

8. Y.-S. Kim, J.-H. Shina, Y.-S. Choia, W. Lee, Y.-I. Lee, *Microchemical Journal*, 2001 - V. 68 - P. 99 -107.

9. J.S. Smith, K.T. Valsaraj, *The promise of Solvent Sublation*, *Chem. Eng. Progress*, 1998 - V.94 - N. 5 - P. 69 -76.

10. С.В. Тимофеев, Е.А. Матерова, Л.К. Архангельский, *Вестник ЛГУ. Сер.*

*Физ. Химия*, 1978 - № 16 - Вып. 3 - С. 139-141.

---

## АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЛИН ЖАМБЫЛСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

---

**Мадимарова Г. Б**

*Магистр ТарГУ им. М.Х. Дулати,  
г. Тараз*

**Цой И. Г**

*К.х.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология», Таргу им. М.Х. Дулати,  
г. Тараз*

**Амантайқызы А**

*Магистр Таргу имени М.Х. Дулати,  
г. Тараз*

**Масалимова Б. К**

*К.х.н., зав. кафедры «Химия и химическая технология», Таргу им. М.Х. Дулати,  
г. Тараз*

### АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается использование природных глин месторождений Казахстана в качестве основы для получения адсорбентов при удалении загрязнений из водных растворов. Изучалось влияние pH, времени контакта и концентраций модельных растворов тяжелых (Ni(II)) металлов на величину адсорбции. Максимальное удаление ионов никеля было достигнуто при использовании адсорбента на основе глины Акжарского месторождения.

### ABSTRACT

The paper considers the use of natural clays deposits of Kazakhstan as a basis for obtaining adsorbents in the removal of contaminants from aqueous solutions. The influence of pH, contact time and concentrations of model solutions of heavy (Ni(II)) metals on the adsorption value was studied. The maximum removal of Nickel ions was achieved by using an adsorbent based on the clay of the Akzhar Deposit.

**Ключевые слова:** глина, адсорбция, тяжелые металлы, сточные воды

**Key words:** clay, adsorbition, heavy metals, wastewater

### 1. Введение

Никель является одним из токсичных тяжелых металлов, поступающих в окружающую среду на чрезвычайно высоком уровне в результате сброса сточных вод в гальванических, горнодобывающих и аккумуляторных производствах [1]. На сегодняшний день человечество сталкивается с серьезным глобальным водным кризисом: один миллиард людей во всем мире не имеет доступа к чистой питьевой воде, а более 2 миллиардов людей не имеют достаточных систем очистки воды, что является основной причиной заболеваний, передающихся через воду. Основными загрязняющими веществами, содержащимися в сточных водах предприятий машиностроения, цветной металлургии и приборостроения, являются ионы тяжелых металлов. Тяжелые металлы являются приоритетными загрязнителями, наблюдение которых обязательно во всех средах. Прежде всего, это металлы, которые наиболее загрязняют природу, представляют интерес, поскольку они используются в значительных объемах в производственной деятельности, и в результате накопления во внешней среде они обеспечивают серьезную открытость с точки зрения их биологиче-

ской активности и токсических свойств. Эти металлы включают никель (II), хром (II) и (VI), цинк (II), медь (II), кадмий (II) и другие [2].

Никель существует в виде Ni (II) в водном растворе и вызывает рак легких, носа и кости при высоких концентрациях Ni (II) [3].

Для регулирования неконтролируемого сброса этих опасных загрязнителей в сточных водах предлагаются новые и новейшие технологии очистки воды. Несколько методов используются для удаления этих опасных загрязнителей, таких как химическое осаждение, испарение, экстракция растворителем, ионный обмен, электрохимическая обработка и технологии мембранной фильтрации. Однако эти методы не подходят для удаления при низких концентрациях металлов, которые наносят вред окружающей среде и жизни. Процесс адсорбции является подходящим методом удаления неорганических и органических загрязнителей из сточных вод благодаря значительным преимуществам, таким как низкая стоимость, доступность, экономическая эффективность, простота эксплуатации, эффективность и результативность по сравнению с другими методами. Процесс включает в себя отделение вещества от одной фазы и его накопление на поверх-

ности. Этот метод прост в использовании и одинаково эффективен при удалении токсичных загрязнителей даже при низких концентрациях [4]. Эффективность и эффективность извлечения ионов цветных, тяжелых и редких металлов из сточных вод ионным обменом зависит от их концентрации в воде, pH, общей минерализации воды [5].

Для удаления тяжелых металлов из сточных вод использовались различные недорогие адсорбенты, в том числе бентонит, серпцевина кокоса, вспученный перлит, летучая зола, магнит, монтмориллонит, торфяной мох и смектит [6-9]. Глины известны как недорогой материал с большей площадью поверхности, что делает глины хорошими адсорбентами. Чтобы увеличить ее удельную поверхность, глину можно активировать обработкой кислотой [6]. Эта работа посвящена адсорбции Ni (II), используемого в качестве типичного токсичного тяжелого металла, на трех глинистых материалах, полученных из природной глины, добытой на Казахском месторождении. Глину промыли, активировали соляной кислотой и уложили на столбы. Затем эти материалы были испытаны на адсорбцию Ni (II), и основные рабочие условия процесса (загрузка адсорбента, pH, время контакта и начальная концентрация Ni (II)) были оценены со всеми приготовленными глинами.

## 2. Методика исследований

В качестве сырья была взята природная глина из казахстанских месторождений Акжар (Жамбылская область). Затем три образца были приготовлены из этой натуральной глины. Первую и вторую натуральные глины промыли дистиллированной водой. Для третьего образца природную глину раскапывали с использованием катионов железа и цинка. Пиллирующий раствор готовили с использованием сульфата железа (II) (99,5%) и хлорида цинка (II) (98,03%) и медленным добавлением 0,2 М NaOH к раствору, содержащему Fe и Zn, при комнатной температуре до pH = 2,8. Полученный раствор выдерживался при комнатной температуре в течение 24 часов. Описанная процедура обеспечивает общее содержание металла 10 ммоль на грамм глины. Полученные образцы высушивали при 350 К, а затем прокаливали в течение 2 часов при 823 К со скоростью нагрева 275 К/мин.

Для определения физико-химических характеристик природной глины использовался метод рентгеноспектрального анализа. Электронно-зондовый микроскоп марки Superprobe 733 (Super Probe 733) марки JEOL (JaeL, Япония) использовали для определения углового положения и интенсивности рефлексов. Анализ элементного состава образцов и фотографирование в различных типах излучения проводились с использованием Inca Energy с дисперсионным спектрометром от Oxford

Instruments, Англия. Концентрация Ni (II) определялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Все измерения проводились с использованием Agilent 4200 MP-AES, оснащенного генератором азота Agilent 4107. Система введения образца состояла из двухпроходной циклонной распылительной камеры, распылителя OneNeb, трубки насоса Solvaflex (оранжевый / зеленый) и горелки Easy-fit для введения образца. Использовали многоэлементные калибровочные стандарты, содержащие Ni (II) с концентрацией 50 мг/л. Стандарт готовили в среде 5% HNO<sub>3</sub>/0,2% HF (v/v).

Соответствующее количество NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде, чтобы получить раствор Ni (II) 50 мг/л, 40 мг/л, 30 мг/л, 20 мг/л, 10 мг/л. Регулирование pH растворов осуществляли с использованием (0,01 М) HCl и (0,01 М) NaOH.

*Влияние нагрузки адсорбента.* Адсорбент в различных концентрациях 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0 г/л использовали отдельно в колбах Эрленмейера объемом 250 мл и 100 мл раствора, содержащего 50 мг/л Ni (II) налитого в каждый. pH доводили до 6,0 и полученный раствор перемешивали в течение 2 часов. Концентрацию неабсорбированных ионов Ni (II) в фильтрате определяли методом АЭС.

*Влияние pH.* 100 мл раствора, содержащего 50 мг/л Ni (II), брали в колбу Эрленмейера на 250 мл. К раствору добавляли 2 г/л адсорбента и проводили определения при pH 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0 с использованием растворов (0,01 М) HCl или (0,01 М) NaOH по мере необходимости. После 2 часов встряхивания раствор центрифугировали, концентрацию Ni (II) определяли с помощью АЭС.

*Влияние времени контакта.* Адсорбент на уровне 2 г/л добавляли в каждую колбу Эрленмейера объемом 250 мл, содержащую раствор Ni (II) (50 мг/л), и доводили pH до 6,0. Смесь встряхивали на лабораторном шейкере в течение разных временных интервалов 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 24 часа. Остаточную концентрацию Ni (II) в каждом фильтрате определяли методом АЭС.

*Влияние начальной концентрации Ni (II).* Раствор, содержащий Ni (II) в различных концентрациях 10, 20, 30, 40 и 50 мг/л, брали в отдельные колбы Эрленмейера. Затем добавляли адсорбент (2 г/л), доводили pH до 6,0 и суспензию встряхивали в течение времени контакта 2 часа. Концентрацию неабсорбированного Ni (II) в надосадочной жидкости определяли методом АЭС.

## 3. Результаты и обсуждение

Результаты элементного состава промытых природных и столбчатых глин были получены с помощью анализа ЭМИ. В таблице 1 представлено содержание элементов.

Таблица 1. Химический состав глинистых пород

Натуральные и столбчатые глины	Масса металлов (%)									
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	S	Fe	Zn
Акжар	1,13	3,41	11,32	58,29	2,70	18,03	0,65	n.d.	2,66	n.d.
Fe/Zn-Аса	1,38	1,55	5,31	17,82	1,78	3,84	0,56	0,34	22,39	2,62

После обработки колонной глина Акжар с железом и цинком количество железа в образце, полученном на основе натуральной глины месторождения Акжар, составило всего 2,66%, а процесс пиллара с содержанием металла увеличился до 22,39%. Анализ химического состава показывает, что содержание Si выше, чем у других элементов (таблица 1). Количество цинка поглощается Fe / Zn-Аса. На самом деле, содержание Zn в столбчатой глине составляет 2,62%.

Кроме того, рентгеновские дифракционные (XRD) спектры были исследованы и высеяны на

рис. 1. Исследования минералогического состава глины подтверждают, что глина месторождения Акжар является представителем полиминеральной глины. Для определения количественного соотношения кристаллических фаз образцы глины подвергали рентгеноструктурному анализу. Полиминеральный состав подтвержден появлением соответствующих сигналов на рентгенограммах: монтмориллонит ( $d = 14,35 \text{ \AA}$ ), мусковит ( $d = 9,98, 3,45 \text{ \AA}$ ), кварц ( $d = 4,25-3,34 \text{ \AA}$ ) с формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В таблице 2 показан химический состав глины Аса.

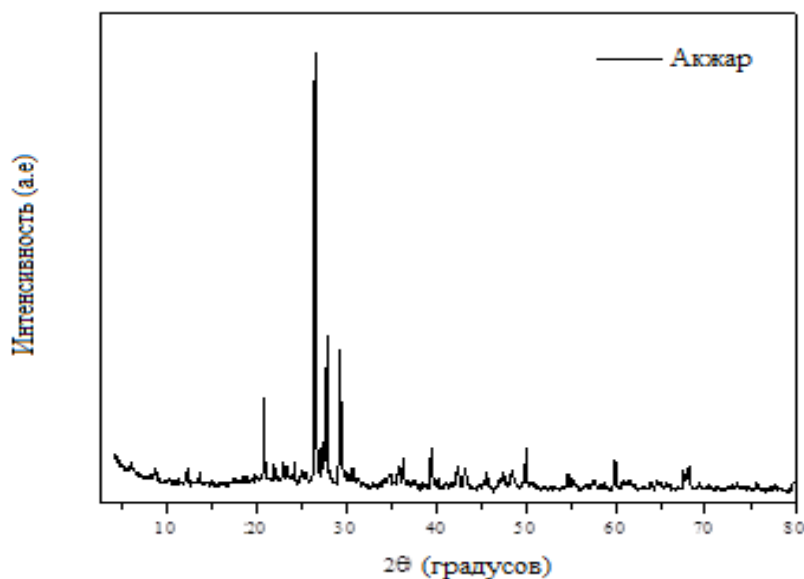


Рисунок 1. Рентгеновские дифракционные спектры природной глины Акжар методом ЭМИ.

Как видно из таблицы 2, глина Аса содержит большое количество примесей в форме кварца.

Таблица 2.

Химический состав природной глины Акжар определяют полуколичественным анализом из рентгеновских спектров.

Минерал	Акжар
Кварц ( $\text{SiO}_2$ )	32.9%
Кальцит ( $\text{CaCO}_3$ )	16.2%
Мусковит ( $\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.18}$ ), ( $\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97}$ ), ( $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )	9.1%
Альбит концевой полевоы шпат $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	13.7%
Гидратированный алюминий силикат, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	4.9%
Каолинит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	5.2%
Микроклин полевоы шпат ( $\text{KSi}_3\text{AlO}_8$ )	18.6%

### 3.2. Адсорбция Ni(II)

#### Влияние нагрузки адсорбента

Влияние доз адсорбента на адсорбцию Ni (II) с использованием трех глин показано на рисунке 2. Результаты показывают, что адсорбция Ni (II) глиной увеличивается с увеличением дозы адсорбента с 1,0 до 10,0 г/л с природной глиной с 74,9% до 94,5%; с бентонитом 69,4% до 92,4%; со столбчатыми глинами из 82% до 95,6% соответственно. Это связано с увеличением площади поверхности, что, в свою очередь, увеличивает доступность взаимозаменяемых областей на глине для адсорбции

Ni (II). Дальнейшее увеличение дозы адсорбента до 10 г/л сохраняет статическую адсорбцию Ni (II), что может быть связано с достижением равновесия между жидкой и твердой фазами. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что все три глины обладают хорошими сорбционными свойствами при увеличении их дозы до 3 г/л. Адсорбция Ni (II) с тремя образцами существенно не увеличивается, увеличивая концентрацию адсорбента не более чем на 3 г/л.

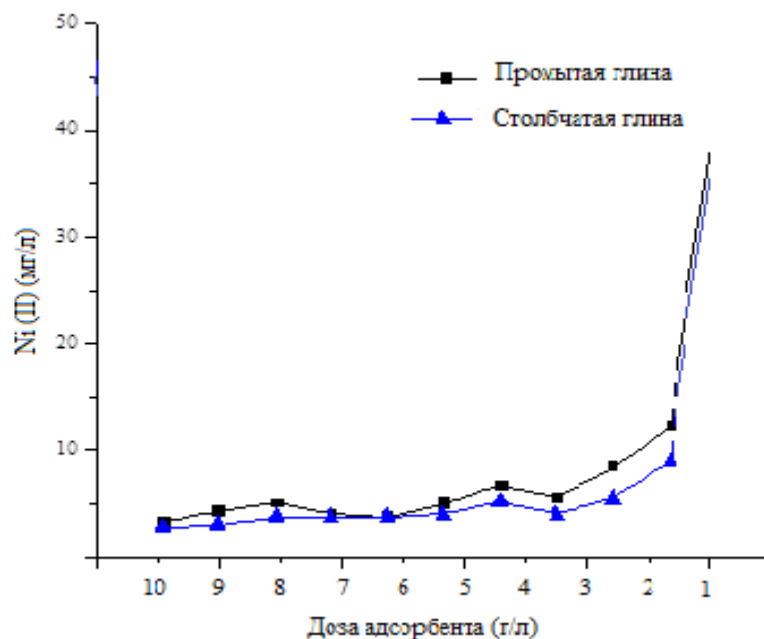


Рисунок 2. Адсорбция Ni (II) глиной Акжар, промытого водой и Fe/Zn при различных дозах адсорбента.

#### Влияние pH

Из рисунка 3 видно, что адсорбция Ni (II) на трех глинах повышает pH с 1,0 до 10,0 и достигает абсорбции с 21,3% до 98,9%. В pH выше 10,0 была обнаружена высокая адсорбция Ni (II), что указывает на осаждение Ni<sub>2</sub> + и NiOH + в виде Ni(OH)<sub>2</sub>. При более низком pH адсорбция Ni (II) ниже из-за полного покрытия ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на поверхности

глины, и это затрудняет конкуренцию ионов Ni (II) за места адсорбции. По мере увеличения pH количество ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> уменьшается, и в результате ионы Ni(II) адсорбируются на свободных доступных участках адсорбентов. Аналогичные наблюдения были получены для адсорбции Ni(II) с использованием столбчатой глины. Удаление Ni(II) составило 26,8% и 98,4% при pH 1 и 10 соответственно.

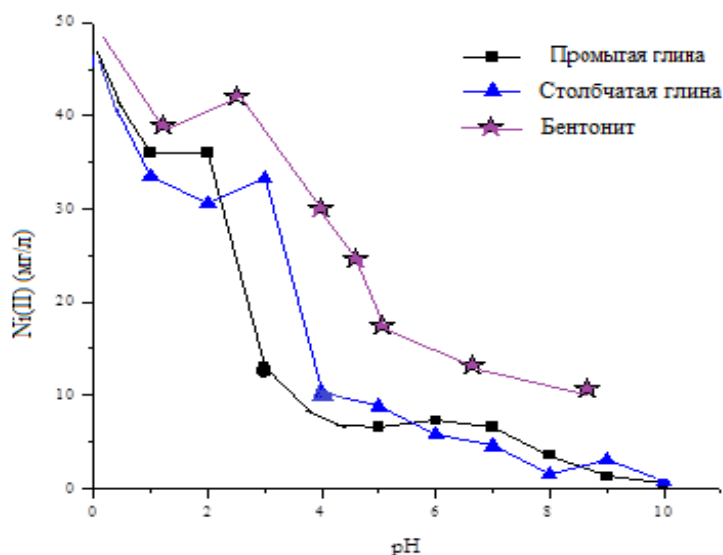


Рисунок 3. Адсорбция Ni(II) глиной Акжар, промытого водой и Fe/Zn-Акжар при различных уровнях pH.

#### Влияние времени контакта

На рисунке 4 показаны результаты адсорбции Ni (II) с использованием природных и столбчатых глин в различные моменты времени контакта. Природная глина, показавшая максимальную адсорбцию за 24 часа 92,9%, наблюдается плавное увеличение адсорбции с течением времени. В случае столбчатой глины быстрая адсорбция Ni(II), составляющая 89,6%, происходила в течение первых 15

минут, а затем продолжалась медленнее, пока не было достигнуто равновесие. Причина в том, что на начальной стадии на поверхности глин имеется большее количество свободных адсорбционных центров, которые на более поздних стадиях занимают ионы Ni (II), в результате чего количество свободных адсорбционных мест уменьшается.

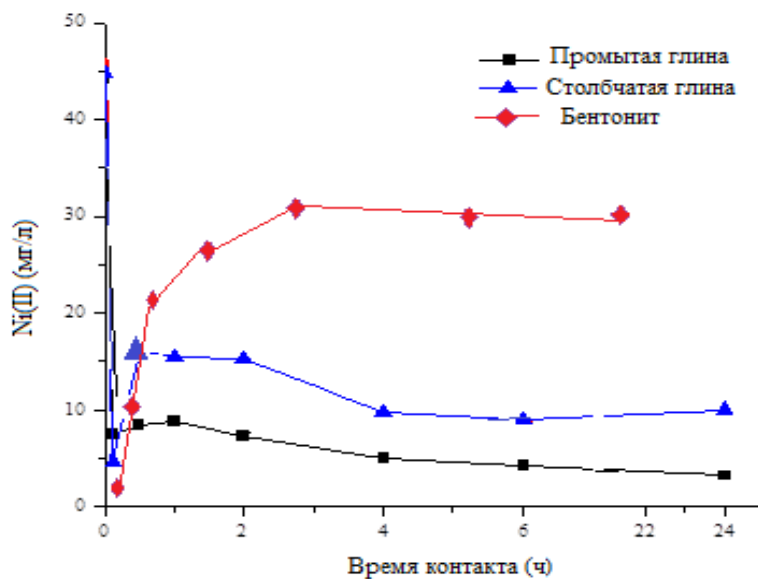


Рисунок 4. Адсорбция Ni(II) природными глинами, промытыми водой и Fe/Zn-Акжар в течение различного времени

#### Влияние начальной концентрации Ni (II)

На рисунке 5 показано, что процентное содержание адсорбции уменьшается с 88,9% до 83,1% при увеличении начальной концентрации Ni (II) с 10 до 50 мг/л с природной глиной. Это связано с тем, что увеличение концентрации ионов металлов

вызывает насыщение адсорбционных центров на глине, что блокирует адсорбцию Ni(II) на местах адсорбции, и в результате эффективность адсорбции уменьшается. Для столбчатых глин результаты адсорбции изменяются с 75,0% до 89,6%.

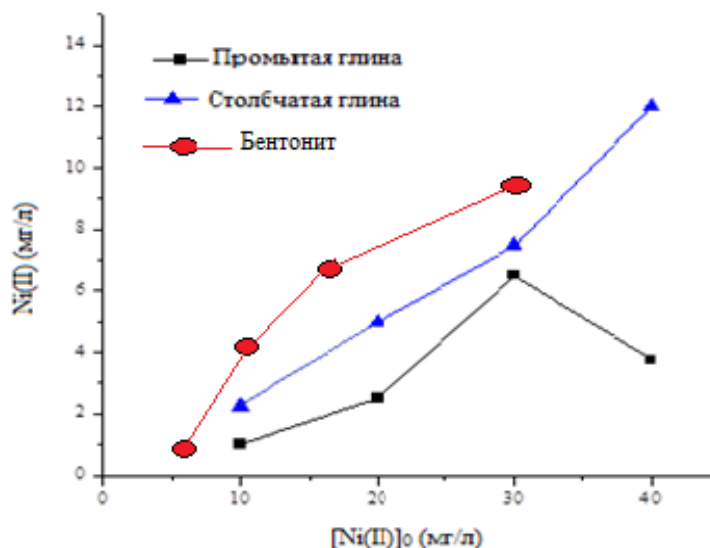


Рисунок 5. Адсорбция Ni(II) природными глинами, промытыми водой и Fe/Zn Акжар, для изменения начальной концентрации ионов металла.

#### 4. Заключение

Получены обнадеживающие результаты по исследованиям использования адсорбентов на основе природных глин для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Установлено, что эффективность адсорбции зависит от pH среды, времени контакта и исходной концентрации ионов металлов. Наилучшие результаты достигнуты при pH 10 и времени контакта 120 минут для модельных

растворов с концентрацией ионов никеля 50 мг/л. Достигнуто 98,9 процентное удаление никеля из растворов.

#### Список литературы

1. Параб Х., Йоши С., Шеной Н., Лали А., Шарма Ю. Определение кинетики и равновесия Co (II), Cr (III) и Ni (II) на сердцевине кокосовой пальмы. // Биохимические процессы//41(3),609-615. 2006.

2. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах// Известия вызов. Прикладная химия и биотехнология//2(13), 97-103.2015.
3. Таик-Нам Квон., Чонг Джон. Адсорбционные характеристики серицита для ионов никеля из промышленных сточных вод // Журнал промышленной и инженерной химии. 19,68-72. 2013.
4. Мохаммад К. Обзор адсорбции тяжелых металлов глинистыми минералами с особым акцентом на последнее десятилетие // Журнал химической инженерии// 308(2017). 438-462.
5. Пимнева Л.А. Очистка сточных вод от токсичных тяжелых металлов. Современные наукоемкие технологии.2,99-101. 2013.
6. Сабуа К.Р., Сукумара Р., Рекхаб Р. Сравнительное исследование  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и  $HClO_4$ , обработанного метакаолинитом природного каолинита в качестве катализатора алкилирования Фриделя-Крафтса.// Катализ сегодня// 49, 321-326. 1999.

**Авторы:**

1. Г.Б.Мадимарова – магистр специальности 6M072000. [gulya\\_2612@mail.ru](mailto:gulya_2612@mail.ru)

2. А.Амантайкызы - магистр специальности 6M060600. [amantaikyzy\\_asel@mail.ru](mailto:amantaikyzy_asel@mail.ru)

3. И.Г. Цой – к.х.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология», ТарГУ имени М.Х. Дулати. [tsoyirinagen@mail.ru](mailto:tsoyirinagen@mail.ru)

3. Б.К. Масалимова – к.х.н., зав.кафедры «Химия и химическая технология», ТарГУ им М.Х. Дулати, Толе би 61, город Тараз, Казахстан. Тел.: +7(7262) 455997. [massalimova15@mail.ru](mailto:massalimova15@mail.ru)