

**Ш. А. МУЗДЫБАЕВА¹, Г. Ж. ТУРСБЕКОВА¹, М. К. ЖАМАНБАЕВА²,
Л. Б. ИРИСКИНА¹, А. Ш. БУКУНОВА²**

¹Казахстанский инженерно-технологический университет, Алматы, Казахстан

²Восточно-Казахстанский государственный технический университет
имени Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИНЕРАЛОВ – БЕНТОНИТОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ОЧИСТКЕ ШАХТНОЙ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺)

В настоящей работе представлены результаты исследований по использованию бентонита Таганского месторождения для очистки шахтной воды горно-рудной промышленности от ионов тяжелых металлов (ТМ). Установлено, что использование термо-кислотоактивированной формы бентонитовой глины позволяет удалить из шахтной воды ионы ТМ Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ на 99.6, 94.7, 98.9, 99.5 %, соответственно, что обеспечивает достижение норм предельно-допустимую концентрацию рыбо-хозяйственного назначения при выбранных оптимальных условиях, которые были выявлены на основе активного эксперимента. Сопоставительный анализ представленных результатов масс-спектрометрии и растровой электронной микроскопии показывает, что они валидны и не противоречат полученным экспериментальным данным по составу обменных катионов и структурных характеристик в ультрадисперсных минеральных фаз образцов бентонитовой глины естественного и термо-кислотной активированных форм.

Установлено, что при кислотной активации бентонитовых глин структура монтмориллонита сохраняется при извлечении почти до 80 % ионов магния, железа, алюминия и разрушается только при почти полном их извлечении.

Ключевые слова: бентонитовая глина, сорбент, шахтная вода, степень очистки, ионы тяжелых металлов, активные центры, удельная поверхность, обменные катионы, структурные характеристики.

Горнорудные предприятия, занимающиеся добычей и переработкой минерального сырья, негативно влияют на флору и фауну. Одним из факторов негативного влияния на экологию являются шахтные воды (ШВ) горно-рудной промышленности, которые образуются при эксплуатации месторождений, загрязненные частицами породы, минеральными солями, катионами тяжелых металлов (ТМ), во много раз превышающих предельно-допустимую концентрацию рыбо-хозяйственного назначения (ПДК_{р-х}). Известно, что традиционный метод очистки основан на осаждении ТМ и взвешенных частиц гидрооксидом железа, образующегося в момент нейтрализации (известкования) шахтной воды или хлорной известью (активным хлором) [1-2]. Данный метод не является универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижение ПДК_{р-х}, зачастую приводит к вторичному их загрязнению (химически чистый реагент не всегда доступен).

В настоящее время внимание ученых и практиков все больше привлекают сорбенты естественного происхождения. За последние 3-4 десятилетия проводятся интенсивные исследования по использованию природного минерального сырья в качестве сорбентов для извлечения ионов ТМ. Использование природных материалов в качестве сорбента обусловленной достаточно высокой сорбционной емкостью, селектив-

ностью, обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов ТМ, что является актуальной задачей в решении проблемы охраны окружающей среды и химической науки.

Казахстанские природные материалы (бентониты, цеолиты, диатомиты) по физико-химическим, геолого-минералогическим и техническим характеристикам соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для производства высокоэффективных сорбентов и композиционных материалов (сорбента+флокулянта) для многофункционального назначения, добыча которых не требует больших материальных затрат, что могут быть успешно использованы как очистители от вредных примесей.

Ввиду разнообразия промышленных вод по происхождению, химическому составу, характеру примесей, рекомендовать постоянную и определенную дозу сорбента для всех возможных стоков практически невозможно. Поэтому для действующих предприятий необходимо проводить исследования для установления условий очистки, т.к. непосредственная проверка применяемого материала в реальных стоках дает окончательный количественный и качественный ответ о рациональности использования сорбента.

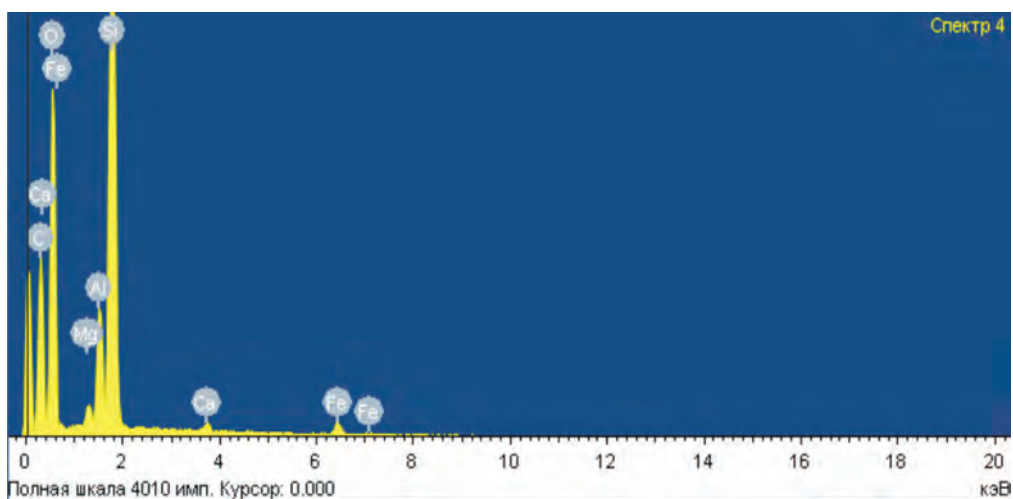
Объектом исследования является шахтная вода Белоусовского полиметаллического месторождения ВКО. Химический состав по отношению к очищаемым ионам ТМ, отобранных из отстойников очистных сооружений водозабора, представлен в таблице 1. В качестве природного материала была испытана бентонитовая глина 14 горизонтов Таганского месторождения ВКО. Результаты элементного анализа природного сорбента-бентонита представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых объектов: шахтной воды Белоусовского полиметаллического месторождения

Содержание компонентов, мг/дм ³				
Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Взвешенные вещества
0,21	0,11	0,17	12,31	50,36

Таблица 2 – Качественный и количественный состав бентонитовой глины Таганского месторождения ВКО

Название горизонта	Элементы и их содержание, мкг/г								
	Li	Be	B	Na	Mg	Al	P	K	Ca
14 западный	21,2	1,6	54,4	10126	25110	70030	216,1	1063	8107
Элементы	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
14 западный	10,37	2997	58,67	45,89	404,7	35400	11,19	14,45	34,4
Элементы	Zn	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru
14 западный	41,9	1,02	2,65	117,0	9,42	69,39	1,61	3,76	0,01
Элементы	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba
14 западный	0,02	0,31	0,63	0,161	0,10	6,65	1,16	0,86	245,1



Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Итого
Спектр 1	Да	57.46	2.28	9.92	26.80	0.71		2.83	100.00
Спектр 2	Да	57.55	2.15	9.86	26.87	0.67		2.91	100.00
Спектр 3	Да	61.55	1.58	6.77	17.35	0.51	10.14	2.11	100.00
Спектр 4	Да	58.13	1.23	5.46	32.41	0.60		2.17	100.00
Макс.		61.55	2.28	9.92	32.41	0.71	10.14	2.91	
Мин.		57.46	1.23	5.46	17.35	0.51	10.14	2.11	

Все результаты в весовых %

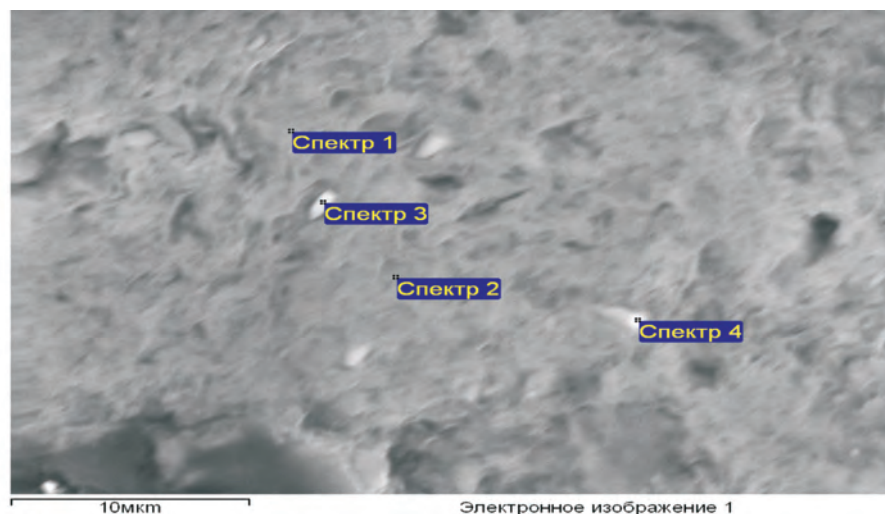
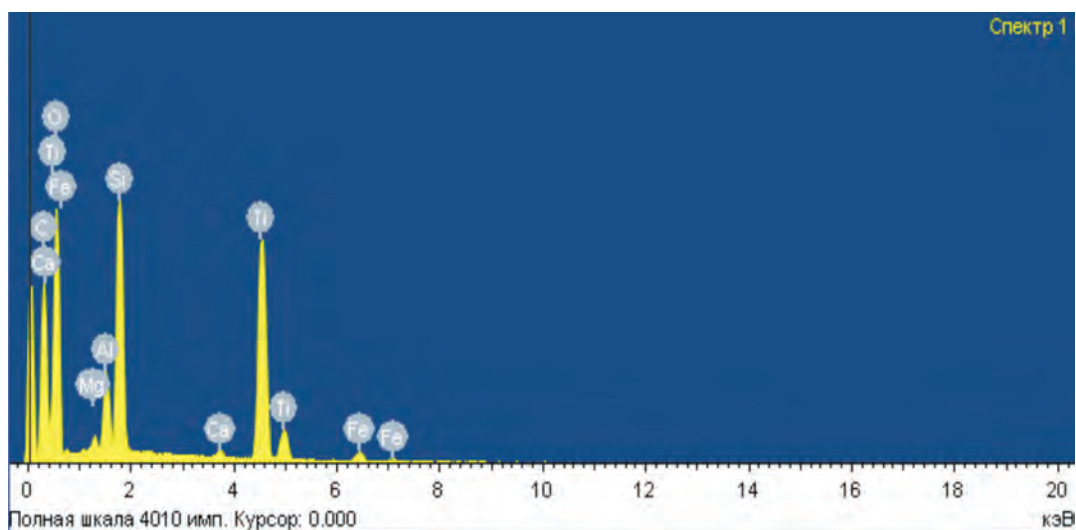


Рисунок 1 – Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовой глины 14 горизонта естественной формы



Спектр	В стат.	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Итог
Спектр 1	Да	61.65	0.72	3.48	11.13	0.37	21.01	1.64	100.00
Спектр 2	Да	64.17	0.65	3.39	30.08	0.30	0.24	1.18	100.00
Спектр 3	Да	62.68	0.41	2.61	33.07	0.24		1.00	100.00
Спектр 4	Да	63.46	0.39	1.99	33.28			0.88	100.00
Спектр 5	Да	57.10	1.60	9.04	27.52	0.87	0.27	3.60	100.00
Макс.		64.17	1.60	9.04	33.28	0.87	21.01	3.60	
Мин.		57.10	0.39	1.99	11.13	0.24	0.24	0.88	

Все результаты в весовых %

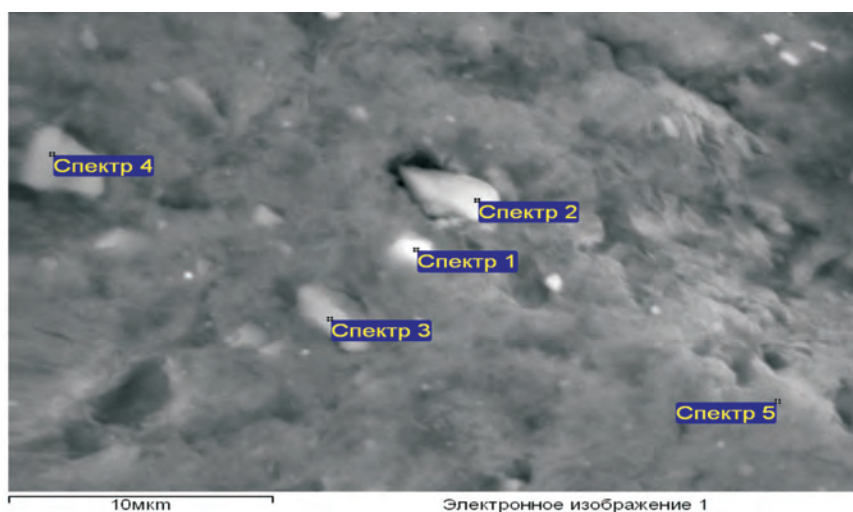
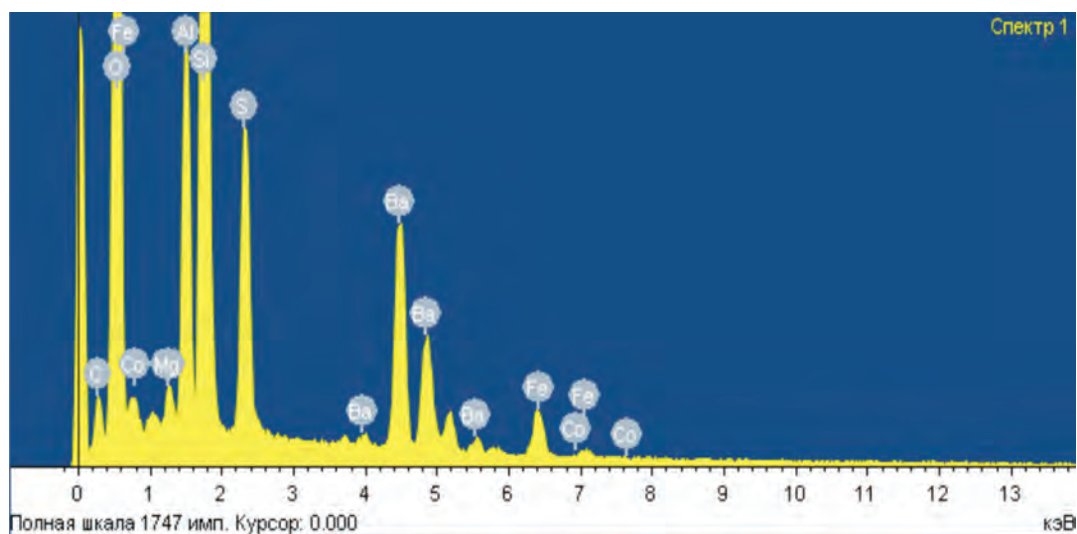


Рисунок 2 – Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовой глины 14 горизонта термоактивированной формы



Спектр	В стат	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Co	Ba	Итого
Спектр 1	Да	51.92		0.74	.23	15.30	4.91				2.44	0.0	18.4	100.0
Спектр 2	Да	63.09		0.67	5.25	13.42			.19	15.02	35			100.0
Спектр 3	Да	61.42	0.41	1.13	9.19	23.02		0.17	0.24	0.38	4.05			100.0
Спектр 4	Да	65.87	0.37	0.71	5.69	24.71			0.17	0.28	2.20	0.0		100.0
Спектр 5	Да	64.91	0.47	0.84	7.56	23.16		0.16	0.22		2.69			100.0
Макс.		65.87	0.47	1.13	9.19	24.71	4.91	0.17	0.24	15.02	4.05	0.0	18.4	
Мин.		51.92	0.37	0.67	5.25	13.42	4.91	0.16	0.17	0.28	2.20	0.0	18.4	

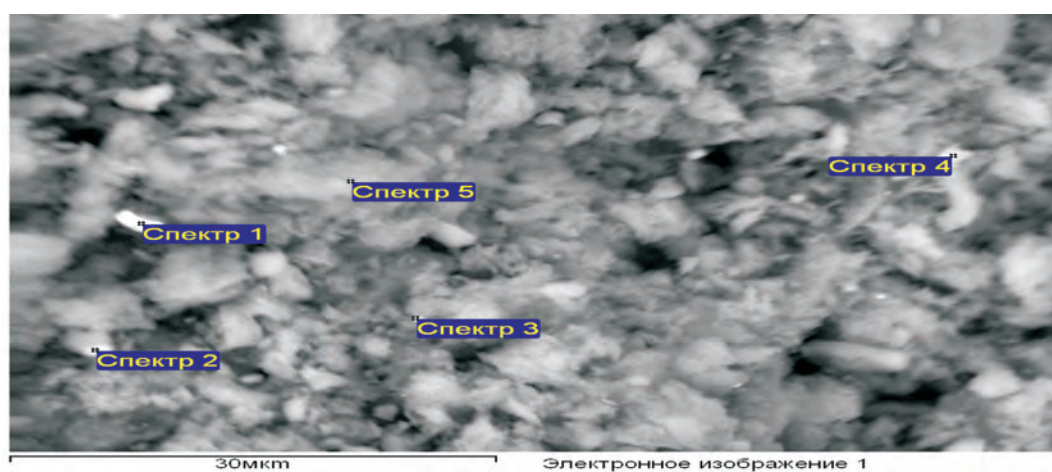


Рисунок 3 – Ультрадисперсные минеральные фазы бентонитовой глины 14 горизонта, прошедшей термо-кислотную активацию

Изучение особенности структурно-химических характеристик бентонита позволяет раскрывать новые возможности его применения. Минерал монтмориллонит имеет необычный по строению кристаллическую структуру и возможность изменять первоначальное состояние в различных средах при их модификации и активации [1,2]. На основе кислотной, щелочной и солевой обработки образца происходит изменение, т.е., «расшатывание» микроструктуры сорбента: увеличиваются пористость, удельная поверхность, что приводит к изменению кристаллоструктурных особенностей, повышению ионообменных свойств за счет изменения состава обменных катионов и созданию новых активных центров, что делает перспективным и уникальным их в использовании в качестве сорбирующих материалов и катализаторов [3].

На рисунках 1-3 представлены результаты структурного анализа бентонитовой глины различных форм: естественной, термоактивированной и прошедшей термокислотную активацию, полученные на растровом электронном микроскопии с системой микроанализа INCA Energy. Представленный структурный анализ бентонита, прошедшей термокислотную активацию (рисунок 3), имеет структуру, отличную от представленных на рисунках 1-2, где бентонит представлен в естественной и термоактивированной формах. Сопоставительный анализ результатов показывает, что изменилась пористость структуры: у термообработанного и термокислотной активации бентонита возрастает степень дисперсности, что приводит к повышению емкости обмена за счет увеличения радиуса пор.

При кислотной активации бентонитов, кроме замещения обменоспособных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на ионы H^+ активирующей кислоты разрушается кристаллическая структура монтмориллонита. В обменном положении появляются ионы H^+ и Al^{3+} . В таблице 3 представлены катионы, участвующих в обменном процессе, и структурные характеристики, такие как объемы пор, площадь, рассчитанная по теории Брунауэра-Эммета-Теллера и др. естественного и кислотоактивированного образцов бентонита.

Таблица 3 – Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита

Бентонит	Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г					общая сумма	$S_{БЭТ}$ м ² /г	Объем пор, см ³ /г
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	обменная кислотность				
				H ⁺	Al ³⁺			
естественный	25,9	42,9	27,8	-	-	96,6	90	0,09
активированный 10 % H ₂ SO ₄	0,50	2,18	7,21	0,67	53,82	64,38	200	0,36

Из таблицы 3 видно, что изменяется химическая природа поверхности, которая приобретает кислотность, благодаря обменным кислотным центрам ионов H^+ , высвобождается n-ное количество основного порообразующего материала-монтмориллонита, что приводит к увеличению поверхности активированных образцов в несколько раз по сравнению с поверхностью естественного материала. Причем обменных ионов

Al^{3+} значительно больше, чем ионов H^+ . Кислотная активация бентонитовых глин разрушает не только октаэдрический (центральный) слой, но и тетраэдрические слои решетки монтмориллонита. Остальная часть ионов Al^{3+} , извлеченная из структуры монтмориллонита, вытесняет с обменных позиций ионы Mg, Fe и связывается с решеткой для компенсации ее отрицательных зарядов и вместе с ионами H^+ создает обменную кислотность ($H^+ + Al^{3+}$), которые приводят к возрастанию сорбционной способности образца [1-2]. Результаты по очистке ШВ по извлечению ионов ТМ бентонита в сравнении с ПДК_{р-х} этих ионов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Извлечение ионов ТМ бентонитовой глиной в сточной воде по сравнению с ПДК_{р-х}.

Ионы металлов	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³								
	в неочищенной воде, C_0	ПДК	C_0 / ПДК	В шахтной воде, очищенной:					
				исходным бентонитом, $C_{и}$	$C_{и}$ / ПДК	термически активированным бентонитом, $C_{т}$	$C_{т}$ / ПДК	термо-кислотно активированным бентонитом, $C_{тк}$	$C_{тк}$ / ПДК
Cu ²⁺	0,21	0,001	210	0,14	140	0,07	70	0,001	1,0
Pb ²⁺	0,11	0,10	1,1	0,09	0,9	0,03	0,3	0,010	0,1
Cd ²⁺	0,17	0,005	34	0,14	38,0	0,09	4,5	0,006	1,2
Zn ²⁺	12,3	0,01	1230	8,70	870	4,03	40,3	0,010	1,0

Обобщая вышеуказанные результаты исследований, можно констатировать, что использование бентонита термо-кислотноактивированной формы в качестве сорбента обеспечивает практически полное извлечение ионов тяжелых металлов Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ (99,6; 94,7; 98,9; 99,5 %, соответственно), что обеспечивает достижение норм ПДК_{р-х} при выбранных оптимальных условиях, которые были установлены на основе активного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шевчук Ю.А., Назаров В.В., Панасюгин А.С., Китикова Н.В., Бондарева Г.В.. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, фиксированного гидрокомплексами железа и редкоземельных металлов // Коллоидн. журн. – 2003. – Т. 65, № 4. – С. 520-523. [Shevchuk YU.A., Nazarov V.V., Panasyugin A.S., Kitikova N.V., Bondareva G.V.. Adsorbционно-структурные свойства монтмориллонита, фиксированного гидрокомплексами zheleza i redkozemel'nyh metallov // Kolloidn. zhurn. – 2003. – Т. 65, № 4. – S. 520-523.]
- 2 Musabekov K., Muzdybaev N., Askarova G., Nurbaeva N., Taybaeva P /Effectiveness of use of nanostructure minerals – bentonite of taganskiy deposit for waste water clearing in metallurgy industry// European Journal of Sustainable Development, 2014, 3,3, P.195-200

3 Муздыбаева Ш.А., Жаманбаева М.К., Аскарова Г.С. Глино-полимерные композиции в очистке сточных вод горно-рудной промышленности//Монография – Усть-Каменогорск: ВКГУ. – 2019. -136 с., ISBN 978-601-208-518-1 [Muzdybaeva Sh.A., ZHamanbaeva M.K., Askarova G.S. Gliny-polimernye kompozicii v oчитске stochnyh vod gorno-rudnoj promyshlennosti// Monografiya – Ust'-Kamenogorsk: VKGTU. – 2019. -136 s., ISBN 978-601-208-518-1]

**Ш. А. МҰЗДЫБАЕВА¹, Ғ. Ж. ТҰРСБЕКОВА¹, М. Қ. ЖАМАНБАЕВА²,
Л. Б. ИРИСКИНА¹, А. Ш. БУКУНОВА²**

¹Қазақстан инженерлік-технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

²Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

**ШАХТА СУЛАРЫН АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺)
ТАЗАЛАУДА ПАЙДАЛАНЫЛАТЫН МИНЕРАЛДЫҚ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ
БЕНТОНИТТЕРДІ ЗЕРТТЕУ**

Бұл жұмыста Таган кен орнындағы бентонитті тау-кен өнеркәсібіндегі шахта суларын ауыр металл иондарынан тазарту үшін қолдану туралы зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Белсенді эксперимент негізінде анықталған оңтайлы жағдайлар негізінде, бентонит сазының термо-қышқылдық активтендірілген формасын қолдану Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ ауыр металл иондарынан 99,6, 94,7, 98,9, 99,5 %-ке сәйкес тазарту, балық шаруашылығы бекіткен шекті рұқсат етілген концентрациясына қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Ұсынылған масс-спектрометрия мен сканерлеуші электронды микроскопия нәтижелерінің салыстырмалы талдауы табиғи және термо-қышқылдандырылған нысандардың бентонитті саз үлгілерінің ультрафиналды минералды фазаларында алмасу катиондарының құрамы мен құрылымдық сипаттамалары туралы алынған тәжірибелік мәліметтерге қайшы келмейтінін көрсетеді.

Бентонит саздарының қышқылдануы кезінде монтмориллонит құрылымы құрамындағы магний, темір және алюминий иондарының шамамен 80% -ы алынған кезде де сақталады, ал осы иондар толықтай экстракцияланған жағдайда ғана монтмориллониттің құрылымы бұзылады.

Түйін сөздер: бентонит сазы, сорбент, шахта суы, тазарту дәрежесі, ауыр металл иондары, белсенді орталықтар, нақты беті, алмасу катиондары, құрылымдық сипаттамалары.

**SH. A. MUZDYBAYEVA¹, G. ZH. TURSBEKOVA¹, L. B. IRISKINA¹,
M. K. ZHAMANBAEVA², A. SH. BUKUNOVA²**

¹ Kazakhstan Engineering Technological University, Almaty, Kazakhstan

² East Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev,
Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

**RESEARCH OF NANOSTRUCTURAL MINERALS - BENTONITES USED
IN PURIFICATION OF MINERAL WATER FROM HEAVY METAL IONS
(Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺)**

This paper presents the results of studies on the use of bentonite from the Taganskoye field for purification of mine water from the mining industry from heavy metal ions (MI).

It has been established that the use of the thermo-acid-activated form of bentonite clay allows the removal of MI Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ions from mine water by 99.6, 94.7, 98.9, 99.5 %, respectively, which ensures that the maximum permissible concentration of fishery is achieved at selected optimal conditions that were identified on the basis of an active experiment.

A comparative analysis of the presented results of mass spectrometry and scanning electron microscopy shows that they are valid and do not contradict the obtained experimental data on the composition of exchange cations and structural characteristics in ultrafine mineral phases of bentonite clay samples of natural and thermo-acid activated forms

It has been established that during acid activation of bentonite clays, the structure of montmorillonite is retained upon extraction of up to 80 % of magnesium, iron, and aluminum ions and is destroyed only upon their almost complete extraction.

Keywords: *bentonite clay, sorbent, mine water, degree of purification, heavy metal ions, active centers, specific surface area, exchange cations, structural characteristics.*