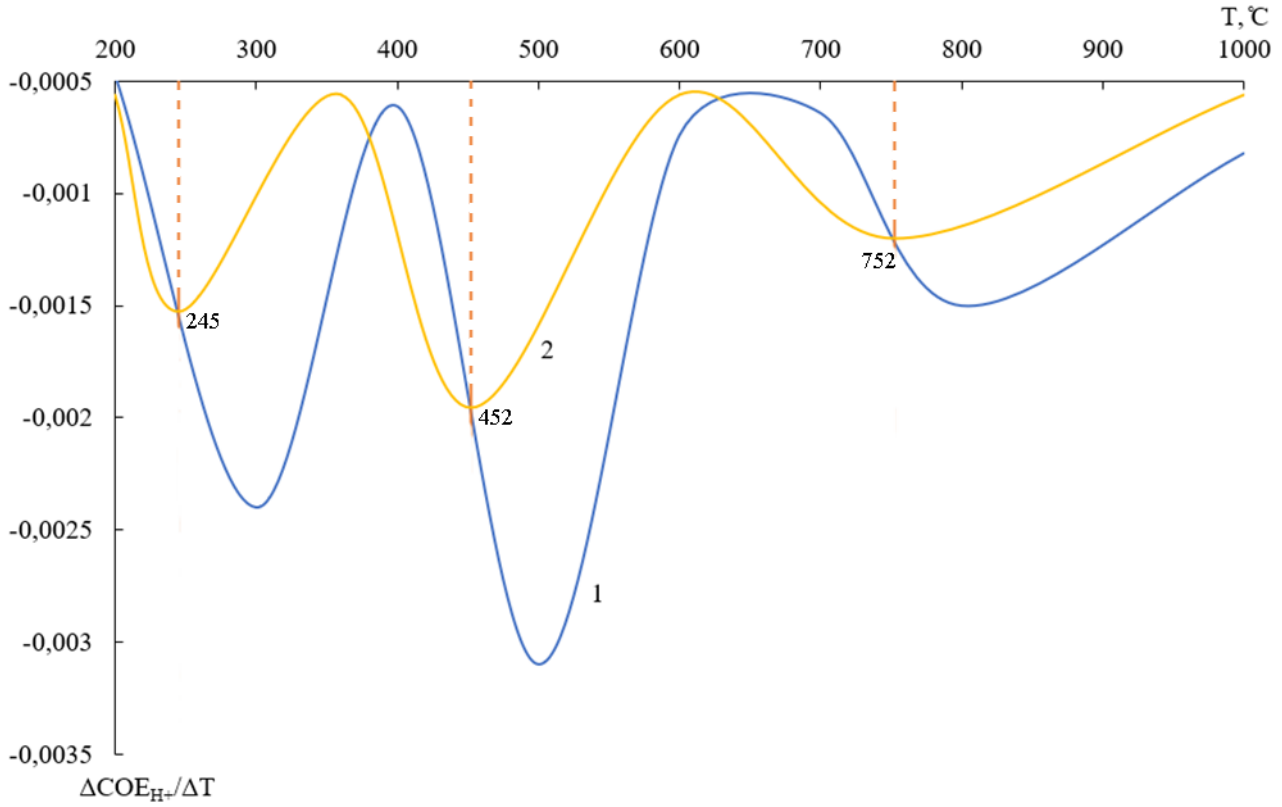


Рисунок 16 – Дифференциальная кривая изменения сорбционных свойств нативного бентонита: 1 – дифференциальная кривая; 2 – математическая модель

Такое изменение емкости зависит от реакций и процессов, протекающих в монтмориллонитах при нагревании. Согласно данным термогравиметрического анализа монтмориллонитов первый такой процесс – удаление межпакетной воды, происходит в диапазоне температур от 200℃ до 235℃, что соответствует первому резкому изменению адсорбционных свойств (245℃).

Второй пик изменения адсорбционных свойств бентонита (452℃) связан, вероятно, с выделением конституционной воды (от 450℃ до 600℃ у бентонитов, в зависимости от химического состава и месторождения).

Третий пик (752℃) изменения $СОЕ_{H+}$ и дальнейшее его снижение до 1000℃ связано с удалением воды из кристаллической решетки монтмориллонита (около 700℃ по справочным данным) и дальнейшем разрушении кристаллической решетки, которое происходит в диапазоне температур от 800℃ до 875℃ [86].

Выделение воды в низкотемпературной области нагревания приводит к необратимым изменениям в кристаллической структуре монтмориллонита, при высоких температурах происходит полное разрушение кристаллической решетки и спекание образцов (уменьшение удельной поверхности). В совокупности данные факторы снижают степень адсорбции, и, следовательно, сорбционную емкость бентонита.

Пониженное значение $СОЕ_{H+}$ в Н-бентоните объясняется структурой активированной кислотой глины: в образце уже присутствуют ионы водорода, которые занимают места, заполняемые H^+ при определении $СОЕ_{H+}$. Помимо этого, избыток ионов водорода вносит ошибку в анализ, так как они реагируют с титрантом – гидроксидом натрия. Данный метод определения $СОЕ_{H+}$ для Н-бентонита не пригоден, однако, следует отметить повышение $СОЕ_{H+}$ Н-бентонита при повышении температуры его обработки, что может свидетельствовать о высоких сорбционных свойствах бентонита в Н-форме.

4.2.2 Сорбционная активность по метиленовому синему

Адсорбционная способность образцов по метиленовому синему определяли по методике, представленной в пункте 3.7.2. Результаты представлены на рисунке 17.

Исходя из представленных результатов видно, что при повышении температуры обработки адсорбционная способность глин снижается более чем в 9 раз при 1000˚С. Глина, переведенная в Н-форму превосходит воздушно-сухой образец по адсорбционной способности в 1,96 раза. Увеличение сорбционной активности можно объяснить увеличением удельной поверхности обогащенной кислотной обработкой глины, что способствует большему притяжению молекул красителя к заряженной поверхности глин по сравнению с нативными.

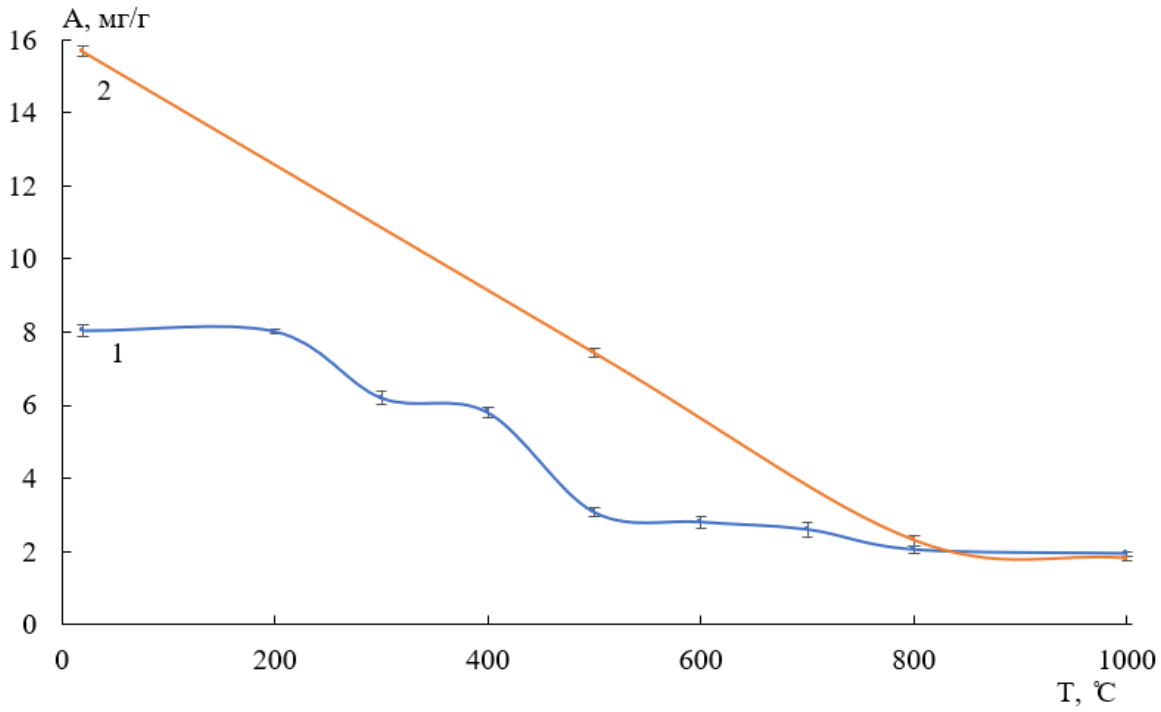


Рисунок 17 – Адсорбционная способность глин по отношению к метиленовому синему в зависимости от температуры обработки: 1 – нативный бентонит; 2 – Н-бентонит

4.2.3 Определение адсорбционной активности относительно иода

Определение сорбционной активности глин относительно иода проводилось по методике, приведенной в пункте 3.7.3. Результаты представлены на рисунке 18.

Наибольшей адсорбционной способностью по иоду обладает нативная глина. Переведенный в Н-форму бентонит сорбирует иод почти в полтора раза хуже. При исследовании температурной зависимости, аналогично $СОЕ_{H+}$ и метиленовому синему уменьшается адсорбция при повышении температуры обработки. Резкие скачки сорбционной способности наблюдаются в местах фазовых переходов, подтвержденных дифференциальным термическим анализом: 500℃ и 700˚С.

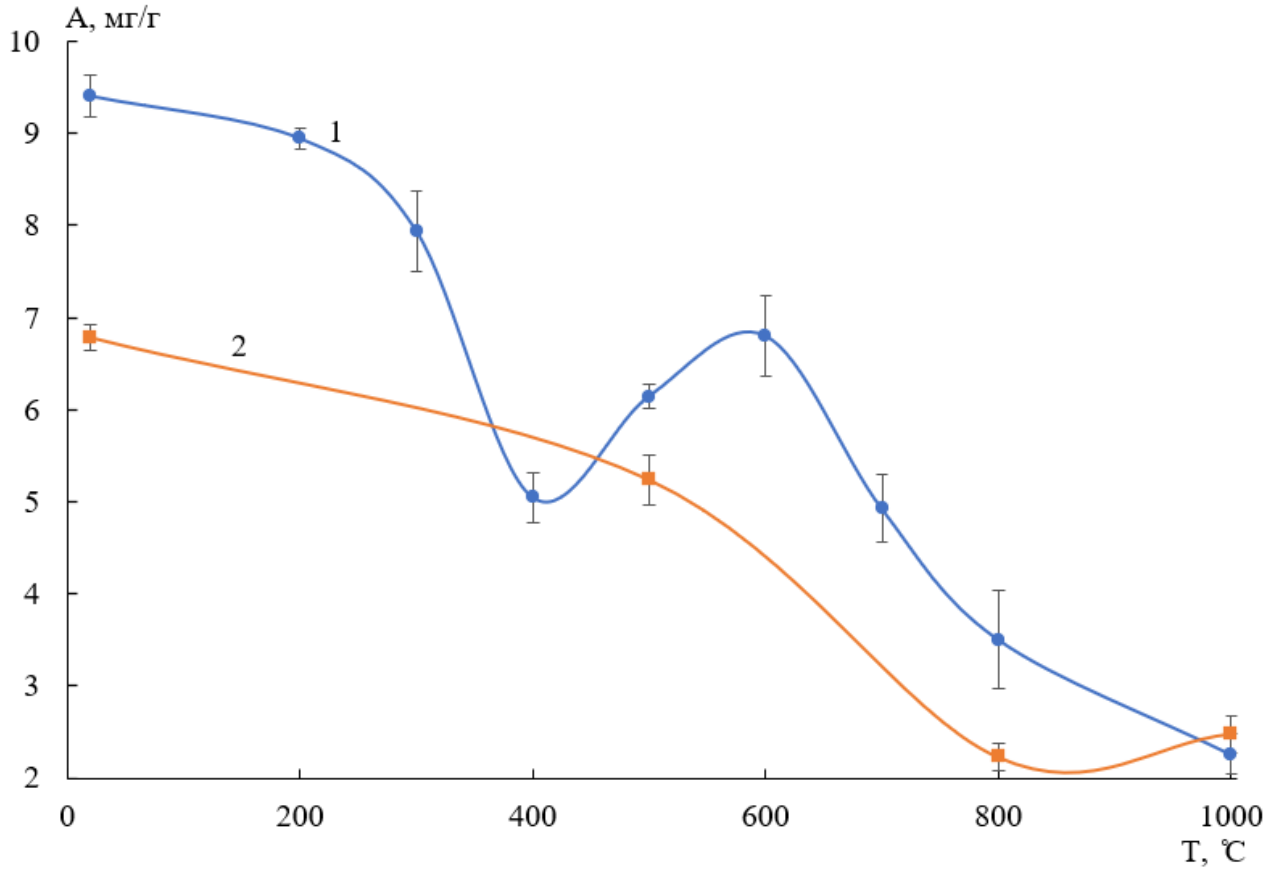


Рисунок 18 – Адсорбционная активность глин по отношению к раствору иода в зависимости от температуры обработки: 1 – нативный бентонит; 2 – Н-бентонит

В целом, при повышении температуры обработки глин, адсорбционная емкость относительно стандартных веществ, по которым делают оценку пригодности сорбентов снижается. Основные температурные интервалы изменения сорбционной активности связаны с термическими эффектами исследуемого бентонита, указанными в пункте 4.1.5. Н-бентонит, полученный кислотной обработкой нативного бентопорошка, обладает повышенной сорбционной активностью. Исключение составляет адсорбционная активность по иоду, пониженное значение которой для Н-бентонита объясняется более низкими значениями pH суспензии модифицированного бентонита, что снижает диффузию молекул иода к активным центрам.

На основании исследования общих данных по сорбции ($СОЕ_{H+}$, метиленовый синий, иод) для дальнейшего исследования сорбции никеля были выбраны образцы нативной глины и Н-бентонита, полученного кислотной модификацией.

4.3 Влияние pH водного раствора на сорбцию никеля на глинах

Для изучения зависимости сорбции ионов никеля на бентоните в зависимости от pH среды расход сорбента брали в количестве 0,1 г на 50 мл модельного раствора с концентрацией по никелю 100 мг/л. Необходимое значение pH поддерживали растворами гидроксида натрия и соляной кислоты (0,1 моль/л). Время сорбции – 60 минут. Зависимость сорбции никеля на нативном и H-бентоните представлена на рисунке 19.

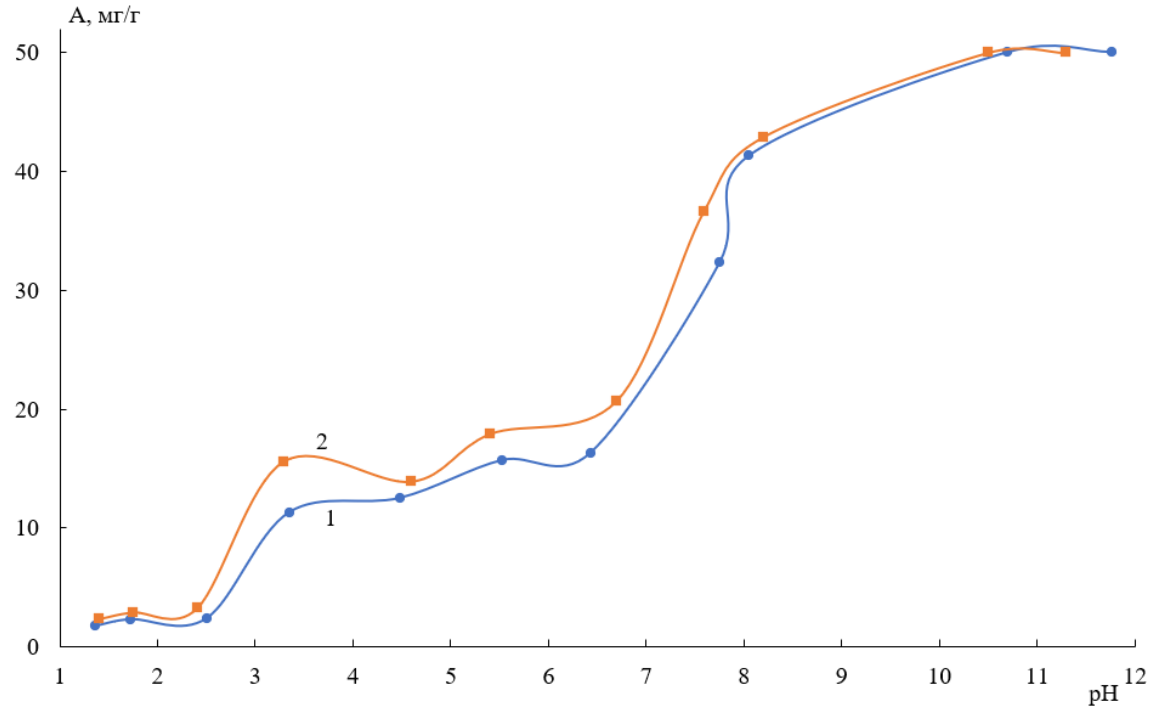


Рисунок 19 – Зависимость адсорбции ионов никеля от pH: 1 – бентонит; 2 – H-бентонит

В исследуемом диапазоне pH наблюдается несколько форм существования ионов Ni^{2+} в водном растворе. В диапазоне от 6,7 до 8 наблюдается увеличение сорбции никеля, что связано с началом образования гидроксосолей никеля:

$$Ni^{2+} + OH^{-} = NiOH^{+}.$$

При pH > 8 удаление никеля из модельного раствора наибольшее, что связано с осаждением никеля в виде гидроксида:

$$NiOH^{+} + OH^{-} = Ni(OH)_2.$$

На указанной кривой адсорбционный процесс происходит при pH от 2 до 6. Наиболее оптимальным для изучения процесса адсорбции никеля на бентоните будет являться pH от 5 до 6, так как в этом промежутке наблюдается

наибольшее значение адсорбции ионов никеля без осаждения его в виде гидроксида.

4.4 Исследование адсорбционных равновесий

Для построения изотерм адсорбции эксперимент осуществляли согласно пункту 3.7.4. Для нативного бентонита сорбцию вели в течение 90 минут, для Н-бентонита – 60 минут.

На рисунках 20 и 21 представлены экспериментальные изотермы адсорбции для нативного и кислотно-обработанного бентонитов, описанные с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха в диапазоне начальных концентраций Ni^{2+} от 5 до 300 мг/л.

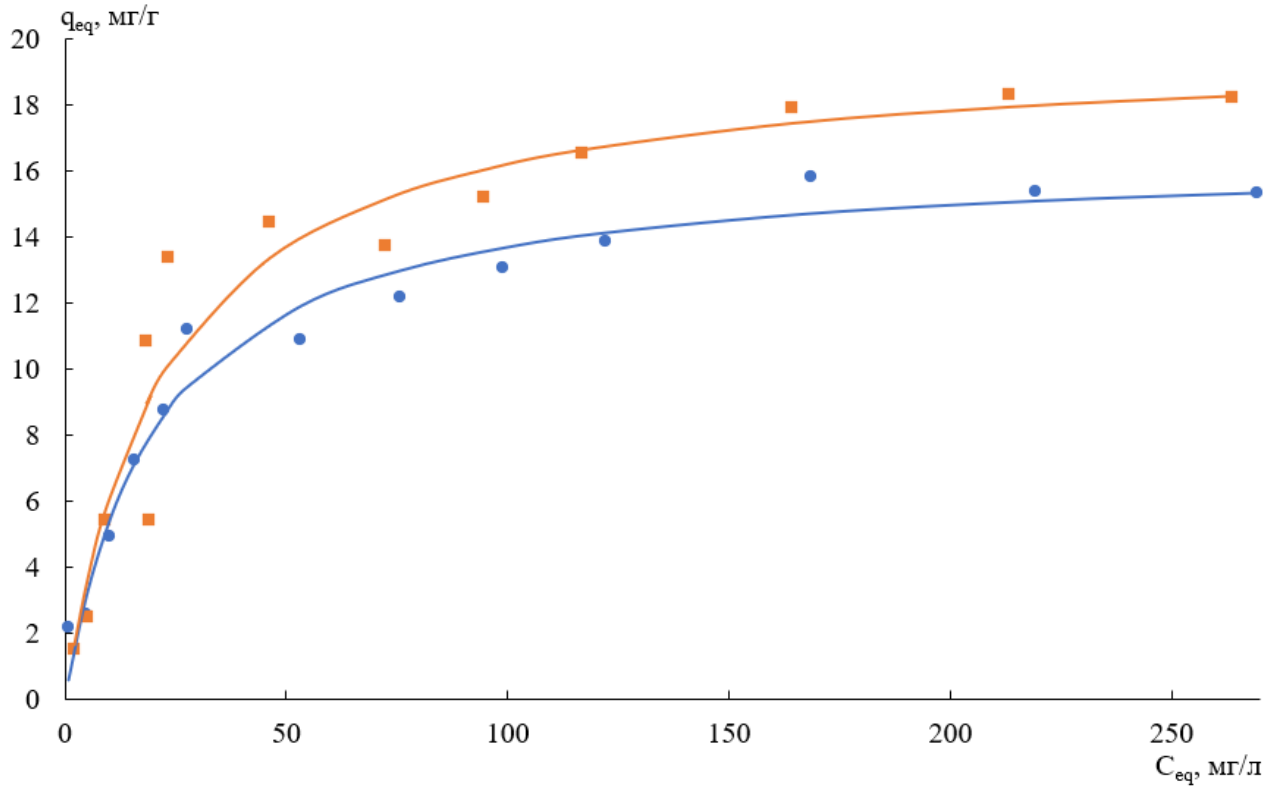


Рисунок 20 – Изотерма адсорбции, описанная моделью Ленгмюра: 1 – нативный бентонит, 2 – Н-бентонит

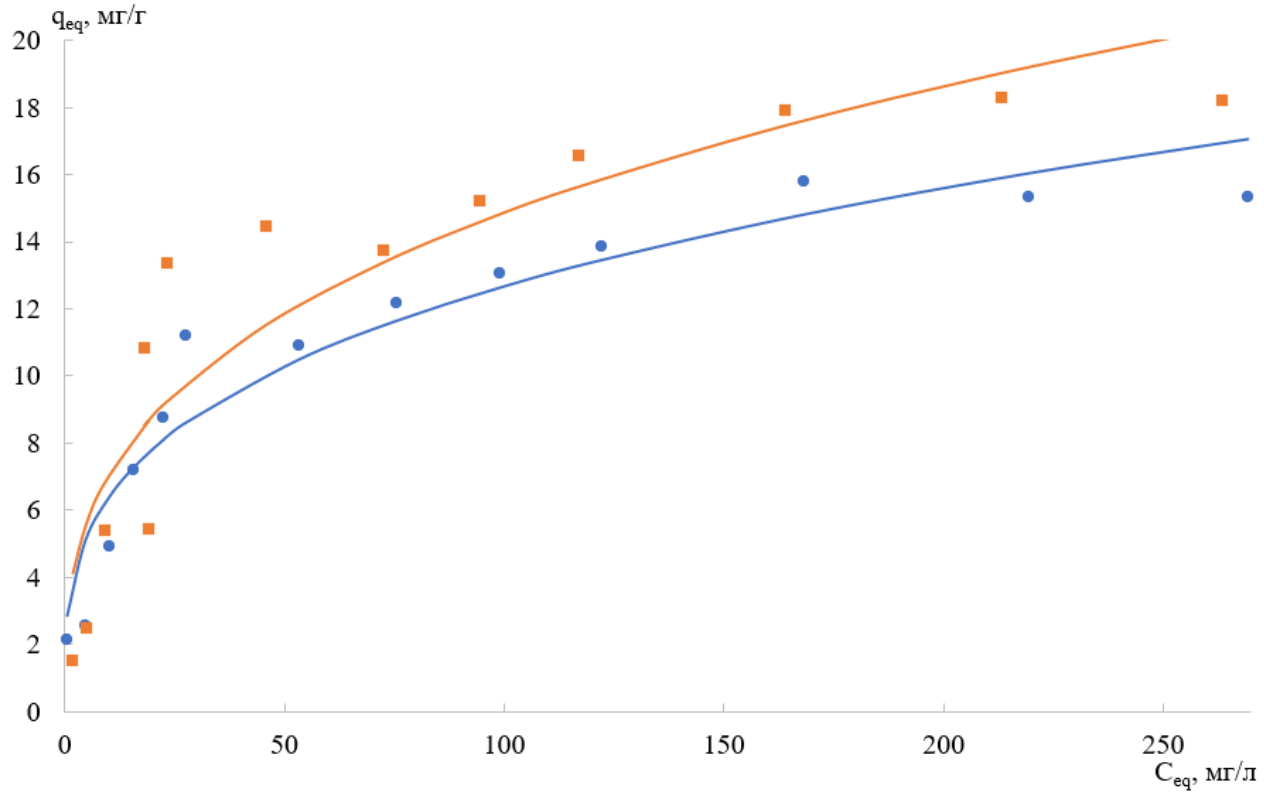


Рисунок 21 – Изотерма адсорбции, описанная моделью Фрейндлиха: 1 – нативный бентонит, 2 – Н-бентонит

Параметры этих моделей, а также коэффициенты регрессий представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Параметры моделей Ленгмюра и Фрейндлиха

Образец	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	q_m	b	R^2	K_f	n	R^2
Бентонит	16,50609	0,04852	0,9820	46,312	0,30068	0,9592
Н-бентонит	19,81407	0,04477	0,9609	39,008	0,3264	0,9433

Исходя из приведенных данных видно, что модель адсорбции Ленгмюра наилучшим образом описывает полученные экспериментальные данные. Рассчитанные константы адсорбционного равновесия b свидетельствуют об образовании комплекса адсорбат-адсорбент.

Полученные значения постоянной Фрейндлиха n, равные 0,3006 и 0,3264 для нативного и Н-бентонита соответственно, свидетельствуют о благоприятно протекающем процессе адсорбции для рассматриваемых систем [9].

Значения безразмерных коэффициентов R_L, характеризующих степень сродства между сорбентом и сорбатом (пункт 3.7.4) (таблица 11) находятся в пределах от 0 до 1, при этом, при увеличении начальной концентрации значения R_L уменьшаются, что свидетельствует об усилении адсорбции с ростом начальной концентрации Ni^{2+} в модельном растворе.

Таблица 11 – Значения степеней сродства (R_L) между бентопорошком и ионами никеля

$C_{нач}$ (Ni^{2+}), мг/л	Нативный бентонит	Н-бентонит
5	0,8047	0,8170
10	0,6733	0,6907
20	0,5075	0,5275
30	0,4072	0,4267
40	0,3400	0,3583
50	0,2918	0,3087
75	0,2155	0,2294
100	0,1708	0,1825
125	0,1415	0,1516
150	0,1208	0,1296
200	0,0934	0,1004
250	0,0761	0,0820
300	0,0642	0,0692

4.5 Кинетические зависимости адсорбции никеля на бентонитовых глинах

На рисунке 22 представлены кривые кинетики адсорбции ионов никеля при pH 5,3 и начальной концентрацией 100 мг/л. Сорбция ионов никеля на поверхности исследуемых глин протекает в начальные моменты времени быстро. Максимальная емкость нативного бентонита составила 15,63 мг/г, Н-бентонита – 17,65 мг/г. В целом, равновесное состояние процесса сорбции для бентонита достигается по прошествии 90 минут, для Н-бентонита – 60 минут.

Для моделирования кинетики адсорбции использовали модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея (пункт 3.7.4). Графики псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлены на рисунках 23 и 24 соответственно. Константы скоростей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также коэффициенты линейной корреляции представлены в таблице 12.

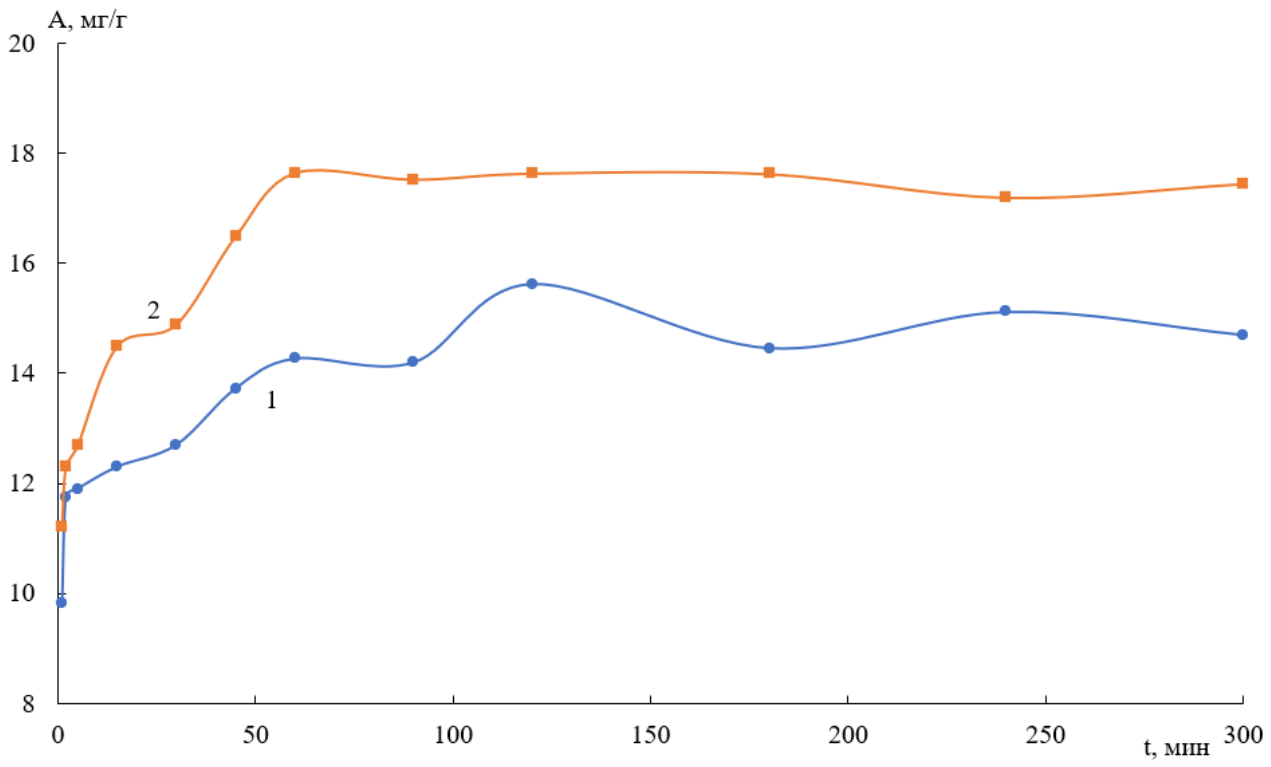


Рисунок 22 – Кинетическая кривая адсорбции ионов никеля на нативном бентоните (1) и Н-бентоните (2)

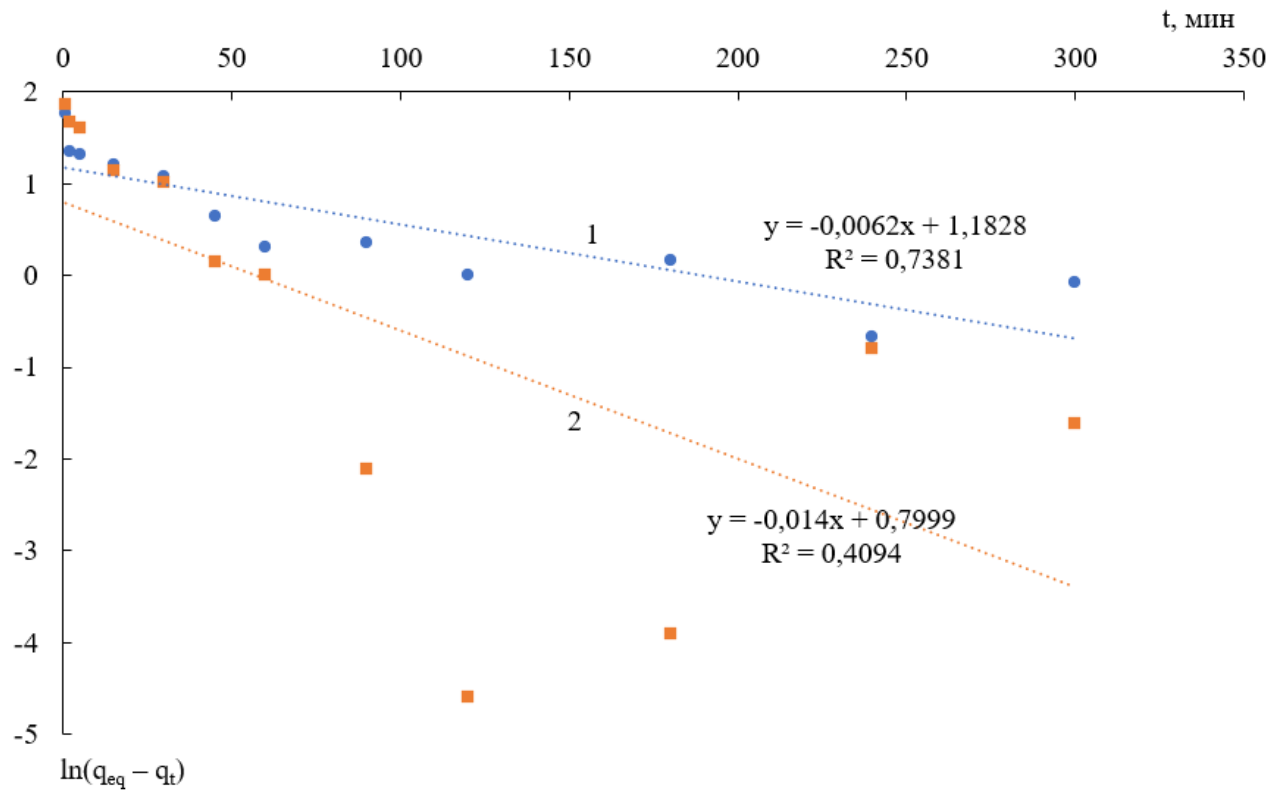


Рисунок 23 – Кинетическая модель псевдо-первого порядка: 1 – нативный бентонит; 2 – Н-бентонит

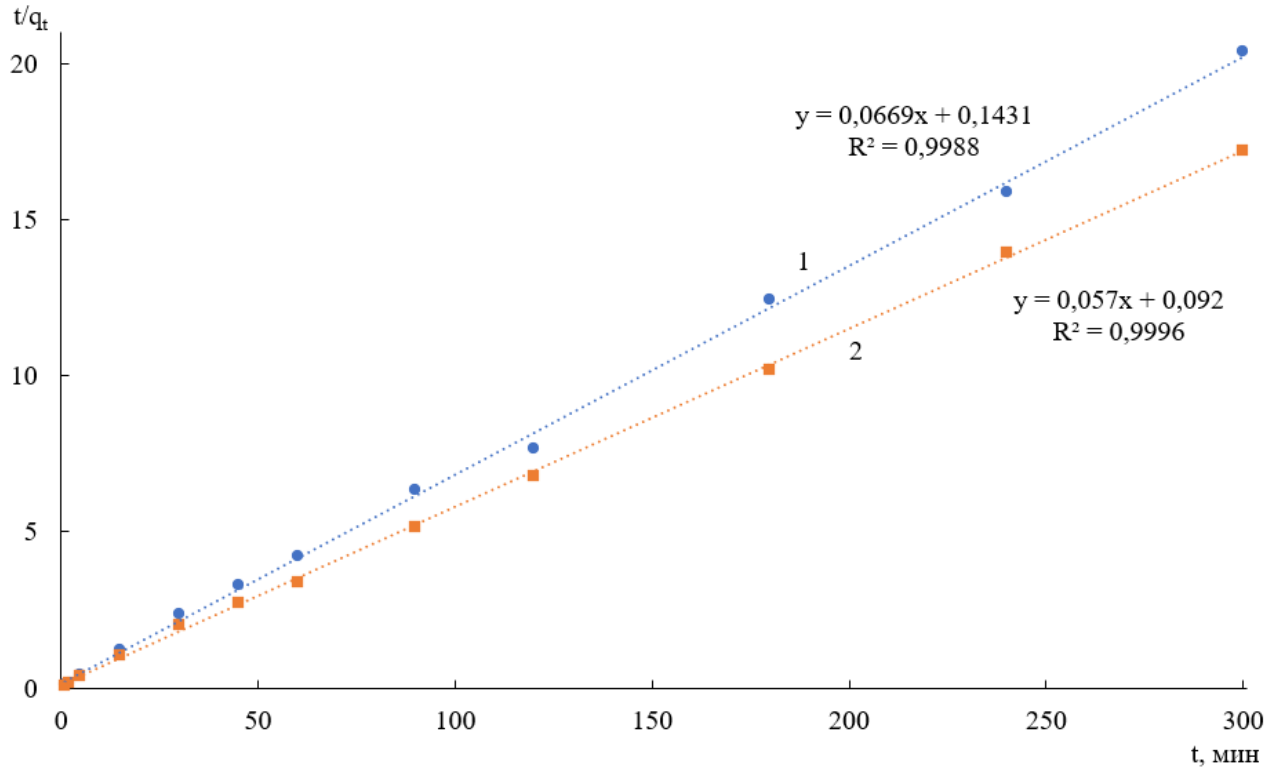


Рисунок 24 – Кинетическая модель псевдо-второго порядка: 1 – нативный бентонит; 2 – Н-бентонит

Таблица 12 – Коэффициенты скорости адсорбции ионов никеля для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков на нативном и Н-бентоните

Параметр	Бентонит	Н-бентонит
Псевдо-первый порядок		
k_1, мин$^{-1}$	0,0062	0,014
R^2	0,7381	0,4094
Псевдо-второй порядок		
k_2, мг/(мг·мин)	0,0669	0,057
R^2	0,9988	0,9996

Исходя из представленных данных видно, что кинетическая модель псевдо-первого порядка адекватно описывает процесс сорбции лишь на начальных этапах, что свидетельствует о незначительном изменении количества участвующих в реакции групп сорбента с течением времени [87].

С достоверностью 99 % полученные экспериментальные кинетические кривые описываются моделью псевдо-второго порядка Хо и Маккея, однако, поскольку адсорбционное равновесие описывается моделью Ленгмюра, сделать вывод об однозначном механизме хемосорбции нельзя, так как для данных равновесий возможность использования уравнения псевдо-второго порядка не связана с кинетическими механизмами [88]. Следовательно, сделать вывод о механизме сорбции или лимитирующей стадии из имеющихся данных нельзя,

требуется дополнительное изучение факторов, влияющих на кинетику процесса: начальной концентрации сорбата, размера частиц сорбента, интенсивности перемешивания, температуры, количества сорбента.

4.6 Термодинамические параметры сорбции никеля на глине

Адсорбция никеля на изучаемых образцах представлена на изотермах адсорбции (приложение В). Повышение температуры приводит к увеличению адсорбционной способности, что предполагает эндотермический адсорбционный процесс.

Термодинамические параметры ΔH, ΔS и ΔG, представленные в таблице 13, были получены исходя из рисунка 25.

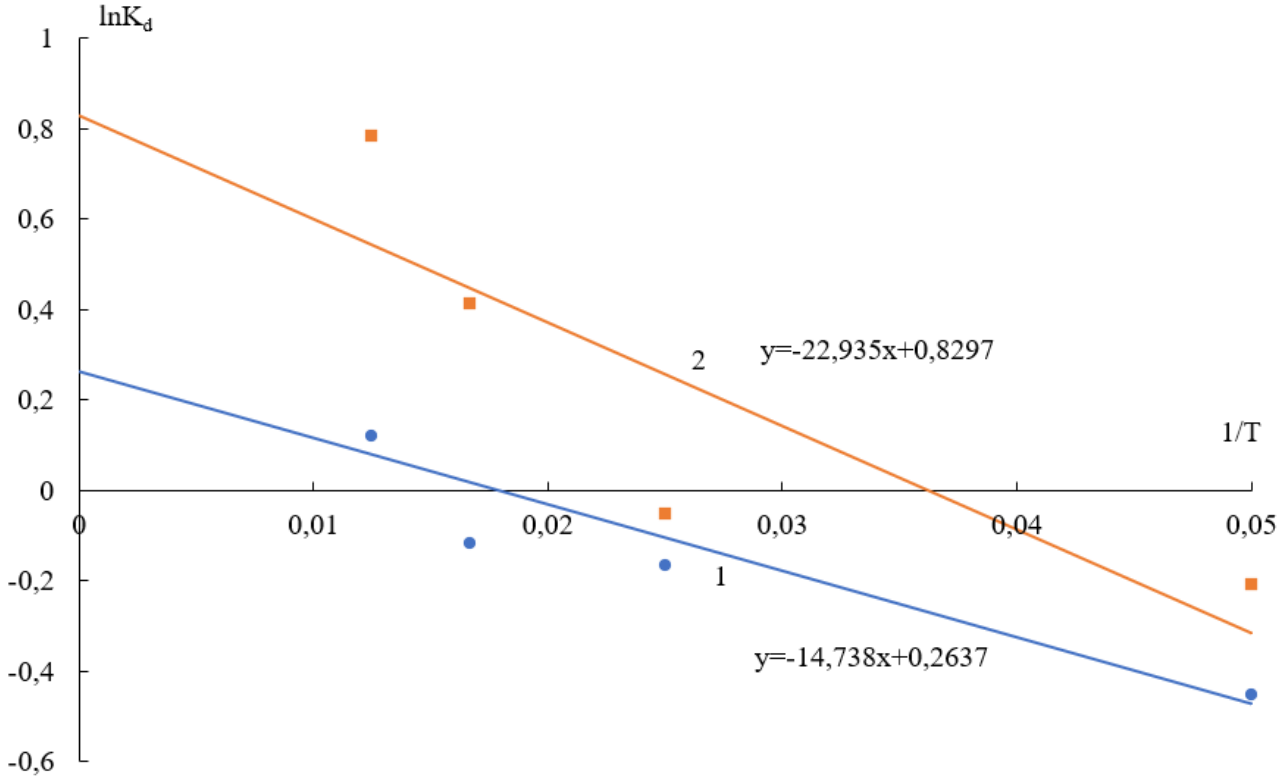


Рисунок 25 – Параметры Ленгмюра как функция от температуры: 1 – нативный бентонит, 2 – Н-бентонит

Полученные положительные значения энтальпии подтверждают предположение об эндотермическом адсорбционном процессе. Величина ΔH находится в области физической сорбции со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между ионами никеля и активными центрами нативного и Н-бентонита.

Таблица 13 – Термодинамические параметры сорбции никеля на глине

T, ˚C	T, K	K_d	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/К·моль	$K_{равн}$ (298 K)
Нативный бентонит						
20	293,15	0,6358	-0,5202	0,12253	2,1924	3,1362
40	313,15	0,8474	-0,5640			
60	333,15	0,8883	-0,6078			
80	353,15	1,1275	-0,6517			
H-бентонит						
20	293,15	0,8109	-1,8315	0,1907	6,8981	5,2741
40	313,15	0,9469	-1,9695			
60	333,15	1,5099	-2,1074			
80	353,15	2,1852	-2,2454			

С ростом температуры происходит уменьшение значений свободной энергии Гиббса, что указывает на то, что процесс сорбции самопроизволен, при повышении температуры направление реакции смещается в сторону образования комплекса «ионы никеля – сорбент».

Положительные значения констант равновесия согласуются с ΔG меньше нуля.

Положительные значения энтропии свидетельствуют о том, что исследуемые адсорбционные системы становятся более случайными на границе раздела «глина – модельный раствор» во время протекания сорбции [89].

Заключение

Таким образом, в ходе проведенной работы изучены фазовый, химический и гранулометрический состав и их зависимость от температурного воздействия глинистого материала с месторождения «10-й Хутор», расположенного в Усть-Абаканском районе Республики Хакасия. Исследованная глина относится к натриевой разновидности, способна к сорбции различных соединений и ионов, обладает механической устойчивостью и способна к набуханию в воде.

При температурной обработке элементный химический состав практически не изменяется, по минералогическому составу наблюдается отсутствие рефлексов монтмориллонита на дифрактограмме образца, прокаленного при 1000℃, что говорит об изменении фазового состава и разрушении кристаллической решетки монтмориллонита (образование шпинели). При повышении температуры обработки глин происходит спекание частиц, что приводит к увеличению размеров частиц, что доказано методом седиментационного анализа.

Получен модифицированный кислотной обработкой бентонит, переведенный в Н-форму. По результатам исследования общей сорбционной способности ($СОЕ_{H+}$, метиленовый синий, водный раствор иода) Н-бентонит обладает более высокой адсорбционной способностью по сравнению с нативным бентонитом и бентонитами, обработаннными температурным воздействием.

Исследована сорбция ионов никеля (II) из модельных водных растворов на нативном и модифицированном бентонитах, рассчитаны значения кинетических и термодинамических параметров сорбции никеля на глинах. Сорбция никеля на исследуемых образцах протекает преимущественно по ионообменному механизму, является эндотермическим процессом и описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию физической, химической адсорбции и внешнего диффузионного процесса и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. Сорбционное равновесие на нативном бентоните наступает по прошествии 90 минут, Н-бентоните – 60 минут. Максимальная сорбционная емкость нативного бентонита составляет 15,63 мг/г (степень сорбции 31,26 %), Н-бентонита – 17,65 мг/г (степень сорбции 35,30 %), что является достаточно высокими значениями для сорбции катионов никеля на данных материалах, следовательно, бентонитовые глины и их модифицированные формы можно считать пригодными для разработки на их основе способов очистки вод и извлечения из них никеля.

Список использованных источников

1 Рудаков, В. И. Антикоррозионные покрытия на конструкционных сталях / В. И. Рудаков, Л. Л. Ильичев, И. Н. Максимов. – Оренбург: ОГУ, 2008. – С. 49. ISBN 978-5-7410-0808-9

2 Дальский, А. М. Технология конструкционных материалов: учебник для студентов машиностроительных специальностей / А. М. Дальский [и др.]. – М.: Машиностроение, 2005. – С. 219. ISBN 5-217-03311-8

3 Неорганическая химия: в 3 т. / под. ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2 / А. А. Дроздов [и др.]. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – С. 5 – 6. ISBN 5-7695-2533-9

4 Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. Шк., изд. Центр «Академия», 2001. – С. 663. ISBN 5-06-003363-5

5 Шрайвер, Д. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М.: Мир, 2004. – С. 454. ISBN 5-03-003628-8

6 Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под. ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 1997. – С. 434.

7 Соловьев, С. Н. Начала химии. Теоретические основы химии. / С. Н. Соловьев. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. – С. 108. ISBN 5-7237-0463-X

8 Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – С. 321.

9 Vieira, M. G. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay / M. G. Vieira [etc.]. // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 177, N 1-3. P. 362–371.

10 Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие / Н. Л. Глинка. – М.: КНОРУС, 2014. – С. 715. ISBN 978-5-406-03623-5

11 Астафьев, А. Ф. Переработка в кипящем слое полупродуктов никелевого производства / А. Ф. Астафьев, Ю. В. Алексеев. – М.: Металлургия, 1991. – 255 с. ISBN 5-229-00728-1

12 The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. [Электронный ресурс] / Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. – Berlin: W. De Gruyter. – Режим доступа: https://rruff.info/. – 22.03.2020.

13 Береговский, В. И. Никель и его значение для народного хозяйства / В. И. Береговский. – Москва: Металлургия, 1964. – С. 13.

14 Развитие теоретических основ металлургических процессов производства никеля, кобальта и меди: сб. науч. тр. / Редкол.: А. Г. Рябко [и др.]. СПб.: Гипроникель, 1991. – 198 с.

15 Смирнов, В. И. Металлургия меди, никеля и кобальта. В 2-х ч., Часть II. / В. И. Смирнов [и др.]. – Москва: Металлургия, 1966. – С. 25 – 36.

16 Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Оренбургской области в 2018 году / Под. ред. К. П. Костюченко. – Оренбург: Правительство Оренбургской области, 2019. – 230 с.

17 Шайхутдинова, А. А. Распределение тяжелых металлов и фтора в природных водах в зоне влияния криолитового производства / А. А. Шайхутдинова, О. Н. Немерешина, Н. Ф. Гусев // Известия ОГАУ. – 2017. – №6(68). – С. 216 – 219.

18 Монгуш, Б. Н. Устойчивость сульфатредуцирующих бактерий рода Desulfosporosinus к тяжелым металлам: магистерская диссертация: 04.06.01. / Б. Н. Монгуш. – Томск, 2017. – 81 с.

19 Шварцева, С. Л. Результаты изучения форм миграции никеля в сульфатных водах / С. Л. Шварцева, Э. П. Бабурова // Известия ТПУ. – 1976. – Том 260. – С. 59 – 62.

20 Смоляр, В. И. Рациональное питание / В. И. Смоляр. – Киев: Наук. думка, 1991. – С. 101. ISBN 5-12-001892-0

21 Скальная, М. Г. Химические элементы-нутриенты как резерв восстановления здоровья жителей России: Монография / М. Г. Скальная, Р. М. Дубовой, А. В. Скальный. – Оренбург: РИК ГОУ ОГУ, 2004. – С. 44. ISBN 5-7410-0198-X

22 Скальный, А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А. В. Скальный. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – С. 160. ISBN 5-329-00942-1

23 Халилова, А. А. Сравнительная оценка токсичности сточных вод, содержащих ионы хрома и никеля с применением различных биотест-объектов / А. А. Халилова, А. В. Яковлева, А. С. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 392 – 396.

24 Макаренко, Т. В. Содержание и накопление никеля в высших водных растениях, поверхностных водах и донных отложениях водоемов г. Гомеля / Т. В. Макаренко, Е. А. Попичева // Эпоха науки. – 2019. - № 20. – С. 630 – 638.

25 Поклонов, В. А. Влияние меди и никеля на макрофиты в условиях экспериментальных микрокосмов при низкой температуре воды / В. А. Поклонов // Вестник СВФУ. – 2016. - №3(53). – С. 20 – 27.

26 Лобанова, Т. А. Сезонные особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб / Т. А. Лобанова // Вестник КГУ. – 2008. - №3. – С. 22 – 24.

27 Лобанова, Т. А. Особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб / Т. А. Лобанова // Вестник КГУ. – 2008. - №1. – С. 18 – 21.

28 ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: утв. М-вом здравоохранения Рос. Федерации 30.04.2003: ввод. в действие с 14.06.2003. – Москва: Минздрав России, 2003. – 214 с.

29 Кавецкий, Г. Д. Процессы и аппараты пищевой технологии / Г. Д. Кавецкий, Б. В. Васильев. – М.: Колос, 2000. – 551 с. ISBN 5-10-003174-3

30 Барушкова, Р. И. Экстракционные способы извлечения и очистки металлов / Р. И. Барушкова. – Москва: ЦНИИПИ, 1968. – С. 4 – 8.

31 Девяткин, П. Н. Применение пенной флотоэкстракции для очистки сточных вод и получения чистого сульфата никеля // Записки Горного института. – 2002. – №2. – С. 114 – 115.

32 Казанцев, В. И. Сорбционная очистка сточных вод комбината «Тува-Кобальт» / В. И. Казанцев, Е. Г. Морозова, А. В. Плюснин // Очистка сточных вод сорбционными методами: труды уральского ордеда трудового красного знамени политехнического института им. С. М. Кирова. - № 222. – Свердловск: Уральский политехн. ин-т им. С. М. Кирова, 1974. – С. 44 – 49.

33 Соколова, Л. П. Расчет динамики сорбции меди, цинка, никеля, хрома (III) из кислых сточных вод заводов обработки цветных металлов / Л. П. Соколова [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов, вып. 10. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1975. – С. 25 – 29.

34 Перегудов, Ю. С. Применение ионообменного волокна на стадии доочистки сточных вод гальванического производства / Ю. С. Перегудов [и др.]. // Вестник ВГУИТ. – 2018. – №4(78). – С. 330 – 336.

35 Бондарева, Л. П. Разделение катионов тяжелых металлов из концентрированных гальванических стоков / Л. П. Бондарева, А. И. Чесноков, Е. А. Загорулько // Вестник ВГУИТ. – 2018. - №1(75). – С. 223 – 227.

36 Афонин, Г. Г. Моделирование обмена Ni на сильнокислотной ионообменной смоле и органо-неорганическом ионите / Г. Г. Афонин [и др.] // Технологии пищевой, легкой и химической промышленности. – 2015. – №4(22). – С. 63 – 67.

37 Яковлев, А. В. Применение терморасширенного графита для очистки воды от ионов Cr(VI), Ni(II), Fe(II) / А. В. Яковлев [и др.] // Вестник СГТУ. – 2005. - №1(9). – С. 85 – 89.

38 Назаренко, А. А. Использование термообработанных плодовых оболочек зерен ячменя для очистки никельсодержащих вод / А. А. Назаренко, С. В. Степанов, И. Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – №6. – С. 150 – 153.

39 Смирнов, А. К. Особенности сорбции никеля (II) лишайниковыми полисахаридами / А. К. Смирнов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №14. – С. 83 – 86.

40 Свиридов, А. В. Сорбция катионов меди и никеля на слоистых материалах / А. В. Свиридов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – №1. – С. 78 – 86.

41 Костин, А. В. Особенности сорбции ионов никеля и меди на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области / А. В. Костин [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2009. – №12(145). – С. 37 – 41.

42 Liu, Z. R. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite / Z. R. Liu., S. Q. Zhou // Process safety and environmental protection. – 2010. - Vol. 88. – №1. – P. 62 – 66.

43 Шемель, И. Г. Физико-химические основы автокаталитического осаждения никеля из отработанных растворов химического никелирования / И. Г. Шемель, А. Н. Останин // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017. – №11-4(65). – С. 87 – 91.

44 Филатова, Е. Г. Электрокоагуляционное извлечение ионов никеля из сточных вод гальванического производства / Е. Г. Филатова, А. А. Соболева, В. И. Дударев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2012. - №1(2). – С. 149 – 157.

45 Смирнова, В. С. Обоснование оптимальных условий реагентной очистки промывных вод от ионов тяжелых цветных металлов / В. С. Смирнова, С. А. Худорожкова, О. И. Ручкинова // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. – 2019. – №2. – С. 106 – 118.

46 Самсонова, Т. В. Исследование электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы никеля из сточных вод предприятий цветной металлургии / Т. В. Самсонова [и др.]. // Успехи химии и химической технологии. – 2010. - №9(114). – С. 56 – 57.

47 Елизарьева, Е. Н. Растения для фиторемедиации воды, загрязненной тяжелыми металлами / Е. Н. Елизарьева, Ю. А. Янбаев, А. Ю. Кулагин // Вестник ОГУ. – 2016. – №3(191). – С. 68 – 75.

48 Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.

49 Во Дай Ту. Изучение физико-химических особенностей процессов, протекающих на поверхности минеральных дисперсий : дисс. … хим. наук: 02.00.04 : защищена 28.03.12 / Во Дай Ту. – Иркутск, 2012. – 141 с. – Библиогр.: С. 130 – 141.

50 Батталова, Ш. Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов / Ш. Б. Батталова. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.

51 Есмаил Гамил Касим Мохаммед. Са-монтмориллонитовая глина и ее модификации для очистки вод и определения тяжелых металлов : дисс. … хим. наук: 02.00.02. / Есмаил Гамил Касим Мохаммед. – Махачкала, 2016. – 110 с.

52 Скитер, Н. А. Природные модифицированные сорбенты для деманганации и обезжелезивания подземных вод: автореф. Дис… канд. техн. наук: 05.23.04 / Скитер Наталья Анатольевна. – Новосибирск, 2004. – 24 с.

53 Мосталыгина, Л. В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л. В. Мосталыгина, Е. А. Чернова, О. И. Бухтояров // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2012. – №24. – С. 57 – 61.

54 Белоусов, П. Е. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств / П. Е. Белоусов [и др.] // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. – 2017. - №1. – С. 135 – 143.

55 Месторождения. Бентонит [Электронный ресурс] / ООО «Компания Бентонит». – Москва: BENTONIT.RU, 2000-2020. – Режим доступа: https://bentonit.ru/production/mines/. – 16.05.2020.

56 Сальникова, Е. В. Анализ минерального сырья / Е. В. Сальникова, М. Л. Мурсалимова. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – С. 18 – 19, 33 – 35.

57 Васильев, П. И. Методы ускоренного анализа силикатов / П. И. Васильев. – Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951. – С. 4 – 6.

58 В помощь пользователю рентгенофлуоресцентным спектрометром «Спектроскан» / под. ред. Е. Н. Майоровой. – Санкт-Петербург: НПО «Спектрон», 1997. – 52 с.

59 Афонин, В. П. Рентгенофлуоресцентный анализ / В. П. Афонин [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1991. – С.23. ISBN 5-02-029984-7

60 Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд [и др.]. – Москва: Мир, 1975. – С. 231.

61 Белявская, Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии / Т. А. Белявская. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – С. 122.

62 Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии: М-МВИ-80-2008. – Санкт-Петербург: ООО «Мониторинг», 2008. – 36 с.

63 Хейкер, Д. М. Рентгеновская дифрактометрия / Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин. – М.: 1963, Государственное издательство физико-математической литературы. – С. 201-202, 207 – 210.

64 Ивлев, В. И. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В. И. Ивлев [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.

65 Справочник химика: в 7 т. / под. ред. Б. П. Никольского. – Москва: издательство «Химия», 1968. – Т. 5. – С. 426.

66 Кольцов, Л. В. Седиментационный анализ суспензий / Л. В. Кольцов, М. А. Лосева. – Самара: СамГТУ, 2017. – С. 5 – 9.

67 Наумов, В. Н. Седиментационный анализ суспензий / В. Н. Наумов, Д. В. Королев. – Санкт-Петербург: ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ), 2005. – 30 с.

68 Райст, П. Аэрозоли. Введение в теорию / П. Райст. – Москва: Мир, 1987. – С. 22.

69 ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки. – Введ. 1986-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2011. – 4 с.

70 Мосталыгина, Л. В. Определение точки нулевого заряда бентонитовой глины Зырянского месторождения методом весового титрования / Л. В. Мосталыгина [и др.] // Вестник Курганского государственного университета. – 2012. - №3 (25). – С. 107 – 109.

71 ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. – Введ. 1995-01-01. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. – 6 с.

72 Гиндулин, И. К. Технический анализ нанопористых материалов / И. К. Гиндулин, Ю. Л. Юрьев. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2011. – С. 4 – 5.

73 Пешкова, В. М. Аналитическая химия никеля / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – Москва: НАУКА, 1966. – 201 с.

74 Юдин, А. А. Контроль точности спектрофотометрического определения никеля (II) с бензимидазолом в УФ-области при изучении параметров сорбции никеля на бентоните / А. А. Юдин, А. С. Вареников, Е. А. Осипова // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры [Электронный ресурс]: материалы Всероссийской научно-методической конференции; Оренбург. гос. ун-т. - Электрон. дан. - Оренбург: ОГУ, 2020. – Режим доступа: https://conference.osu.ru/archive/publications.html?detailed=16. – 13.04.2020.

75 Корж, Е. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях / Е. А. Корж, Н. А. Клименко. – 2017. - №5(87). – С. 1 – 7.

76 Смагунова, А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Смагунова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. – С. 147. ISBN 978-5-222-19507-9

77 Пальтиель, Л. Р. Коллоидная химия / Л. Р. Пальтиель, Г. С. Зенин, Н. Ф. Волынец. – Санкт-Петербург: СЗТУ, 2004. – С. 38 – 40.

78 Шумилова, М. А. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва / М. А. Шумилова, В. Г. Петров // Теоретическая и прикладная экология. – 2017. - №4. – С. 32 – 38.

79 Михеева, Е. В. Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле / Е. В. Михеева, В. Е. Катюхин. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 20 с.

80 Казанская, А. С. Расчеты химических равновесий / А. С. Казанская, В. А. Скобло. – Москва: Высшая школа, 1974. – С. 140.

81 Беспалова, Ж. И. Поверхностные явления и адсорбция / Ж. И. Смирнова, Н. В. Смирнова, И. А. Пятерко. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2010. – С. 33.

82 Усов, П. Г. Изменение механической прочности изделий из глин в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге / П. Г. Усов, Э. А. Губер // Известия ТПУ. – 1971. - №1. – С. 117 – 123.

83 Рамачандран, В. С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов / В. С. Рамачандран. – Москва: Стройиздат, 1977. – С. 57 – 58, 78 – 79.

84 Калбаев, А. М, Исследование глин крантауского, бештюбенского и ходжакульского месторождений / А. М. Калбаев, А. Б. Абдикамалова // Вопросы науки и образования. – 2018. - № 10(22). – С. 8 – 13.

85 Комиссаренков, А. А. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов / А. А. Комиссаренков, О. В. Федорова. – Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2015. – 44 с.

86 Горбунов, Н. И. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах / Н. И. Горбунов, И. Г. Цюрупа, Е. А. Шурыгина. – Москва: Издательство академии наук СССР, 1952. – 186 с.

87 Неудачина, Л. К. Кинетика сорбционного извлечения платины (IV) полисилоксанами [Электронный ресурс] / Л. К. Неудачина, А. Я. Голуб, Ю. Г. Ятлук // Постоянно действующая интернет-конференция «Бутлеровские чтения». – 2011. – Т. 27. - № 14. – С. 55 – 68. – Режим доступа: https://butlerov.com/files/reports/2011/vol27/14/55/55-68.pdf. – 18.05.2020.

88 Хамизов, Р. Х. О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах / Р. Х. Хамизов // Физическая химия поверхностных явлений. – 2020. – Т. 94. - № 1. – С. 125 – 130.

89 Aljlil, S. A. Adsorption of Cu & Ni on bentonite clay from waste water / S. A. Aljlil, F. D. Alsewailem // Athens Journal of Natural & Formal Sciences. – 2014. – №1(1). – P. 21 – 30.

Приложение А
(обязательное)

Рентгенофлуоресцентные спектры глин

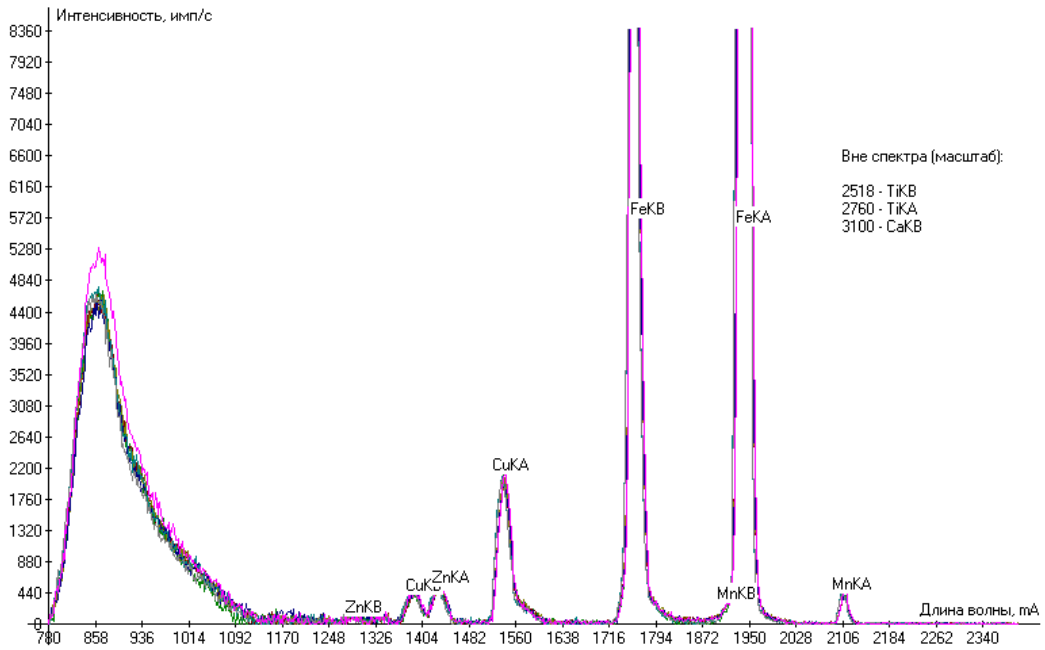


Рисунок А.1 – Объединенные спектры прокаленных образцов в I порядке отражения

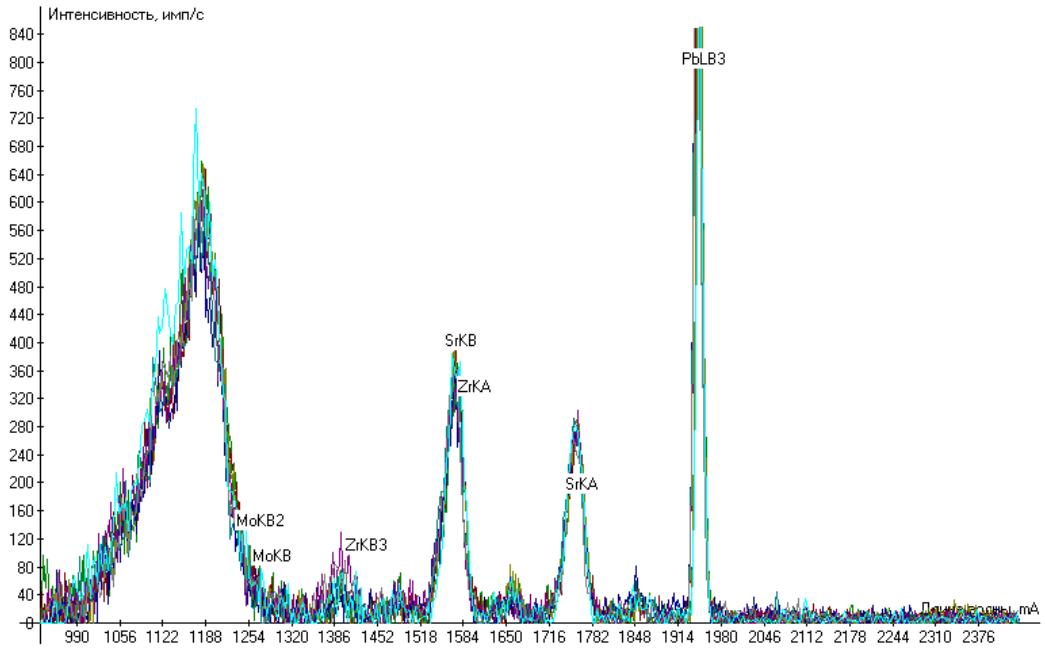


Рисунок А.2 – Объединенные спектры прокаленных образцов во II порядке отражения

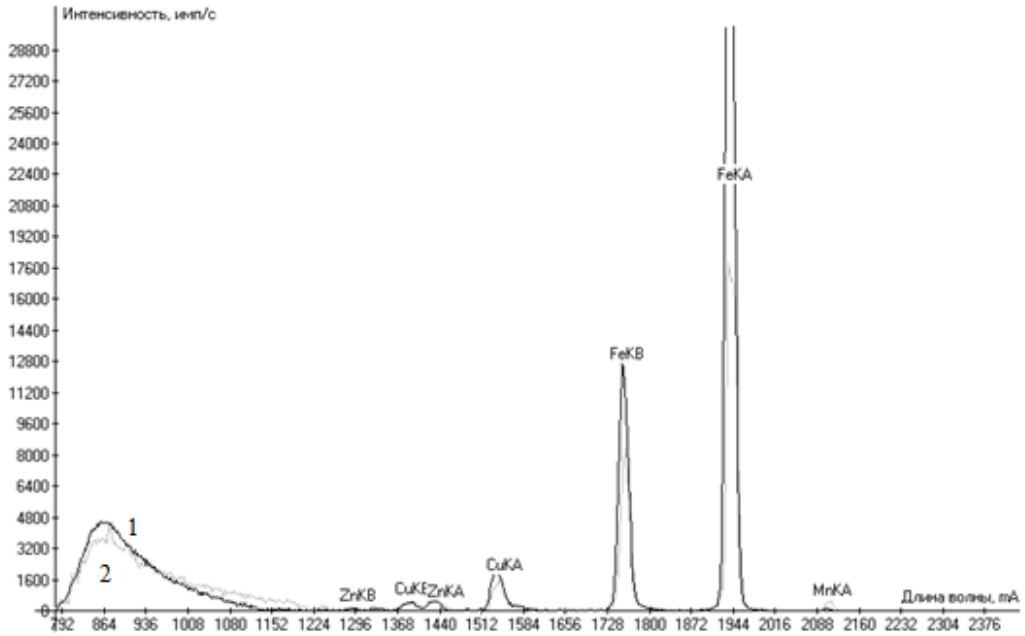


Рисунок А.3 – Спектры нативной и кислотно-модифицированной глины в первом порядке отражения: 1 – нативная глина; 2 – Н-бентонит

Приложение Б
(обязательное)

Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц глины по размерам

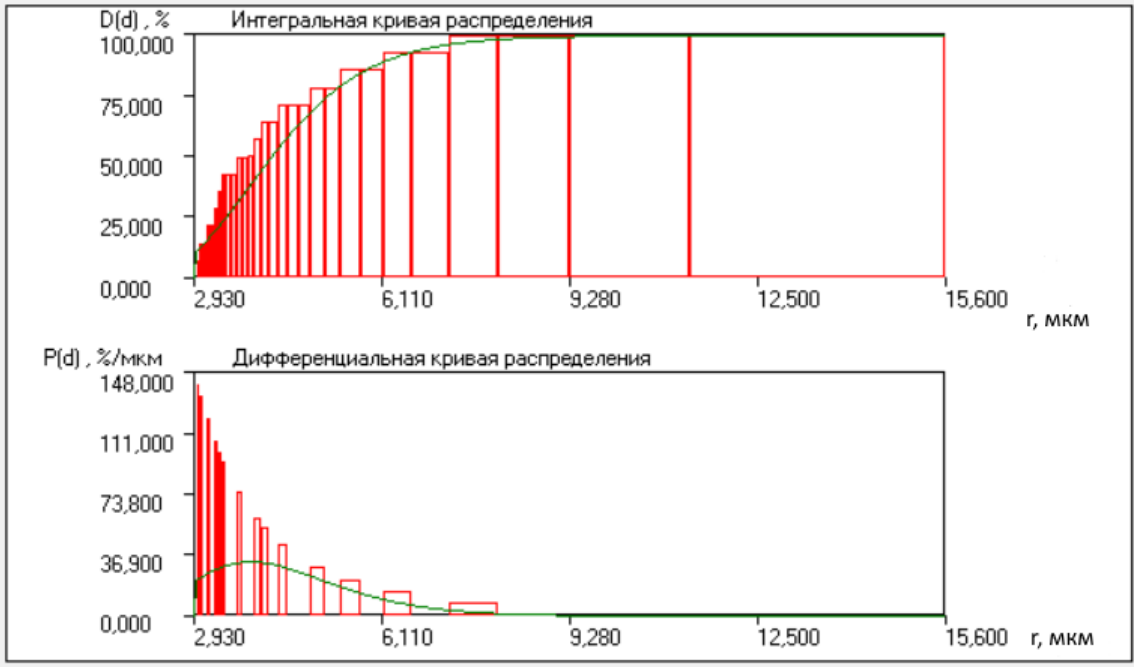


Рисунок Б.1 – Кривые распределения частиц нативного бентонита

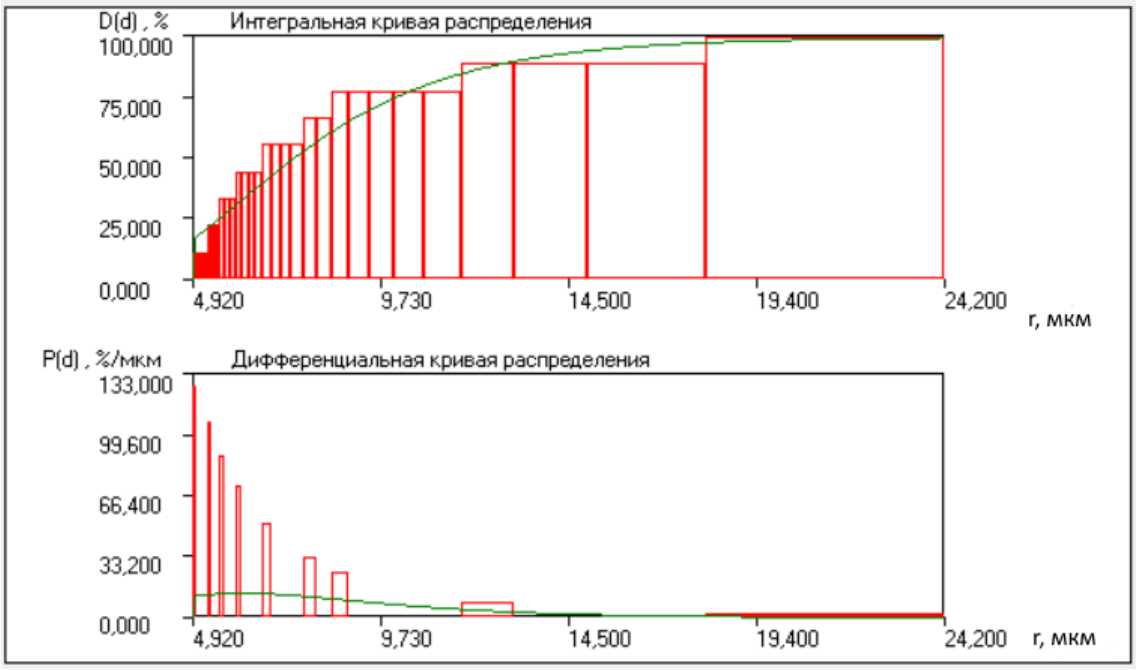


Рисунок Б.2 – Кривые распределения частиц бентонита, прокаленного при 500℃

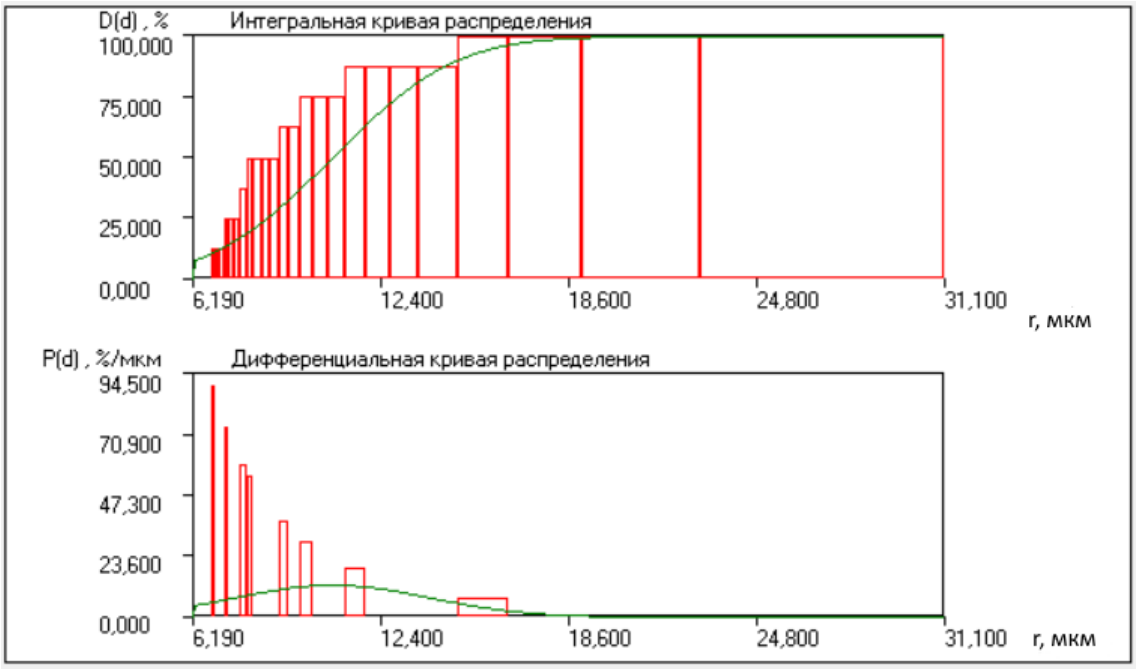


Рисунок Б.3 – Кривые распределения частиц бентонита, прокаленного при 700℃

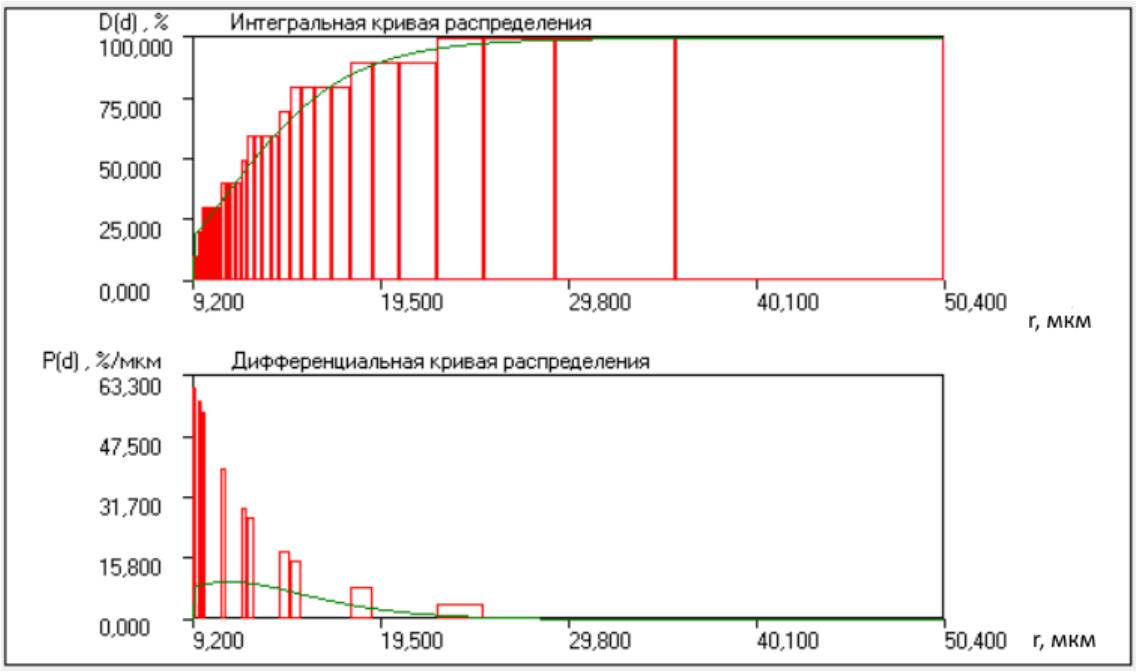


Рисунок Б.4 – Кривые распределения частиц бентонита, прокаленного при 800℃

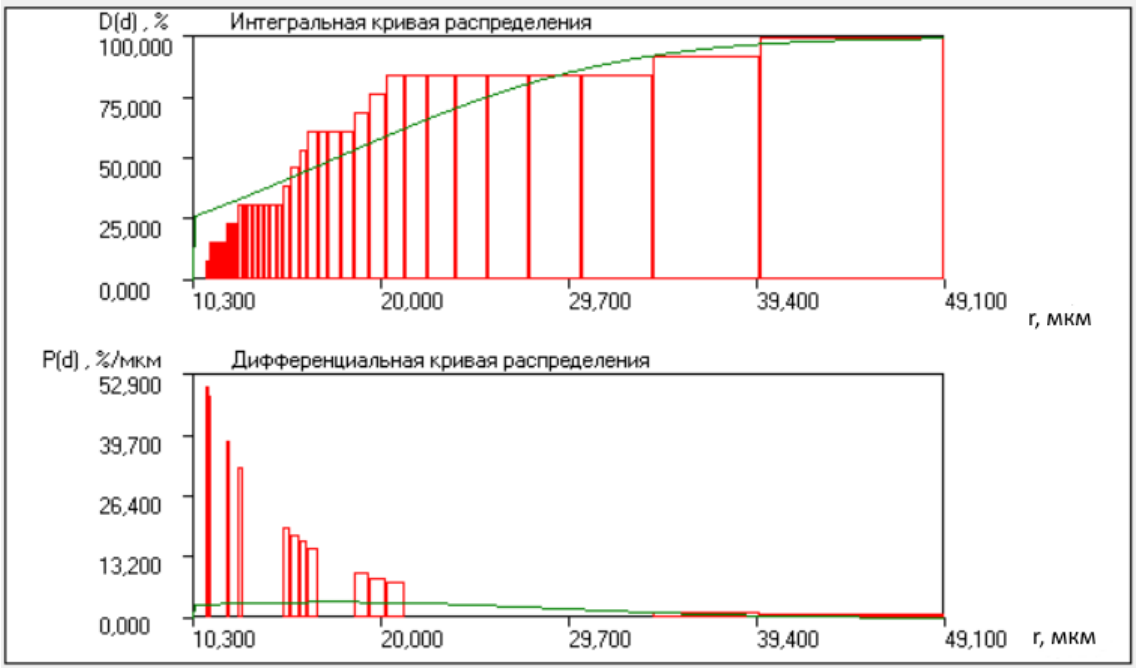


Рисунок Б.5 – Кривые распределения частиц бентонита, прокаленного при 1000℃

Приложение В
(обязательное)

Изотермы адсорбции

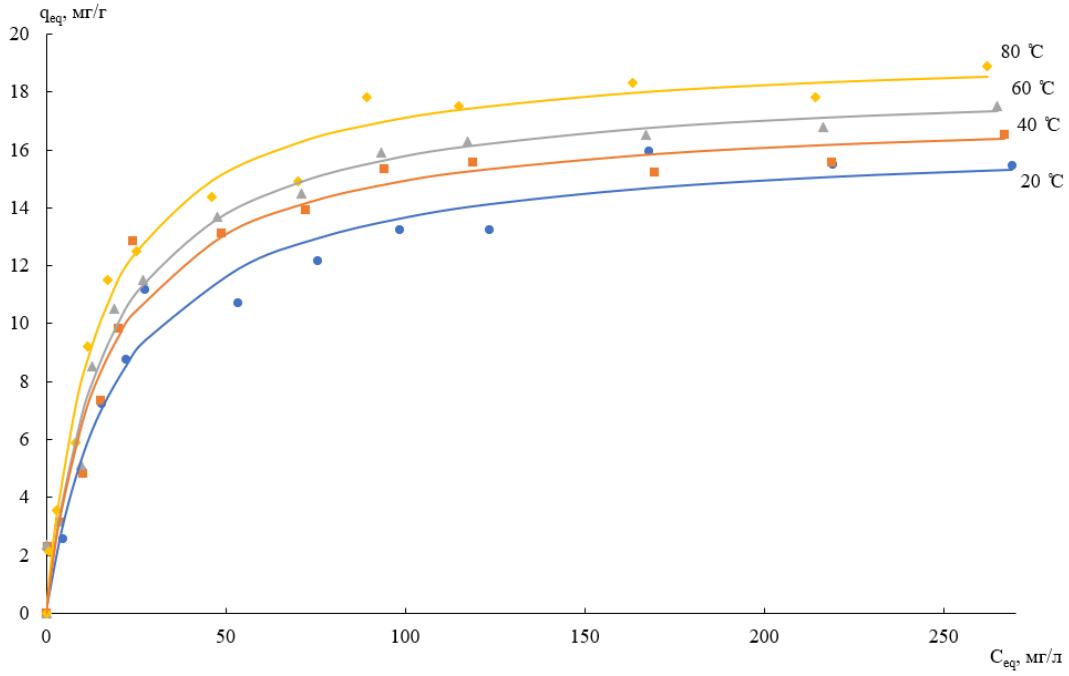


Рисунок В.1 – Изотермы адсорбции никеля на нативном бентоните при различных температурах

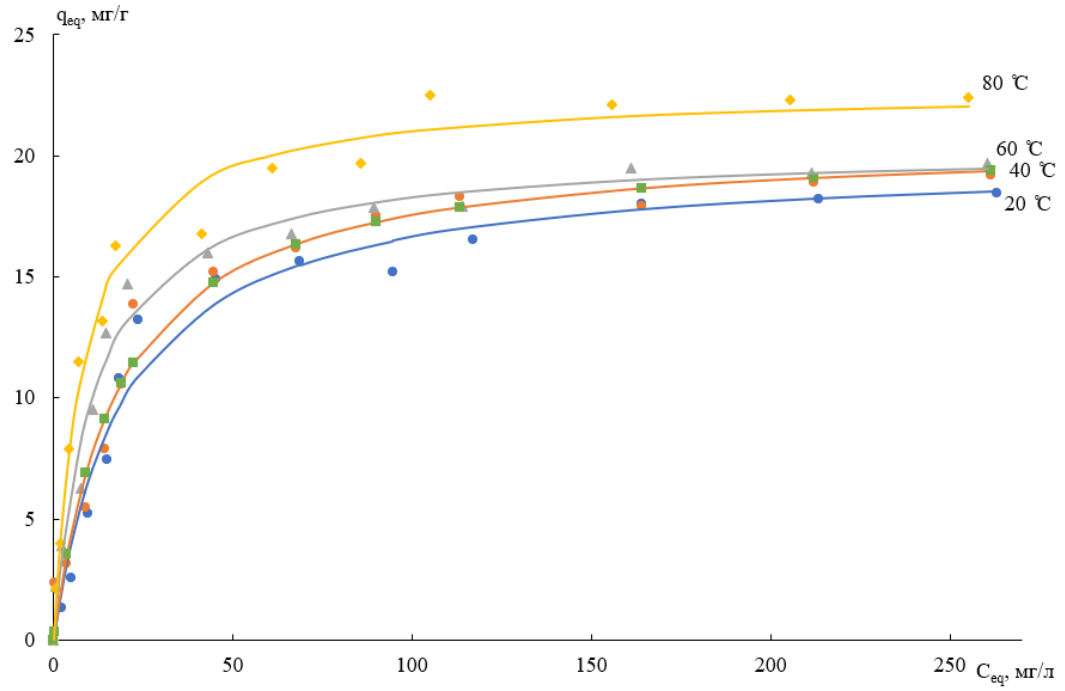


Рисунок В.2 – Изотермы адсорбции никеля на Н-бентоните при различных температурах