Садиванкина Мария (11 класс)

«Сорбция токсикантов на глине самарского месторождения»

Работа заняла II место на Всероссийском форуме научной молодежи «Шаг в будущее» (г. Москва) в секции «Междисциплинарные химические технологии» и рекомендована для участия в Международной научной выставке «ЭКСПО-НАУКА»'2021 (Мексика, Юкатан, 03 – 09 октября 2021 г.)
Научный руководитель: аспирант кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, преподаватель химии Лицея № 1 «Спутник» Маринчев Сергей Сергеевич
Научный консультант: кандидат химических наук, доцент Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева Абдульмянов Алексей Рафикович

Введение

Очистка природных и сточных вод от тяжелых металлов и контроль над их содержанием в водных объектах является важной экологической и аналитической задачей. Наиболее перспективным и эффективным методом химической очистки природных и сточных вод является сорбция, преимущества которой – хорошая управляемость процессом, относительная простота конструкции установки, надежность и высокая степень очистки.

В настоящее время для очистки вод от тяжелых металлов все большее применение находят глинистые породы, которые характеризуются значительной емкостью, химической стойкостью, избирательностью, ионообменными свойствами, низкой стоимостью и доступностью [1-4]. Сорбционная активность бентонитовых глин определяется, в первую очередь, наличием в их составе породообразующих минералов – монтмориллонита и каолинита [5-7].

Актуальность работы заключается в оценке сорбционной способности глины Самарского месторождения по отношению к ионам тяжелых металлов.

Объект исследования: глина месторождения «Михайловское» Самарской области.

Предмет исследования: количественная оценка сорбции экотоксикантов Cd и Zn.

Гипотеза: глину с месторождения «Михайловское» можно использовать для очистки сточных вод городов и предприятий Самарской области от Cd и Zn.

Целью работы стало изучение сорбции экотоксикантов Cd и Zn на глине с месторождения Самарской области.

Задачами данной работы являлись:

1. Пробоотбор природной глины с месторождения «Михайловское» Самарской области;
2. Проведение ИК спектроскопического и рентгенофлуоресцентного анализов подготовленных проб;
3. Разработка методики количественного определения сорбции Cd и Zn на отобранных пробах;
4. Анализ полученных данных в зависимости от параметров эксперимента.

Научная новизна: получены и проанализированы сорбционные характеристики природных глин месторождения Самарской области. Выявлены наиболее подходящие параметры процесса сорбции экотоксикантов Zn и Cd.

Практическая ценность: полученные данные могут быть использованы на уроках экологии в учебных заведениях и в технологическом процессе очистки бытовых и техногенных сточных вод Самарской области.

1. Обзор литературы по теме исследования

1.1. Сорбционная активность глины

Наиболее активные составляющие глинистых пород - это глинистые минералы, отвечающие за гидрофильность, способность к сорбции, ионному обмену, пластичность, набухаемость [6]. Высокая сорбционная способность глинистых минералов обусловлена их слоистой и слоисто-ленточной структурой. Между слоями образуется так называемая «галерея» - область пространства между слоев глины, где происходит адсорбция молекул воды.

Активными центрами сорбции являются внешние гидроксильные группы, с которыми происходит электростатический контакт катионов металлов из внешнего раствора. Соответственно, сорбционная активность сильно зависит от ряда параметров конкретных образцов - пористости структуры (удельной поверхности, объема пор, распределению их по размерам), минералогического и химического состава, степени кристалличности [8].

Один из возможных путей сорбции катионов металлов - ионный обмен. В межслоевом пространстве или в местах замещения иона алюминия могут находится катионы-компенсаторы отрицательного заряда кислородных тетраэдров кремния. Такие катионы способны вытесняться катионами внешнего раствора, которые входят в адсорбированный комплекс в эквивалентных количествах.

1.2. Загрязненность сточных вод Самарской области

Сточные воды – это загрязненные различными производственными отходами воды, для удаления которых с территории населенных пунктов и предприятий промышленности оборудуются специальные канализационные системы. Несмотря на неуклонный рост потребления воды из-за быстрого увеличения численности народонаселения, главной проблемой стала не нехватка питьевой воды в большинстве стран мира, а прогрессирующее загрязнение рек, озер и подземных вод. В течение последних 10-15 лет в воде Саратовского водохранилища у Самары практически не снижается содержание соединений меди. Если в 1995 году она находилась в пределах 4 ПДК, то в 2006 году колебалась на уровне 3-4 ПДК (максимальное разовое значение в отдельных случаях повышалось до 12 ПДК). Не менее тревожны и цифры, характеризующие уровень загрязнения Куйбышевского водохранилища у Тольятти [9], которое в настоящее время оценивается специалистами как «умеренно загрязненный» водоем, в водах которого содержание фенолов и ионов меди достигает 4 ПДК, нефтепродуктов и взвешенных органических веществ - 2 ПДК. Все эти факты не могут не тревожить специалистов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и оборудование

- Реактив кадмия хлорид ч.д.а.;
- Реактив цинка хлорид ч.д.а.;
- Термостат Haake N3;
- ИК Фурье спектрометр ФТ-801;
- Рентгенофлуоресцентный анализатор БРА-18;
- УФ спектрофотометр Shimadzu UV-1800.

2.2. Пробоподготовка и характеристика глины месторождения «Михайловское»

Одними из важнейших этапов проведения качественного и количественного анализа проб природных материалов является пробоотбор и пробоподготовка [10]. Поскольку состав анализируемой пробы должен точно соответствовать среднему составу исследуемого материала, то отбор пробы, ее усреднение и подготовка к анализу проводятся по строго определенным правилам. Первоначально следует отобрать большое число проб с различного местоположения и глубины глиняного пласта в плотно закрывающуюся тару.

Подготовка заключается в сокращении, перемешивании и измельчении пробы. Сокращение пробы было проведено методом квартования, таким образом, было получено три лабораторные пробы с соответствующими им арбитражными пробами с различных точек глиняного пласта. Измельчение проб проводилось на лабораторном столе с применением фарфоровых ступки и пестика. Полученные лабораторные пробы просеивали на сите с диаметром пор 0.1 мм и выдерживали в сушильном шкафу 1.5 часа при температуре 105°C. Высушенные образцы упаковывали для хранения в подписанные банки и оставляли в эксикаторе.

Лабораторные пробы были исследованы на ИК Фурье спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в пределах 500-4000 см$^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Отнесение полос поглощения на полученных спектрах проводили с использованием литературных данных [11, 12]. На ИК спектрах присутствуют полосы поглощения в области 3400-3700 см$^{-1}$, отвечающие колебаниям OH-силанольных групп и молекул воды. Деформационным колебаниям молекул воды соответствует пик при 1623 см$^{-1}$. В области 1000-1400 см$^{-1}$ присутствуют полосы поглощения карбонатных группировок, по всей видимости, входящих в состав минерала кальцита, часто сопутствующего глиняным породам. В области 900 − 500 см$^{-1}$ находятся пики, соответствующие колебаниям связи Si-O.

Анализ лабораторных проб рентгенофлуоресцентным анализом при силе тока 39 ампер и напряжении 116 электронвольт позволил определить наличие дополнительных атомов металлов. Так, на спектрах (рис.1.) присутствуют характеристичные полосы испускания атомов кальция, железа, стронция, циркония и иттрия. Атомы кальция присутствуют в образцах в связи

с примесями минерала кальцита в глиняных породах, атомы железа - это нативный хромофор, окрашивающий глину в кирпичный цвет, атомы стронция часто сопровождают атомы кальция в его минералах. Наличие циркония в небольших количествах, судя по площади пиков, объясняется сравнительно частым его нахождением в составе глиняных пород, чем в других осадочных породах земной коры, а атомы иттрия часто сопровождают цирконий в его минералах.

Проведенные спектральные анализы лабораторных проб показали, что все три пробы обладают одинаковым составом и ионообменными свойствами и для проведения сорбции тяжелых металлов достаточно использовать только один образец. В дальнейшем будут описаны результаты процесса сорбции тяжелых металлов на лабораторной пробе I.

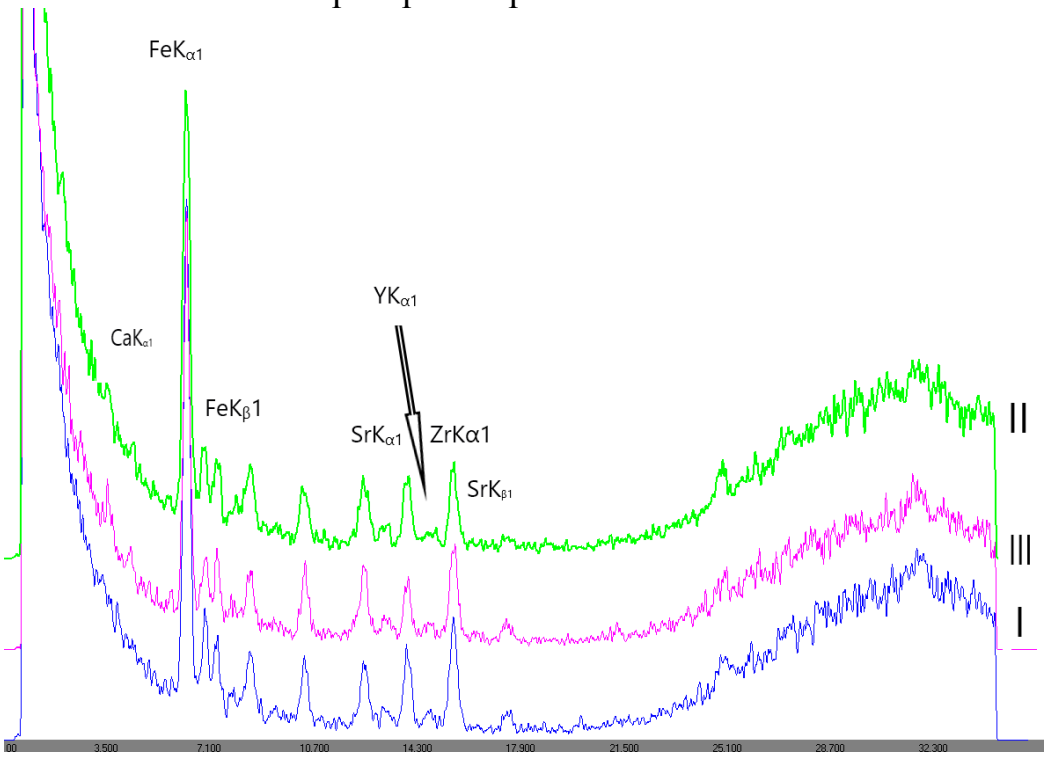

Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры лабораторных проб I, II и III

3. Обсуждение результатов

Для определения сорбционной активности глиняной породы месторождения «Михайловское» Самарской области навеску минерала массой 1.0000 г помещали в 50.00 мл модельного раствора нитрата цинка или кадмия Полученные образцы оставляли на час при комнатной температуре (298 К) либо в условиях термостатирования при повышенной температуре (323 К). Измерения проводились при различных pH среды (pH = 2, 6.5 или 12). Регулирование pH проводили с использованием 1 М растворов азотной кислоты и гидроксида натрия. Концентрацию ионов металлов в растворе после сорбции определяли методом сравнения оптических плотностей эталонного раствора (растворителя) и анализируемого раствора в видимой части спектра при длине волны 538 нм для растворов Zn^{2+} или 520 нм для растворов Cd^{2+} на спектрофотометре UV-1800. Методика определения применена в

соответствии с [13].

Адсорбцию рассчитывали по формуле: $a = [(C_0 - C) \cdot V] / m_г$, где a - адсорбция (ммоль/г); C_0 - исходная концентрация металла (ммоль/л), C - концентрация иона металла в растворе после сорбции (ммоль/л); V - объем раствора соли металла (л); $m_г$ - масса глины (г).

Зависимость сорбции ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} от pH среды при различных температурах приведены на рисунке 3.

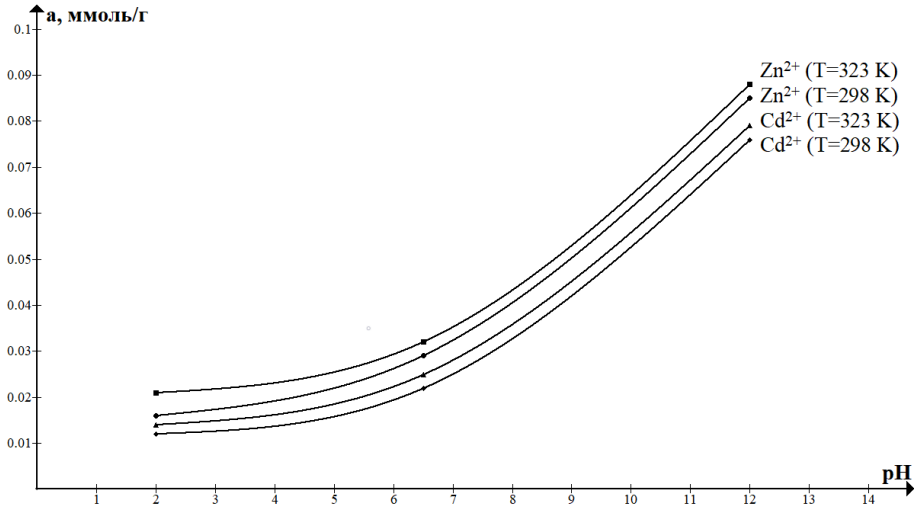

Рис. 2. Кривая сорбции ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в зависимости от pH среды (T = 298 K и T = 323 K).

Следует отметить, что при низких значениях pH сорбция ионов тяжелых металлов не превышает 25%, однако повышается при переходе к нейтральной среде (до 35%). Повышение pH среды до 12 единиц приводит к значительному повышению сорбции, что объясняется возможным образованием гидроксокомплексов катионов металлов с поверхностными гидкросильными группами глиняных минералов. В области высоких значений pH также происходит депротонирование поверхности минерала. В результате поверхность заряжается отрицательно, что способствует электростатическому притяжению к ней катионов тяжелых металлов.

Сорбция одинаково заряженных ионов металлов на сорбентах зависит от их ионного радиуса [14]. Большую способность к сорбции проявляют ионы с большим радиусом, так как они менее склонны к образованию гидратной оболочки, экранирующей катионы от электростатического притяжения с поверхностью глинистого минерала. Кадмий имеет больший ионный радиус (0.097 нм), чем цинк (0.74 нм). Однако мы наблюдаем большую сорбционную активность катионов цинка, что связано с наличием порога «насыщения» у глиняного минерала при работе со сравнительно большими концентрациями тяжелых металлов.

Заключение

Результаты исследования показали, что в процессе сорбции экотоксикантов Zn^{2+} и Cd^{2+} на глиняной породе месторождения «Михайловское» Самарской области реализуется как механизм ионного обмена, так и образование гидроксокомплексов ионов металлов с поверхностными гидроксогруппами. Это приводит к значительному повышению сорбции в области высоких pH, где важную роль играет депротонирование поверхности минерала. Было показано, что эффективность сорбции катионов цинка при использовании сравнительно концентрированных модельных растворов выше, чем эффективность сорбции катионов кадмия в растворах с той же концентрацией. Повышение температуры усиливает сорбционную эффективность.

Полученные данные характеризуют глину месторождения «Михайловское» Самарской области как качественный сорбент для очистки сточных вод от примеси тяжелых металлов при соблюдении условий эксплуатации.

Продолжением работы будет изучение изотерм сорбции тяжелых металлов, определение констант корреляции с известными уравнениями сорбции и констант сорбции, количественная характеристика сорбции ионов цинка и кадмия при их совместном присутствии в растворе. Изучение сорбции Zn^{2+} и Cd^{2+} на глинах Самарских месторождений будет дополнено характеристикой сорбции других экотоксикантов неорганической природы - ионов свинца, меди, никеля, хрома и других.

Список литературы

1. Э.М. Кац, В.А. Никашина, Я.В. Бычкова. Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 808-815.
2. Е.С. Иванова, Ю.Ю. Гавриловская, В.Н. Пак. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 254-259.
3. Е.Н. Калюкова, В.Т. Письменко, Н.Н. Иванская. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 194-200.
4. И.З. Хурамшин, А.Ф. Никифоров. Сорбционная доочистка медьсодержащих водных растворов. // Экология и промышленность России. 2013. С. 29-31.
5. А.Г. Бетехтин. Курс минералогии – учебное пособие / А.Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2007. – 720 С.
6. В.И. Осипов, В.Н. Соколов. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств - М.: ГЕОС. 2013. - 578 с.
7. Meunier A., Meunier A. Clays. Heidelberg: Springer, 2005, 472 p.

8. В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. / Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 с.
9. Шитиков В.К, Выхристюк Л.А., Паутова В.Н., Зинченко Т.Д. Многофакторное экологическое районирование Куйбышевского водохранилища// Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 4. С. 481-489.
10. Язиков Е.Г., Шатилов А.Ю. Геоэкологический мониторинг: Учебное пособие для вузов.- Томск: Изд-во ТПУ, 2003. - 336 с.
11. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966.
12. Тютрина С.В., Кузнецова Н.С., Бурнашова Н.Н. Спектральная характеристика силикатов Забайкальского края и композитов на их основе, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний // Фундаментальные исследования . 2012. № 9. С. 460-464.
13. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. В 2 кн. Учеб. для вузов. − М.: Высш. шк. 2001. − 615 с.
14. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхнего торфа по отношению к d- и p-металлам // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 147-152.