

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ВОДЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ФОРМ

А. В. Кошелев^{1,2}, Е. В. Скиданов², Е. И. Тихомирова¹*

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия, *e-mail: koshelevsaratov@gmail.com

²ООО Научно-производственное предприятие «ЛИССКОН», г. Саратов, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

Аннотация – Приведены результаты исследования минералогического, гранулометрического и химического состава усредненных образцов глауконитовых песков из месторождений Саратовской (Белозерское), Тамбовской (Бондаревское) и Челябинской (Каринское) областей; бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения. Показано, что среднее содержание глауконита в исходном сырье составляет от 30% до 50%. Установлено, что для получения эффективных адсорбентов необходимо добавление в глинистый глауконит бентонита. Предложен подход для оценки адсорбционных характеристик указанных систем в условиях ионного обмена. Описаны технологические аспекты получения гранулированных форм сорбентов на основе глауконита из Белозерского месторождения Саратовской области и бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения. Исследована морфология поверхности образцов сорбентов, определены удельная площадь их поверхности, пористость, объем пор и их распределение по размерам, химическая и механическая стойкость гранул по параметрам измельчаемости и истираемости. Дана оценка адсорбционных свойств полученных сорбентов в статических условиях по отношению к различным химическим элементам и веществам. Обоснованы перспективы использования полученных сорбентов для задач очистки воды.

Ключевые слова: алюмосиликаты, глауконит, бентонит, монтмориллонит, физико-химические свойства, сорбенты, технология гранулирования.

ALUMINOSILICATE ADSORBENTS FOR WATER TREATMENT PURPOSES: PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND PREPARING GRANULATED FORMS

A. V. Koshelev^{1,2}, E. V. Skidanov², and E. I. Tikhomirova¹*

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia,

*e-mail: koshelevsaratov@gmail.com

²LLC "LISSKON", Saratov, Russia

Received November 30, 2018

Abstract – Results are presented for investigating mineralogical, granulometric and chemical composition of averaged samples of glauconite sands from local deposits: Belozerskoe (Saratov region), Bondarevskoe (Tambov region), Karinskoe (Chelyabinsk region), and bentonite clay samples from Dash-Salahlinsk deposit. It is shown that the average glauconite content in the raw material falls in the range from 30% to 50%. Efficient adsorbents have been obtained by adding bentonite to the glauconite clay. The approach is proposed for estimating adsorption characteristics of the examined systems in ion exchange conditions. Technological aspects of preparing adsorbent granules are described for glauconite from Belozerskoe deposit (Saratov region) and bentonite clay from Dash-Salakhlin deposit. The results are given for studying sorbent surface morphology and determining specific surface area, porosity, pore volume and their

size distribution, chemical and mechanical resistance in terms of grindability and abrasion capacity of granules. The sorbent adsorption properties are evaluated in static conditions towards various chemical elements and substances. The prospects for using the obtained sorbents for water purification purposes are substantiated.

Keywords: aluminosilicates, glauconite, bentonite, montmorillonite, physical and chemical properties, sorbents, granulation technology.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные методы очистки воды от различных загрязнений занимают одно из ведущих мест в практике водоподготовки в связи с доступностью, эффективностью, невысокой стоимостью. Фильтрация воды через зернистые загрузки является наиболее распространенным сорбционным методом, используемым как в промышленных, так и в индивидуальных системах водоподготовки [1]. Сорбционная очистка основана на способности сорбентов извлекать токсичные примеси из сточных вод с образованием или без образования химических соединений с сорбентами [2, 3].

Преимущество метода заключается в том, что он обладает высокой эффективностью при малой концентрации примесей в воде, т.е. когда использование других методов становится экономически нецелесообразным или вообще невозможным. Сущность метода заключается в концентрировании примесей, содержащихся в воде, на поверхности твердого сорбента. Этот метод может быть использован как самостоятельный для глубокой очистки воды в оборотных и бессточных системах водоснабжения [4, 5]. Эффективность применения сорбентов зависит от их природы, площади удельной поверхности, соотношения микро- и макропор и других факторов, которые определяют их различную адсорбционную способность.

В настоящее время востребованы экологически безопасные сорбенты на основе природных алюмосиликатов с высокой дисперсностью и развитой поверхностью, что придает им большую адсорбционную емкость [6, 7]. Слоистые природные алюмосиликаты не токсичны, имеют кристаллическую структуру с однородными порами молекулярных размеров (наноразмеров), способны к ионному обмену, обладают протонной и апротонной кислотностью. Алюмосиликаты находят широкое применение в качестве наполнителей пластмасс и резин, высокоэффективных систем выделения и очистки нормальных парафиновых углеводородов, разделения смесей различных газов и жидкостей. Перечисленные выше особенности глинистых минералов, совместно с их высокой дисперсностью, а потому и чрезвычайно развитой поверхностью, обуславливают также большую адсорбционную емкость, т.е. способность активно поглощать из растворов различные вещества.

Сдерживающим фактором широкого использования природных сорбентов для очистки питьевой воды и промышленных стоков является отсутствие эффективных технологий гранулирования. Гранулирование необходимо, поскольку глинистые минералы подвержены в водных средах эффекту пептизации, т.е. диспергированию [8].

Целью настоящей работы являлось исследование физико-химических свойств природных и модифицированных глауконитов и бентонита из

различных месторождений, и обоснование технологии получения на их основе комплексных гранулированных сорбентов для задач очистки воды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были природные и модифицированные глаукониты месторождений Саратовской, Тамбовской и Челябинской областей, и бентонит Даш-Салахлинского месторождения производства российско-азербайджанского СП «АзРПИ».

Физико-химические исследования образцов глауконита выполнены в ЦКП Института химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского и лаборатории НПП «ЛИССКОН»; образцы бентонита и монтмориллонита исследовали в НОЦ «Промышленная экология» СГТУ имени Гагарина Ю.А. с использованием общепринятых методов. Исследование морфологии поверхности образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA II LMU. Прямое измерение массовой доли (концентрации) химических элементов в исследуемых образцах осуществляли методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX-700/8000 Shimadzu. Определение размеров частиц исходных порошков проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора Shimadzu SALD-2201 с диапазоном измерения от 0,03 до 1000 микрон.

Гранулированные формы сорбентов различного состава из глауконита Белозерского месторождения Саратовской области и бентонита Даш-Салахлинского месторождения производства российско-азербайджанского СП «АзРПИ» получали в лаборатории НПП «ЛИССКОН» по авторской технологии. Физико-химические исследования образцов гранулированных сорбентов проводили с использованием общепринятых методов. Для определения удельной площади поверхности, пористости (микро-, мезопористость), объема пор, распределения пор по размерам использовали метод сорбции и капиллярной конденсации газов. В качестве прибора для измерения сорбции в настоящей работе использовался анализатор сорбции газов NOVA 4200e фирмы Quantachrome, позволяющий измерять сорбцию различных газов твердофазными материалами, с программным обеспечением для комплексной обработки экспериментальных данных.

Площадь поверхности сорбента вычисляли при помощи ряда классических моделей (ВЕТ, метод Ленгмюра и др.) при обработке данных адсорбции газа образцом. Общепринятыми способами описания пористости являются определение общего объема пор и распределение пор по размерам (модель ВЖН и др.). Наиболее употребительным адсорбатом для этих целей является азот. Исследование сорбции проводили при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре.

Определение химической и механической стойкости гранул полученных сорбентов осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» на встряхивающем аппарате АБУ-6с. Для

определения химической стойкости материала проводили химический анализ кислотной, щелочной и нейтральной вытяжек после выдержки в течение 1 суток проб в статических условиях. Механическую прочность гранулированного материала определяли по параметрам измельчаемости и истираемости.

Статистическую обработку результатов осуществляли с применением пакета прикладных программ Statistica 6.0 (for Windows; «StatSoftInc.», США), Statgraph (Version 2.6; Coulter), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP), а также с использованием общепринятых методик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства исходных алюмосиликатов. Глауконит (от греч. glaukos – голубовато-зеленый) [9], сложный калийсодержащий водный алюмосиликат, минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного и сложного состава, выражающегося усредненной формулой $(K^+, Na^+, Ca^{2+}) \cdot (Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+})_2 [(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2 \cdot H_2O$. Как самостоятельный минеральный вид известен с 1828 г. по работе Керферштейна, давшего ему название [10]. Глауконит – широко распространенный в природе минерал, общие мировые ресурсы которого оцениваются в 35,7 млрд. тонн. Россия обладает значительными ресурсами глауконит-содержащих пород, наиболее крупные скопления относятся к отложениям третичного периода и мезозойской эры. Наиболее перспективными считаются запасы глауконитов в Центрально-европейской части, Калининградской области, Приазовье, Поволжье, на Южном Урале и Зауралье. Крупные месторождения глауконита обнаружены в Челябинской области. Минералы группы глауконита – это генетическая группа слоистых низкотемпературных железистых гидрогенных слюд. Минералы образуют тонко дисперсные массы зеленого цвета – однородные гидротермальные (вулканогенно-осадочные) или микроконкреционные (диагенетические), по которым обычно они распознаются в породах. Наиболее распространены округлые, каплевидные, овальные, гроздевидные и неправильно-лопастные зерна размером 50-500 мкм (глобулы, пеллеты), представляющие собой микроконкреции, которые часто содержат включения инородного материала.

Из усредненной формулы видно, что в состав этого алюмосиликата обычно входят ионы двух- и трехвалентного железа, кальция, магния, калия, фосфора. Кроме них, однако, могут также присутствовать более двадцати микроэлементов: Cu, Ag, Ni, Co, Mn, Zn, Mo, As, Cr, Sn, Be, Cd и другие. Все они находятся в легко извлекаемой форме сменных катионов. Эта способность в сочетании со слоистой структурой обуславливает высокие сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам, нефтепродуктам, радионуклидам и различным загрязняющим веществам. Глауконит относится к наиболее распространенному и многообразному классу минералов, состоящих из однотипных алюмосиликатных слоев 2 : 1, которые разделяются межслоевыми прослойками не одного, а разных сортов – из катионов K^+ , как в слюдах, из молекул воды и обменных катионов – как в монтмориллонитах [11]. Предельное минимальное содержание монтмориллонитовых слоев, которое

возможно установить рентгеновским методом, не намного меньше 5% [12]. Поэтому, строго говоря, минералы, которые практически определяются современными методами как глаукониты, на самом деле являются смешаннослойными минералами глауконит-монтмориллонит.

В Саратовской (Белозерское), Тамбовской (Бондаревское) и Челябинской (Каринское) областях найдены и эксплуатируются крупные месторождения глауконита. В таблице 1 представлены данные по химическому составу усредненных образцов с этих месторождений, данные свидетельствуют о существенных отличиях химического состава.

Алюмосиликаты всех месторождений богаты макро- и микроэлементами, что позволяет использовать глаукониты для восстановления нарушенных почв. На площади одного карьера глауконит обычно характеризуется значительной неоднородностью минералогического и гранулометрического составов. Исследования, выполненные на образцах из Белозерского месторождения, доказывают, что содержание глауконита в образцах с различных точек отбора – от 30% до 50%. Данные по валовому минеральному составу глауконитовых песков Белозерского месторождения из различных скважин представлены в таблице 2. Образцы отбирались с глубин от 0,8 м до 10 м, что указано в таблице.

Определение фракционного состава проводили с помощью просева песка с карьера через сита различного диаметра. Гранулометрический состав пробы 4, скважины 2 (0,8–4 м) представлен в таблице 3, а минеральный состав – в таблице 4.

Таблица 1. Химический состав образцов глауконита различных месторождений (в процентах на сухой остаток)

№ п/п	Химический состав	Белозерское, Саратовская обл.	Бондаревское, Тамбовская обл.	Каринское, Челябинская обл.
1	Fe ₂ O ₃ и FeO	19,800	22,961	29,525
2	SiO ₂	43,604	35,531	39,56
3	Al ₂ O ₃	17,436	20,157	13,450
4	K ₂ O	16,459	18,703	15,994
5	CaO	1,530	1,137	1,084
6	TiO ₂	-	0,633	0,321
7	RuO ₂	0,325	0,376	-
8	MnO	0,012	0,032	0,075
9	Cr ₂ O ₃	0,062	0,047	0,118
10	V ₂ O ₅	-	0,036	-
11	P ₂ O ₅	0,723	0,294	-
12	SrO	0,010	0,019	0,011
13	Y ₂ O ₃	0,003	0,004	0,007
14	ZrO ₂	-	0,048	-
15	Rb ₂ O	0,020	0,022	0,028
16	ZnO	0,008	-	0,009
17	CuO	0,008	-	-

Таблица 2. Содержание основных минералов в образцах Белозерского месторождения (в процентах на сухой остаток)

Минералы, %	Скважина 1, проба 1 (0,8–4 м)	Скважина 2, проба 4 (0,8–4 м)	Скважина 9, проба 26 (4–7 м)	Скважина 4, проба 10 (1–4 м)
Глауконит	50	54,4	39	31,4
Кварц	49	42,9	55,8	63,7
Полевой шпат	1	2,7	5,2	0,9

Таблица 3. Гранулометрический состав глауконита из Белозерского месторождения (скважина 2) (в процентах на сухой остаток)

> 1 мм	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	< 0,01
2	2,4	52,4	18,0	3,6	1,8	18,0

Таблица 4. Минеральный состав глауконита из Белозерского месторождения по фракциям (скважина 2)

Минералы, %	Фракции, мм						
	>1 мм	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	<0,01
Глауконит	0,2	2,0	24,0	63,3	83,4	86,8	90,0
Кварц	1,8	95,0	72,6	34,1	5,6	5,0	1,0
Полевые шпаты			2,8	2,4	5,2	4,0	
Обломки пород	98,0	3,0	0,4		1,5	3,0	9,0
Аксессуары			0,2	0,2	0,2	0,3	
Фосфаты					0,4	0,2	
Агрегаты глинистые					3,7	3,7	

Как следует из представленных выше данных, глауконитовый песок содержит более 50% примесей. В основном примеси представлены кварцевым песком, который легко отделяется от глауконита седиментационным методом. Для выделения глауконита из природного сырья необходимо смешать исходный глауконитовый песок и воду в соотношении 1:2 или 1:4, определяемом концентрацией глауконита. При низкой концентрации глауконита требуется меньшее количество жидкости. В результате перемешивания получается взвесь измельченного глауконитового песка в водном растворе. При отстаивании частицы кварца, имеющие большую плотность, осаждаются, а частицы глинистой фракции глауконита располагаются поверх балластной фракции. Таким образом, происходит расслоение взвеси на слой осажденной балластной фракции, содержащей кварц, и верхний слой глинистого глауконита [13].

В нашей работе глауконитовый песок Белозерского месторождения смешивали с водой в соотношении 1:2. Выделенный глауконит за счет глинистой фракции был пригоден для получения гранулированных форм сорбента. Однако гранулы получались хрупкие и не прочные при любом режиме сушки и термообработки. Полученный гранулят не прошел испытания по ГОСТ Р 5164-2000 на механическую прочность. Для получения

эффективных сорбентов в гранулированной форме было решено в глауконитовую фракцию добавить связующий компонент, например, бентонит.

Для стабилизации механической прочности и повышения адсорбционных свойств необходимо было разработать рецептуру исходного сырья. Естественным компонентом такой рецептуры является монтмориллонит. Во-первых, он изначально присутствует в глауконите, во-вторых, обладает высокими вяжущими свойствами, что позволяет стабилизировать механические свойства сорбента, и, в-третьих, имеет хорошие адсорбционные свойства. В таблице 5 приведены данные по емкости катионного обмена различных глин – каолинита, монтмориллонита и иллита.

Таблица 5. Емкость катионного обмена

Минерал	Емкость катионного обмена, мг-экв./100 г
Каолинит	3 – 15
Монтмориллонит	80 – 150
Иллит	10 – 40

В качестве связующего для получения сорбентов в выделенную фракцию глауконита добавляли бентонитовую глину Даш-Салахлинского месторождения, которая соответствует требованиям ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые».

Выбранный бентонит содержит более 85% монтмориллонита, в обменном комплексе которого преобладают катионы натрия, кальция и магния. Содержание обменных катионов в среднем составляет 92–98 мг-экв/100 г.

Монтмориллонит – тонкодисперсный минерал монтмориллонитовой группы (смактиты) обладает практически всеми свойствами природных наноразмерных частиц [12, 14]. Кристаллохимическая формула идеальных диоктаэдрических смактитов имеет вид $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что отвечает следующему среднему химическому составу (в %): SiO_2 – 66,7; Al_2O_3 – 28,3; H_2O – 5. Однако состав природных монтмориллонитов всегда отличается от теоретического состава вследствие изоморфных замещений кремния в тетраэдрической сетке на алюминий и алюминия в октаэдрическом слое на железо, магний, литий и др. [14]. В таблице 6 представлен химический состав бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения.

Таблица 6. Химический состав бентонитовой глины

Химическое соединение	Доля (%)	Химическое соединение	Доля (%)
SiO_2	58,60	MgO	2,30
Al_2O_3	13,40	P_2O_5	0,11
Fe_2O_3	4,70	SO_3	0,25
FeO	0,18	K_2O	0,39
TiO_2	0,39	Na_2O	2,30
CaO	2,05	Другие соединения	15,33

Для характеристики адсорбционных возможностей образца комплексной алюмосиликатной системы нами предлагается коэффициент σ , учитывающий вклад молекулярно-ситового механизма в общий процесс адсорбции [7]:

$$\sigma = \frac{\Gamma_{\infty}(A)}{\Gamma_{\infty}(K)}, \quad (1)$$

где $\Gamma_{\infty}(A)$ и где $\Gamma_{\infty}(K)$ – величины предельных адсорбций по иону адсорбтива и по катиону сравнения, соответственно, на данном адсорбенте. В качестве сравнительной адсорбции по катиону в случае алюмосиликатных систем обосновано применение иона Pb^{2+} . Данная характеристика позволяет оценивать вклады ионообменного и молекулярно-ситового механизма в общую картину адсорбции. Величина σ также может быть представлена следующим образом:

$$\sigma = \frac{c_a(A)}{c_a(K)}, \quad (2)$$

где $c_a(A)$ и где $c_a(K)$ – величины предельной равновесной концентрации катиона адсорбтива и катиона сравнения, соответственно. Отсюда соотношение между равновесными концентрациями катиона адсорбтива и катиона сравнения имеет вид:

$$c(A) = c_0(1 - \sigma) + c(K). \quad (3)$$

Большинство катионов тяжелых металлов адсорбируются по механизму Ленгмюра, то есть их адсорбция подчиняется следующему уравнению:

$$\Gamma = \beta \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (4)$$

где K – константа равновесия процесса адсорбции частицы данного сорта на адсорбенте; c – равновесная концентрация адсорбтива в водной фазе раствора, β – коэффициент, учитывающий вклад молекулярно-ситового механизма в общий процесс адсорбции:

$$\beta = \sigma \exp\left(-\frac{\Delta U_m(r) + \Delta U_a(r)}{RT}\right). \quad (5)$$

Здесь $\Delta U_m(r)$ и $\Delta U_a(r)$ – энергии адсорбции анионов по молекулярно-ситовому и ионному механизмам, соответственно, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. С учетом соотношения (3) и (5) выражение (4) может быть представлено следующим образом:

$$\Gamma(A) = \beta \Gamma_{\infty}(K) \frac{Kc_0(1 - \sigma) + Kc(K)}{1 + Kc_0(1 - \sigma) + Kc(K)}, \quad (6)$$

Для того чтобы охарактеризовать кинетику изменения концентрации иона адсорбтива в водном растворе в ходе адсорбции, необходимо задать функцию

ее изменения во времени [1]. В качестве таковой нами предлагается соотношение:

$$\chi = \frac{c(A)_t}{c(A)_0}, \quad (7)$$

где $c(A)_t$ и $c(A)_0$ – значения концентрации иона адсорбтива в водной фазе раствора в момент t адсорбционного процесса и в исходном растворе, соответственно.

Коэффициент K_d межфазного распределения адсорбируемых ионов между водной фазой и фазой адсорбента определяется с учетом соотношения (5) по формуле:

$$K_d = \frac{c_0\sigma - c(K)}{c_0(1 - \sigma) + c(K)} \frac{V}{m}, \quad (8)$$

где c_0 и c – начальная и равновесная концентрации адсорбтива в водной фазе, соответственно. Степень сорбции S адсорбируемых ионов определяется следующим образом:

$$S = \frac{c_0\sigma - c(K)}{c_0(1 - \sigma) + c(K)} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Таким образом, проведенные расчеты показали адсорбционные возможности образца комплексной алюмосиликатной системы, перспективной для задач очистки загрязненных вод.

Гранулы требуемого качества получали при добавлении в глинистый глауконит бентонит до 50% весовых процентов. Гранулы формовали при пропускании хорошо перемешанной глины через лабораторный экструдер с соответствующей фильерной головкой. Для проведения дальнейших исследований получали цилиндрические гранулы диаметром 0,5–2 мм и высотой не более 2 мм. Сушку проводили при невысокой температуре (от 40 до 90° С) до значений влажности 5–8%. Далее гранулированный материал обжигался в муфельной печи. В работе исследованы свойства гранулята при различных температурах обжига – от 200°С до 800°С. Испытания по ГОСТ Р 5164-2000 показали, что только высокотемпературный режим обжига (температура более 550°С) позволяет получить зернистый материал нормативного качества.

В таблицах 7, 8 для исходных материалов и гранул, полученных при разных температурах обжига (200°С и 600°С), представлены значения удельной площади поверхности, объема пор, распределения пор по размерам.

Анализ полученных данных показал, что гранулы, полученные после обжига при 600°С, обладают значительной удельной поверхностью и, главное, большим объемом пор. По этому показателю полученные алюмосиликатные гранулы превзошли такой адсорбент, как активированный уголь.

Таблица 7. Удельная поверхность и объем пор образцов сорбентов

№ п/п	Образцы	$S_{уд.}$ (m^2/g)	Объем пор (cm^3/g)
1	Бентонит исходный	61,8	0,12
2	Глауконит исходный	40,7	0,048
3	Гранулы, сушка при $t = 200^\circ C$	87,6	0,077
4	Гранулы, обжиг при $t = 600^\circ C$	70,9	0,123
5	Уголь активированный	810,7	0,024

Таблица 8. Распределение пор (%) в образцах сорбентов по размерам (Å), метод ВЖН

№ п/п	15.2- 20.2 Å	20.2- 26.0 Å	26.0- 35.7 Å	35.7- 45.8 Å	45.8- 82.7 Å	82.7- 172 Å	172- 476 Å
1	10,54	7,53	13,29	10,00	26,37	22,58	9,69
2	5,47	5,52	6,23	6,49	14,48	25,64	36,17
3	10,04	7,52	4,12	9,69	18,21	28,5	21,82
4	6,80	4,61	3,99	9,29	19,04	25,83	30,42
5	34,72	14,67	8,61	13,78	11,20	10,36	6,66

На рисунках 1, 2 представлены электронные микрофотографии поверхности полученных сорбентов при различном увеличении. Видно, что поверхность гранул имеет вид крупных и мелких чешуек в форме листовых агрегатов. Встречаются агрегаты с хлопьевидными очертаниями, складчатые образования. Видны частицы, отличающиеся по размерам и форме, объединенные в ультрамикроагрегаты и агрегаты со слабо- и высоко-ориентированным в микроблоки расположением. По типу, определяемому составом и условиями образования, микроструктуру исследованных образцов можно отнести к ячеистой, характеризующейся образованием крупных микроагрегатов, контактирующих между собой по типу базис-базис, базис-скол [15, 16]. Наблюдают поры: межчастичные, образованные неплотностями прилегания первичных частиц; межмикроагрегатные, в основном щелевидные, различных размеров.

Испытания полученного гранулированного адсорбента на механические и химические свойства выполняли в соответствии с ГОСТ Р 51641-2000. Механические свойства определяли по результатам испытания на встряхивающем устройстве АБУ-6с, работающем с частотой 120 колебаний/мин. Колбы с испытуемым сорбентом размером не менее 0,5 мм, залитым водой, встряхивались в непрерывном режиме 24 часа. После высушивания сорбент рассеивали на ситах 0,5 мм и 0,25 мм. Навески гранулята, оставшиеся на сите № 0,5, использовали в испытаниях на химическую стойкость. Гранулы, прошедшие сито 0,5 мм и оставшиеся на сите 0,25 мм использовали для характеристики измельчаемости, а прошедшие сито 0,25 – истираемости (табл. 9).

Химическую стойкость определяли, помещая испытуемый сорбент на 24 часа в водопроводную воду, растворы поваренной соли, соляной кислоты,

натриевой щелочи. Далее полученные растворы анализировали на сухой остаток (табл. 10), окисляемость по Кубелю (табл. 11) и содержание железа(III) (табл. 12). Вытяжка дистиллированной водой (ДВ) являлась контрольной. Прирост вычисляли как разность между показателями, определенными в растворе и контрольной вытяжке.

Таблица 9. Показатели механической прочности гранул полученного адсорбента

Показатель	Гранулометрический состав, мм	Экспериментальные данные, %	ГОСТ, не более, %
Измельчаемость	0,5 – 0,25	2,9	4,0
Истираемость	менее 0,25	0,4	0,5

Таблица 10. Содержание сухого остатка гранул полученного адсорбента в растворах

Показатель	Р-р NaCl	Р-р NaOH	Р-р HCl	H ₂ O
Масса СО, мг	25	24	19	17
Масса СО в ДВ, мг	31	38	38	32
Прирост, мг	6	14	19	15

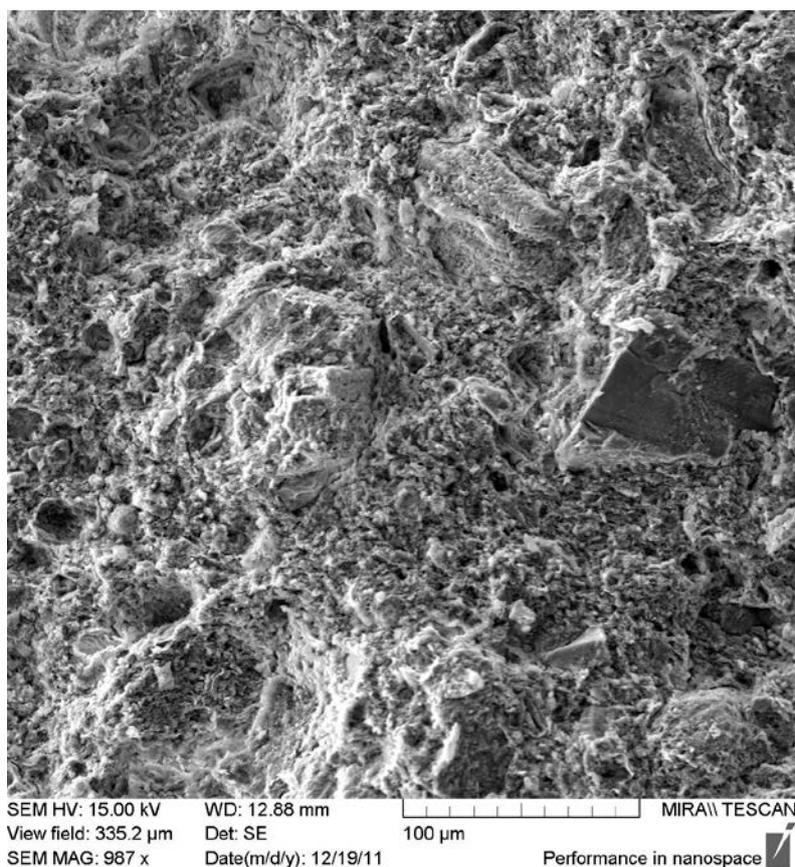


Рис. 1. Поверхность гранулы полученного адсорбента.

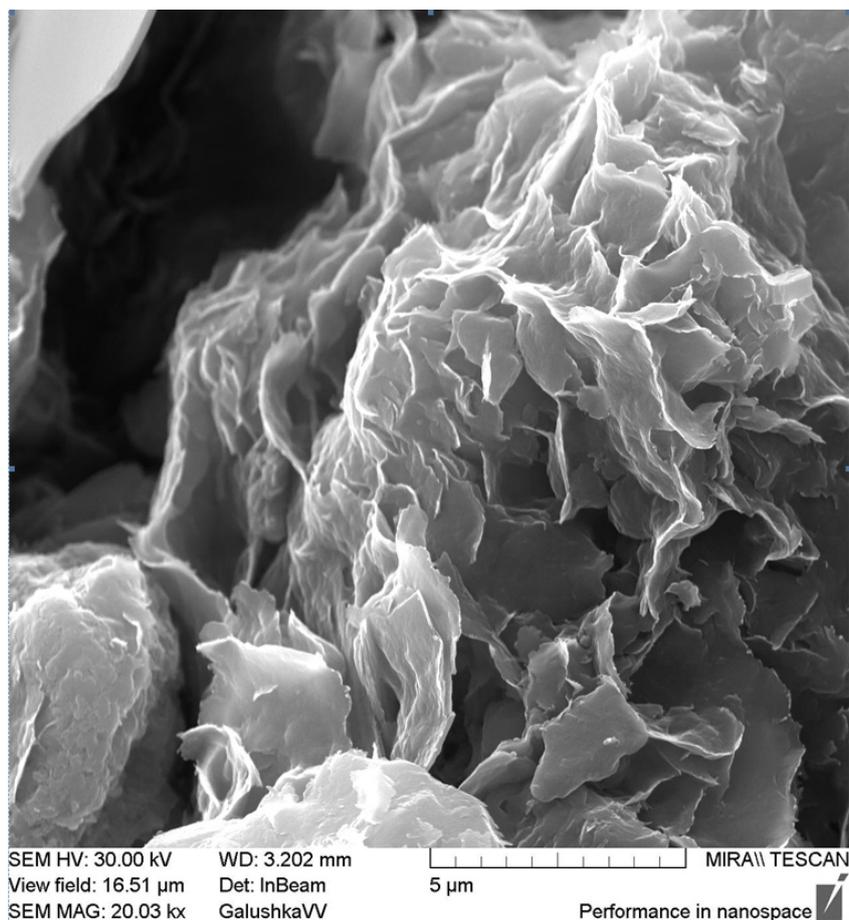


Рис. 2. Поверхность гранулы полученного адсорбента.

Таблица 11. Перманганатная окисляемость гранул полученного адсорбента в растворах

Показатель	Р-р NaCl	Р-р NaOH	Р-р HCl	H ₂ O
Окисляемость исх. мг O ₂ /л	2,35	2,31	2,10	2,50
Окисляемость в ДВ, мг O ₂ /л	1,66	1,91	1,80	6,82
Прирост, мг O ₂ /л	-0,71	-0,40	-0,30	4,32

Примечание: максимальное значение по окисляемости – 10 мг/дм³ по O₂

Таблица 12. Концентрация железа(III) в растворах, содержащих гранулы полученного адсорбента

Показатель мг/ дм ³	NaCl	NaOH	HCl	H ₂ O
Концентрация исх.	0,05	0,06	0,10	0,05
Конц. в ДВ, мг/ дм ³	0,26	0,91	1,93	0,42
Прирост, мг/ дм ³	0,21	0,850	1,83	0,37

Примечание: максимально допустимый прирост – 2 мг/ дм³ норматив – до 20 мг

Испытания на механическую прочность и химическую стойкость показали возможность использования гранулированного адсорбента в качестве загрузок фильтрующих элементов станций очистки воды.

Гранулированный алюмосиликатный материал прошел адсорбционные испытания в статических условиях по отношению к некоторым химическим элементам и веществам (табл. 13).

Таблица 13. Результаты адсорбционных испытаний гранулированного сорбента

Наименование показателя	Заданная концентрация, мг/л	Остаточная концентрация, мг/л	Эффективность сорбции, %
Стронций	10	0,26	97,4
Цезий	10	0,3	97,0
Марганец (II)	13,19	1,08	91,8
Фенол	18,98	1,8	90,5
Сероводород	0,5	0,2	60,0
Железо (II)	10,16	0,09	99,1
Мышьяк	0,2	0,014	93,0
ХПК*	120	менее 10	более 92,0

*ХПК – Химическое потребление кислорода

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности (от 90 до 99%) их сорбции гранулированным сорбентом и значительном снижении показателя ХПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе работы были выполнены исследования по минералогическому, гранулометрическому и химическому составу глауконитовых песков различных месторождений. Показано, что среднее содержание глауконита в исходном сырье составляет от 30% до 50%. Для получения эффективных сорбентов в гранулированной форме обосновано добавление в глауконитовую фракцию связующего компонента – бентонита. Представлены расчеты адсорбционных возможностей образца комплексной алюмосиликатной системы, перспективной для задач очистки загрязненных вод. Проведенные исследования показали соответствие полученного гранулированного материала требованиям ГОСТ Р 51641-2000 по механической прочности и химической стойкости, что позволяет его использовать в качестве фильтрующего зернистого материала.

Работа выполнена в рамках НИОКР «Исследование и разработка экспортно-ориентированной продукции – комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов нового поколения на основе природного глауконита» (гос. контракт НПП «ЛИССКОН» № 01201063306, 2010-2012), а также в рамках НИР «Совершенствование технологий мониторинга антропогенно нарушенных территорий, предотвращения и ликвидации их загрязнений» (Госзадание СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2012–2014); 2016–2018.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed as part of the research and development activities Research and development of export-oriented products - complex granular nanostructured sorbents of the new generation based on natural glauconite (state contract LCC LISSKON No. 01201063306, 2010-2012), as well as in the framework of the research Improvement of monitoring technologies for anthropogenically disturbed areas, prevention and elimination of their pollution (Gagarin State Technical University, 2012–2014; 2016–2018).

Список литературы:

1. *Онищенко Г.Г., Рахманин Ю.А., Кармазинов Ф.М. и др.* Бенчмаркинг качества питьевой воды. СПб.: Новый журнал, 2010. 464 с. ISBN 978-5-901336-13-7.
2. *Лухнева О.Л., Чикин А.Ю.* // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 10 (34). С. 16.
3. *Боковикова Т.Н. и др.* // Наука. Техника. Технологии. 2014. № 2. С. 75.
4. *Зуева С.Б., Щербakov В.И.* // Вода и экология: проблемы и решения. 2007. № 3(32). С. 27.
5. *Собгайда Н.А.* // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та. 2011. № 52. С. 120.
6. *Веденева Н.В., Заматырина В.А., Тихомирова Е.И.* // Инновационная деятельность. 2014. № 4. С. 27.
7. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязненных природных и сточных вод: коллективная монография. Под ред. д.б.н., профессора Е.И. Тихомировой. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017. 154 с.
8. *Дриц В.А. и др.* Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
9. *Пленкин А.П.* Природные минеральные сорбенты СССР. М.: Недра, 1981. 260 с.
10. *Николаева И.В.* // Проблемы общей и региональной геологии. 1971. № 2. С. 320.
11. *Курсанов Н.В., Ратеев М.А., Сабитов А.А.* Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР. М.: Недра, 1981. 214 с.
12. *Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А.* Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
13. *Скиданов Е.В., Кошелев А.В. и др.* Исследование и разработка экспортно-ориентированной продукции – комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов нового поколения на основе природного глауконита: заключительный отчет НИОКР по гос. контракт НПП «ЛИССКОН» № 01201063306. Саратов, 2012. 124 с.
14. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
15. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. М.: МИР, 1965. 307 с.
16. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Под ред. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 152 с.

References:

1. *Onishchenko G.G., Rakhmanin Yu.A., Karmazinov F.M.* Benchmarking of drinking water quality. St. Petersburg: New Journal, 2010. 464 p. ISBN 978-5-901336-13-7 [in Russian].
2. *Lukhneva O.L., Chikin A.Yu.* // Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie [Water purification. Water treatment. Water supply]. 2010. No. 10 (34). P. 16 [in Russian].
3. *Bokovikova T.N. et al.* // Nauka. Tekhnika. Tekhnologii [Science. Engineering. Technology]. 2014. No. 2. P. 75 [in Russian].

4. Zueva S.B., Shcherbakov V.I. // Voda i ekologiya: problemy i resheniya [Water and ecology: problems and solutions]. 2007. No. 3 (32). P. 27 [in Russian].
5. Sobgayda N.A. // Vestnik KhGADTU [Bulletin of Kharkiv National Automobile and Highway University]. 2011. No. 52. P. 120 [in Russian].
6. Vedeneeva N.V., Zamatyrina V.A., Tikhomirova E.I. // Innovatsionnaya deyatel'nost' [Innovative activity]. 2014. No. 4. P. 27 [in Russian].
7. Improvement of sorption methods of purification of polluted natural and waste waters: a collective monograph. Ed. by E.I. Tikhomirova. Saratov: Yuri Gagarin State Technical University, 2017. 154 p. [in Russian].
8. Drits V.A. et al. Problems of determining specific structure of glauconites and related finely dispersed phyllosilicates. Novosibirsk: Science, 1993. 200 p. [in Russian].
9. Plenkin A.P. Natural mineral sorbents of the USSR. M.: Nedra, 1981. 260 p. [in Russian].
10. Nikolaeva I.V. // Problems of general and regional geology. 1971. No. 2. P. 320 [in Russian].
11. Kirsanov N.V., Rateev M.A., Sabitov A.A. Genetic types and patterns of distribution of bentonite deposits in the USSR. M.: Nedra, 1981. 214 p. [in Russian].
12. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rummyantseva N.A. The microstructure of clay rocks. M.: Nedra, 1989. 211 p. [in Russian].
13. Skidanov E.V., Koshelev A.V. et al. Research and development of export-oriented products - new generation complex granular nanostructured sorbents based on natural glauconite: the final R & D report of the State Contract NPP "LISSKON" No. 01201063306. Saratov, 2012. 124 p. [in Russian].
14. Karnaukhov A.P. Adsorption. Texture of dispersed and porous materials. Novosibirsk: Science, 1999. 470 p. [in Russian].
15. X-ray investigation methods and structure of clay minerals. Ed. by G. Brown. M.: MIR, 1965. 307 p. [in Russian].
16. X-ray radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates). Ed. by Frank-Kamenetsky. L.: Nedra, 1983. 152 p. [in Russian].