

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
( Н И У « Б е л Г У » )**

**ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ**

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО  
МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия  
очной формы обучения, группы 07001747  
Сасан Назгул Муратжанкызы

Научный руководитель  
д.т.н., профессор  
Везенцев А.И.,  
к.х.н., доцент  
Токтабаева А.К.

Рецензент  
Зав. аптекой  
ОГБУЗ «Шебекинская ЦРБ»,  
к.фарм.н. Бондарев А.В.

БЕЛГОРОД 2018

## РЕФЕРАТ

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, включающего 86 наименований, приложений. Работа изложена на 121 страницах машиннописного текста, включающего 52 рисунков, 26 таблиц.

**Ключевые слова:** монтмориллонит, обогащение, кислотная обработка, серная кислота, модифицирование, железосодержащая глина, энтеросорбент, адсорбция, очистка организма, анемия.

**Цель работы:** Получение энтеросорбента на основе монтмориллонит содержащей глины с адсорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и органическому красителю – метиленовому голубому, в то же время с низкой адсорбционной способностью по отношению к ионам железа.

**В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:**

1. Детализировать вещественный состав и физико-химические свойства глин месторождения "Поляна" (Белгородская область, РФ) и «Там Бо» (провинция Лам Донг, Вьетнам) и оценить возможность поглощения ионов тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и органических красителей;

2. Провести отмывку глины водой с целью обогащения её монтмориллонитом;

3. Исследовать влияние кислотной и солевой обработки на химический, минералогический и гранулометрический состав и адсорбционные характеристики;

4. Провести сравнительное исследование сорбционной способности обогащенных глин и глин, подвергнутых кислотной, солевой и кислотно-солевой обработке;

5. Определить антибактериальную способность полученного энтеросорбента.

**Объекты исследования:** глина месторождения «Поляна» (Белгородская область, РФ) и «Там Бо» (провинция Лам Донг, Вьетнам).

**Научная новизна работы:** Выявлено влияние условий кислотного и солевого модифицирования на величину удельной поверхности, коллоидно-химические свойства монтмориллонитовой глины месторождения «Там Бо». Установлено, что в результате обработки серной кислотой эффективность адсорбции исследуемых образцов глин по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  уменьшается от 49%, 59,5% до 43%, 44,7% соответственно, но по отношению к метиленовому голубому эффективность адсорбции увеличивается от 78% до 83%.

При очистке модельного раствора с концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  0,02 моль/л, метиленового голубого 130 мг/л при соотношении сорбент: сорбат = 0,1(г):25мл полученным адсорбентом установлена следующая закономерность: при увеличении времени контакта полученного сорбента с модельным раствором концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и метиленового голубого уменьшаются. Солевая обработка обогащенной глины (0,1 М  $\text{FeSO}_4$ ) привела к увеличению адсорбционной способности по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  от 49% до 64%, по отношению к метиленовому голубому от 78% до 91%.

При контакте водной средой (pH=2) полученный адсорбент Fe-ВТ6 (1 г) выделяет (1,37 мг) ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

Исследовано влияние содержания ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в полученном энтеросорбенте на антибактериальную способность. Выявлено, что ингибирующее действие наноструктурного сорбционно-активного материала Fe-ВТ6 с концентраций (100-200 мг/мл МПБ) на кишечную палочку отсутствует. Высокие концентрации Fe-ВТ6 в диапазоне от 100 до 200 мг/мл МПБ не блокируют бурный рост эшерихий, так как количество кишечных палочек в 4-15 раза ниже, чем при таком же содержании комплексных сорбентов (3,125 мг/мл).

**Теоритическая и практическая значимость:** Детализирован вещественный состав и физико-химические свойства предоставленных образцов глин месторождения "Поляна" и «Там Бо».

Показано, что при обработке представленных образцов глины серной кислотой ухудшается адсорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , но увеличивается по отношению к метиленовому голубому.

Установлен оптимальный режим кислотной обработки глин, при котором достигается увеличение удельной поверхности в 4 раз.

Установлено, что обработка обогащенной монтмориллонитовой глины раствором  $\text{FeSO}_4$  приводит к увеличению содержания железа, и снижению алюминия, что объясняется замещением катионов  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

Получен энтеросорбент с адсорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и метиленовому голубому, который утратил способность сорбировать ионы железа и способен их отдавать в водную среду.

Разработан железосодержащий энтеросорбент на основе монтмориллонита с блокированными активными центрами отвечающими за адсорбцию ионов железа. Разработанный энтеросорбент после проведения доклинических и клинических исследований целесообразно применять в медицинской практике, в частности при анемиях.

**Методология и методы исследований:** энергодисперсионный анализ, метод лазерной дифракции, метод низкотемпературной адсорбции азота, спектрофотометрический метод, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

**Публикации:** По теме диссертации опубликована 1 статья в материалах международной научно-технической конференции «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды» на тему «Активация монтмориллонит содержащей глины» (г. Алушта, Республика Крым, 2018г.)

**Благодарность:** Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н., профессору, зав. кафедрой общей химии Института инженерных технологий и естественных наук Белгородского Государственного Национального Исследовательского Университета Везенцеву А.И. и к.х.н., заместителю декана факультета химии

и химической технологии по научно-инновационной деятельности и международному сотрудничеству Казахского Национального Университета им. аль-Фараби Мылтыкбаевой Ж.К. Хочу поблагодарить сотрудников Центра Коллективного Пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» инженера Япрынцева М.Н. за помощь проведения рентгенофазового анализа, также инженера Новикова В.Ю. за помощь в проведении энергодисперсионного анализа, также выражаю благодарность кандидату ветеринарных наук, доценту Буханову В.Д., аспиранту Михайлюкове М.О. Хочу поблагодарить аспиранта Минь Тхуи Данг за помощь в проведении анализов в лаборатории, учебного мастера Бондареву И.А. за предоставление необходимой посуды и химических реагентов. Выражаю благодарность сотрудникам «Института Metallургии и Обогащения» (Алматы, Казахстан) кандидату технических наук, заведующему лабораторией физических методов исследования Розахуновой Г.С. и младшему научному сотруднику Бахытулы Наурызбеку за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	9
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	11
1.1 Адсорбенты и сорбционные процессы.....	11
1.2 Классификация адсорбентов.....	12
1.3 Силикаты и их структурные особенности.....	13
1.4 Структура монтмориллонита.....	19
1.5 Набухаемость глинистых минералов.....	23
1.6 Кислотная активации монтмориллонитовых глин.....	25
1.7 Роль железа в живых организмах.....	27
1.8 Синтез Fe-монтмориллонита и его применение.....	28
1.9 Адсорбенты в фармакологии и медицине .....	32
Выводы по литературному обзору.....	35
<b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЕ</b> .....	37
2.1 Объекты исследования.....	37
2.2 Обогащение природных глин.....	37
2.3 Кислотная обработка.....	38
2.4 Методика модифицирования обогащенной и кислотнo-активированной глины раствором FeSO <sub>4</sub> .....	40
2.5 Методы исследования.....	40
2.5.1 Определение химического состава экспериментальных адсорбентов...40	40
2.5.2 Определение минералогического состава экспериментальных адсорбентов.....	42
2.5.3 Определение гранулометрического состава экспериментальных адсорбентов.....	45
2.5.4 Определение поглотительной способности экспериментальных адсорбентов по отношению к ионам Cu <sup>2+</sup> .....	46
2.5.5 Определение адсорбционной способности по отношению к органическим красителям.....	48

2.5.6 Определение адсорбционной способности по отношению к ионам $Fe^{3+}$ .....	49
2.5.7 Определение антибактериальной активности глины модифицированной ионами железа .....	50
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	<b>56</b>
3.1 Изучение вещественного состава экспериментальных образцов глин.....	56
3.1.1 Химический состав экспериментальных образцов глин.....	56
3.1.2 Минералогический состав экспериментальных образцов глин.....	58
3.1.3 Гранулометрический состав экспериментальных образцов глин.....	61
3.1.4 Текстурные характеристики обогащенной глины ВТ6.....	62
3.1.5 Морфологические характеристики экспериментальных образцов глин.....	65
3.2 Результаты кислотной обработки обогащенных глин.....	66
3.2.1 Химический состав экспериментальных образцов.....	67
3.2.2 Фазовый состав экспериментальных образцов.....	71
3.2.3 Гранулометрический состав кислотно-обработанных образцов.....	73
3.2.4 Текстурные характеристики кислотно-обработанной глины ВТ6.....	75
3.2.5 Морфологические характеристики кислотно-обработанных образцов.....	77
3.3 Результаты солевого модифицирования экспериментальных глин и продуктов кислотной обработки их.....	78
3.3.1 Химический состав модифицированных образцов.....	78
3.3.2 Фазовый состав модифицированных образцов.....	79
3.3.3 Гранулометрический состав модифицированных образцов.....	80
3.3.4 Текстурные характеристики обогащенной и модифицированной глины ВТ6.....	83
3.3.5 Морфологические характеристики модифицированных образцов.....	85
3.4 Адсорбция ионов $Cu^{2+}$ экспериментальными образцами.....	86
3.5 Адсорбция органических красителей экспериментальными образцами.....	94

3.6 Адсорбция ионам $Fe^{3+}$ экспериментальными образцами.....	100
3.7 Десорбция ионов железа образцом Fe-ВТб.....	107
3.8 Антибактериальные свойства железосодержащей монтмориллонитовой глины.....	109
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>112</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>113</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>122</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

В настоящее время возрос интерес к лечению различных заболеваний методом эфферентной терапии. Энтеросорбенты, используемые для адсорбции токсинов в пищеварительном тракте, для снижения попадания в организм радионуклидов, пестицидов, тяжелых металлов и для лечения ряда заболеваний являются перспективными материалами. Энтеросорбция является простым, доступным и нетравматичным методом. Для расширения сферы применения энтеросорбентов необходимо создавать новые адсорбенты, как селективные так и универсальные.

В настоящее время широко применяются энтеросорбенты на основе лигнина, кремнийсодержащие сорбенты, смектиты, активированный уголь и его современные аналоги. Среди сорбентов наиболее широкое применение получает активированный уголь. Однако кусочки твердого угля могут травмировать слизистую желудка, а также активированный уголь одновременно с токсинами из организма удаляет некоторые витамины и минералы, после того необходимо принимать витамины, чтобы возобновить их содержание в организме.

Энтеросорбенты на основе смектитов стабилизируют слизистый барьер, и защищают его от отрицательного действия ионов водорода (соляной кислоты). Однако высокая адсорбционная емкость энтеросорбентов на основе монтмориллонита приводит к удалению важных элементов для организма человека, таких как железо. Железо является важным элементом в организме, участвующий в процессе дыхания. Железо входит в состав гемоглобина (68 масс.% всего железа в организме), белков – ферритин (27 масс.%), миоглобин (4 масс.%) и трансферрин (0,1 масс.%). Дефицит железа приводит к развитию некоторых заболеваний, как миокардиодистрофия (нарушение обмена веществ в сердечной клетке), низкое артериальное давление, отдышка, недостаточность печени, снижение гемоглобина и др.

Чтобы устранить эти недостатки актуальной задачей является разработка селективного энтеросорбента, обладающего низкой адсорбционной способностью по отношению к ионам железа.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Адсорбенты и сорбционные процессы

Адсорбция в различных областях интересовала ученых с начала прошлого века. Это явление лежит в основе ряда чрезвычайно важных процессов утилитарного значения. Технологическое, экологическое и биологическое значение адсорбции никогда не может быть под вопросом. Его практическое применение в промышленности и охране окружающей среды имеет первостепенное значение. Адсорбция субстратов является первой стадией многих каталитических процессов [1].

Методы разделения смесей в лабораторных и промышленных масштабах все чаще основываются на использовании изменения концентрации компонентов на границе раздела. Кроме того, здесь задействованы такие жизненно важные проблемы, как очистка питьевой и сточных вод, воздуха и почвы. С другой стороны, многие области, в которых технологические инновации охватывают явления адсорбции, были расширены больше через искусство и ремесло, чем через науку. Основное понимание научных принципов далеко позади; отчасти потому, что изучение интерфейсов требует чрезвычайно тщательного экспериментирования, если необходимо получить значимые и воспроизводимые результаты. Однако в последние годы значительные усилия все чаще направлены на устранение разрыва между теорией и практикой. Решающий прогресс в теоретическом описании адсорбции был достигнут, главным образом за счет разработки новых теоретических подходов, сформулированных на молекулярном уровне, с помощью компьютерных методов моделирования и новых методов исследования поверхностных слоев или межфазных областей. Принцип адсорбции и способность некоторых твердых материалов удалять растворенные вещества из воды хорошо описаны в [2].

В течение последних десятилетий были разработаны новые классы твердых адсорбентов, такие как активированные углеродные волокна и

молекулярные сита углерода, фуллерены и гетерофуллерены, микропористые стекла и нанопористые углеродистые и неорганические материалы. Наноструктурированные твердые тела очень популярны в науке и технике и приобрели огромный интерес благодаря своим сорбционным, каталитическим, магнитным, оптическим и тепловым свойствам.

Адсорбционные процессы играют важную роль в защите окружающей среды. В настоящее время одной из наиболее перспективных задач является переработка природного сырья, утилизация отходов и привлечение экологически чистых вторичных продуктов в экономическую переработку. В настоящее время для обработки промышленных сточных вод используются различные сорбенты [3], в том числе специальные искусственные адсорбенты с иерархическими наноструктурами [4]. Алюмосиликаты, такие как каолинит, монтмориллонит и т.д. [5, 6], могут быть интересными для изучения в качестве адсорбентов для очистки сточных вод из-за их слоистой структуры, что отражается в их высокой дисперсности, гидрофильности и хороших ионообменных свойствах. Кроме того, они представляют собой природные недорогие адсорбенты с огромной разведанной и утвержденной минерально-сырьевой базой.

## 1.2 Классификация адсорбентов

По некоторым признакам можно классифицировать адсорбенты на различные группы: 1). по природе (кристаллические и аморфные, набухающие и ненабухающие, порошкообразные и скелетные); 2). по размеру пор (микропористые – от 0,5 до 2,0 нм, мезопористые – от 2,0 до 100 нм и макропористые более 100 нм); 3). по распределению частиц (монодисперсные, би-, три-, полидисперсные); 4). по форме частиц твердого тела (глобулярные, волокнистые, губчатые); 5). по форме пор (сферические, цилиндрические, щелевидные, конические) [7].

Адсорбенты в чистом виде не могут быть представлены одним каким-либо типом. Минералов сорбентов можно выделить на три группы по

особенностям пористой структуры: 1). слоистые силикаты с расширяющейся ячейкой; 2). слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой; 3). слоисто-ленточные силикаты [8].

По характеристикам пористости адсорбенты делятся на непористые, однородно-крупнопористые, однородно-мелкопористые, смешанной структуры и однородно-среднепористые [9].

Монтмориллонит относится к слоистым силикатам с расширяющейся элементарной ячейкой. Он представляет собой микропористый сорбент, который в процессе адсорбции изменяет размер микропор. В зависимости от рода адсорбируемых ионов в результате адсорбции размер кристаллической ячейки увеличивается на 3-10 Å. В межpacketное пространство внедряется один или несколько молекулярных слоев адсорбируемого вещества [10]. Кроме первичной микропористости, адсорбент имеет вторичные поры, образованные зазорами между контактирующими частицами. Их размер составляет 40-70 Å [8]. Поверхность и объем вторичных пор монтмориллонитка намного меньше чем первичных пор [11,12]. Путем обработки минеральными кислотами можно увеличить переходную пористость монтмориллонита [13]. С частичным растворением оксидов железа, магния и алюминия в горячих кислотах и образованием аморфного кремнезема улучшаются адсорбционные свойства монтмориллонита.

### 1.3 Силикаты и их структурные особенности

Силикатные минералы представляют собой породообразующие минералы, состоящие из силикатных групп. Они являются самым крупным и самым важным классом породообразующих минералов и составляют примерно 90 процентов земной коры. Они классифицируются по строению их силикатных групп, которые содержат различные соотношения кремния и кислорода.

**Каолинит**  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ . Каолиниты состоят из одного тетраэдрического листа, связанного с октаэдрическим листом, поэтому они

классифицируются как слоистые силикаты структурного типа 1:1. Две поверхности минерала структурного типа 1:1 образованы различными ионами: одна структурная сетка состоит из кремнекислородных тетраэдров, а другая из алюминий гидроксил кислородных октаэдров. На рисунке 1.1 приведено строение кремнекислородного тетраэдра и алюмогидроксильного октаэдра.

Когда листы 1:1 слагают стопки, ионы  $\text{OH}^-$  одного листа лежат рядом и находятся в тесном контакте с  $\text{O}^{2-}$  слоем его соседа. Из-за этого расположения положительный заряд ионов  $\text{H}^+$  в  $\text{OH}^-$  слое оказывает сильное притяжение для отрицательных ионов кислорода соседних листов. Таким образом, листы каолинита тесно связаны друг с другом. Каолинит - это нерасширяющийся минерал, поэтому он не способен поглощать воду в промежуточное положение (рис. 1.2). На рисунке 1.2 приведено схематическое изображение расположения тетраэдрических и октаэдрических слоев в каолините и монтмориллоните. Каолинит имеет базисное расстояние 0,72 нм, что мало по сравнению с другими глинистыми минералами.

В ИК-спектрах для каолинита зафиксированы валентные колебания обусловленные кремний – кислородными связями при частоте 915, 940, 1010, 1035, 1100  $\text{см}^{-1}$  [14].

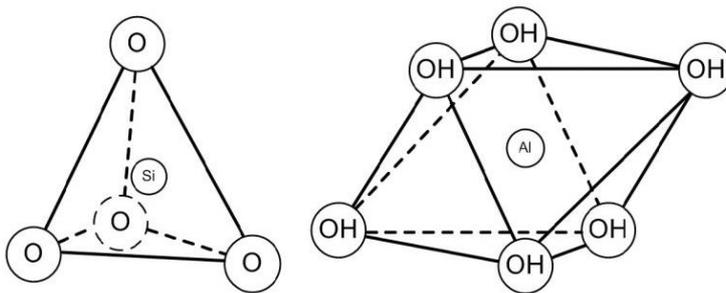


Рис. 1.1. Кремнекислородный тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и алюмогидроксильный октаэдр  $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{3+}$  [15]

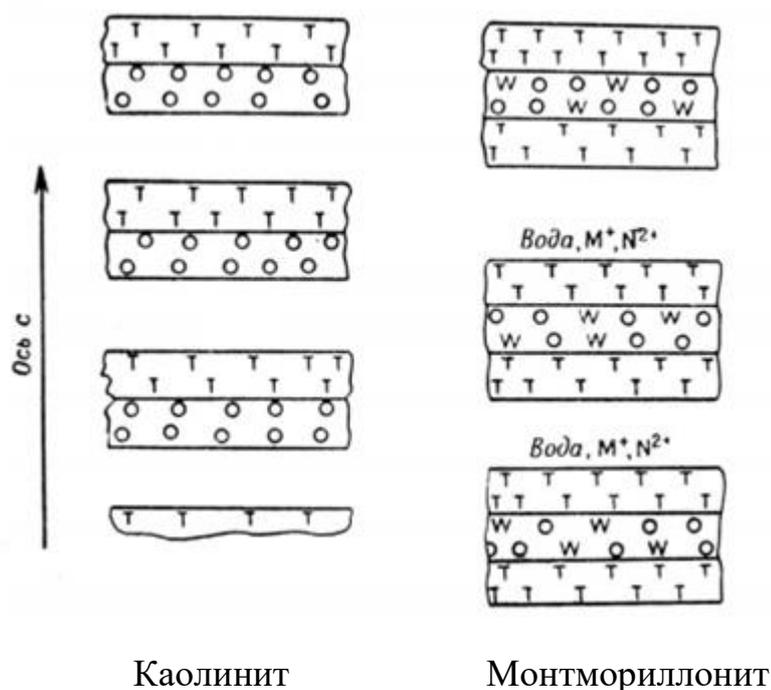


Рис. 1.2. Схематическое изображение расположения тетраэдрических и октаэдрических слоев в каолините и монтмориллоните (по данным работы [16] )

Т - тетраэдрические силикатные слои;

О – октаэдрические алюминатные слои;

W – слои, изоморфно-замещенные в октаэдрическом положении;

$M^+$ ,  $N^{2+}$  - катионы, уравнивающие заряд.

В группу монтмориллонита входят следующие виды минералов: монтмориллонит, бейделлит, нонтронит и сапонит. Формула монтмориллонита –  $Al_{1.67}Mg_{0.33}[(OH)_2Si_4O_{10}]Na_{0.33}(H_2O)_4$ .

В результате проведенных химических анализов установлено содержание компонентов мономинерального монтмориллонита:  $Al_2O_3$  – 11-22 масс.%,  $Fe_2O_3$  – 0-5 масс.%,  $MgO$  – 4-9 масс.%,  $CaO$  – 0.8-3.5масс.%,  $SiO_2$  – 48-56 масс.%,  $H_2O$  – 12-24 масс.%. Главными обменными катионами являются ионы кальция и натрия [17].

Бентонитовой глиной (бентонитом) принято называть глину, содержащую не менее 60 масс.% минерала группы монтмориллонита, размер частиц которых не превышает 0,01 мм. Название монтмориллониту было дано

в 1848 году Демуром и Сальветатом, которые изучали глину из окрестностей города Монморийон, во Франции. А бентонитовые глины получили свое название в 1898 году от форта Бентон, расположенного в штате Вайоминг (США), где первая промышленная добыча их была начата в конце XIX века [18].

Монтмориллонит отличается от каолинита не только составом, но и строением решетки. В монтмориллоните между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров расположены алюминат-октаэдрические слои. Идеальная формула структурной ячейки монтмориллонита  $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [19].

Монтмориллониты (группа смектитов) образуются кристаллизацией из раствора с высоким содержанием растворимого диоксида кремния и магния. Монтмориллонит имеет структуру слоя 2:1. Все тетраэдры в листах содержат ионы  $\text{Si}^{4+}$ . Отрицательный заряд, вызванный замещением, нейтрализуется различными гидратированными катионами, адсорбированными на поверхности слоев. Сила связи между катионами и слоями не очень сильная и зависит от количества присутствующей воды. В сухих монтмориллонитах сила сцепления относительно велика. Во влажных условиях, вода втягивается в межслоевое пространство между слоями и заставляет глину резко разбухать. Характерной особенностью монтмориллонита является обширная поверхность для адсорбции воды и ионов, поэтому катионообменная способность монтмориллонита очень велика. Слои группы смектитов имеют толщину от 0,98 до 1,8 нм или более [20].

Все глинистые минералы показывают разные расширения, каолинит, гидрослюда и хлорит - это нерасширяющиеся минералы. В каолините соединение элементарных пакетов является сильным из-за прочного связывания Н-ОН между слоями. Прочное межслойное связывание пакетов слюды и гидрослюды в основном связано с ионами  $\text{K}^+$ . Монтмориллонит и вермикулит проявляют очень слабую связь между листами из-за того, что они контактируют между собой подобными поверхностями, поэтому они

демонстрируют значительное расширение, особенно во влажных условиях. В хлорите соединение листов является сильным из-за наличия дополнительного положительно заряженного октаэдрического слоя.

Чем меньше размер фрагмента, тем больше отношение его поверхности к объему, которое определяет удельную площадь поверхности. Удельная площадь поверхности низкая у каолинита и гидрослюда, высокая у монтмориллонита и вермикулита. Это связано с тем, что площадь поверхности вне силикатов увеличивается по площади поверхности между листами, называемой межслойной областью (или внутренней поверхностью). Для сравнения, крупный песок имеет удельную поверхность около  $0,01 \text{ м}^2 / \text{г}$ , мелкий песок  $0,1 \text{ м}^2 / \text{г}$ , ил  $0,1-1 \text{ м}^2 / \text{г}$  и гуминовые кислоты  $800-1000 \text{ м}^2 / \text{г}$ . Но в целом активная поверхность монтмориллонита во много раз больше, чем у каолинита. Все это обуславливает огромную активную поверхность монтмориллонита, которая достигает  $700-800 \text{ м}^2/\text{г}$ . Соответственно емкость катионного обмена монтмориллонита составляет  $80-150 \text{ ммоль}/100 \text{ г}$  (для сравнения, емкость катионного обмена каолинита составляет  $3-15 \text{ ммоль}/100 \text{ г}$ ) [21].

Слоистые силикаты щелочных металлов (в том числе канемиты, октосиликаты, макатиты, магадиты и кенйаты) представляют собой класс гидратированных слоистых силикатов, состоящих из слоя кремниевой кислоты (с разной толщиной слоя) и заряжающих (нейтрализующих) межслойных щелочных катионов. Некоторые слоистые силикаты щелочных металлов, такие как магадиты и кенйаты, встречаются в природе. Однако, по сравнению с бентонитом, доступное количество ограничено и недостаточно для промышленного применения [22].

**Гидрослюда.** К группам слюдоподобных минералов относят глинистые минералы, как иллит, глауконит, гидромусковит и др. Иллит может рассматриваться как синоним гидромусковита.

Формула иллита  $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$ . В состав иллита входят окиды  $\text{SiO}_2$  - 50-55 масс.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25–33 масс.%. Содержание

$K_2O$  по сравнению с мусковитом уменьшается до 2–3 масс.%, а вода – возрастает до 8–9 масс.%. Плотность 2,64–2,69 г/см<sup>3</sup> [23].

Пакет кристаллической решетки гидрослюд похож на соответствующий пакет кристаллическую решетку монтмориллонита, т.е. трехслойный. Отличие от монтмориллонита – в межпакетном пространстве иллита располагаются ионы  $K^+$ . Ионы калия связывают отдельные пакеты между собой. Межпакетное расстояние – 1 нм.

В кристаллической решетке иллита, как и в монтмориллоните, происходят изоморфные замещения. В монтмориллоните замещение происходит как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом слоях. А в отличие от монтмориллонита в иллите основные замещения происходят в тетраэдрических слоях. В иллите катионы  $Al^{3+}$  могут замещаться катионами  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , а катионы  $K^+$  - катионами с большим ионным размером, как  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ . Результаты изоморфных замещений приводят к избытку отрицательных зарядов в кристаллической решетке и делают ее электрически неуравновешенной.

Кристаллы иллита обычно крупнее, чем кристаллы монтмориллонита. Это объясняется наличием ионов калия в межпакете кристаллической решетки иллита. Т.е. ионы калия расположенные в межпакетном пространстве скрепляют пакеты, это приводит к большой прочности решетки и неподвижности ионов калия по сравнению с монтмориллонитом. Низкая набухаемость приводит к низкой скорости обмена катионов, катионы с большим ионным размером не могут проникнуть в межслоевые пространства [24]. Минералы имеющие низкую набухаемость имеют незначительную катионообменную емкость.

Таблица 1.1.

Катионообменная емкость глинистых минералов [24, 25].

Минералы	Катионообменная емкость, мг-экв/г	
	[24]	[25]
Вермикулит		1,00-1,50
Аллофан		1,00
Монтмориллонит	0,80-1,50	0,60-1,00
Сапонит	0,69-0,81	
Нонтронит	0,57-0,64	
Хлорит		0,20-0,40
Атапульгит	0,18-0,22	
Иллит	0,13-0,42	0,20-0,40
Каолинит	0,02-0,10	0,02-0,16

#### 1.4 Структура монтмориллонита

Монтмориллонит представляет собой слоистый силикат структурного типа 2:1 и состоит из гидратированного силиката алюминия, где анионный заряд алюмосиликатного слоя нейтрализуется интеркалированием компенсирующих, обмениваемых катионов (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и их скоординированных молекул воды. Структура монтмориллонита представлена в рисунке 1.3.

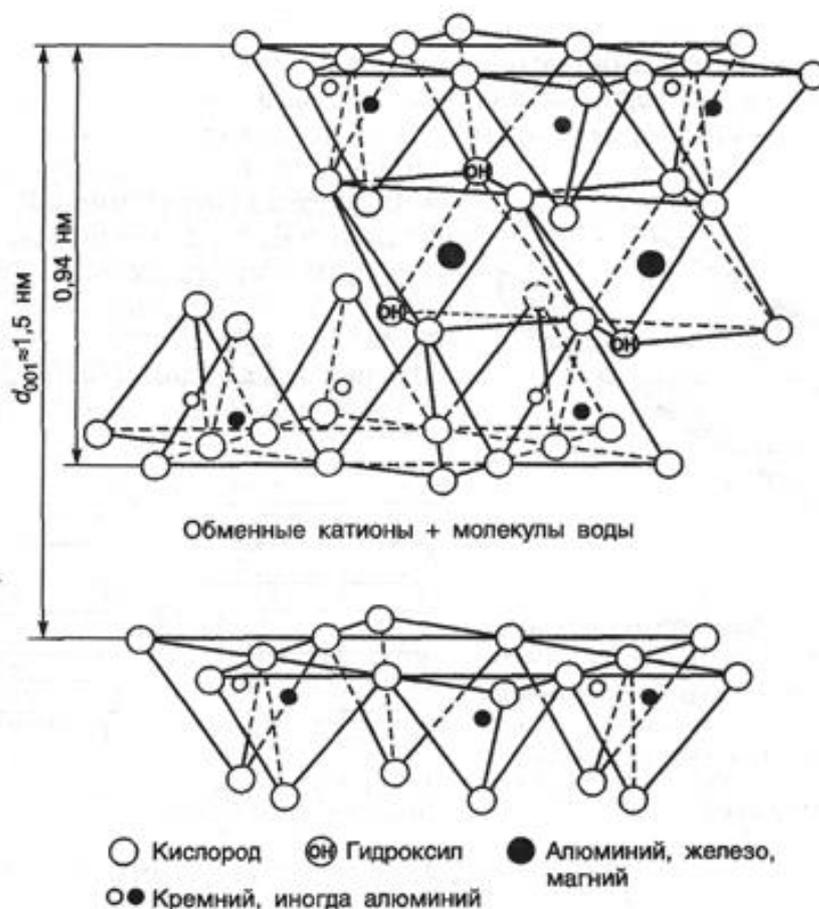


Рис. 1.3. Схематическое изображение структуры монтмориллонита по Гофману [26] и Маршаллу [27]

Монтмориллониты обладают высокой реакционной способностью с различными органическими молекулами, взаимодействующими посредством электростатических взаимодействий (например, ионным обменом), вторичным связыванием (например, адсорбцией нейтральных частиц) или ковалентной связью с получением новых соединений. При модификации монтмориллонитов ионным обменом промежуточные компенсирующие катионы можно обменивать с широким спектром гидратированных неорганических или органических катионов, в том числе аминов или четвертичных аммониевых солей, а также оксония, сульфония, фосфония и более сложных катионных видов, таких как метиленовые синие и катионные красители [28, 29].

Как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом слоях могут происходить изоморфные замещения. Если ионы алюминия замещаются на ионы с меньшим положительным зарядом, как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и / или др., то структурный каркас приобретает отрицательный заряд. Чтобы сохранить электронейтральность в межплоскостных пространствах необходимо внедрить катионы. На реализацию внедрения катионов влияет величина ионного радиуса катиона, проникающего в слоистую структуру и степень гидратации его [30].

Минералы со структурой монтмориллонита по сравнению с другими глинистыми минералами имеют наибольшую катионную емкость. Это объясняется тем, что катионы монтмориллонита в водных суспензиях свободно обмениваются с катионами раствора внутри межплоскостных пространств, на краях и углах граней.

Между силикатными слоями находятся обменные катионы, межплоскостное расстояние монтмориллонита в некоторой степени зависит от размера межслоевых катионов. Монтмориллонит между силикатными слоями в качестве обменного иона  $\text{Na}^+$  имеет один слой молекул воды, а с  $\text{Ca}^{2+}$  имеет два молекулярных слоя воды. Межплоскостное расстояние в направлении оси  $z$  равно 12,5 Å и 15,5 Å соответственно с обменными катионами натрия и кальция. Если при удалении всех межслоевых молекул структура минерала полностью сжимается, то повторное набухание происходит с трудом [31]

Как было подтверждено Маршаллом [27] и Хендриксом [32], реальный состав монтмориллонита отличается от теоретической формулы. В тетраэдрической координации решетки кремний может быть замещен ионами алюминия, фосфора или в октаэдрической сетке алюминий магнием, железом, литием, никелем, цинком и т.д. По литературным данным [33] в тетраэдрической сетке ионы  $\text{Si}^{4+}$  могут замещаться на ионы  $\text{Al}^{3+}$  около 15 ат.%. В октаэдрической сетке замещение ионов алюминия на магний может быть в соотношении 1:1 или  $2\text{Al}^{3+}$  на  $3\text{Mg}^{2+}$ . При полной замещении ионов алюминия на магний образуется минерал сапонит, железом – нонтронит, цинком – соконит, хромом – волконскоит.

Плотность монтмориллонита 1,7-2,7 г/см<sup>3</sup>. Количество воды в монтмориллоните изменяется в зависимости от влажности воздуха. В среде, насыщенной водяными парами монтмориллонит поглощает воду, а в сухом среде – отдает. Минерал теряет почти всю молекулярную воду при нагреве до 200<sup>0</sup>С. При нагреве (100-300<sup>0</sup>С) теплопроводность глин снижается в 3-4 раза и ухудшаются сорбционно – изолирующие свойства [34].

Минералы группы монтмориллонита с размером частиц 10<sup>-5</sup>-10<sup>-7</sup> см образуют устойчивые коллоиды. На коллоидность влияет степень диссоциации структуры минерала, т.е. чем выше диссоциация, тем интенсивнее образуются коллоиды. В среднем у монтмориллонита набухаемость достигает до 85 об.%, у бентонита (ненабухающие монтмориллониты) 40 об.% [35].

Монтмориллонит, своего рода природный глинистый минерал, широко используется в восстановлении окружающей среды из-за его превосходной способности к набуханию, большой удельной поверхности и высокой катионообменной способности [36]. Природные монтмориллониты демонстрируют небольшую адсорбционную способность к органическим красителям из-за недостаточного ионного обмена. Органическое модифицирование является распространенным методом улучшения адсорбционных способностей природного монтмориллонита по отношению к органическим красителям [37].

В работе [38] были успешно получены неионные монтмориллониты, модифицированные поверхностно-активными веществами. Органо-монтмориллониты (ОМТ) с более высокими поверхностно-активными нагрузками имеет более высокое содержание органического углерода, но меньшую удельную площадь поверхности. Полученные ОМТ показали улучшенную адсорбционную способность по отношению к катионному органическому красителю – метиленовой голубой. Это объясняется тем, что модифицированные неионогенным поверхностно-активным веществом ОМТ все еще сохраняют катионообменную емкость. Количество адсорбированного

метиленового голубого увеличивается с увеличением содержания поверхностно-активного вещества. Это указывает на то, что поверхностно-активные вещества в кластерах имеет большой вклад в адсорбционную способность. Таким образом, новые ОМТ, модифицированные неионными поверхностно-активными веществами, могут быть очень перспективными кандидатами для удаления катионных органических загрязнителей.

### 1.5 Набухаемость глинистых минералов

Глины структурного типа 2:1 – слоистые минералы с промежутками между слоями, которые могут адсорбировать молекулы воды, катионы и анионы. Глинистые минералы могут разбухать за счет увеличения пространства между слоями, в котором размещаются адсорбируемые частицы.

Связь между пакетами монтмориллонита является слабой, что способствует легкому набуханию в водных растворах. Т.е. при набухании увеличивается объем глинистой массы, влажность и возникает давление набухания. Давление набухания – это давление, которое глинистая масса оказывает на внешнее ограничение в процессе своего набухания. Численно оно равно противодействию.

Влажность набухания ( $W_n$ ) и давления ( $P_n$ ) характеризуют способность глины к набуханию. По величине давления набухания ( $P_n$ ) глинистые минералы подразделяются на:

- ненабухающие –  $P_n < 0,0025$  МПа;
- слабонабухающие -  $P_n = 0,025-0,1$  МПа;
- средненабухающие -  $P_n = 0,1-0,25$  МПа;
- сильнонабухающие –  $P_n > 0,25$  МПа [39].

На величину и характеру набухания глинистых пород влияет минеральный состав, дисперсность и структура. Монтмориллонит обладает наибольшим набуханием, так как в своем составе имеет подвижную кристаллическую структуру, а каолинит наименьшую – т.к. его структура более жесткий [40].

Процесс набухания глинистых минералов зависит от количества добавляемой воды и состоит из нескольких стадий.

I стадия - (до 0,5 г воды на 1 г глины) за счет процессов, связанных с гидратацией межслоевых катионов происходит кристаллическое набухание. Если межслоевый катион имеет заряд +1 и сильно гидратирован, то следует вторая стадия.

II стадия (стадия осмотического набухания) – происходит раздвижение слоев вплоть до содержания воды 3 г на 1 г глины.

Отмечено [41], чтобы преодолеть потенциальный барьер при переходе из внутрискристаллической области в область макроскопического набухания, энергия гидратации достаточна только в случае  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  из одновалентных катионов. А в случае  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  энергия гидратации недостаточна, даже при образовании межслоевого пространства толщиной более двух молекул воды. Если 10 г воды добавить на 1 г глины, то монтмориллонит образует тиксотропный гель. При этом подвижность частиц ограничивается взаимодействиями типа грань-базальная плоскость [42]. При дальнейшем разбавлении образуется золь. По мере увеличения содержания воды происходит постепенное разупорядочивание слоев.

Обычно частицы глинистых минералов заряжены отрицательно [43].  $\zeta$ -потенциал зависит от природы адсорбированных катионов, от величины их ионных радиусов и степени гидратации. Кроме того, поскольку на боковых гранях частиц имеются гидроксильные группы, связанные с кремнием и алюминием, потенциал частицы увеличивается по мере увеличения pH.

Глинистые частицы коагулируют под действием электролитов, и в присутствии двухзарядных катионов степень агрегации значительно возрастает по сравнению с Na-формами минералов. Интересно, что в разбавленных (порядка 0,2 масс.%) дисперсиях натриевого монтмориллонита добавление малых количеств электролита, хотя и сжимает ДЭС, но приводит к увеличению дисперсности частиц. На боковых гранях частиц адсорбируются анионы, идет нейтрализация катионов, и отрицательно заряженные базальные

грани перестают притягиваться к боковым граням. Тот же эффект наблюдается при добавлении малых количеств нейтральных водорастворимых полимеров и НПАВ [44].

### **1.6 Кислотная активации монтмориллонитовых глин**

Некоторые глинистые минералы обладают достаточно высокими адсорбционными свойствами, но модифицирование большую часть из них приводит к изменению структуры, удельной поверхности а также химической природы. Различные способы модифицирования дают возможность получить эффективные адсорбенты органических и неорганических веществ.

Высокая площадь поверхности придает смектиту высокую адсорбционную способность по отношению к многим газам, что делает его очень эффективным в различных промышленных применениях.

Кислотная активация направлена на развитие максимальной величины их адсорбционной емкости и удельной поверхности. Изменение этих параметров зависит от природы кислоты, ее концентрации, соотношения кислоты и глины, температуры, длительности обработки и дисперсности глинистых минералов [45].

При нагревании адсорбированная вода с наружных поверхностей и цеолитная вода из каналов теряются, следовательно, адсорбционная способность цеолита увеличивается. Чтобы увеличить площадь удельной поверхности, пористость и адсорбционную способность газов, глинистые минералы обычно активируются с использованием растворов азотной, соляной или серной кислоты. Эта обработка приводит к замене обменных катионов на  $H^+$ , растворению некоторых акцессорных минералов, таких как кальцит и гипс, и удалению некоторых ионов алюминия из тетраэдрического слоя и некоторых ионов железа, алюминия и магния из октаэдрического слоя. Основной минеральный компонент образца, а также тип и количество других присутствующих глинистых минералов играют важную роль в свойствах адсорбции газа [46, 47].

У бентонитов, с обменной емкостью не менее 100 мг·экв/г, и содержанием более 60 масс.% монтмориллонита, неорганические катионы поглощаются более полно и интенсивно, чем органические катионы. Для внедрения органических катионов в структуру монтмориллонита щелочноземельный бентонит предварительно переводят в активную форму, так как у щелочноземельного бентонита обменная емкость равна 60 мг·экв/г.

Авторы [48] после механоактивации бентонита насыщали его четвертичной аммониевой солью (ЧАС) алкилбензилдиметиламмоний хлоридом с  $R=C_{10}-C_{17}$ . Полученный органобентонит показал степень набухания в пять раз выше чем у исходной формы. Указанные авторы зафиксировали, что алкильные цепи в составе четвертичной аммониевой соли увеличивают межплоскостное расстояние в структуре монтмориллонита.

В работах [45, 49] было исследовано влияние серной кислоты на структуру бентонита. Было выбрано массовое соотношение сухого бентонита к кислоте (20 масс.% раствор серной кислоты) = 1:3. Активация проводилась в течение 1 часа, а также для определения эффекта времени обрабатывали в течение 6 часов. Установлено, что длительность активации влияет на ионообменные свойства минералов [50]. Наблюдалось, что при обработке в течение 1 часа получается максимальная концентрация протонов на поверхности монтмориллонита, при длительной обработке увеличивалось содержание диоксида кремния на 15-20 масс.%, а также вытеснение щелочных и щелочноземельных металлов, железа и алюминия из указанного минерала. Для монтмориллонита уменьшение размера радиуса обменных катионов приводит к увеличению величины удельной поверхности. При кислотной активации в течение шести часов и последующего модифицирования хлоридом магния ( $MgCl_2$ ) происходит максимальное увеличение удельной поверхности. Это объясняется тем, что при длительной активации (6 часов) кислотой из структуры монтмориллонита вымываются катионы металлов с его поверхности и увеличивается пористость продукта.

В эксперименте [51] исследовалось влияние активации на адсорбционные свойства бентонита. Активация проводилась следующим способом: 50 г бентонита обрабатывали 500 мл серной кислоты с концентрацией 3 М в течение 6 часов при 103<sup>0</sup>С. В результате активации содержание (масс.%) диоксида кремния увеличивалось от 55,7 до 65,33, оксида кальция и натрия уменьшались соответственно от 3,48 и 6,12 до 1,87 и 2,54.

Исследование [52] показало, что продукты адсорбции бентонита обладают возможностью экономически эффективным восстановлением и повторным использованием без заметной потери производительности. Одним из способов улучшения адсорбционных свойств минеральных адсорбентов, таких как бентонит, является обработка серной кислотой. Результаты работы [53, 54] показали, что обработка бентонита с использованием серной кислоты изменяет химические свойства, увеличивает удельную поверхность и поверхностную кислотность адсорбента. Серная кислота более эффективна, чем другие кислоты, таких как хлористоводородная кислота, из-за изменений химического состава и изменений физико-химических свойств бентонита, таких как кристалличность, катионообменная емкость, селективность, пористость, площади поверхности, кислотность поверхности и каталитическая способность кислотной модификацией [55, 56].

### **1.7 Роль железа в живых организмах**

Железо (Fe) является микроэлементом, и его ежедневное потребление в миллиграммах достаточное для нормального здоровья. Несмотря на такое низкое диетическое требование, дефицит железа из-за недоедания является глобальной проблемой здравоохранения. Средний взрослый человеческий организм имеет типичное содержание железа около 4 г и около 50% из которых находится в гемоглобине, около 25% хранится в печени, а остальные составляют миоглобин и множество других железосодержащих белков. Млекопитающие получают железо исключительно из своего рациона, тогда

как гем-железо, в основном из животных источников в виде гемоглобина или миоглобина, эффективно абсорбируется, поглощение неорганического негема железа, присутствующего в самых разных диетах, очень неэффективно. Люди съедают приблизительно 12-18 мг / день диетического железа, из которых только 1-2 мг поглощается.

### **1.8 Синтез Fe-монтмориллонита и его применение**

Нонтронит, богатый железом диоктаэдрический минерал группы монтмориллонита, редко встречается в почвах. В подпочвах обнаружен ряд монтмориллонитовых глин, имеющих высокое содержание оксида железа. Содержание оксида железа в этих глинах составляло от 9 до 32 масс.% и указывает широкий диапазон замещения железа в октаэдрическом положении [57]. Нонтронит образуется при выветривании серпентинов и дунитов. Месторождения нонтронита Халиловский (Южный Урал), Кемпирсайский (Актюбинская область Казахстана) и других районов. Установлен также на горе Магнитной (Южный Урал), в Кривом Роге и Приазовье (Украина) и в других пунктах.

При анализе химического состава нонтронитов некоторые из образцов трудно собрать без примесей. Непостоянный химическо-минералогический состав природного нонтронита делает выработку дорогостоящим и требуется высокая трудозатрата.

В последнее время глины, обогащенные железом, используется в качестве гетерогенного Фентон-катализатора для удаления органических загрязнений в воде [58].

Поскольку хорошо известно, что оксиды железа и марганца являются потенциальными носителями тяжелых металлов (например, свинца), чтобы улучшить сорбционную способность природных цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов, некоторые эксперименты были посвящены изменению их поверхности этими оксидами металлов. Исследователи [59, 60] сообщают, что более эффективный адсорбент ионов Pb получен путем

модифицирования природного цеолитного образца ионами Fe (III) в сильноосновных условиях. Они наблюдали увеличение адсорбции свинца природным и Fe(III)-модифицированным цеолитом с увеличением дозы адсорбирования и начальной концентрацией свинца. Максимальный адсорбированный вес свинца в применяемых экспериментальных условиях для природного цеолита составлял 66 мг/г и для Fe(III)-модифицированного цеолита - 133 мг/г.

Для синтеза оксидной системы Fe-клиноптилолит [59] с высокой площадью поверхности использовался клиноптилолит, то есть природный цеолит, который апробирован для удаления ионов  $Mn^{2+}$  из образцов питьевой воды. Новая система была получена путем добавления натурального клиноптилолита в раствор нитрата железа в сильно щелочных условиях. Система Fe-клиноптилолит имеет удельную поверхность, равную 151,0 м<sup>2</sup>/г. Эксперименты по адсорбции проведены для определения эффективности системы клиноптилолит и Fe-клиноптилолит при удалении марганца из питьевой воды. Адсорбционные эксперименты проводили путем смешивания 1,00 г каждого из субстратов с определенным объемом проб воды, загрязненных марганцем с 10 различными концентрациями  $Mn^{2+}$  (от  $3,64 \cdot 10^{-6}$  до  $1,82 \cdot 10^{-2}$  М или от 0,2 до 1000 м.д.). В настоящих экспериментальных условиях [59] адсорбционная способность к ионам  $Mn^{2+}$  для клиноптилолита составляла 7,69 мг / г, тогда как система Fe- клиноптилолита составляла 27,12 мг / г. Основные факторы, способствующие разностной адсорбционной способности двух твердых тел, связаны с новыми видами поверхности и отрицательным зарядом системы Fe-клиноптилолита. Кроме того, авторы данного исследования зафиксировали высвобождение уравновешенных ионов уравновешивающих электрический заряд, то есть  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^{+}$  и  $K^{+}$ ), а также растворение каркаса из Si и Al. Было обнаружено, что для большинства образцов система Fe-клиноптилолит высвобождает более низкие концентрации  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^{+}$  и более высокие концентрации  $K^{+}$ , чем клиноптилолит, тогда как растворение Si/Al было ограничено.

Смесь 0,01 М растворов Fe(III) и монтмориллонита при pH 3,5 с последующим повышением pH до 9 приводит к образованию двух типов синтезированных монтмориллонитов, модифицированных Fe(III). Когда количество раствора Fe(III) является относительно низким, происходит интеркаляция и адсорбция железа, что приводит к образованию образца монтмориллонита, который содержит в основном прослойки/сорбированной Fe(III). Когда количество раствора Fe(III) относительно высокое, образуются гидроксид железа, такой как ферригидрит, помимо межслойного/сорбированного Fe(III). В обоих случаях железо находится в тесном контакте с монтмориллонитом, поскольку отдельные положительно заряженные частицы не могут быть обнаружены электрофорезом. Синтезированные образцы являются относительно хорошим адсорбентом поглощающим фосфаты. Адсорбция фосфатов на этих образцах значительно выше, чем на чистом монтмориллоните. А также адсорбция фосфатов выше, чем на чистом ферригидрите. Оба вида модифицированных монтмориллонитов прослой/сорбированные Fe(III) и ферригидрит, вносят значительный вклад в адсорбцию [61].

В работе [62] измерения адсорбции и десорбции азота показали, что удельная площадь поверхности глин модифицированных  $\text{FeCl}_2$  была увеличена в четыре раза по сравнению с удельной поверхностью исходных глин. Фактически, столбчатая глина, приготовленная с использованием активированной кислотой глины в качестве исходного материала, показала более высокую активность из-за большого количества кислотных центров. Полученные столбчатые глины, демонстрирующие высокие удельные площади и узкое распределение размеров пор, также могут быть использованы в качестве катализаторов во многих каталитических реакциях в органическом синтезе. Авторы [63] показали, что Fe-, и Fe-Al-модифицированные глины являются эффективными катализаторами окисления фенола, азокрасителя кислотный хром темно-синий (КХТС), активными центрами в которых являются ионы железа. Выявлено, что каталитическая активность

модифицированных глин зависит от содержания железа, соотношения Fe/Al и удельной поверхности получаемых материалов. При оптимальном соотношении Fe/Al (1/1) время полного разложения фенола сокращается в 1,4 раза.

В исследовании [64] Fe(OH)<sub>3</sub>-монтмориллонит был получен с использованием простого метода мокрого химического синтеза. Удаление арсенита (As (III)) с использованием нативного монтмориллонита и Fe(OH)<sub>3</sub>-монтмориллонитата сравнивали и оценивали с помощью экспериментов по адсорбции, проводимых в различных условиях (доза адсорбента, концентрация железа, время контакта, pH и начальная концентрация As (III)). Наблюдалась быстрая кинетика адсорбции, в которой более 55% As(III) удаляли с использованием Fe(OH)<sub>3</sub>-монтмориллонитата в течение первых 30 с процесса адсорбции. Оптимальная адсорбция As(III) была получена в интервале pH от 6 до 7. Было определено, что адсорбционная способность исходного монтмориллонита была увеличена до более чем в пять раз после модификации железом. Представленный адсорбент Fe(OH)<sub>3</sub>-монтмориллонит можно использовать для очистки загрязненных мышьяком подземных вод, питьевой воды или сточных вод.

Экологически доброкачественные и окислительно-восстановительные ионы металлов Fe(II) и Fe(III) в прослойке монтмориллонита могут придать продукту много технологических применений. Большинство Fe-монтмориллонитов в литературе связаны с ионами Fe(III), которые были применены в разных областях, включая столбчатые глины в качестве катализаторов органических реакций [65] и адсорбентом для удаления токсикантов из окружающей среды [66]. Эти Fe-монтмориллониты обычно получают путем катионного обмена и/или интеркаляции Na-монтмориллонита гидролизованной ионами Fe(III). Если ионы Fe(II) являются межслойными катионами монтмориллонита, ожидается, что они будут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. До сих пор изучалось только структура Fe(II)-содержащих глинистых минералов [67], но применение этих

глинистых минералов было ограничено из-за окислительно-восстановительного свойства ионов железа и/или отсутствие наличия таких окислительно-восстановительных глинистых минералов в значительных объемных количествах в природных условиях.

### **1.9 Адсорбенты в фармакологии и медицине**

Энтеросорбенты – это средства с поглощающими свойствами, которые принимают для выведения из организма вредных и токсических веществ. Методы лечения заболеваний с использованием энтеросорбентов по существу являются традиционными методами, включающими введение лекарств в организм [68]. Наиболее распространенным и широко используемым неспецифическим энтеросорбентом является активированный уголь, представляющий собой материал с развитой пористой структурой. Он вводится в желудочно-кишечный тракт пациента пероральным или интубационным методом [69].

История применения энтеросорбентов началась в глубокой древности: врачи Древнего Египта, Индии, Греции использовали древесный уголь, глину для лечения отравлений, дизентерии, желтухи и других заболеваний. В профилактической цели энтеросорбцию в первые предложил Авиценна [70].

Открытие антибиотиков существенно снизил интерес к сорбентам. Однако, появление препаратов с высокой сорбционной емкостью, способствующих удалению из организма метаболитов и токсинов, а также успешный опыт использования подобных лекарственных средств для выведения радионуклидов у участников ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС, стали причиной новой волны интереса к энтеросорбции.

Активированный уголь и диосмектит считаются полезными обеззараживающими средствами для желудочно-кишечного тракта, которые ограничивают поглощение попавших в организм токсинов в кровь и, следовательно, в человеческое тело [71].

Лекарственные препараты, на основе активированного угля могут быть травматичными для слизистой оболочки пищеварительного тракта. При длительном применении возможны побочные эффекты - запоры, диарея, гиповитаминоз, снижение всасывания из ЖКТ питательных веществ, гормонов [72].

В фармакологии и медицине важную роль играет глина, так как она используется для приготовления различных лекарств. Этот особый аспект глины известен как глиняная терапия. Он основан на способности глины и глинистых минералов адсорбировать и удерживать вредные и токсичные вещества. Благотворное влияние этих материалов на здоровье человека, особенно в лечении желудочно-кишечных расстройств, было признано давно. Среди разновидностей глины и глинистых минералов, в медицине используются бентониты, на основе монтмориллонита и каолинита.

Глины широко используются в традиционных дерматологических средствах. В Мексике, например, глины, естественно обогащенные церием, используются для лечения ожогов [73].

Исследователями [74] НИУ «БелГУ» получены комплексные препараты, которые обладают антибактериальными свойствами. Данные препараты были получены путем обработки монтмориллонитсодержащей глины парами и раствором тимола. Полученные препараты влияют бактерицидно на стафилококки и кишечную палочку.

В гастроэнтерологии глина используется перорально в качестве защитного агента при гастрите и диарее. Адсорбционная способность энтеросорбентов является серьезным недостатком для абсорбции желудочно-кишечного тракта многих перорально вводимых лекарств (например, дигоксина, хинидина, амфетамина, ципрофлоксацина и тетрациклина) [75, 76].

В настоящее время существует энтеросорбенты, на основе глин: «Смекта» (Франция), «Неосмектин» (Россия), «Белая глина», «Каопектат» (США) и др., так и на основе других природных адсорбционноактивных материалов: «Энтеросгель», «Полисорб МП» и др. [77].

Неосмектин имеет высокий адсорбционный эффект в отношении ионов водорода, пепсина, желчных кислот, кишечных газов, вирусов, бактерий и их токсинов [78].

Авторами работы [79] проведен сравнительный анализ адсорбционной способности (по отношению к ионам металлов Cd, Zn, Fe, Cu) различных композиционных энтеросорбентов, используемых в настоящее время. Результаты исследования показали, что композит «Полисорб МП» + «Микотин» хорошо адсорбирует ионы железа и меди.

Высокая адсорбционная емкость энтеросорбентов на основе монтмориллонита приводит к удалению важных элементов для организма человека, таких как железо.

Недостаток железа может привести человека и животных, в том числе поросят к различным заболеваниям и алиментарную анемию. При заболевании алиментарной анемии уменьшается количества эритроцитов и гемоглобина, это приводит отставанию животных в росте и различным заболеваниям.

Алиментарная анемия широко распространена и наносит большой экономический ущерб. Основной причиной алиментарной анемии является дефицит железа. До месячного возраста поросятам требуется 8-10 мг железа. Молоко свиноматки бедно железом, поросята в сутки с молоком могут получить только 1-1,5 мг железа, этого количества не хватает для нормальной жизни поросят [80]. Чтобы восполнить количество железа животноводы вводят внутримышечно поросятам различные железосодержащие препараты, такие как импозил-200, имферон, миофер, ферродекс, армидекстран, ферроглюкин и др. Однако, эти внутримышечные препараты вызывают серьезное воспаление мышечных тканей и поросята заболевают. Свободное железо может действовать на белки. Технологично этот процесс трудоемок, поэтому перспективным путем является использование железосодержащие энтеросорбенты в виде кормовой добавки. Железосодержащий монтмориллонит дает возможность очищать организм от токсических веществ и в то же время восстанавливает содержания железа.

В работе [81] указывается, что существуют специфические активные центры определяющие адсорбцию ионов элементов. Т.е. насыщение монтмориллонита ионами железа может дать возможность блокировать активные центры отвечающие за поглощение ионов железа.

### **Выводы по литературному обзору**

1. Адсорбционные процессы играют важную роль в промышленности, защите окружающей среды, медицине и др. В настоящее время одной из наиболее перспективных задач является переработка природного сырья, утилизация отходов и привлечение экологически чистых вторичных продуктов в экономическую переработку. В настоящее время для обработки промышленных сточных вод используются различные сорбенты, в том числе специальные искусственные адсорбенты с иерархическими наноструктурами и алюмосиликаты, такие как каолинит, монтмориллонит и т.д. Алюмосиликаты представляют собой природные недорогие адсорбенты с огромной разведанной и утвержденной минерально-сырьевой базой.

2. Глинистые минералы обладают высокой катионообменной способностью, что определяет возможность широкого спектра их применения. Монтмориллонит является одним из слоистых минералов, имеющий высокую удельную поверхность. На эффективность адсорбционных свойств влияет размер частицы, удельная поверхность, катионообменная емкость. Благодаря высокой набухаемости и катионообменной способности монтмориллонита некоторые ионы из раствора заменяются на ионы в кристаллической решетке и на поверхности минерала.

3. Модифицирование монтмориллонитсодержащей глины позволяет получить адсорбенты с высокоэффективными свойствами. В настоящее время используется термическое, кислотное и кислотнo-солевое модифицирование.

4. Глина широко используется в фармакологии и медицине. Высокая адсорбционная способность и отсутствие микротравматического действия глины на слизистую желудочно-кишечного тракта позволяют её использовать

в качестве энтеросорбента. Однако высокая адсорбционная емкость энтеросорбентов на основе монтмориллонита приводит к удалению важных элементов для организма человека, в том числе таких как железо. Модифицирование монтмориллонитсодержащей глины ионами железа даст возможность блокировать активные центры отвечающие за адсорбцию ионов железа.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЕ

### 2.1 Объекты исследования

В Шебекинском районе Белгородской области глинистые отложения отличаются наличием в них прослоев мергелей и мергелистых глин с преобладанием монтмориллонита, каолинита, клиноптилолита, гейландита, кварца, с наличием гидрослюд.

На территории Социалистической республики Вьетнам существует большое количество месторождений монтмориллонитовых глин. По оценке вьетнамских геологов запасы бентонита провинции Лам Донг составляют 178 млн. м<sup>3</sup>, в том числе 59 млн. м<sup>3</sup> монтмориллонита.

В качестве сырьевых материалов для получения железосодержащих форм монтмориллонита использовались монтмориллонит содержащие глины:

- ГИШ-2 - отобрана из глубины 5-6 м, желто-зеленого света, месторождения «Поляна» (Шебекинский район, Белгородская область, Россия);

- ВТ6 – обогащенная монтмориллонитом глина светло-коричневого света с содержанием 45-47 масс.% монтмориллонита, месторождения «Гам Бо» (провинция Лам Донг, Вьетнам).

### 2.2 Обогащение природных глин

Обогащение проводили седиментационным (гравитационным) методом. Природную измельченную глину заливали водой (массовое соотношение глина/вода = 1:10) и оставляли для набухания и предварительного диспергирования в течение 24 часов, затем полученную суспензию тщательно перемешивали. В соответствии с табл.2.1., через 20 мин после перемешивания декантацией из верхнего 10 см-го слоя суспензии отделяли высокодисперсную (с размером частиц менее 0,01 мм) глиняную фракцию. Глиняная суспензия отстаивалась, осветленную воду сливали. Отмывка проводилась до тех пор

пока вода не стала прозрачной. Полученную фракцию высушивали в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Таблица 2.1.

Зависимость размера частиц от продолжительности отстаивания и глубины отбора проб глиняной суспензии при  $22,5\text{-}25^\circ\text{C}$  (ГОСТ 12536-79)

Диаметр частиц, мкм	Удельная масса частиц, г/см <sup>3</sup>	Глубина взятия пробы, см	Интервалы времени взятия суспензии в зависимости от температуры	
			22,5 <sup>0</sup> С	25 <sup>0</sup> С
Менее 50	2,6	25	1 мин 49 с	1 мин 43 с
“ 10	-	10	18 мин 06 с	17 мин 06 с
“ 5	-	10	1 ч 12 мин 24 с	1 ч 08 мин 25 с
“ 1	-	5	24 ч 36 мин 25 с	24 ч 18 мин 25 с

### 2.3 Кислотная обработка

В работе [81] было исследовано влияние серной кислоты на структурно-морфологические и адсорбционные характеристики монтмориллонит содержащей глины ГИШ-2. Обработка проводилась 10, 20 и 30 масс.% растворами серной кислоты (расход кислоты оставался постоянным, 0,36 г 98 масс.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 г активируемого образца, меняли лишь количество добавляемой воды) при  $97\text{-}98^\circ\text{C}$  в течение 1 и 6 часов. Были выбраны оптимальными условиями активации глины 6 часов 30 масс.% серной кислотой при температуре  $97\text{-}98^\circ\text{C}$ .

Ранее профессором Ш.Б. Батталовой [32] обработка бентонитовых глин проводилась раствором серной кислоты разной концентрации при комнатной температуре в течение различных промежутков времени. В результате анализов было установлено, что оптимальные условия обработки глины 30 масс.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в течение 6 дней при комнатной температуре.

В нашей работе обработка серной кислотой монтмориллонитсодержащей глины проводилась при температуре 95-98<sup>0</sup>С в течение 6 часов. Полученная смесь при массовой соотношении кислота:глина = 0,36:1 имеет вязкую форму. Так как низкая текучесть смеси затрудняет механического перемешивание обработку проводили при массовой соотношении 1:1, 2:1, 3:1.

#### *Кислотная обработка глины ГИШ-2*

Измельченную и просеянную через сито с размером ячейки 0,16 мм, обогащенную глину заливали 30 масс.%-ной серной кислотой при массовом соотношении кислота:глина = 1:1, 2:1 и 3:1. Полученные смеси выдерживали на водяной бане в течение 6 часов при температуре 95-98<sup>0</sup>С и постоянном перемешивании.

После окончания обработки глину промывали дистиллированной водой до полного удаления сульфат-ионов. Окончание промывки определяли по качественной реакции на сульфат-ион раствором хлорида бария. Отмытый образец высушивали при 105-110<sup>0</sup>С в сушильном шкафу в течение 5-6 часов.

#### *Кислотная обработка глины ВТ6*

Опытным путем установлено параметры обработки серной кислотой = 20 масс.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в течение 6 часов при соотношении кислота:глина = 2:1. В работе [82] указано, что обработка серной кислотой с концентрацией больше 20 масс.% приводит к полному разрушению глинистых минералов и обогащению диоксидом кремния. Обработка серной кислотой с меньшей концентрацией чем 20 масс.% не позволяет достичь желаемых параметров.

Измельченную и просеянную через сито с размером ячейки 0,16 мм, глину заливали 20 масс.%-ной серной кислотой при массовом соотношении кислота:глина = 2:1. Полученную смесь выдерживали на водяной бане в течение 6 часов при температуре 95-98<sup>0</sup>С и постоянном перемешивании.

После окончания обработки глину промывали дистиллированной водой до полного удаления сульфат-ионов. Окончание промывки определяли по качественной реакции на сульфат-ион раствором хлорида бария. Отмытый образец высушивали при 105-110<sup>0</sup>С в сушильном шкафу в течение 5-6 часов.

## **2.4 Методика модифицирование обогащенной и кислотнo-активированной глины раствором FeSO<sub>4</sub>**

Обогащенную и кислотнo-обработанную глину просеянную через сито с размером ячейки 0,16 мм поместили в стакан объемом 600 мл, заливали водой при массовом соотношении глина:вода = 1:10. Полученную суспензию перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре, после одного часа перемешивания в суспензию добавили по каплям 0,1 М раствор FeSO<sub>4</sub> (массовое соотношение глина:модифицирующий агент = 20:1). После окончания обработки глину промывали дистиллированной водой, фильтровали и высушивали при 105-110<sup>0</sup>С в сушильном шкафу в течение 5-6 часов.

## **2.5 Методы исследования**

### **2.5.1 Определение химического состава экспериментальных адсорбентов**

Химический состав исследуемых глин определяли методом энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) представляет собой метод химического микроанализа, используемый в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). ЭДС обнаруживает рентгеновские лучи, испускаемые образцом во время бомбардировки электронным лучом, чтобы охарактеризовать элементный

состав анализируемого объема. Этим способом можно проанализировать характеристики минерала или фазы размером 1 мкм или менее.

Когда образец бомбардируется электронным пучком СЭМ, электроны выбиваются из атомов, содержащиеся на поверхности образца. Полученные электронные вакансии заполняются электронами из более высокого уровня состояния, и рентгеновский луч испускается для баланса разности энергий между состояниями двух электронов. Энергия рентгеновского излучения характерна для элемента, из которого он испускался.

Рентгеновский детектор EDAS измеряет относительное количество испускаемых рентгеновских лучей по сравнению с их энергией. Детектором, как правило, является литиево-дрейфовое кремниевое твердотельное устройство. Когда падающий рентгеновский луч ударяет детектор, он создает импульс заряда, который пропорционален энергии рентгеновского излучения. Импульс заряда преобразуется в импульс напряжения (который остается пропорциональным энергии рентгеновского излучения) с помощью зарядно-чувствительного предусилителя. Затем сигнал отправляется в многоканальный анализатор, где импульсы сортируются по напряжению. Энергия, определяемая по измерению напряжения, для каждого падающего рентгеновского излучения отправляется на компьютер для отображения и последующей оценки данных. Оценивается спектр энергии рентгеновских лучей по сравнению с подсчетом для определения элементного состава отбираемого объема.

Электронные микрофотографии образцов получены с помощью электронного микроскопа Quanta 200 3D. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) представляет собой тип электронного микроскопа, который создает изображения образца, сканируя поверхность сфокусированным пучком электронов. Электроны взаимодействуют с атомами в образце, создавая различные сигналы, которые содержат информацию о рельефе и составе поверхности образца. Электронный луч сканируется в шаблоне растрового сканирования, а положение луча объединяется с обнаруженным

сигналом для создания изображения. СЭМ может достичь разрешения лучше, чем на 1 нм. Образцы изучают в высоком вакууме в обычном СЭМ или в условиях низкого вакуума или влажности в переменном давлении или в окружающей среде СЭМ и в широком диапазоне криогенных или повышенных температур со специальными инструментами [83].

Сигналы, используемые сканирующим электронным микроскопом для получения изображения, являются результатом взаимодействия электронного пучка с атомами на разных глубинах внутри образца. Производятся различные типы сигналов, включая вторичные электроны, отраженные или обратно рассеянные электроны, характерные рентгеновские лучи и свет (катодолюминесценция), поглощенный ток (ток образца) и прошедшие электроны. Вторичные электронные детекторы являются стандартным оборудованием во всех СЭМ, но редко бывает, что одна машина будет иметь детекторы для всех других возможных сигналов.

Широкий диапазон увеличения возможен примерно от 10 раз (примерно в эквиваленте мощности ручной линзы) до более чем 500 000 раз, что примерно в 250 раз превышает максимальное увеличение светового микроскопа.

### **2.5.2 Определение минералогического состава экспериментальных адсорбентов**

Определение минералогического состава нативных, обогащенных и модифицированных глин проводили методами рентгенофазового анализа, который традиционно применяют для определения различных кристаллических фаз и их относительных концентраций в минеральном сырье и продуктах модифицирования на основе анализа рентгеновских дифрактограмм.

Дифракция рентгеновских лучей происходит в результате рассеивания рентгеновских лучей плоскостями кристаллической решетки (Миллеровскими плоскостями), слагающими исследуемый образец. Интенсивность и

направление отраженного рентгеновского луча зависят от строения кристаллической решетки анализируемого вещества.

Длина волны рентгеновских излучений варьируется в интервалах  $0,5 - 2 \text{ \AA}$ , что сравнимо с межплоскостными расстояниями кристаллической решетки. Отражение рентгеновских лучей возникает в результате дифракции первичного пучка на определенной системе кристаллографических плоскостей. Уравнение Вульфа-Брэгга описывает взаимосвязь между величиной межплоскостного расстояния ( $d$ ), длины волны ( $\lambda$ ), и угла отражения первичного пучка ( $\theta$ ):

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с которыми взаимодействуют рентгеновские лучи;  $\theta$  – угол под которым наблюдается дифракция;  $n$  – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);  $\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

В зависимости от механизма возникновения рентгеновских лучей их спектры бывают непрерывными или линейчатыми. Линейчатое излучение образуется после ионизации атома с выбрасыванием электрона одной из его внутренних оболочек. Данная ионизация является результатом столкновения атома с быстрой частицей, электроном или поглощение атомом фотона. Ионизованный атом оказывается в начальном квантовом состоянии на одном из высоких уровней энергии и через  $10^{-16} - 10^{-15} \text{ с}$  переходит в конечное состояние с меньшей энергией. Атом может испускать избыток энергии в виде фотона определенной частоты. Частоты линий спектра данного излучения характерны для каждого атома, поэтому линейчатый спектр называют характеристическим. Частота ( $\nu$ ) линии этого спектра зависит от порядкового номера, и определяется законом Мозли:

$$\sqrt{\nu} = AZ + B, \quad (2.2)$$

где  $A$  и  $B$  – величины, постоянные для каждой линии спектра;

$\nu$  – частота линии;

$Z$  – порядковый номер.

При рентгенофазовом анализе поликристаллов регистрируют в основном наиболее сильные линии, которым соответствует наиболее заселенные плоскости. Кристаллическому веществу соответствуют свойственные ему значения  $\{d_j, I_j\}$ , т.е. дифракционный спектр, где  $d_j$  – межплоскостное расстояние,  $I_j$  – соответствующая интенсивность рентгеновского отражения. Современная рентгенодифракционная техника позволяет получать значения  $d_j$  с точностью до  $10^{-3}$  Å.

Сравнивая экспериментальные значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей со стандартными рентгеновскими дифрактограммами проводят качественный фазовый анализ. Различные вещества имеют определенные значения пиков отражений рентгеновских лучей от семейства плоскостей кристаллической решетки. Качественный фазовый анализ также позволяет определить отдельные фазы гетерогенной системы. Объектом исследования являются различные металлы, сплавы, минералы, руды и многие твердофазные вещества.

После определения фазового состава проводят количественный фазовый анализ, основанный на зависимости интенсивности дифракционных отражений от содержания фазы в исследуемом многофазном поликристаллическом образце. Фаза – однородная часть некой системы, разделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе между ними структура, состав и свойства изменяются.

К пробоподготовке предъявляются следующие требования: проба должна воспроизводить состав материала, быть однородной, иметь ровную поверхность. А в случае порошкового материала, образец должен хорошо прессоваться. Полученные сорбенты обладали крупным размером частиц, измельчение проводили в фарфоровой ступке, после чего просеивали, для придания однородности, через сита с диаметром пор 0,16 мкм.

Анализ проводился на аппаратах Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) (в диапазоне углов гониометра от 5 до 64°) и D8 Advance (Bruker) (в диапазоне углов гониометра от 4 до 90°).

На аппарате Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) съёмку дифрактограмм вели с использованием высокочастотного преобразователя, максимальная мощность – 3 кВт, напряжение на трубке – 20-60 кВ, ток трубки – 2-60 мА, материал анода – Cu, размер фокуса – 0,4 x 12 мм. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов были сняты инженером Япрынцевым Максимом Николаевичем в Центре Коллективного Пользования (ЦКП) «Технологии и Материалы НИУ БелГУ».

На аппарате D8 Advance (Bruker) съёмка производилась в городе Алматы, Казахстан с использованием высокочастотного преобразователя, материал анода - Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

### **2.5.3 Определение гранулометрического состава экспериментальных адсорбентов**

Гранулометрический состав экспериментальных образцов определяли с использованием лазерного анализатора Microtrac S3500. С начала 1970-х годов Microtrac имеет традицию выпуска приборов для инновационных решений в области анализа размеров частиц с помощью технологии рассеяния света.

Microtrac S3500 - это первый анализатор размера частиц, который использует три точно расположенных красных лазерных диода для точной характеристики частиц. S3500 измеряет размер частиц от 0,02 до 2800 мкм. Система с тремя лазерными лучами позволяет измерять рассеяние света из области прямого низкого угла почти до всего углового спектра (от 0,2 до 163

градусов). Он делает это с помощью комбинации трех лазеров и двух детекторных матриц, все в фиксированных положениях.

Первичный лазер (по оси) производит разброс по оси примерно до 60 градусов, обнаруженный прямой матрицей и высокоугловой решеткой, каждая из которых имеет логарифмическое расстояние сегментов детектора. Второй лазер (вне оси) расположен для получения разброса за пределами уровня 60 градусов, который детектируется с использованием одних и тех же детекторных массивов. Третий лазер (вне оси) расположен для создания обратного рассеяния, снова используя одни и те же матрицы детекторов. Этот метод эффективно умножает количество датчиков, доступных для обнаружения рассеянного света.

С помощью высокочувствительного многоэлементного кремниевого детектора рассеянное частицами излучение регистрируется под разными углами. Усредненные значения рассеяния получаются через каждые 2 мс.

Преимуществом аппарата Microtrac S3500 является высокая точность измерения, стабильность параметров, универсальность и возможность анализа в жидкой и сухой средах.

Лазерный гранулометр Microtrac S3500 позволяет получить достоверную информацию о размерах частиц методом лазерной дифракции. В субмикронном диапазоне отсутствуют отклонения между повторными анализами.

#### **2.5.4 Определение поглотительной способности экспериментальных сорбентов по отношению к ионам $\text{Cu}^{2+}$**

Одной из актуальных проблем для Казахстана является загрязнение почв тяжелыми металлами в больших городах. В близи городов Жезказган, Шымкент, Балкаш расположены большие промышленные предприятия такие, как АО Казахмыс, ПО Жезказганцветмет, ПК «Юж-полиметал», Балкашский горно-металлургический комбинат (БГМК). Выбросы от промышленности являются основным источником загрязнителей окружающей среды [84].

Большую экологическую проблему создают также химические вещества употребляемые в сельском хозяйстве, как пестициды (содержащие в составе оксид меди (I), сульфат меди, гидроксохлорид меди и др.) является загрязнителями почвы. Медь накапливается в листьях, стеблях. С растительной пищей медь попадает в организм человека. Избыток меди приводит к болезням желудочно-кишечного тракта, почечно-печеночной недостаточности и неврологическим нарушениям.

### ***Построение градуировочного графика***

*Приготовление стандартного раствора сульфата меди:* Для приготовления 250 мл стандартного раствора сульфата меди с содержанием  $\text{Cu}^{2+}$  2 мг/мл навеску  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.)  $m = 1,952$  г, соответствующую 0,5 г  $\text{Cu}^{2+}$ , взвешенную на аналитических весах, поместили в мерную колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>, доводили до метки дистиллированной водой, подкисленной 1 мл раствора концентрированной серной кислоты.

*Ход проведения:* из стандартного раствора сульфата меди с содержанием  $\text{Cu}^{2+}$  2 мг/мл готовили ряд эталонных стандартных растворов сульфата меди. Для этого 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 мл стандартного раствора, содержащего от 10 до 20 мг меди, поместили в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, добавили 5 мл концентрированного раствора аммиака, доводили до метки колбы водой и измерили оптическую плотность. В качестве раствора для сравнения применили раствор, содержащий 5 мл концентрированного аммиака в мерной колбе на 50 см<sup>3</sup>.

Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG (Германия), при длине волны 610 нм. Толщина стеклянной кюветы  $l = 1$  см.

### ***Выбор оптимального времени экспозиции***

*Ход проведения:* 25 мл раствора сульфата меди с концентрацией  $2 \cdot 10^{-2}$  М вносили в пронумерованные стаканы, содержащие навеску образцов глины

$m=0,1 \pm 0,003$  г, встряхивали и оставили на определенное время от 1 мин до 3 часов, затем фильтровали через бумагу «синяя лента». Пипеткой отбирали аликвот 10 мл фильтрата, переносили в мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup>, прибавили 5 мл концентрированного раствора аммиака и доводили до метки дистиллированной водой. Затем измерили оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при  $\lambda = 610$  нм и толщине стеклянной кюветы 1 см. В качестве раствора для сравнения применили раствор, содержащий 5 мл концентрированного аммиака в мерной колбе на 50 см<sup>3</sup>.

### **2.5.5 Определение адсорбционной способности по отношению к органическим красителям**

Органические красители используются в производстве игрушек, типографических и текстильных материалов, мехов и др. Сбросы соответствующих промышленных предприятий промышленности загрязняют водные ресурсы. Органические красители также широко используются в производстве напитков, кондитерских изделий, томатной пасты. Они попадая в организм могут вызвать возбудимость нервной системы, нарушения памяти, развитие опухолей, а также аллергические реакции.

Поглотительную способность экспериментальных образцов определяли спектрофотометрическим методом, оптическую плотность экспериментальных растворов определили на приборе Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG (Германия). В данной работе в качестве органического сорбата использовали метиленовый голубой. Концентрацию метиленового голубого рассчитывали по градуировочному графику. Для определения равновесной концентрации красителя необходимо выбрать аналитическую длину волны, которой прослеживается максимум поглощения исследуемых растворов ( $\lambda=450-750$  нм).

### ***Этапы эксперимента:***

#### ***1. Построение градуировочного графика.***

Навески 200 мг метиленового голубого взвесили, растворили в колбе вместимостью 1000 мл, доводили до метки. Концентрация раствора 200 мг/л.

Для построения градуировочного графика готовили растворы сравнения. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой вводили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора метиленового голубого и доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Наливали эталонный раствор в стеклянную кювету (толщина слоя 1 см) и измеряли оптическую плотность в интервале  $\lambda=450-750$  нм. Определили рабочую длину и построили спектр поглощения. Рабочая длина волны  $\lambda=661$  нм. Равновесную концентрацию красителя определяли по графику. В качестве контрольного раствора применяли дистиллированную воду.

#### ***2. Проведение анализа.***

Навески глины  $0,1 \pm 0,003$  г, предварительно высушенные при  $105-110^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов, взвешивали, затем их помещали в пронумерованные стаканы вместимостью 50 мл, добавляли 25 мл раствора метиленового голубого, перемешивали и оставляли на определенное время от 1 мин до 60 мин. Затем суспензию фильтровали через бумагу «синяя лента».

### **2.5.6 Определение адсорбционной способности по отношению к ионам $\text{Fe}^{3+}$**

#### ***1. Построение градуировочного графика***

Приготовили серию стандартных растворов в колбах вместимостью 50 мл железоаммонийных квасцов (х.ч.) с концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,5 мг/л. В каждую колбу содержащую растворы железоаммонийных квасцов добавили 3-4 капли концентрированной азотной кислоты и 5 мл тиоционата калия (10%), довели до метки дистиллированной водой.

Оптическую плотность серии стандартных растворов определили на приборе Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG (Германия) при длине волны  $\lambda=480$

нм в стеклянной кювете  $l=1$  см. Раствор сравнения готовили так же, как и эталонный раствор, только без добавления железоаммонийных квасцов. С использованием полученных результатов построили градуировочный график.

## 2. *Определение адсорбции ионов $Fe^{3+}$*

В конические колбы (на 100мл) вместили по 0,1г глины и в каждую колбу добавили раствор железоаммонийных квасцов с концентрацией 5 мг/л. Время контакта глина – раствор варьировалась от 5 до 60 мин. После прохождения данного времени, растворы отфильтровали через фильтр «синяя лента». В мерные колбы вместимостью 50 мл отобрали 40 мл полученных фильтратов, в каждую колбу добавили 3-4 капли азотной кислоты и 5 мл 10% тиоционата калия, доводили до метки водой. Оптическую плотность растворов определили при длине волны  $\lambda=480$  нм в стеклянной кювете  $l=1$  см. Раствор сравнения – дистиллированная вода.

---

### **2.5.7 Определение антибактериальной активности глины модифицированной ионами железа**

Исследования проводились на кафедре общей химии НИУ «БелГУ» и в Белгородской межобластной ветеринарной лаборатории. Объектом исследования служили: наноструктурные унифицированные ионами  $Mg^{2+}$  монтмориллонит содержащие глины, а также грамотрицательные и грамположительные микроорганизмы, являющиеся представителями группы условно-патогенных микроорганизмов, способных колонизировать пищеварительный тракт как у человека, так и у животных и вызывать развитие инфекционного процесса (аутоинфекцию), а при накоплении в окружающей среде – приводить к экзогенному инфицированию.

Определение чувствительности эталонных тест-культур (микроорганизмов: *Escherichia coli* ATCC 25922 и *Staphylococcus aureus* ATCC

25923; рис. 2.1.) к разработанным сорбционно-активным материалам (Mg-ММТ) осуществляли в жидкой питательной среде стандартизованным методом серийных разведений.

Исследования проводили согласно методическим указаниям (МУК 4.2.1890-04), которые были разработаны: Центральным научно-исследовательским институтом эпидемиологии (Н.А. Семина, С.В. Сидоренко); Государственным научным центром по антибиотикам (С.П.Резван, С.А. Грудинина); Научно-исследовательским институтом антимикробной химиотерапии Смоленской государственной медицинской академии (Л.С. Страчунский, О.У. Стецюк, Р.С. Козлов, М.В. Эйдельштейн); Кафедрой микробиологии и химиотерапии Российской медицинской академии последипломного образования (Е.А. Ведьмина, Л.Г. Столярова, И.В. Власова); Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (З.С. Серeda). Методические указания утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 4 марта 2004 г.

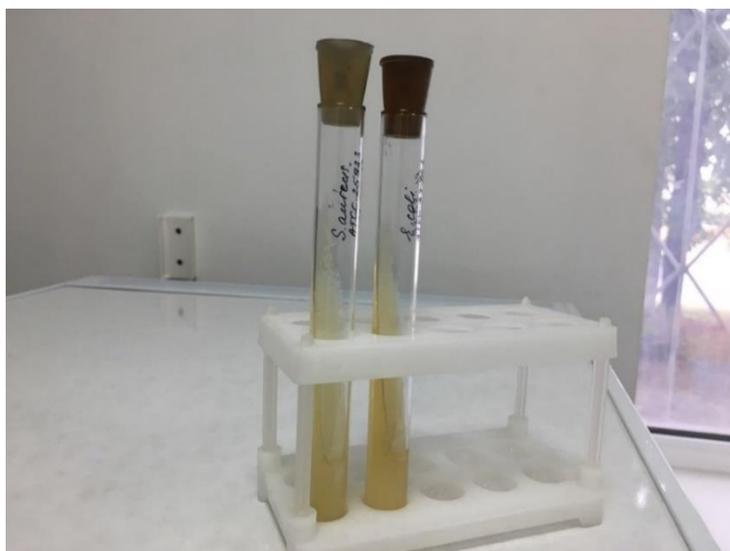


Рис. 2.1. Суточная культура *Escherichia coli* ATCC 25922 и *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, выращенная на скошенном мясопептонном агаре (МПА)

В настоящих методических указаниях систематизированы современные подходы к определению чувствительности бактериальных возбудителей инфекционных заболеваний человека, учитывающие рекомендации Европейского комитета по определению чувствительности к антибиотикам, а также Национального комитета по клиническим лабораторным стандартам США.

Разведение исследуемых сорбционно-активных материалов осуществляли в мясопептонном бульоне (МПБ).

Каждый ряд разведений состоял из 7 пробирок, содержащих по 5 мл МПБ. В первой пробирке концентрация сорбента составляла 200 мг/мл МПБ, а в последующей в два раза меньше.

Предварительно подготовленные навески (взвешивание производили на аналитических весах OHAUS PA-114C, производитель – компания OHAUS Corporation) экспериментальных сорбционно-активных материалов помещали в пробирки в следующем количестве: в первую пробирку 1000,0; во вторую – 500,0; в третью – 250,0; в четвертую – 125,0; в пятую – 62,5; в шестую – 31,25; в седьмую – 15,625 мг. Далее пробирки с навесками сорбентов подвергали стерилизации в сушильном шкафу при температуре 160°C в течение 20 мин. Затем в каждую пробирку вносили 5 мл стерильного МПБ и 0,1 мл исследуемой суточной культуры бактерий (1 млн микробных клеток), что составляло 200000 микробных клеток на 1 мл МПБ ( $2 \cdot 10^5$  КОЕ т. е. колониеобразующих единиц в 1 мл МПБ). При этом концентрация сорбента в МПБ с первой по седьмую пробирку каждого ряда соответственно составляла: 200,0; 100,0; 50,0; 25,0; 12,5; 6,25 и 3,125 мг/мл.

8-ая и 9-ая пробирки ряда были контрольными. В 8-ой пробирке содержалось только 5 мл МПБ, а в 9-ой – 5 мл МПБ и 1 млн микробных клеток исследуемой эталонной тест-культуры.

Во второй контрольный ряд идентичных разведений ("отрицательный" контроль) сорбционно-активных материалов в 5 мл МПБ (7 пробирок) эталонный штамм бактерий не вносили.

Подготовленное должным образом содержимое опытных и контрольных пробирок суспендировали с помощью мешалки – Вортекс V-1 plus. После чего подвергали культивированию в течение 16-18 часов в термостате при температуре 37°C. Затем производили учёт полученных результатов (рис.2.2.).

Концентрацию микроорганизмов выявляли с помощью прибора для определения мутности бактериальной суспензии Densi-La-Meter II, принцип работы которого основан на оптической абсорбции суспензии с выдачей результата измерения в единицах по Мак-Фарланду.

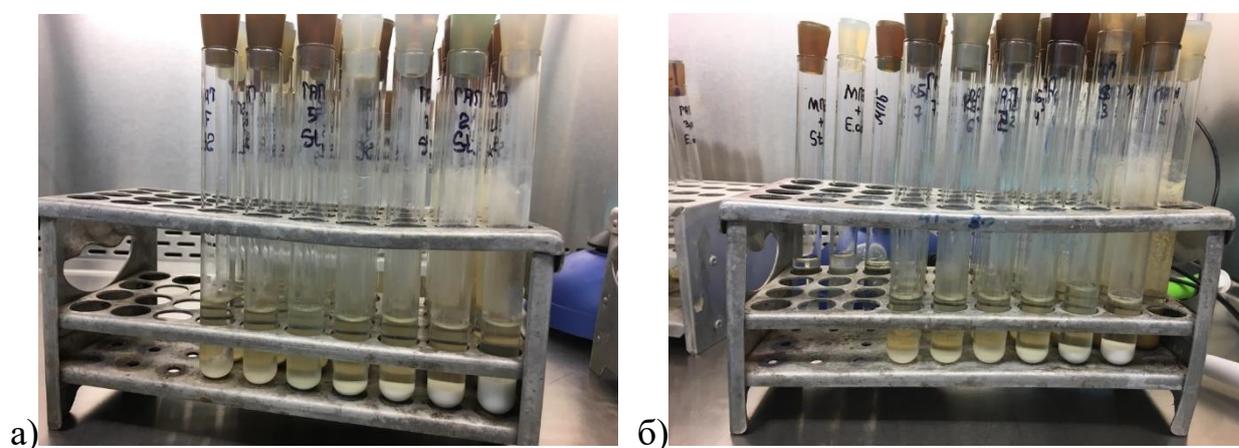


Рис. 2.2. а и б – рост исследуемых микроорганизмов в МПБ и седиментация сорбционно-активного материала после 16-18-ти часовой экспозиции в термостате

Высокая концентрация сорбционно-активного материала в МПБ, с первой по третью пробирку, не позволяла пользоваться денситометром из-за сформировавшихся больших осадков (рис. 2.2.).

В этих случаях надседиментационную суспензию в МПБ исследовали с помощью стандартов мутности МакФарланда, предназначенных для определения мутности бактериальных взвесей в воде, растворах или в жидких питательных средах методом визуального сравнения (рис. 2.3.). Предназначенные для тестирования пробирки обеспечивают стандартизацию количества бактерий в суспензии для проведения экспериментов на чувствительность или других исследований, требующих стандартизации

инокулята (тест на высеваемость и т.д.), без использования спектрофотометрических методов.

Стандарты мутности МакФарлайна представляют собой набор пробирок с увеличивающейся концентрацией сульфата бария. Мутность суспензии, образованная белым преципитатом сульфата бария, является величиной, соответствующей определённой концентрации бактериальной суспензии. Набор содержит 5 пробирок (по одной пробирке каждого стандарта МакФарланда: 0.5, 1, 2, 3 и 4 ед.)



Рис. 2.3. Пробирки для тестирования (Стандарты мутности МакФарланда)

Мутность бактериальной суспензии измеряется в Международных единицах мутности (МЕ). Одна Международная единица мутности (1 МЕ) соответствует мутности взвеси коклюшных микробов с концентрацией 1,1 млрд. клеток в 1 мл.

10 Международных единиц мутности ориентировочно соответствуют следующим концентрациям клеток в 1 мл:

$0,93 \cdot 10^9$  клеток/мл для микробов кишечной группы;

$11 \cdot 10^9$  клеток/мл для микробов коклюшной группы;

$1,7 \cdot 10^9$  клеток/мл для бруцеллезных микробов;

$2,2 \cdot 10^9$  клеток/мл для холерного вибриона;

$5 \cdot 10^9$  клеток/мл для туляремийных микробов.

В таблице 2.2. приведено соответствие стандартов МакФарланда, числа МЕ и концентрации суспензии бактерий кишечной группы.

Примечание: Количество колониобразующих единиц (КОЕ) жизнеспособных микроорганизмов в единице объема ( $1 \text{ см}^3$ ), в жидкости (1 мл), или в твердом/сухом материале (1 г).

Таблица 2.2.

Стандарт мутности МакФарланда (ед.), число Международных единиц мутности (МЕ) и концентрация суспензии  $\times 10^8$  КОЕ/мл

Стандарт мутности МакФарланда (ед.)	0,5	1	2	3	4
Число Международных единиц мутности (МЕ)	1,7	3,3	6,7	10	13,3
Соответствующая концентрация суспензии $\times 10^8$ КОЕ/мл	1,5	3	6	9	12

По разности показателей денситометра и стандартов мутности МакФарланда опытных и контрольных пробирок с двукратными разведениями сорбентов судили о способности разработанных образцов подавлять рост исследуемых микроорганизмов.

Определение чувствительности микроорганизмов к исследуемым энтеросорбентам проводили 3-кратно, до получения сопоставимых результатов.

С целью выявления бактерицидного действия исследуемых сорбентов, из содержимого пробирок, где отсутствовал рост тест-культуры (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923), стерильной пипеткой отбирали 0,1 мл суспензии и производили посевы на МПБ. Контролем каждого исследуемого ряда служили 1-2 пробирки с наличием роста микроорганизмов.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1 Изучение вещественного состава экспериментальных образцов глин

Для исследования вещественного состава взяты образцы глин месторождений «Поляна» и «Там Бо» с маркировкой соответственно ГИШ-2 и ВТ6.

##### 3.1.1 Химический состав экспериментальных образцов глин

Химический состав обогащенных глин, определенный энергодисперсионным анализом представлен следующими оксидами (табл. 3.1. и 3.2.).

Таблица 3.1.

Химический состав обогащенной глины ГИШ-2

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %	Погрешность, %	Содержание, масс. % [80]
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.32	0.0007	4.75
MgO	2.47	4.06	0.0072	2.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.18	9.89	0.0485	16.4
SiO <sub>2</sub>	49.78	55.05	0.1551	52.4
K <sub>2</sub> O	2.78	0.07	0.0002	3.15
CaO	20.94	1.96	0.1342	5.06
TiO <sub>2</sub>	0.73	0.60	0.0036	0.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.74	3.22	0.0467	7.25
FeO	-	-	-	0.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0.05
п.п.п.				8.47
∑	100	100		100

п.п.п. – потери при прокаливании.

Оксидный состав глины ГИШ-2 (табл. 3.1) отличается от ранее опубликованных данных. В исследуемой глине содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0.29 масс.%,  $\text{CaO}$  - 20.94 масс.%. По данным работы [81] опубликованной ранее в глине ГИШ-2  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  содержатся 4.75 и 5.06 масс.% соответственно. Химический состав глины из разных слоев может отличаться друг от друга. Химический состав исследуемой глины ГИШ-2 соответствует составу глины из глубины 5-6 м.

Таблица 3.2.

## Химический состав обогащенной глины ВТ6

Оксид	Содержание, масс.%	Содержание, моль %	Погрешность, %	[82]	
				Содержание, масс.%	Погрешность, %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,07	0,13	0,0003	0.09	0.005
$\text{MgO}$	3.53	6.21	0.0074	2.26	0.08
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21.96	15.18	0.0516	20.90	0.21
$\text{SiO}_2$	59.53	69.83	0.1283	56.62	0.24
$\text{K}_2\text{O}$	1.16	0.87	0.0071	1.38	0.06
$\text{CaO}$	1.49	1.87	0.0086	0.62	0.034
$\text{TiO}_2$	0.95	0.85	0.0048	0.75	0.042
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10.87	4.80	0.0677	6.71	0.13
$\text{CuO}$	0.44	0.39	0.0030	-	-
$\text{MnO}$	-	-	-	0.04	0.002
п.п.п.	-	-	-	10.58	0.05
$\Sigma$	100	100		100	

п.п.п. – потери при прокаливании.

В таблице 3.2 приведены оксидный состав глины ВТ6 в сравнении с данными ранее опубликованной работы. Результаты анализа химического состава соответствует с данными работы [82]. По данным ранее

опубликованной работы содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6.71 масс.%. Результаты анализов нашей работы показывает, что в глине ВТ6 содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 10.87 масс.%.

Из анализа таблицы 1 и 2 следует, что в образцах глины присутствует большее содержание оксидов алюминия и железа. Это соответствует железисто-алюминиевой разновидности монтмориллонита с преобладанием в межслоевом пространстве ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Большое содержание оксида кальция в глине ГИШ-2 объясняется тем, что глины Белгородской области богаты кальцитом. Преобладание  $\text{K}_2\text{O}$  над  $\text{Na}_2\text{O}$  свидетельствует о существенной доли гидрослюда в глине ГИШ-2.

### 3.1.2 Минералогический состав экспериментальных образцов глин

Минералогический состав изучаемых образцов определен с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Рентгеновские порошковые дифрактограммы обогащенных глин ГИШ-2 и ВТ6 представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

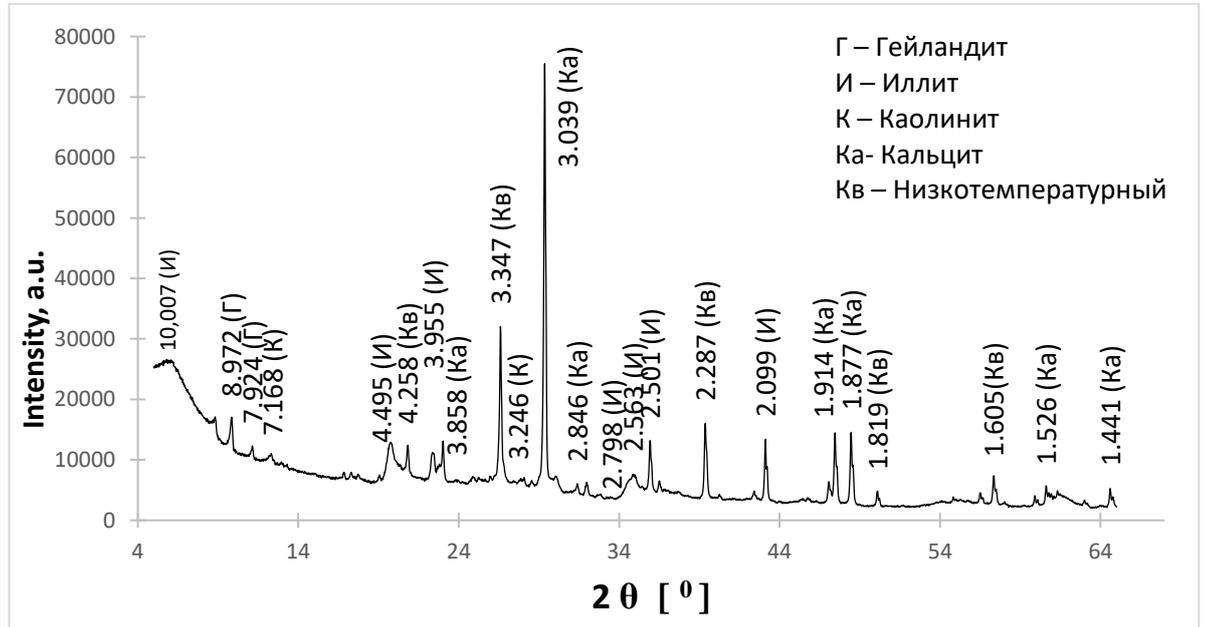


Рис. 3.1. Рентгеновская порошковая дифрактограмма обогащенной глины ГИШ-2 (снята на аппарате Rigaku Ultima IV)

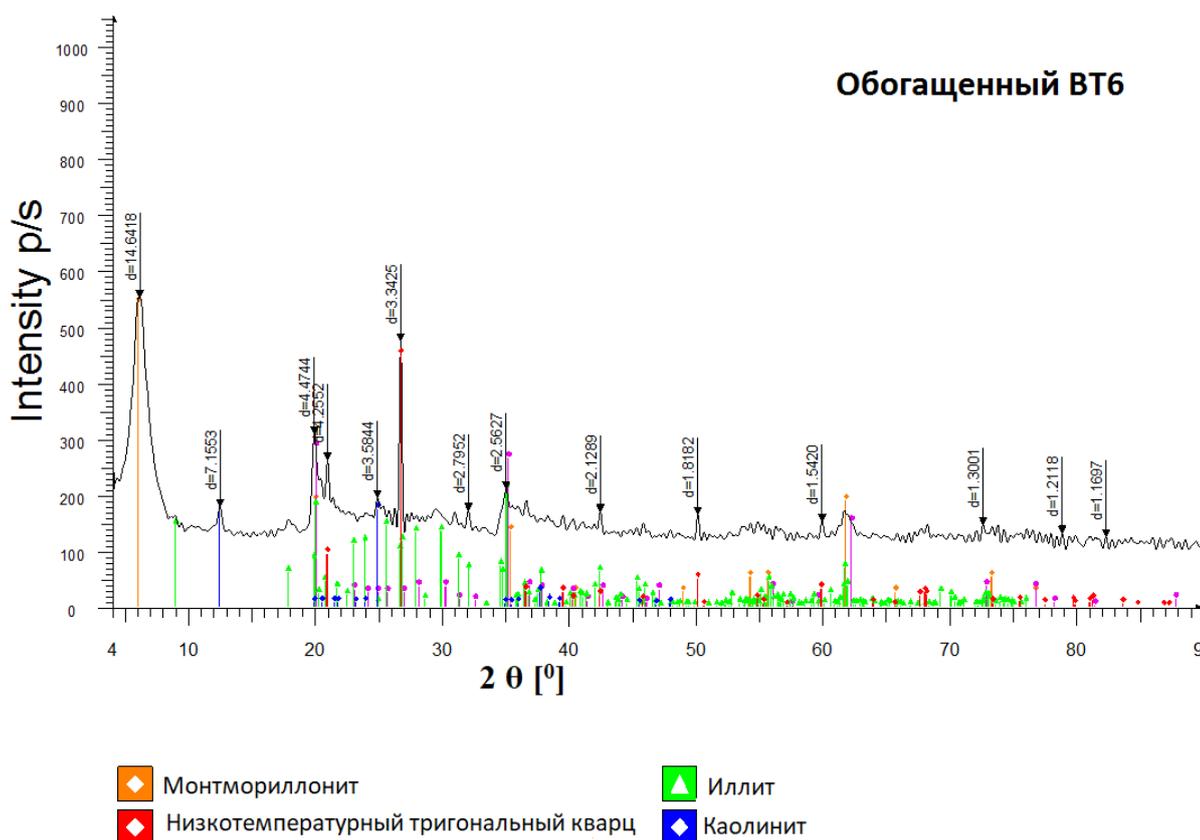


Рис. 3.2. Рентгеновская порошковая дифрактограмма обогащенной глины ВТ6 (снята на аппарате D8 Advance (Bruker))

Для глины ГИШ-2 (рис. 3.1) характерно присутствие минералов с основными отражениями: иллит – 10.01, 4.49, 3.95, 2,79, 2,56, 2.50, 2.09 Å, каолинит – 7.16, 3.24 Å, гейландит – 8.97, 7.92 Å, кварц – 4.25, 3.34, 2.28, 1.18, 1.60 Å, кальцит – 3.09, 2.24, 1.91, 1.87, 1.52, 1.44 Å. Иллит – продукт частичного гидролиза мусковита.  $K_2O$  содержится в составе иллита 2-3 масс.%, а в мусковите 5-11,8 масс.%. Содержание  $K_2O$  в глине ГИШ-2 2,78 масс.%, подтверждает преобладание иллита.

На рентгеновской порошковой дифрактограмме глины ВТ6 (рис. 3.2) зафиксированы основные отражения характеризующие монтмориллонита - 14.64, 2.45 Å, каолинита - 7.15, 3.58, 2.45 Å, иллита - 4.47, 2.79, 2.56, 2.13, 3.40 Å, диоксид кремния - 4.25, 3.34, 1.82, 1.54 Å.

Минералогический состав обогащенных глин ГИШ-2 и ВТ6 представлен в таблице 3.3.

Минералогический состав глины ГИШ-2 и ВТ6

№	Минералы	Массовое содержание минералов, %	
		ГИШ-2	ВТ6
1	Монтмориллонит	-	47
2	Каолинит	8,5	12
3	Иллит	22,5	10
4	Доломит	-	4
5	Кварц	14,7	21
6	Гетит	-	3
7	Хлорит	-	3
8	Кальцит	38,6	-
9	Клиноптилолит	5,3	-
10	Гейландит	10,42	-

Глина ГИШ-2 представлен (табл.3.3.) смесью каолинита – 8,5 масс.%, иллита – 22,5 масс.%, гидросюды – иллита – 22,5 масс.%, кварца – 14,7 масс.%, гейландита – 10,42 масс.%, и клиноптилолита – 5 масс.%. По результатам ранее опубликованных работ установлено, что химическо-минералогический состав глины из разных слоев отличается друг от друга. Из анализа химическо-минералогического состава определено, что глубина пробоотбора глины ГИШ-2 – 4-5 м [1].

Содержание монтмориллонита в глине ВТ6 – 47 масс.%. В глине ВТ6 также содержатся 21 масс.% кварц, 12 масс.% каолинит, 10 масс.% иллит и в меньших количествах доломит (4 масс.%), гетит (3 масс.%), хлорит (3 масс.%).

### 3.1.3 Результаты гранулометрического состава экспериментальных образцов глин

Гистограммы распределение частиц по размерам обогащенных глин ГИШ-2 и ВТ6 представлены на рисунках 3.3. и 3.4.

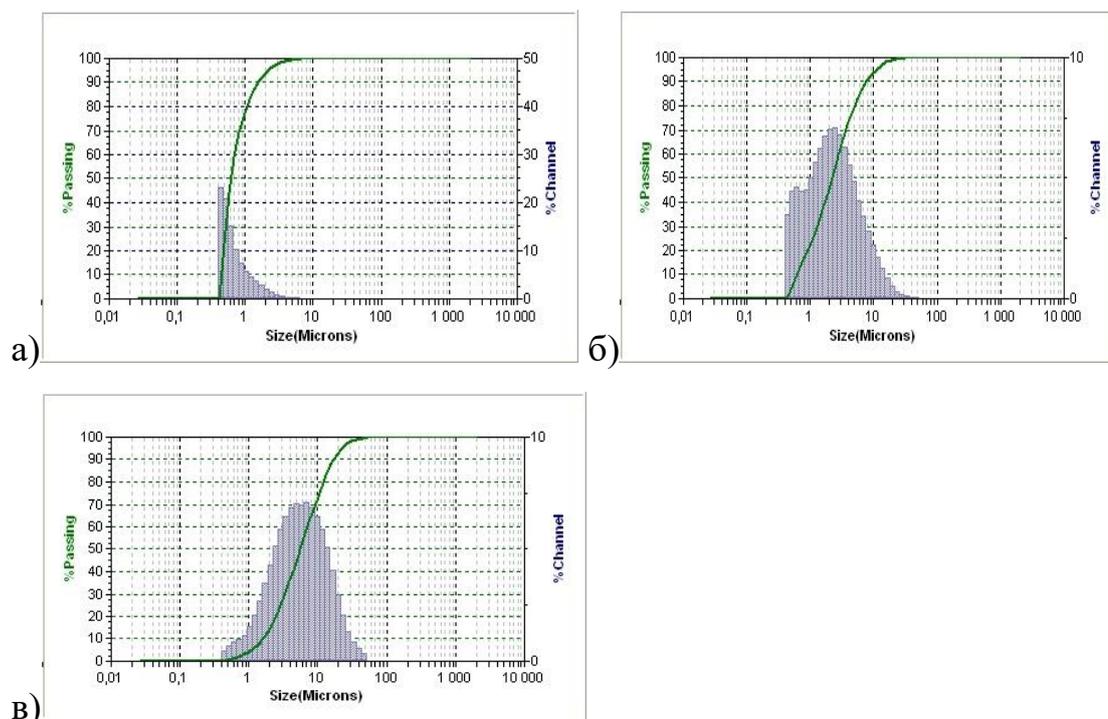


Рис. 3.3. Гистограммы распределения частиц по размерам образца ГИШ-2: а) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц; б) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц; в) зависимость объемной доли частиц от их размера

В глине ГИШ-2 частицы имеет размер 0,5-52 мкм. Частицы с размером 1,5-3,8 мкм составляет 65-72 масс.%.

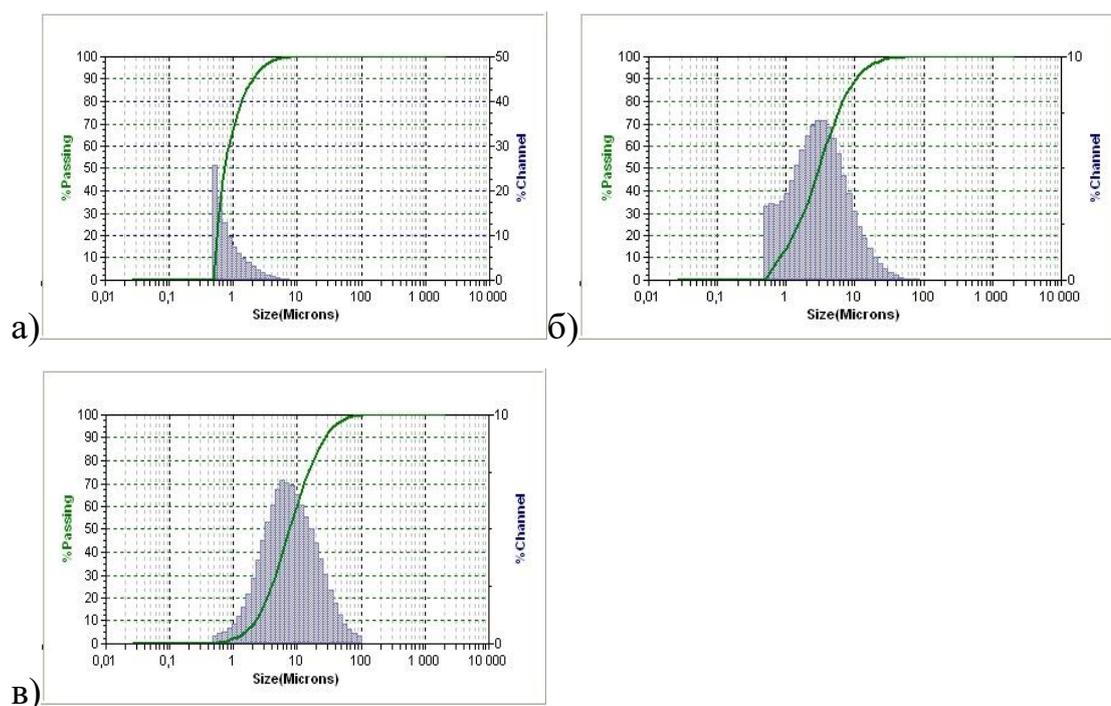


Рис. 3.4. Гистограммы распределения частиц по размерам образца ВТ6:  
 а) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц; б)  
 зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц;  
 в) зависимость объемной доли частиц от их размера

Из гистограммы (рис. 4.) выявлено, что частицы глины ВТ6 имеет размер в диапазоне 0,5-104 мкм. Наибольшую долю (60-72 масс.%) составляет частицы с размером 1,5-7 мкм. Обе образцы обогащенных глин гиш-2 и ВТ6 имеют равномерное распределение частиц по размерам.

### 3.1.4 Текстульные характеристики обогащенной глины ВТ6

Величина удельной поверхности образцов определена с помощью анализатора удельный площади поверхности TriStar II 3020 методом низкотемпературной адсорбции азота.

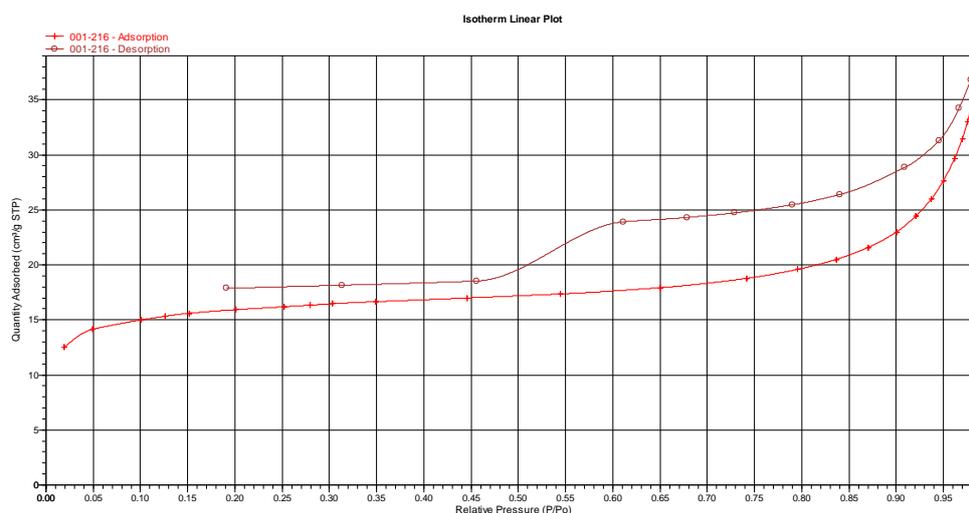


Рис. 3.5. Кривая изотермы адсорбции и десорбции для исследуемого образца. (Ось «X» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «Y» - количество адсорбированного газа)

Изотерма адсорбции и десорбции азота (рис. 3.5.) имеет вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. Полученная изотерма по классификации ИЮПАК относится к типу H<sub>2</sub>, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам. По классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера [85] изотермы адсорбции и десорбции для образца ВТ6 соответствует IV типу, то есть адсорбции в мезопористых твердых телах. По классификации Де Бэра [86] петля гистерезиса для образца ВТ6 относится к типу А, т.е. низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах цилиндрической формы. Характерно, что петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца ВТ6 смыкается при относительном давлении 0,19, что свидетельствует о наличии микропор. Максимальное значение адсорбции составляет 40 см<sup>3</sup> газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента.

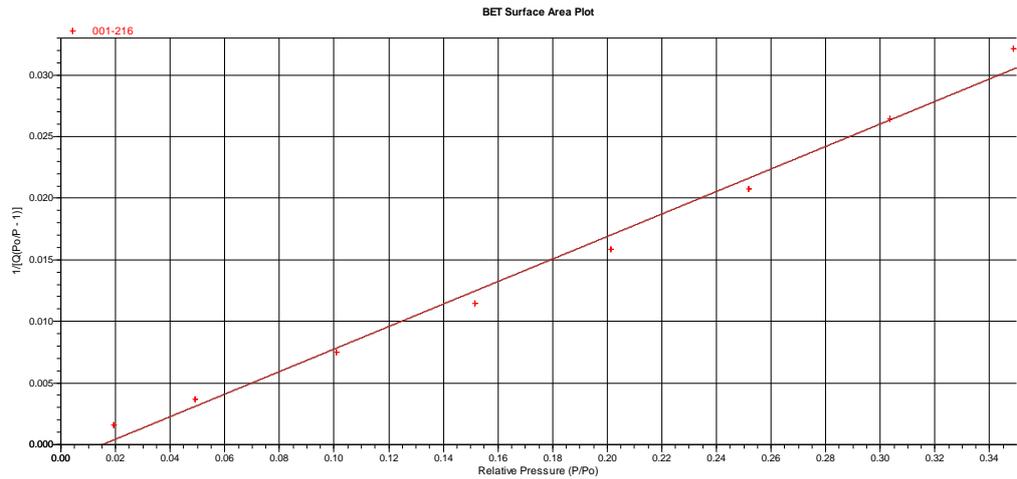


Рис. 3.6. Кривая удельной поверхности по пятиточечному методу БЭТ

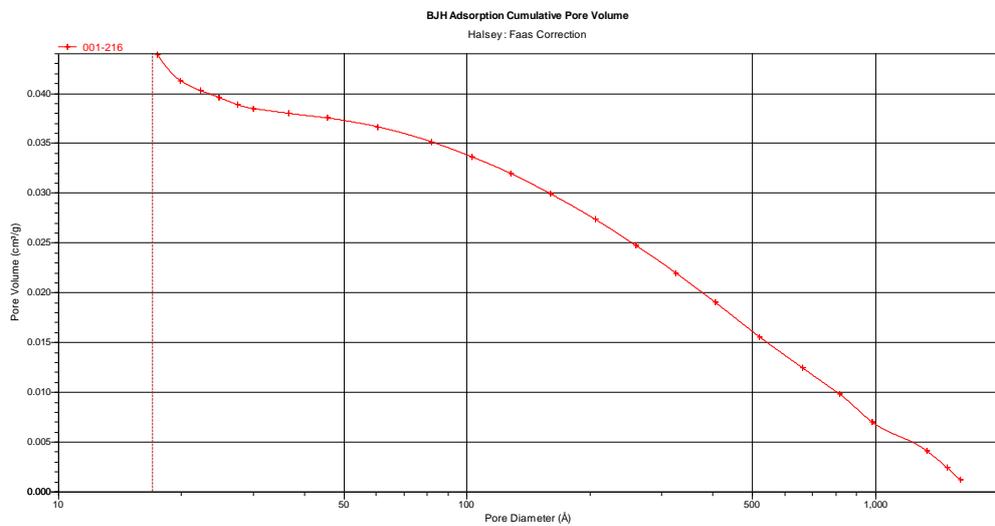


Рис. 3.7. Зависимость диаметра пор от суммарного объема пор в образце (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – объем пор (см<sup>3</sup>/г))

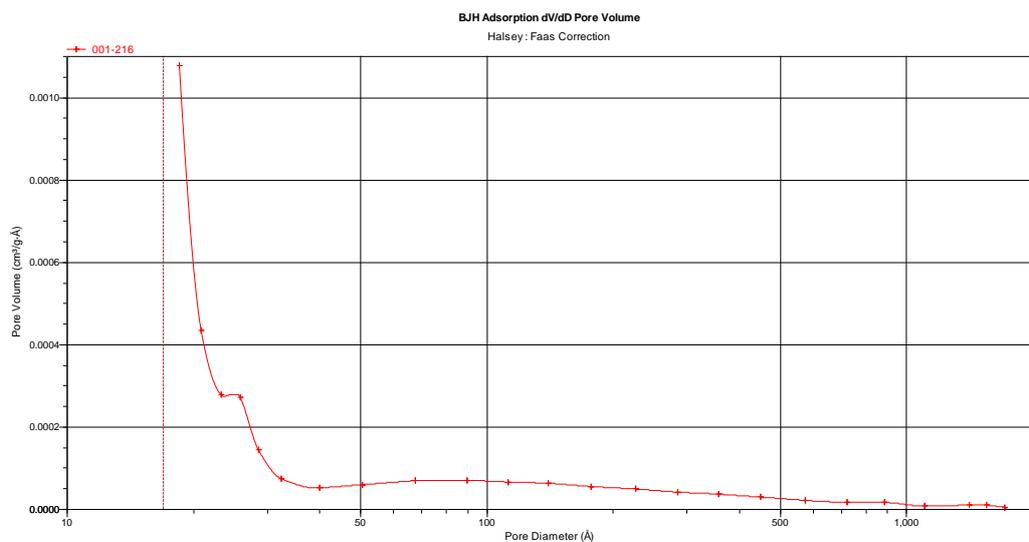


Рис. 3.8. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам

При анализе полученных данных установлены следующие текстурные характеристики:

- Масса образца: 1,065 г.
- Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ в точке  $P/P_0 = 0.303$  составляет  $49.947 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ: равна  $48.358 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- Объем пор в образце при давлении  $P/P_0 = 0.985$  составляет  $0.056 \text{ см}^3/\text{г}$ ;
- Средний размер пор в образце составляет  $46.638 \text{ \AA}$

### 3.1.5 Морфологические характеристики экспериментальных образцов глин

Электронные микрофотографии обогащенных глин ГИШ-2 и ВТ6 представлены на рисунках 3.9 и 3.10.

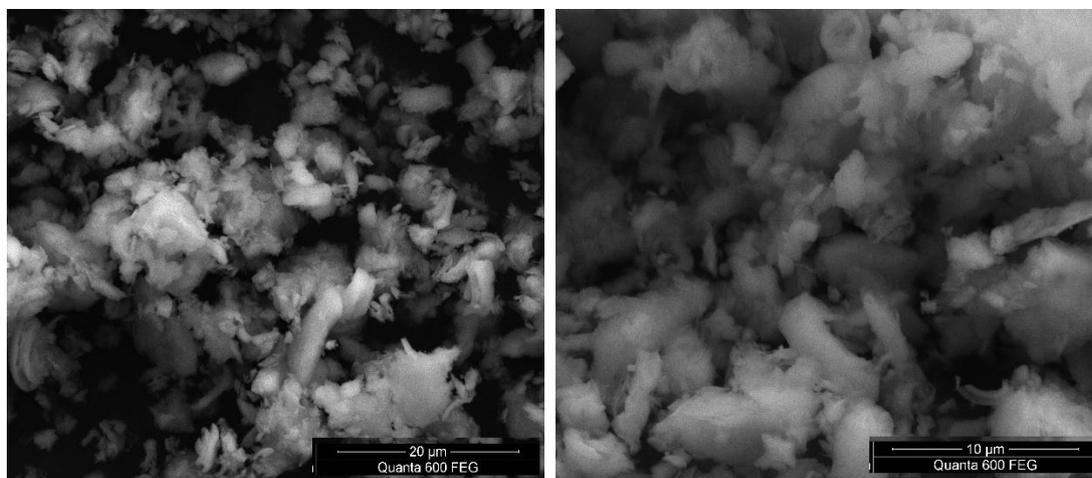


Рис. 3.9. Электронные микрофотографии обогащенной глины ГИШ-2

На рисунке 3.9. кристаллы представлены лепесткообразными, щепковидными, зернистыми формами. В составе глины присутствует иллит, имеющие вид частиц с червеобразными и щепковидными формами с длиной  $0,2-0,5 \text{ мкм}$  и кристаллы каолинита, имеющие вид гесогональных пластин. Агрегаты кристаллов имеют размер до  $7-8 \text{ мкм}$ .

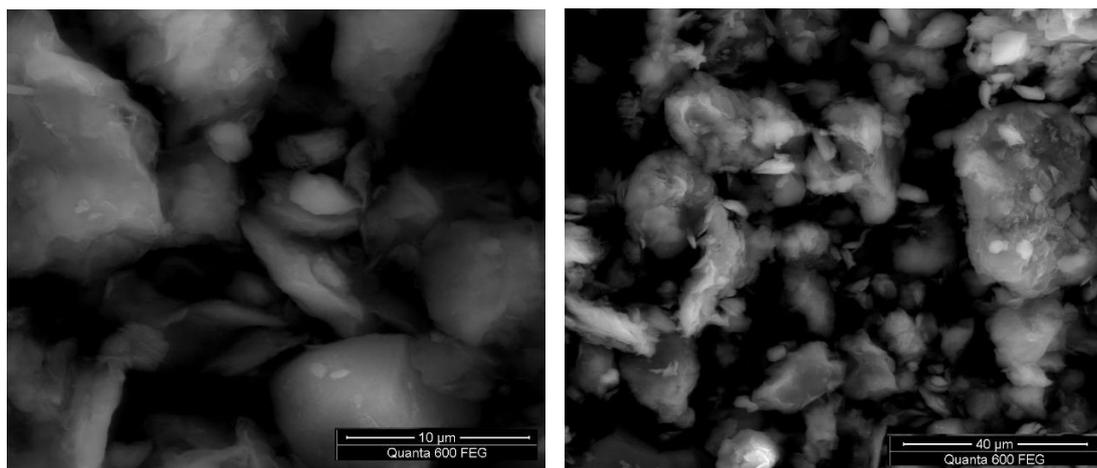


Рис. 3.10. Электронные микрофотографии обогащенной глины ВТ6

На микрофотографиях обогащенной глины ВТ6 (рис. 3.10.) зафиксированы отдельные листоподобные монокристаллы монтмориллонита, кристаллы иллита, имеющие чешуйчатые и щепковидные формы. Кристаллы каолинита представлены многоугольными формами. Размер отдельных листоподобных монокристаллов и их агрегатов составляет 0.1–0.6 и 1–3 мкм соответственно.

### 3.2 Результаты кислотной обработки обогащенных глин

Кислотную обработку глин проводили с целью увеличения сорбционной емкости. На структурные и ионообменные свойства глин влияет концентрация кислоты и время обработки. Кислотную обработку обогащенной глины ГИШ-2 проводили 30 масс.%  $H_2SO_4$  при температуре 95-98 $^{\circ}C$  в течение 6 часов. Массовое соотношение глина:кислота = 1:1, 1:2, 1:3.

Обогащенную глину ВТ6 обработали 20 масс.%  $H_2SO_4$  при температуре 95-98 $^{\circ}C$  в течение 6 часов. Массовое соотношение глина:кислота = 1:2.

В результате кислотной обработки цвет образцов глины изменился на светло-серый и образцы потеряли первоначальную прочность. Кусочки высушенной глины самопроизвольно рассыпаются в порошок. Такой эффект объясняется тем, что при обработке монтмориллонитовых глин кислотой

удаляются обменные катионы и вследствие растворения полуторных оксидов разрушается кристаллическая структура монтмориллонита, следовательно снижаются связующие свойства.

### 3.2.1 Химический состав экспериментальных образцов

Химический состав кислотно-обработанной глины ГИШ-2 представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Химический состав (масс.%) образцов глины ГИШ-2 обработанные 30 масс.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 95-98<sup>0</sup>С в течение 6 часов

№	Оксиды	Образцы после обработки 30 масс.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (6 ч)					
		Содержание, масс. %			Содержание, моль %		
		<i>1:1</i>	<i>2:1</i>	<i>3:1</i>	<i>1:1</i>	<i>2:1</i>	<i>3:1</i>
	Массовое соотношение кислота:глина						
1	Na <sub>2</sub> O	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17
2	MgO	1,09	1,09	1,20	1,76	1,75	1,94
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,88	13,80	14,78	8,85	8,80	9,45
4	SiO <sub>2</sub>	77,85	77,28	77,53	84,21	83,67	84,05
5	SO <sub>3</sub>	0,61	1,25	0,26	0,49	1,01	0,21
6	K <sub>2</sub> O	2,57	2,26	2,42	1,77	1,56	1,67
7	CaO	0,92	1,15	0,74	1,07	1,33	0,86
8	TiO <sub>2</sub>	1,20	1,17	1,13	0,97	0,95	0,92
9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71	1,85	1,77	0,70	0,75	0,72
	Сумма	100	100	100	100	100	100

Кислотная обработка в течение 6 часов при температуре 95-98<sup>0</sup>С привела к удалению оксидов CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O из структуры минерала. При массовой соотношении кислота:глина = 2:1 из структуры вымывается CaO на 96,5 масс.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 77,9 масс.%, MgO – 55,9 масс.%, Na<sub>2</sub>O – 44,8 масс.%. K<sub>2</sub>O вымывается на 18 масс.%.

Энергодисперсионные спектры обогащенной глины ГИШ-2 в сравнении с кислотно-обработанной глиной ГИШ-2 представлены на рисунке 3.11.

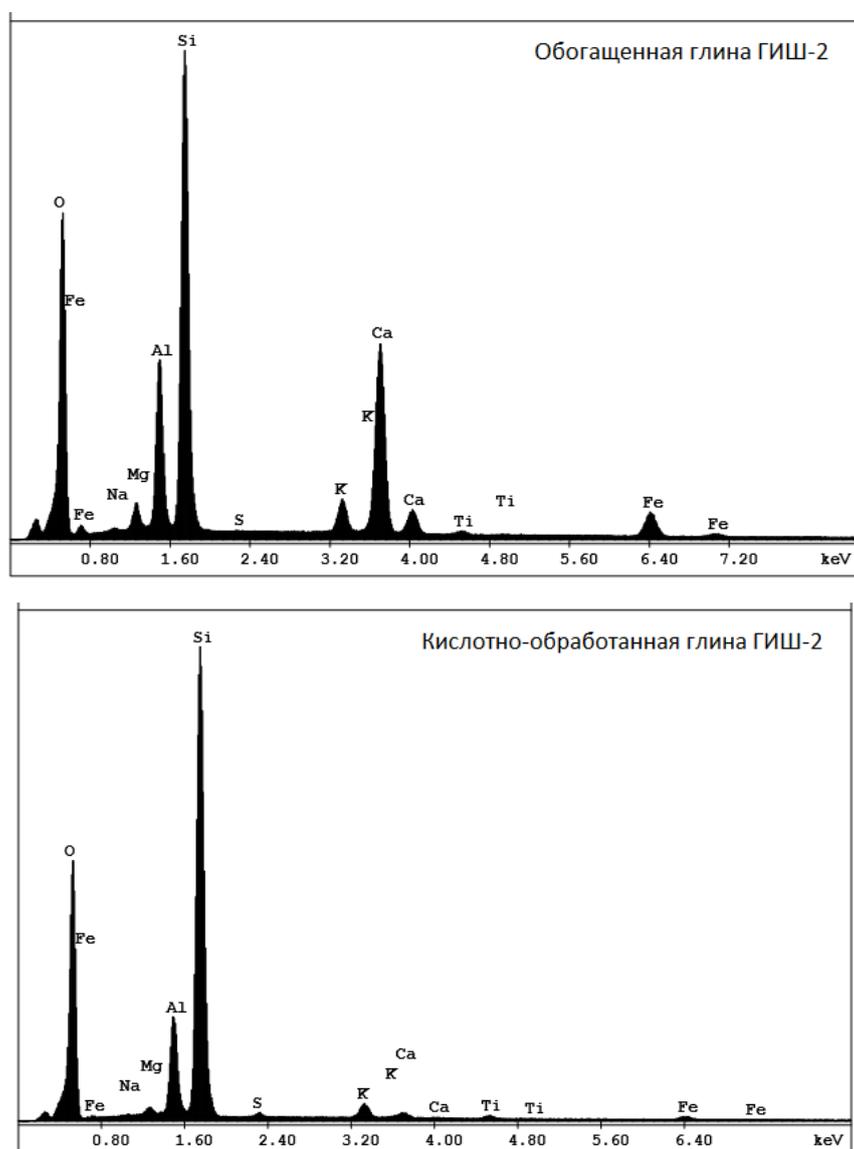


Рис. 3.11. Энергодисперсионные спектры обогащенной и кислотнo-обработанной глины ГИШ-2

Химический состав кислотнo-обработанной глины ВТ6 представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Химический состав глины ВТ6 обработанной 20 масс.%  $H_2SO_4$

№	Оксиды	Содержание, масс.%	Содержание, моль.%	Погрешность, %
1	$Na_2O$	0.05	0,06	0,0002
2	$MgO$	1.38	2,31	0,0032
3	$Al_2O_3$	18.25	12,07	0,0492
4	$SiO_2$	71.95	80,76	0,1800
5	$K_2O$	1.34	0,96	0,0082
6	$CaO$	0.15	0,18	0,0009
7	$TiO_2$	1.21	1,02	0,0059
8	$Fe_2O_3$	5.11	2,16	0,0316
9	$CuO$	0.5	0,44	0,0036
	Сумма	100	100	

Обработка 20 масс.%  $H_2SO_4$  привела к удалению  $CaO$  на 89,9 масс.%,  $Fe_2O_3$  - 52,9 масс.%,  $MgO$  – 61 масс.%,  $Na_2O$  – 28,8 масс.%,  $K_2O$  – 52 масс.%.

Снижение содержания алюминия и увеличения кремния (рис. 3.7. и 3.8.) доказывает, что при обработке кислотой происходит гидролитическое разложение минералов. Содержание  $SiO_2$  растет за счет щелочных и щелочноземельных металлов, удаленных при кислотной обработке.

Энергодисперсионные спектры обогащенной глины ВТ6 в сравнении с кислотнo-обработанной глиной ВТ6 представлены на рисунке 3.12.

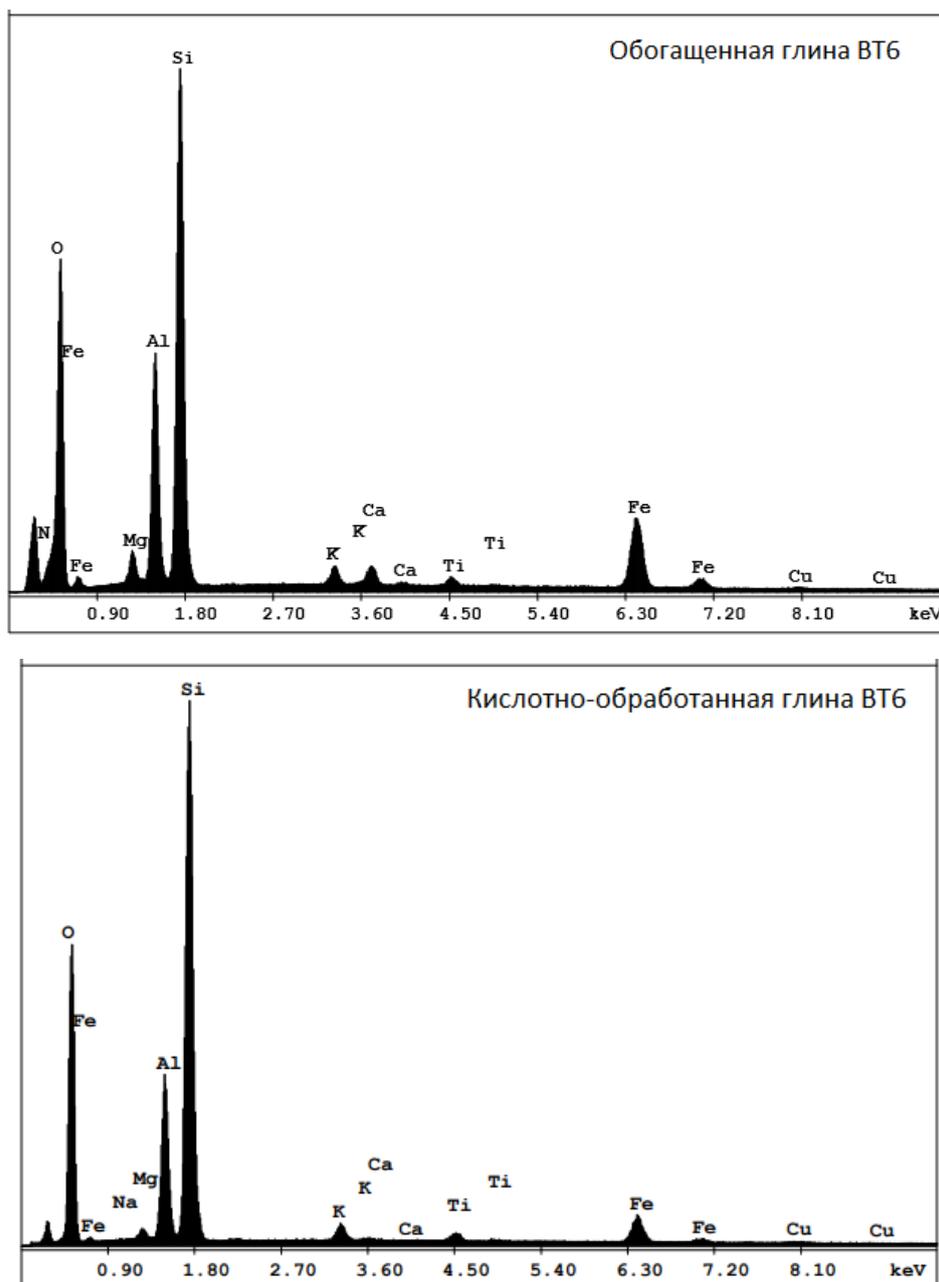


Рис. 3.12. Энергодисперсионные спектры обогащенной и кислотно-обработанной глины ВТ6

Анализ данных химического состава образцов подтверждает сделанный ранее вывод о том, что в процессе кислотной обработки в раствор переходит значительное количество межслоевых и октаэдрических катионов. В естественном виде данная глина не содержит обменных  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Катионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  появляются в результате замещения одно- и двухвалентных катионов щелочных и щелочноземельных металлов, занимающих обменные позиции на

поверхности глинистых минералов ионами водорода активирующей кислоты. Ионы  $H^+$  не только занимают обменные позиции, а, проникая в структуру монтмориллонита, вызывают частичной разрушение её и вытесняют ионы  $Al^{3+}$ . Как и ионы водорода, ионы алюминия занимают обменные положения и создают обменную ( $H^+$  и  $Al^{3+}$ ) кислотность адсорбента.

### 3.2.2 Фазовый состав экспериментальных образцов

Рентгеновские порошковые дифрактограммы кислотно-обработанных глин ГИШ-2 и ВТ6 приведены на рисунках 3.13 и 3.14.

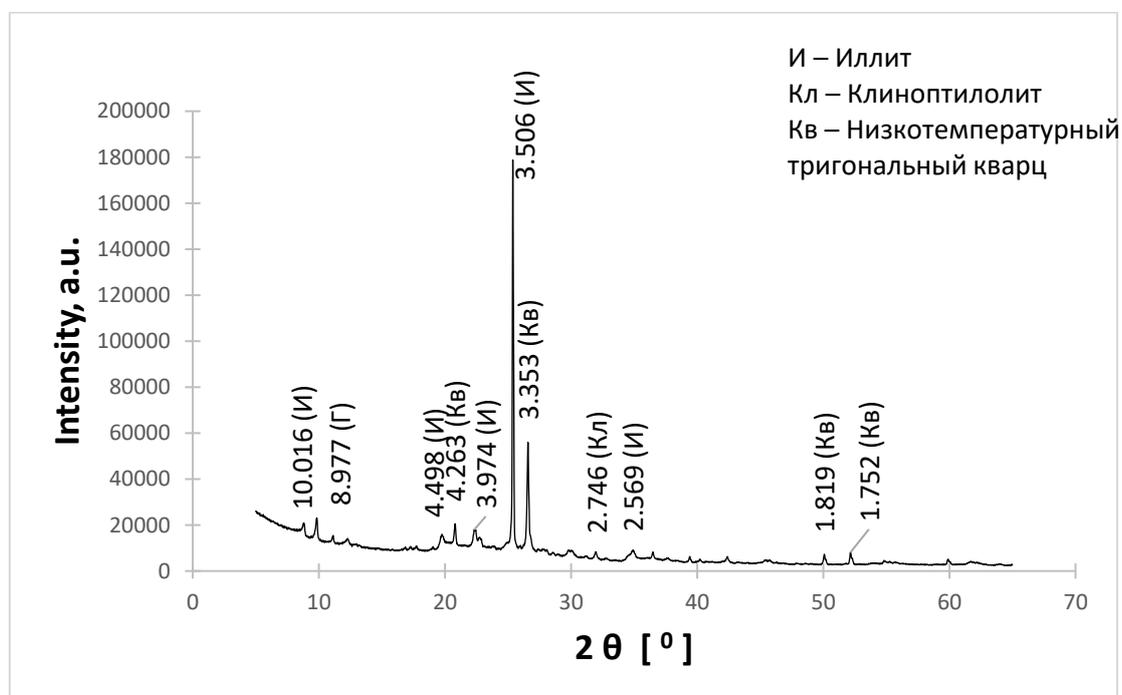


Рис. 3.13. Рентгеновская порошковая дифрактограмма кислотно-обработанной глины ГИШ-2 (30 масс.%  $H_2SO_4$  при массовой соотношении глина:кислота=1:2)

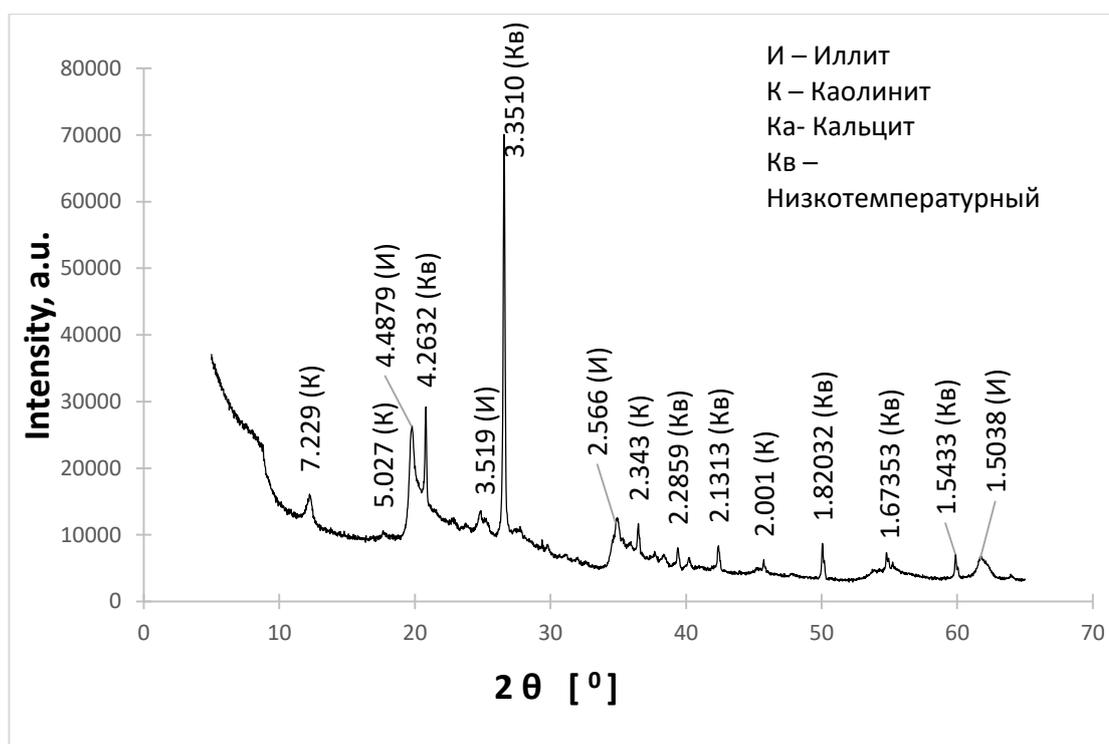


Рис. 3.14. Рентгеновская порошковая дифрактограмма кислотно-обработанной глины ВТ6 (20 масс.%  $H_2SO_4$  при массовой соотношении глина:кислота=1:2)

На рентгеновской порошковой дифрактограмме ГИШ-2 (рис. 3.13.) отсутствует отражение характеризующие кальцита, что свидетельствует о полное разложение кальцита.

На рентгеновской порошковой дифрактограмме глины ВТ6 (рис.3.14.) отражении характеризующие низкотемпературного тригонального кварца 4.26, 3.35, 2.13, 1.82, 1.54 Å приобрели более четкие пики. Отсутствие отражения монтмориллонита в рентгеновской порошковой дифрактограмме связано с тем, что при обработке кислотой не только вымывается катионы в обменных позициях, но и ионы  $H^+$  проникая в структуру вызывает частичное разрушение. Эти данные подтверждает увеличение диоксида кремния после кислотной обработки.

### 3.2.3 Гранулометрический состав кислотно-обработанных образцов

Гистограммы распределения частиц по размерам кислотно-обработанных глин ГИШ-2 и ВТ6 представлены на рисунках 3.15. и 3.16.

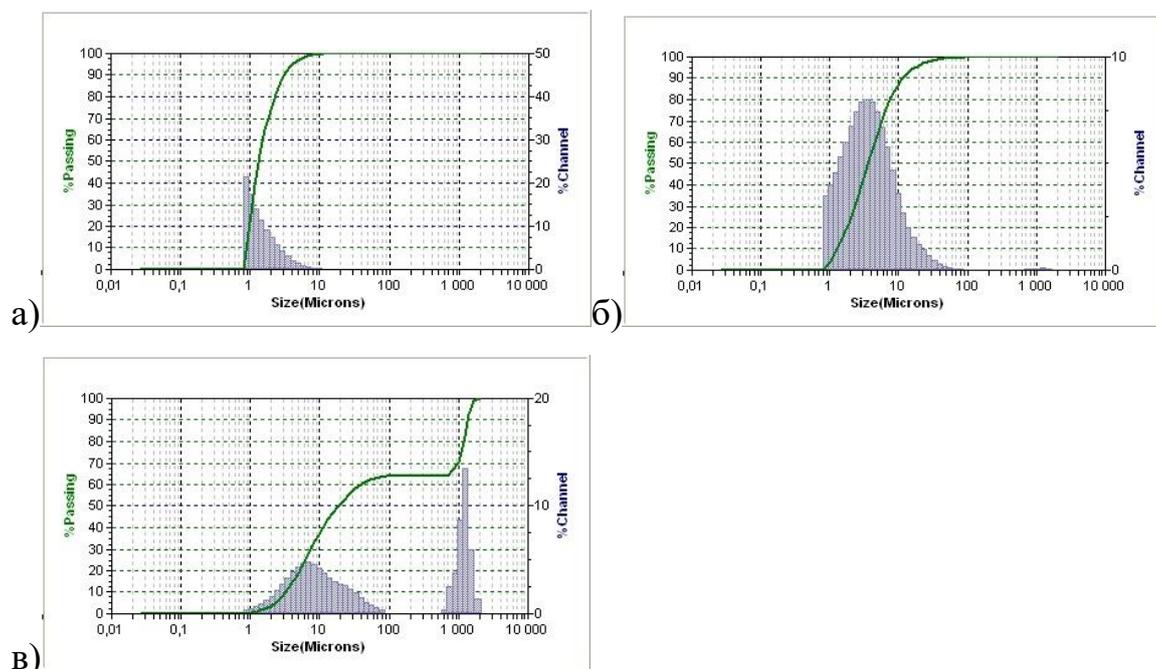


Рис. 3.15. Гистограммы распределения частиц по размерам кислотно-активированной глины ГИШ-2: а) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц; б) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц; в) зависимость объемной доли частиц от их размера

Из гистограммы (рис. 3.15) установлено, что частицы кислотно-обработанной глины ГИШ-2 имеет размер в диапазоне 0,9-26,2 мкм. На гистограмме распределения частиц по размерам, в пересчете на объемную долю частиц выявлено два максимума, которые соответствуют размерам частиц 7 – 9 мкм и 1100 – 1200 мкм. Это свидетельствует о неравномерности гранулометрического состава. Наибольшая доля частиц имеет размер 5,5-11 мкм.

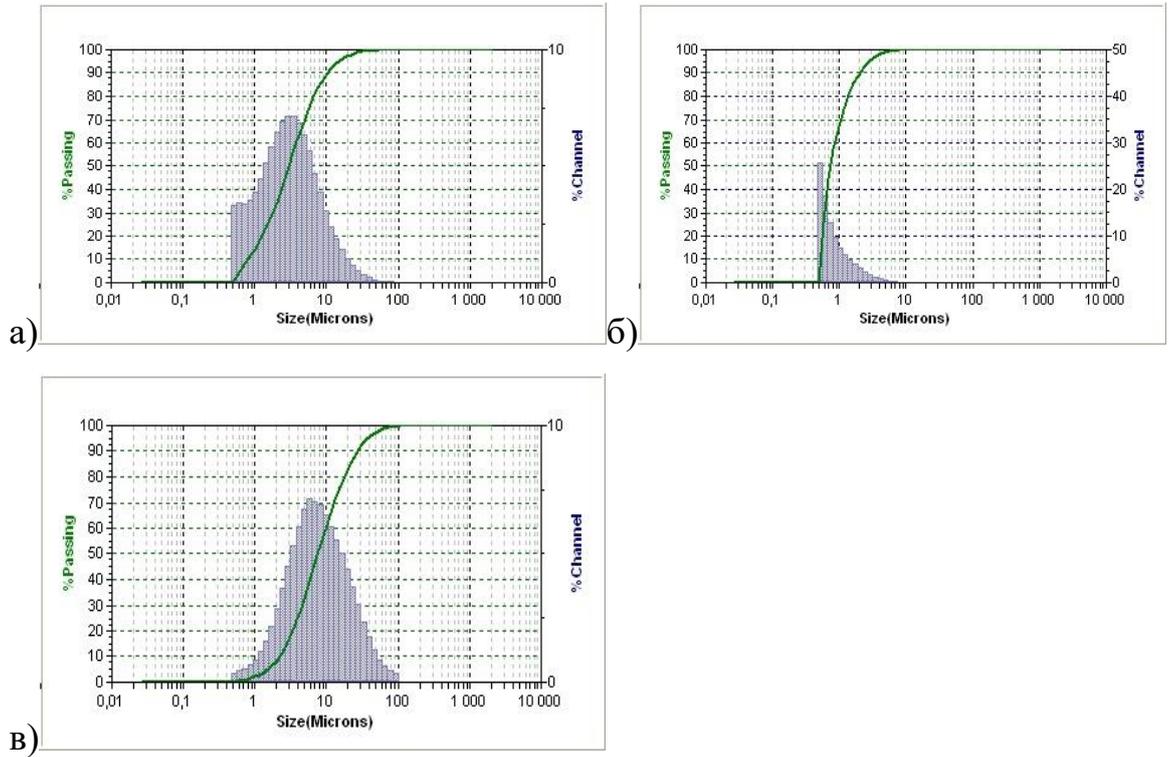


Рис. 3.16. Гистограммы распределения частиц по размерам кислотнo-активированной глины ВТ6: а) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц; б) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц; в) зависимость объемной доли частиц от их размера

Из гистограммы (рис. 3.16.) установлено, что частицы глины ВТ6 имеет размер в диапазоне 1,2-52,3 мкм. Частицы образца распределены равномерно.

### 3.2.4 Текстуальные характеристики кислотно-обработанной глины ВТ6

Изотерма адсорбции и десорбции азота (рис. 3.17.) имеет вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. Полученная изотерма по классификации ИЮПАК относится к типу Н2, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам. По классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера [85] изотермы адсорбции и десорбции для образца ВТ6 соответствует IV типу, то есть адсорбции в мезопористых твердых телах. По классификации Де Бэра [86] петля гистерезиса для образца ВТ6 относится к типу А, т.е. низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах цилиндрической формы. Характерно, что петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца ВТ6 смыкается при относительном давлении 0,20, что свидетельствует о наличии микропор. Максимальное значение адсорбции составляет  $157 \text{ см}^3$  газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента.

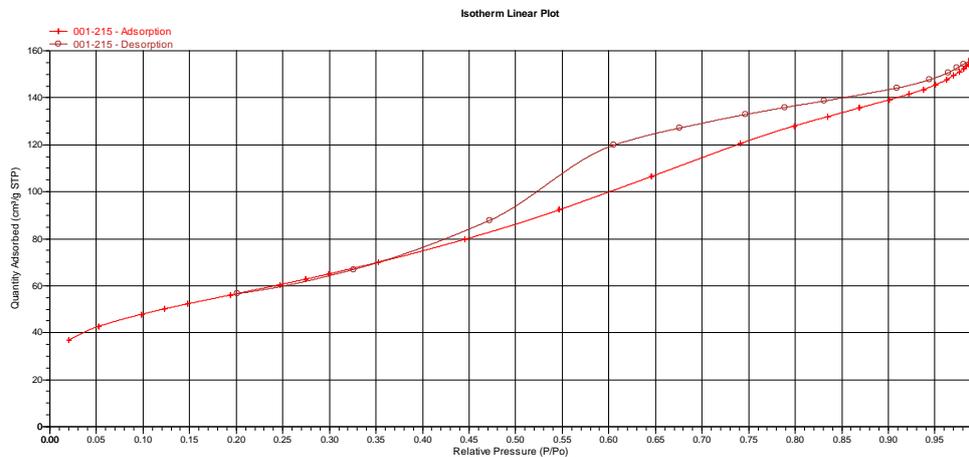


Рис. 3.17. Кривая изотермы адсорбции и десорбции для исследуемого образца. (Ось «Х» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «У» - количество адсорбированного газа)

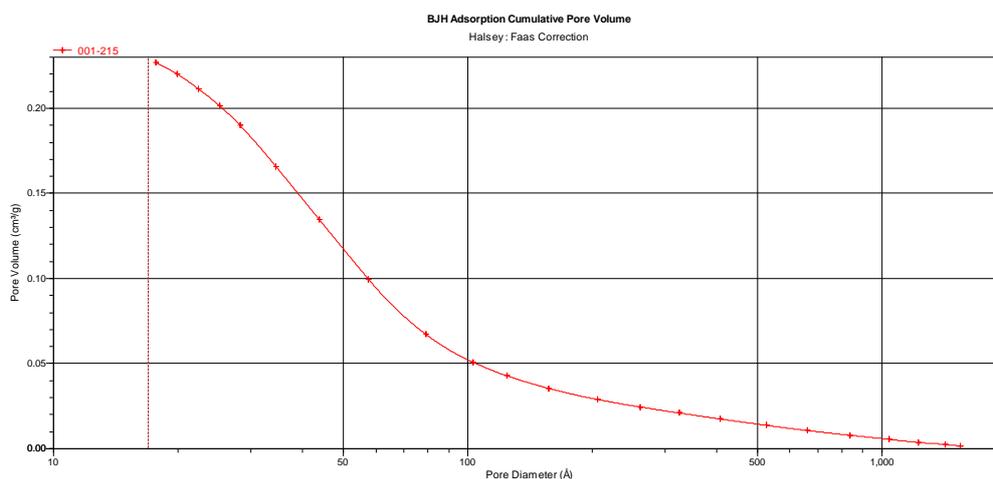


Рис. 3.18. Зависимость диаметра пор от суммарного объема пор в образце (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – объем пор (см<sup>3</sup>/г))

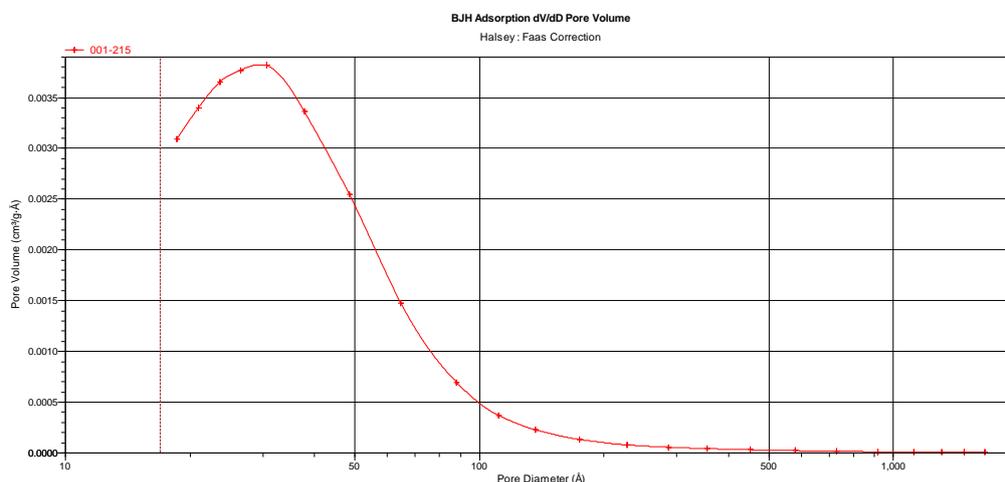


Рис. 3.19. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам

При анализе полученных данных установлены следующие текстурные характеристики:

Масса образца: 0,562 г.

Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ в точке  $P/P_0 = 0.299$  составляет 198.317 м<sup>2</sup>/г.

Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ равна 200.707 м<sup>2</sup>/г.

Объем пор в образце при давлении  $P/P_0 = 0.984$  составляет 0.237 см<sup>3</sup>/г.

Средний размер пор в образце составляет 47.363 Å

### 3.2.5 Морфологические характеристики кислотно-обработанных образцов

Электронные микрофотографии кислотно-обработанных образцов приведены на рисунках 3.20. и 3.21.

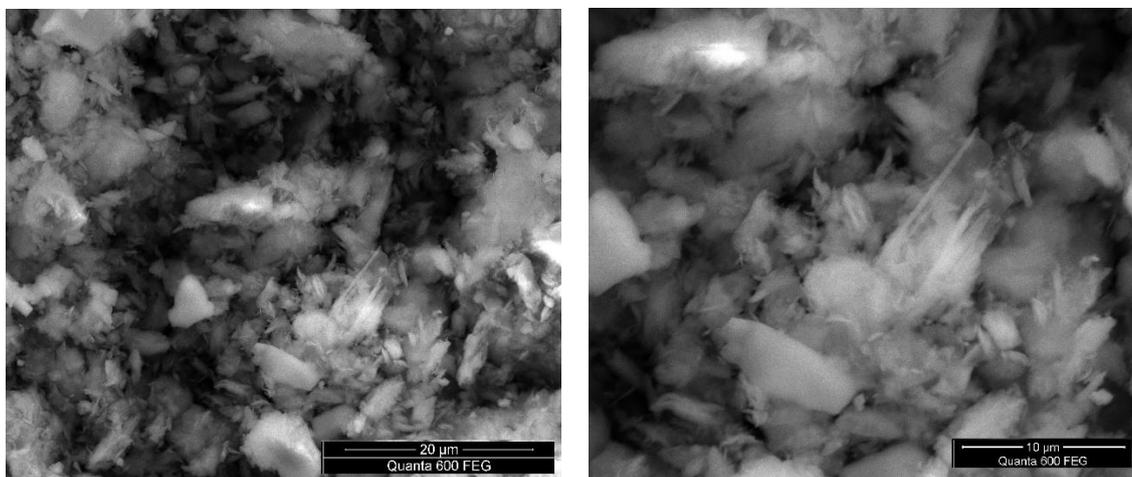


Рис. 3.20. Электронные микрофотографии кислотно-обработанной глины ГИШ-2

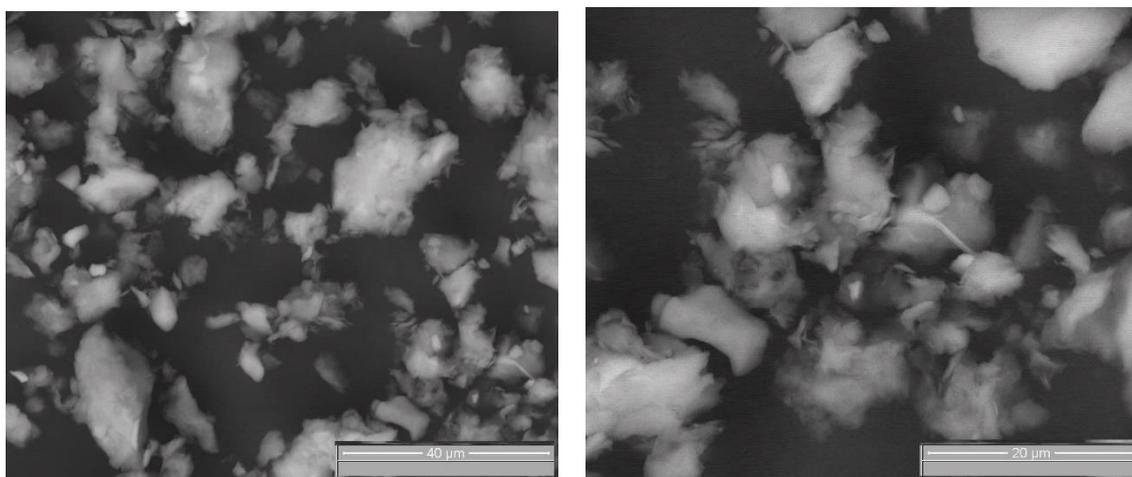


Рис. 3.21. Электронные микрофотографии кислотно-обработанной глины ВТ6

Из рисунка 3.20. и 3.21 установлено, что кислотная обработка привела к изменению формы кристаллов. На микрофотографиях кислотно-обработанной глины зафиксированы зернистые, шероховатые, крупчатые и струйчатые формы кристаллов.

### 3.3 Результаты солевого модифицирования экспериментальных глин и продуктов кислотной обработки их

Солевая обработка проводилась раствором 0,1 М FeSO<sub>4</sub> при комнатной температуре в течение 2 часов. Для солевой обработки взяты обогащенная и кислотнo-обработанная глина ВТ6.

#### 3.3.1 Химический состав модифицированных образцов

Химический состав модифицированных образцов ВТ6 представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6.

Оксидный состав модифицированных образцов глины ВТ6

	Оксиды	КА-Fe-ВТ6			Fe-ВТ6		
		Масс.%	Моль %	Погрешность, %	Масс.%	Моль %	Погрешность, %
1	Na <sub>2</sub> O	0.13	0,14	0.0003	0.09	0,10	0.0002
2	MgO	1.38	2,32	0.0032	3.28	5,82	0.0069
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.04	11,96	0.0484	20.44	14,33	0.0489
4	SiO <sub>2</sub>	71.60	80,51	0.1788	58.49	69.57	0.1318
5	K <sub>2</sub> O	1.38	0,99	0.0084	1.16	0,88	0.0072
6	CaO	0.14	0,17	0.0008	1.38	1,76	0.0081
7	TiO <sub>2</sub>	1.28	1,08	0.0063	1.05	0,94	0.0053
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.42	2,29	0.0336	13.51	6,05	0.0843
9	CuO	0.43	0,17	0.0030	0.39	0,35	0.0027
10	NiO	0.19	0,36	0.0014	-	-	-
11	MnO	-	-	-	0.21	0,21	0.0014
	Сумма	100			100		

КА-Fe-ВТ6 – кислотнo-обработанная и модифицированная глина ВТ6;

Fe-ВТ6 – обогащенная и модифицированная глина ВТ6.

Из анализа таблицы 3.6 выявлено, что химический состав образца КА-Fe-ВТ6 практически не отличается от химического состава кислотнo-обработанной глины ВТ6. После обработки раствором FeSO<sub>4</sub> в кислотнo-

обработанной глине содержание железа увеличивается на 0,24 масс.%. Обработка обогащенной глины раствором  $\text{FeSO}_4$  привело к увеличению содержания оксида железа от 10,87 до 13,51 масс.% и снижению содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 21,96 до 20,44 масс.%. Это свидетельствует о замещении  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$ , в результате чего появляются неуровновешенные отрицательные заряды.

### 3.3.2 Фазовый состав модифицированных образцов

Рентгеновские порошковые дифрактограммы модифицированных образцов приведены на рисунках 3.22. и 3.23.

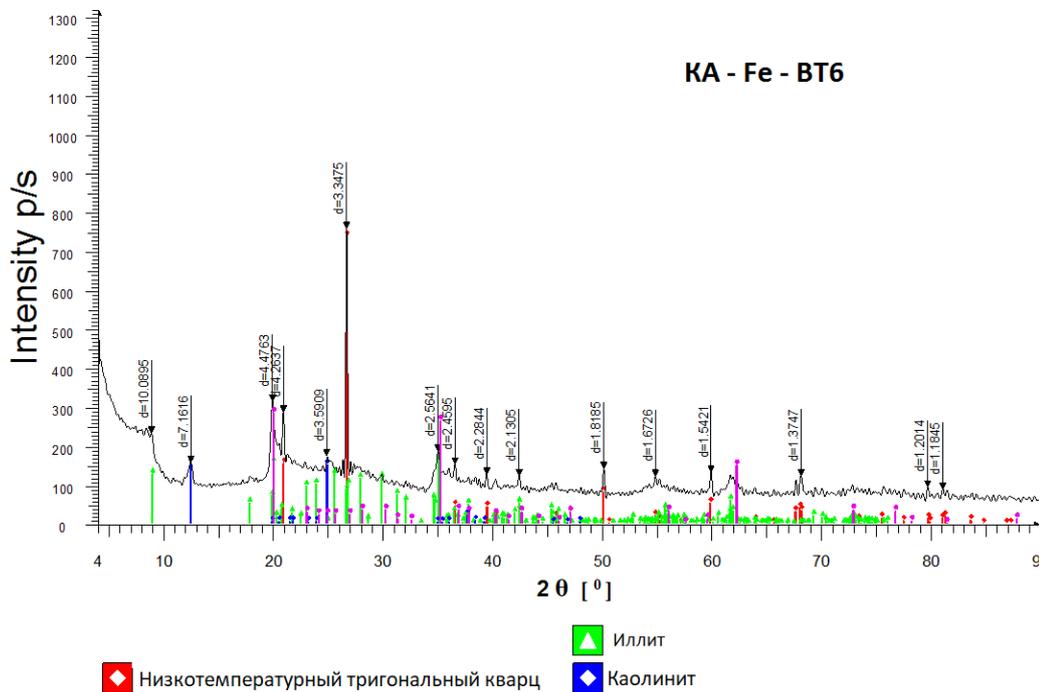


Рис. 3.22. Рентгеновская порошковая дифрактограмма кислотно-обработанной и модифицированной глины BT6

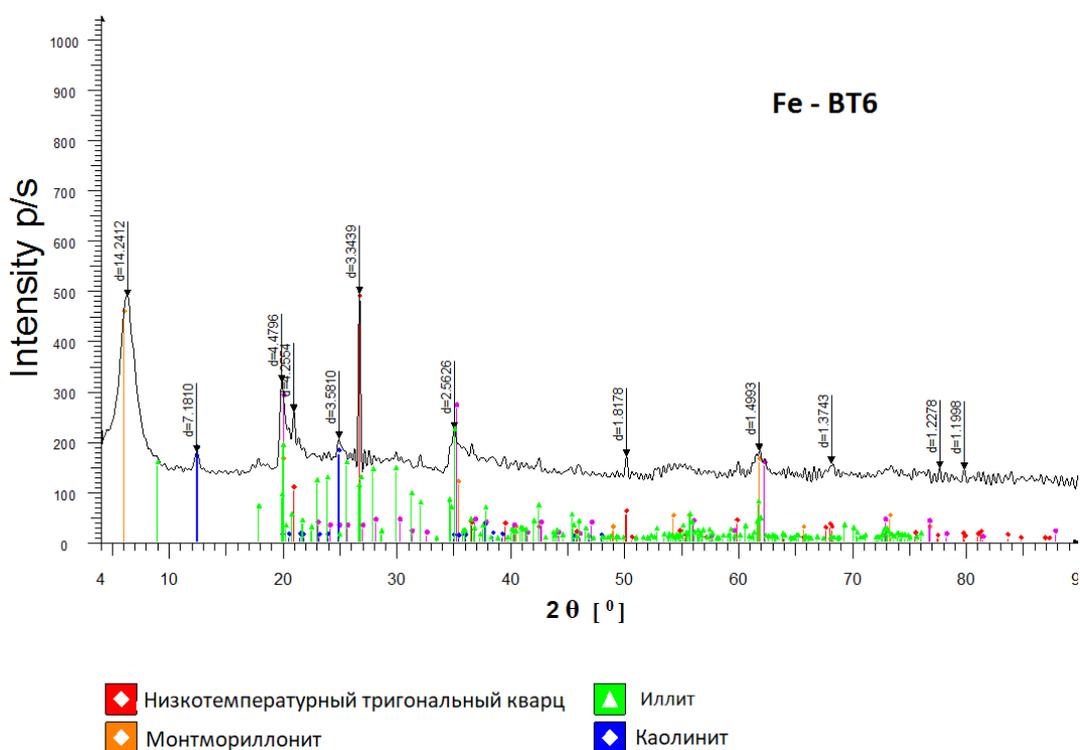


Рис. 3.23. Рентгеновская порошковая дифрактограмма обогащенной и модифицированной глины BT6

На рентгеновской порошковой дифрактограмме образца КА-Fe-BT6 (рис. 3.22.) зафиксированы отражения каолинита - 3.59, 7.16 Å, иллита - 10.08, 2.56, 2.13, 1.54 Å, низкотемпературного тригонального кварца - 3.34, 1.82, 1.54, 1.37, 1.20, 1.18 Å.

На рентгеновской порошковой дифрактограмме Fe-BT6 отражается пики монтмориллонита - 14,24 Å, иллита – 4.47, 2.26 Å, низкотемпературного тригонального кварца – 4.25, 1.82, 1.37, 1.19 Å, каолинита – 7.18, 5.58 Å.

### 3.3.3 Результаты гранулометрического состава модифицированных образцов

Гистограммы распределения частиц по размерам модифицированных образцов представлены на рисунках 3.24. и 3.25.

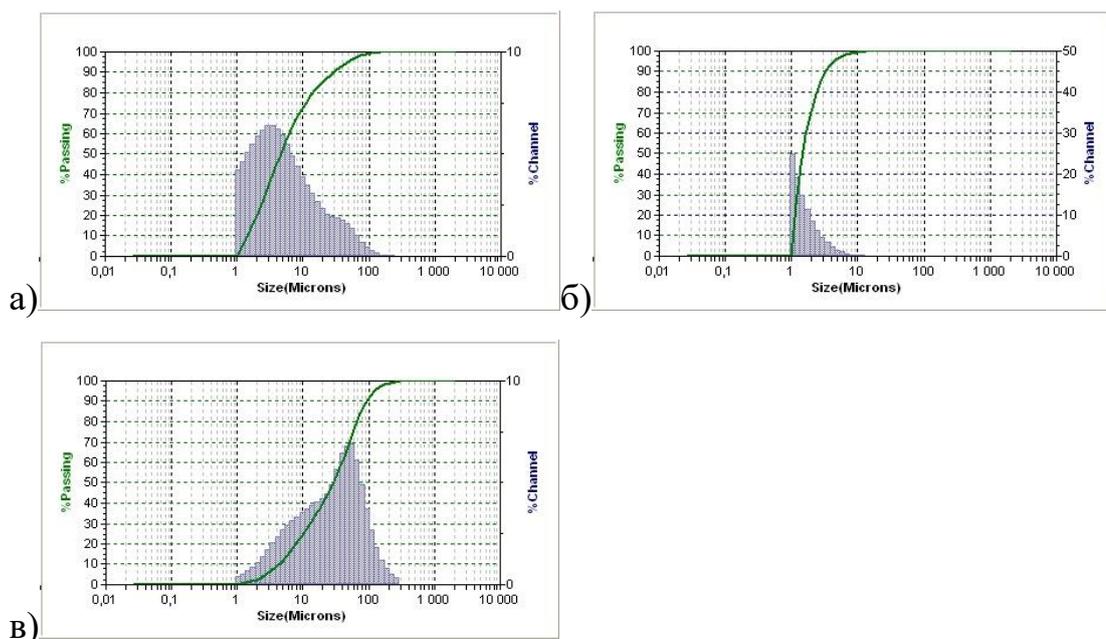


Рис. 3.24. Гистограммы распределения частиц по размерам кислотно-обработанной и модифицированной глины ВТ6 (КА-Fe-ВТ6): а) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц; б) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц; в) зависимость объемной доли частиц от их размера

Из гистограммы (рис. 3.24.) выявлено, что частицы в образце КА-Fe-ВТ6 имеют размер в диапазоне 1.15-44 мкм. Наибольшую долю (65 масс.%) составляют частицы с размером 2.3-6.5 мкм.

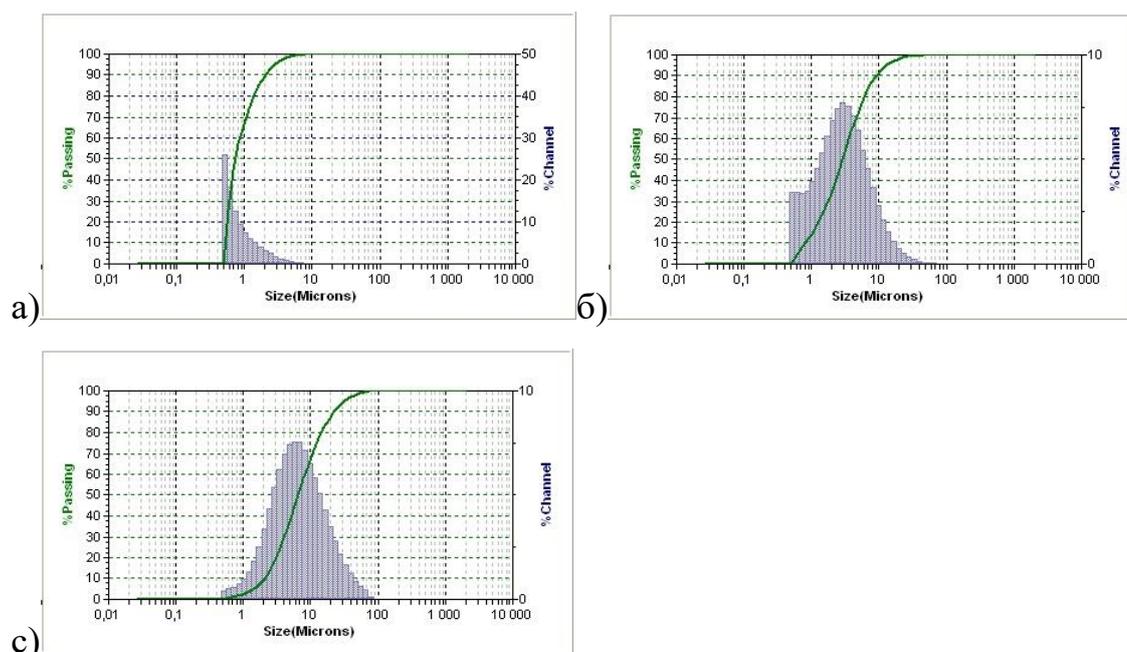


Рис. 3.25. Гистограммы распределение частиц по размерам обогащенной и модифицированной глины ВТ6 (Fe-ВТ6): а) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц; б) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц; в) зависимость объемной доли частиц от их размера

Из гистограммы (рис. 3.25.) установлено, что частицы кислотнo-обработанной глины ГИШ-2 имеют размер в диапазоне 0,5-18,5 мкм. Наибольшая доля частиц имеет размер 4,2 – 4 мкм.

### 3.3.4 Текстурные характеристики обогащенной и модифицированной глины ВТ6

Изотерма адсорбции и десорбции азота (рис. 3.26.) имеет вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. Полученная изотерма по классификации ИЮПАК относится к типу H2, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам. По классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера [85] изотермы адсорбции и десорбции для образца ВТ6 соответствует IV типу, то есть адсорбции в мезопористых твердых телах. По классификации Де Бэра [86] петля гистерезиса для образца ВТ6 относится к типу А, т.е. низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах цилиндрической формы. Характерно, что петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца ВТ6 смыкается при относительном давлении 0,20, что свидетельствует о наличии микропор. Максимальное значение адсорбции составляет 50,1 см<sup>3</sup> газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента.

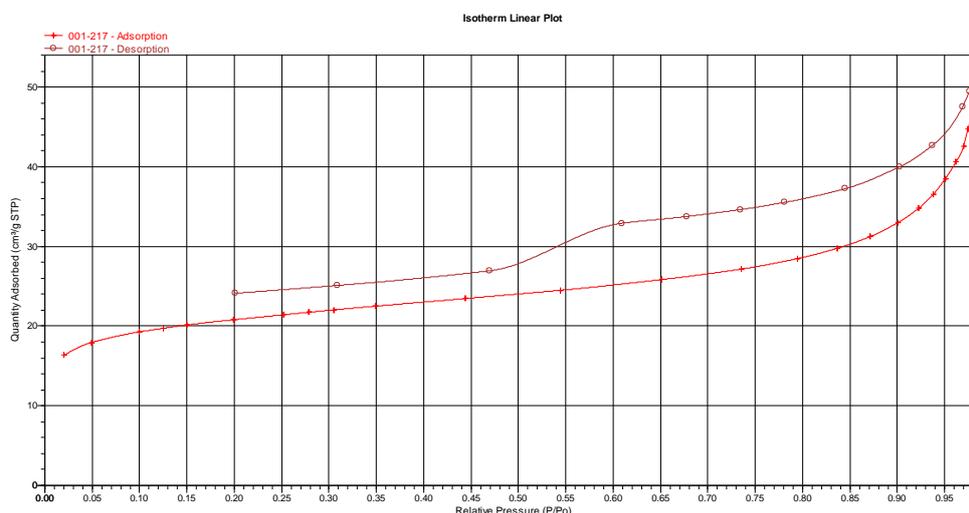


Рис. 3.26. Кривая изотермы адсорбции и десорбции для исследуемого образца. (Ось «X» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «Y» - количество адсорбированного газа)

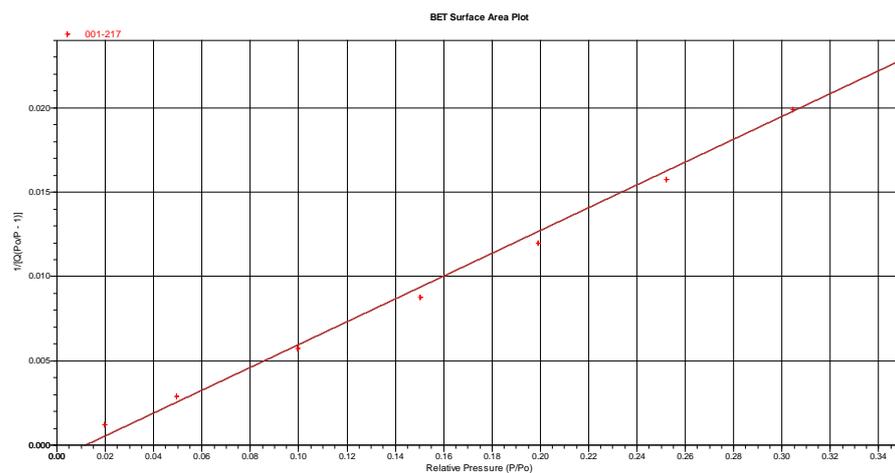


Рис. 3.27. Кривая удельной поверхности по пятиточечному методу БЭТ

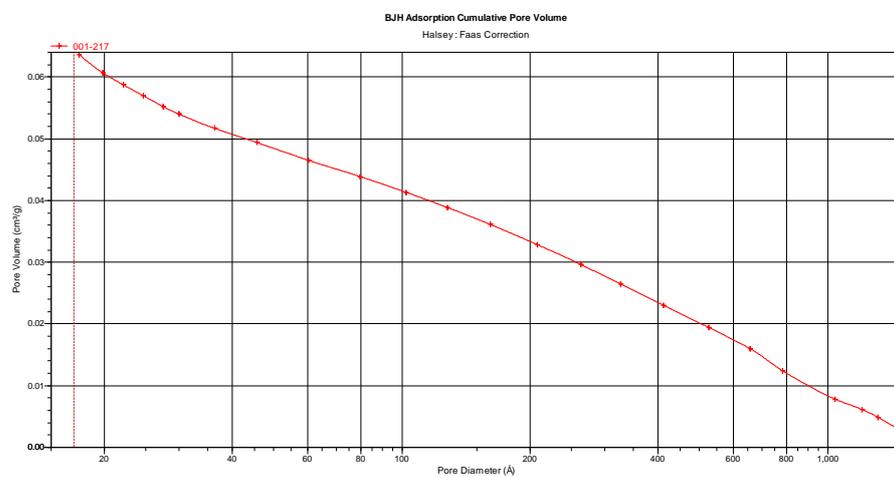


Рис. 3.28. Зависимость диаметра пор от суммарного объема пор в образце (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – объем пор (см<sup>3</sup>/г))

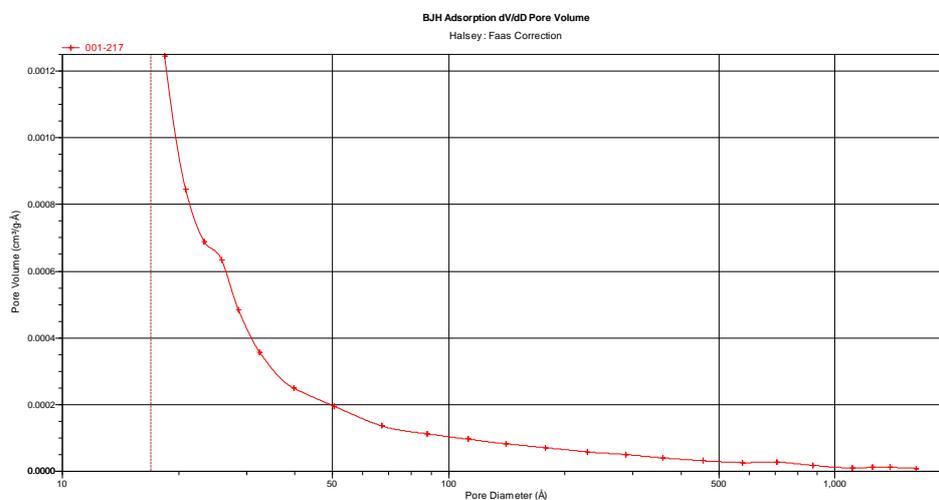


Рисунок 3.29. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам

При анализе полученных данных установлены следующие текстурные характеристики:

Масса образца: 0,804 г.

Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ в точке  $P/P_0 = 0.304$  составляет  $66.703 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ равна  $65.088 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Объем пор в образце при давлении  $P/P_0 = 0.984$  составляет  $0.075 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Средний размер пор в образце составляет  $46.053 \text{ \AA}$ .

### 3.3.5 Морфологические характеристики модифицированных образцов

Электронные микрофотографии модифицированных глин приведены на рисунках 3.30. и 3.31.

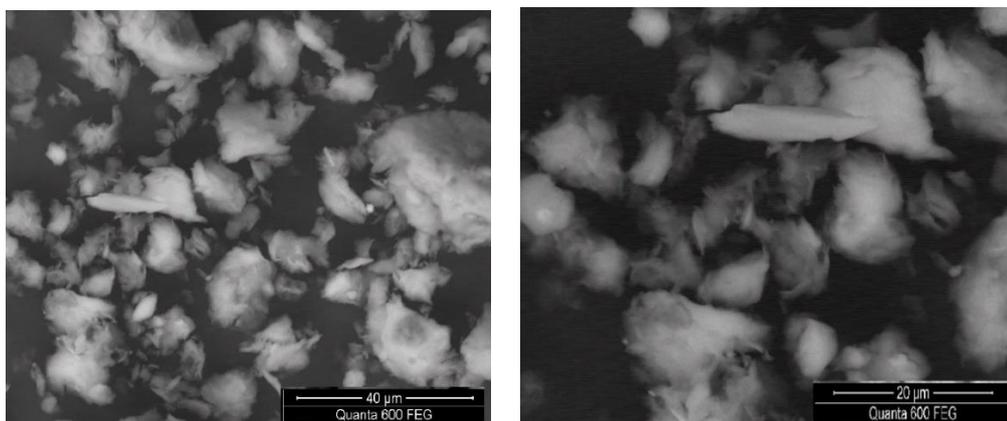


Рисунок 3.30. Электронные микрофотографии кислотно-обработанной и модифицированной глины ВТ6

Микрофотографии модифицированной глины, предварительно подвергшиеся кислотной обработке представлены крупчатыми, шероховатыми, и струйчатыми формами кристаллов.

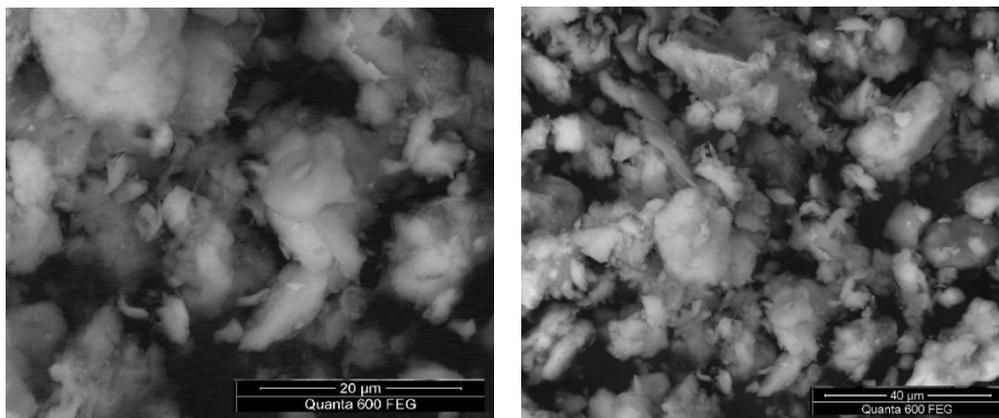


Рис. 3.31. Электронные микрофотографии обогащенной и модифицированной глины ВТ6

На микрофотографиях обогащенной глины ВТ6 (рис. 3.31.) зафиксированы отдельные листоподобные монокристаллы монтмориллонита, кристаллы иллита, имеющие чешуйчатые и щепковидные формы. Кристаллы каолинита представлены многоугольными формами.

### 3.4 Адсорбция ионов $\text{Cu}^{2+}$ экспериментальными образцами

На экспериментальных сорбентах изучалась адсорбционная способность по отношению к ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

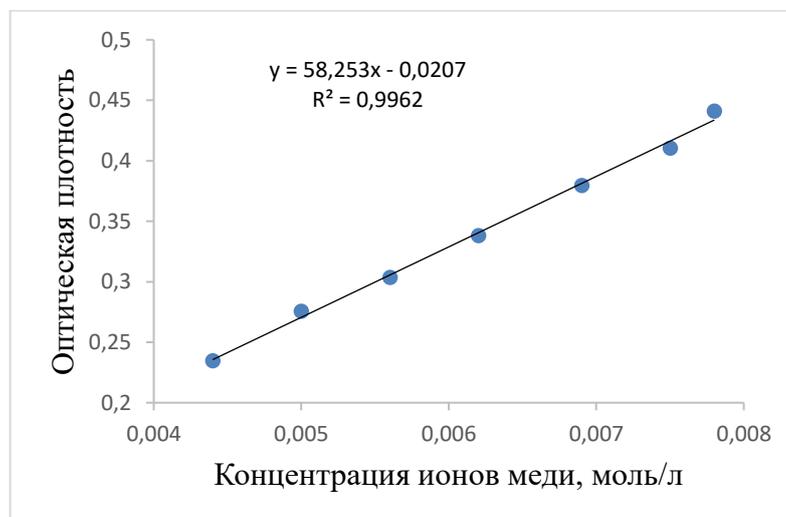
Исследование поглотительной способности экспериментальных образцов по отношению к ионов  $\text{Cu}^{2+}$  проводилось спектрофотометрическим методом. Адсорбцию по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  проводили из модельного раствора с начальной концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  0,02 моль/л с расходом 25 мл раствора на 0,1 г глины.

*Построение градуировочного графика*

Таблица 3.7.

Зависимость оптической плотности от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$

№	V (мл)	C( $\text{Cu}^{2+}$ ), моль/л	A
1	7	0,0044	0,234
2	8	0,005	0,275
3	9	0,0056	0,303
4	10	0,0062	0,338
5	11	0,0069	0,379
6	12	0,0075	0,410
7	13	0,0078	0,441
8	14	0,0044	0,234

Рис. 3.32. Градуировочный график  $A=f(C)$ 

Равновесная концентрация ионов меди в модельных растворах рассчиталась по формуле, сформированная из градуировочного графика

(рис.3.32.):

$$x = \frac{y+0,0207}{58,253}, \quad (3.1)$$

Здесь  $y$  – оптическая плотность модельных растворов.

На рисунке 3.33. представлено изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах в промежутке времени от 1 до 180 мин.

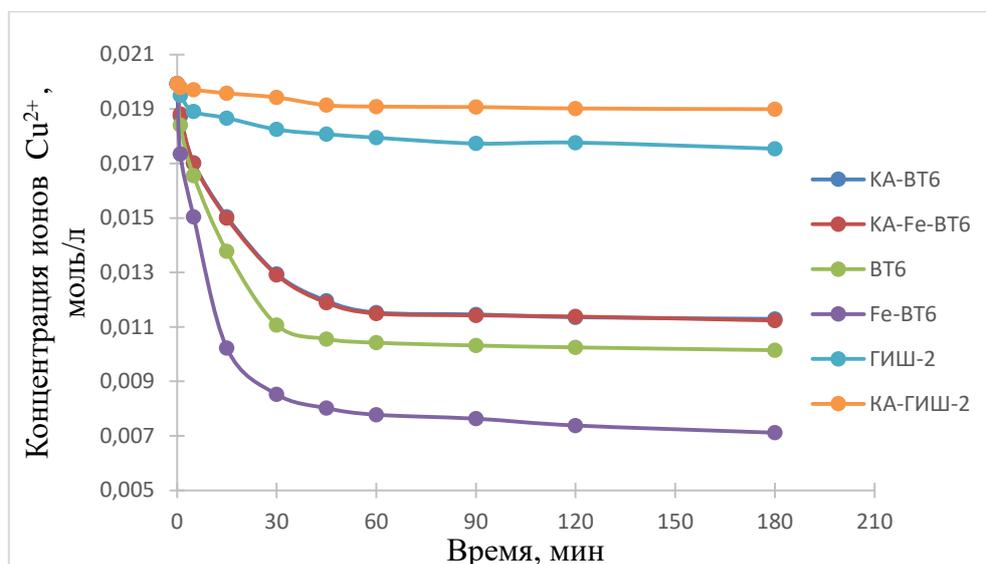


Рис. 3.33. Изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах по времени

Изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах по времени приведено в таблице 3.8.

Таблица 3.8.

Изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах по времени

Время, Мин	Концентрация ионов $\text{Cu}^{2+}$ , моль/л					
	ГИШ-2	КА-ГИШ-2	ВТ6	КА-ВТ6	КА-Fe-ВТ6	Fe-ВТ6
1	0,0194	0,0197	0,0184	0,0187	0,0188	0,0177
5	0,0189	0,0197	0,0165	0,0170	0,0170	0,0150
15	0,0186	0,0195	0,0137	0,0150	0,0149	0,0102
30	0,0182	0,0194	0,0110	0,0129	0,0129	0,0085
45	0,0180	0,0191	0,0105	0,0119	0,0118	0,0080
60	0,0179	0,0190	0,0104	0,0115	0,0115	0,0077
90	0,0177	0,0190	0,0103	0,0114	0,0114	0,0076
120	0,0177	0,0190	0,0102	0,0113	0,0111	0,0073
180	0,0175	0,0189	0,0101	0,0113	0,0109	0,0071

Адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  образцами глины ВТ6 начинается с 5 мин. Кислотно-обработанная и модифицированная глина, после кислотной обработки показывает одинаковую адсорбционную способность. В течение 30 мин образцы КА-ГИШ-2, ГИШ-2, КА-ВТ6, КА-Fe-ВТ6, ВТ6, Fe-ВТ6 снижают концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до 0.019, 0.018, 0.013, 0.013, 0.011, 0.008 моль/л соответственно. Кинетические кривые после 60 мин выходят на плато, что показывает адсорбционное равновесие. Из рисунка 3.33 видно, что образцы глины ГИШ-2 за 180 мин снижают концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  всего на 0,002, 0,001 моль/л.

Скорость изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах по времени приведена в таблице 3.9.

Таблица 3.9.

Скорость изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах по времени

Время, мин	Скорость адсорбции, (ммоль/л)/мин					
	ГИШ-2	КА- ГИШ-2	ВТ6	КА- ВТ6	КА-Fe- ВТ6	Fe-ВТ6
1	0,437	0,145	1,527	1,201	1,115	2,223
5	0,204	0,044	0,676	0,582	0,583	0,976
15	0,084	0,023	0,410	0,325	0,329	0,647
30	0,056	0,017	0,295	0,233	0,234	0,380
45	0,041	0,017	0,208	0,177	0,178	0,265
60	0,033	0,014	0,158	0,140	0,141	0,202
90	0,024	0,009	0,106	0,094	0,094	0,136
120	0,018	0,007	0,080	0,071	0,071	0,104
180	0,013	0,005	0,054	0,048	0,048	0,071

Скорость изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах приведена на рисунке 3.34.

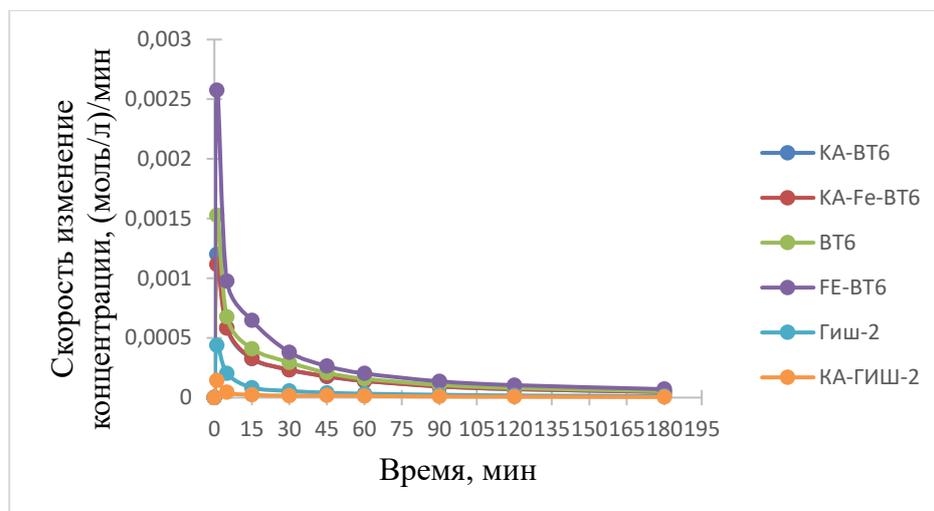


Рис. 3.34. Скорость изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в модельных растворах

Поглощение образцами глины ВТ6 происходит с высокой скоростью до 30 мин. Максимальная скорость наблюдается в начале адсорбции, КА-Fe-ВТ6, КА-ВТ6, ВТ6, Fe-ВТ6 поглощает со скоростью 1.115, 1.201, 1.527, 2.223 (моль/л)/мин соответственно. Максимальная скорость поглощения во всех образцах наблюдается в первые 5 мин (табл. 3.10.).

Таблица 3.10.

Эффективность адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  по времени

Время, Мин	Эффективность адсорбции, %					
	Гиш-2	КА- Гиш-2	ВТ6	КА- ВТ6	КА-Fe- ВТ6	Fe-ВТ6
1	2,2	0,7	7,6	6	5,6	12,9
5	5,2	1,2	16,9	14,6	14,6	24,5
15	6,3	1,7	30,8	24,5	24,7	48,7
30	8,4	2,5	44,4	35	35,3	57,2
45	9,3	3,9	47	40	40	59,7
60	9,9	4,2	47,7	42,2	42,3	60,9
90	11	4,3	48	42,5	42,7	61,7
120	10,8	4,5	48,6	43	42,8	62,9
180	11,9	4,7	49,1	43	43,6	64,3

Из таблицы 3.10. установлено, что лучшую адсорбционную способность среди экспериментальных образцов показывает обогащенная глина, модифицированная раствором  $\text{FeSO}_4$  (Fe-ВТ6). Данный образец за 180 мин позволяет снизить концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (0,02 моль/л) в модельном растворе на 64,3 % (до 0,71 моль/л). Модифицирование позволило улучшить адсорбционную способность обогащенной глины на 15,2%. Улучшение адсорбционной способности можно объяснить тем, что в результате модифицирования ионами  $\text{Fe}^{2+}$  повышается отрицательный заряд в структуре монтмориллонита.

Для объяснения экспериментальных данных применены уравнения изотерм Ленгмюра в линейной форме (3.3) и Фрейндлиха (3.4).

Адсорбционная емкость рассчитана по формуле:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}, \quad (3.2)$$

где:  $q_e$  – адсорбционная емкость, моль/г;  $C_i, C_e$  – исходная и равновесная концентрация ионов тяжелых металлов, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

Уравнение экспериментальной изотермы адсорбции Ленгмюра в линеаризованной форме и Фрейндлиха определено в соответствии с формулами (3) и (4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m}, \quad (3.3)$$

где:  $q_m$  – максимальная адсорбционная емкость, моль/г;  $b$  – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/моль.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3.4)$$

где:  $k_f$ ,  $n$  - константы уравнения Фрейндлиха.

Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  экспериментальными образцами глины ВТ6 представлены на рисунках 3.35., 3.36. и 3.37.

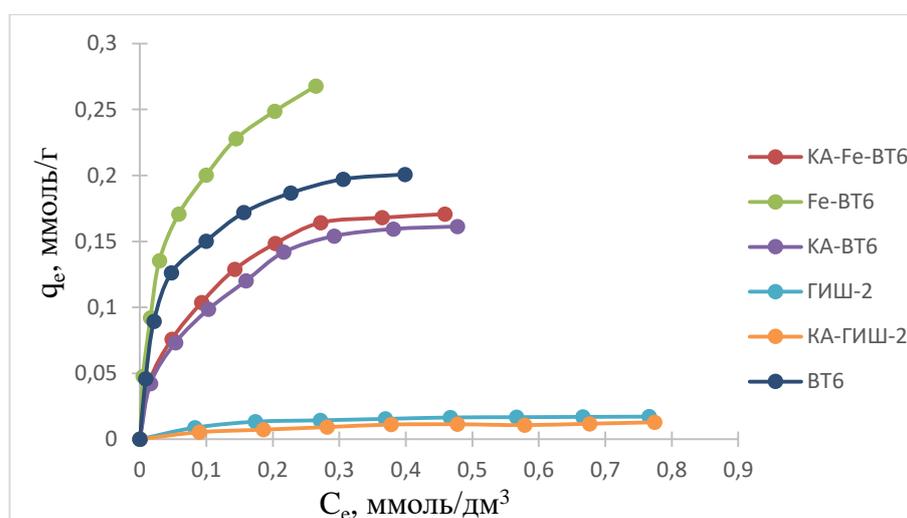


Рис. 3.35. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в координатах  $C_e$ - $q_e$

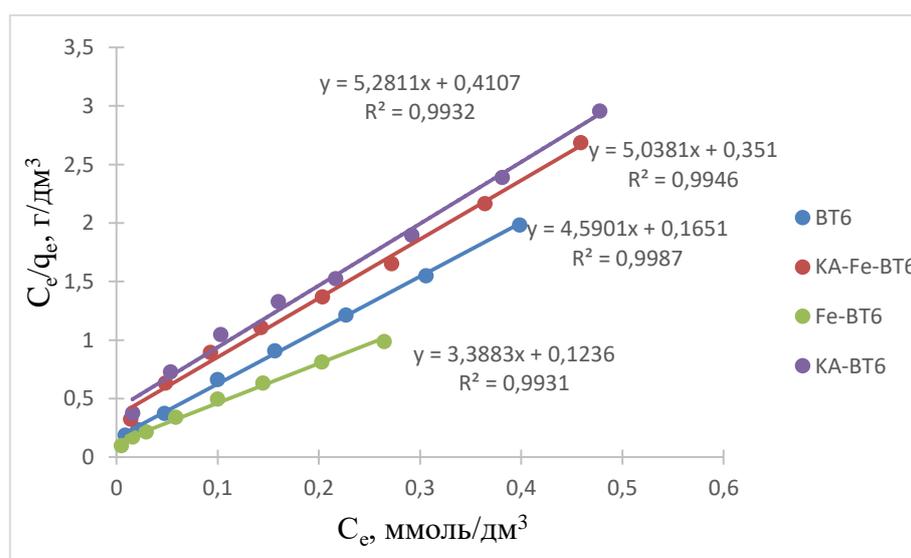


Рис. 3.36. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  экспериментальными образцами глины ВТ6 в координатах  $C_e$ - $C_e/q_e$

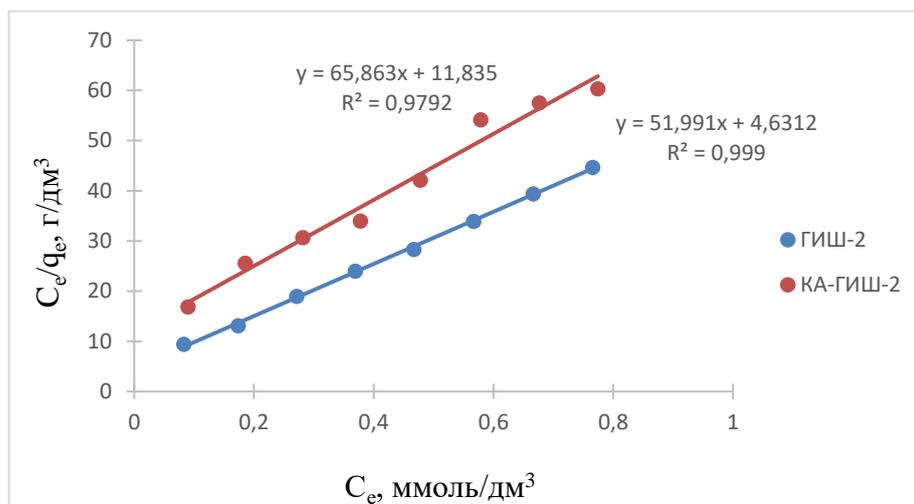


Рис. 3.37. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  экспериментальными образцами глины ГИШ-2 в координатах  $C_e$ - $C_e/q_e$

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (3.3) и Фрейндлиха (3.4), определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.11. Высокое значение коэффициента корреляции  $R^2$  утверждает, что адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на экспериментальных образцах хорошо описывается теорией Ленгмюра.

Таблица 3.11.

Параметры изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Образцы	Параметры модели					
	Ленгмюра			Фрейндлиха		
	$q_m$ , ммоль/г	$b$ дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$\lg k_f$	$1/n$	$R^2$
BT6	0,27	27,8	0,999	-0,16	4,59	0,869
KA-BT6	0,19	12,2	0,993	-0,41	5,28	0,855
KA-Fe-BT6	0,19	14,3	0,995	-0,35	5,04	0,832
Fe-BT6	0,29	27,4	0,993	-0,12	3,39	0,878
ГИШ-2	0,015	5,5	0,979	-4,63	51,9	0,730
KA-ГИШ-2	0,019	11,2	0,999	-11,8	65,8	0,716

Форма всех изотерм адсорбции имеет характер, соответствующий изотермам адсорбции Ленгмюра. Адсорбционная способность экспериментальных образцов по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  возрастает в последовательности: КА-ГИШ-2 < ГИШ-2 < КА-ВТ6 < КА-Fe-ВТ6 < ВТ6 < Fe-ВТ6.

Максимальную адсорбционную емкость из экспериментальных образцов показывает образец Fe-ВТ6 (0,29 ммоль/г). В результате солевой обработки в структуре появляется нескомпенсированный отрицательный заряд, в результате чего увеличивается адсорбционная емкость. Уменьшение адсорбционной емкости объясняется тем, что при кислотной обработке ионы  $\text{H}^+$  заменяет обменные положения и в результате обменные катионы переходят в раствор. Уменьшение содержания обменных катионов приводит к ухудшению адсорбционной способности. Возможно, что продукты распада минералов блокирует активные центры.

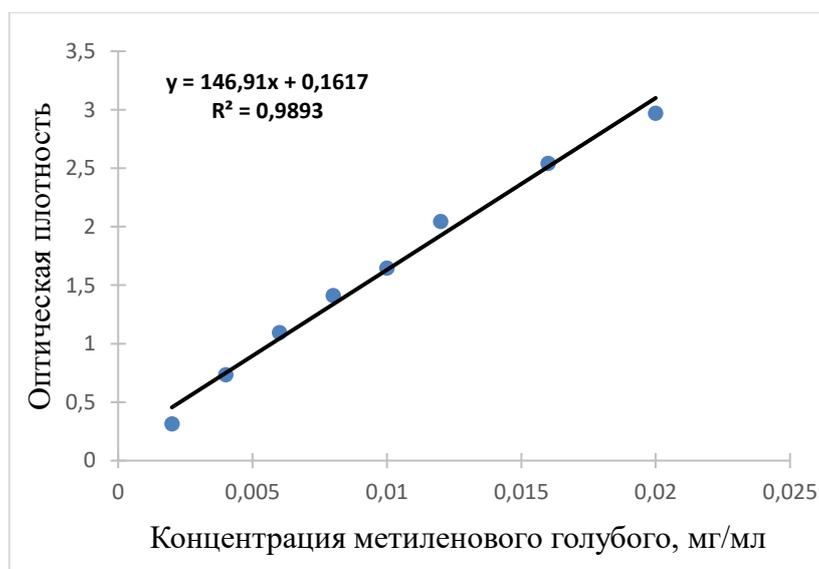
### **3.5 Адсорбция органических красителей экспериментальными образцами**

В качестве органического красителя изучалась адсорбция метиленового голубого. Концентрация метиленового голубого в изучаемом модельном растворе 130 мг/л. Расход модельного раствора 25 мл на 0,1 г сорбента. Изменение адсорбции наблюдалось в течение 120 мин. Зависимость оптической плотности от концентрации метиленового голубого представлена в таблице 3.12.

Таблица 3.12.

## Зависимость оптической плотности от концентрации МГ

№	Концентрация МГ, мг/л	Оптическая плотность
1	0,002	0,314
2	0,004	0,733
3	0,006	1,094
4	0,008	1,411
5	0,01	1,644
6	0,012	2,045
7	0,016	2,541
8	0,02	2,970

Рис. 3.38. Градуировочный график  $C=f(A)$ 

Адсорбция метиленового голубого из модельного раствора изучалась в промежутке времени от 1 до 120 мин. Изменение концентрации метиленового голубого в модельных растворах от продолжительности контакта с адсорбентом представлена на рисунке 3.39.

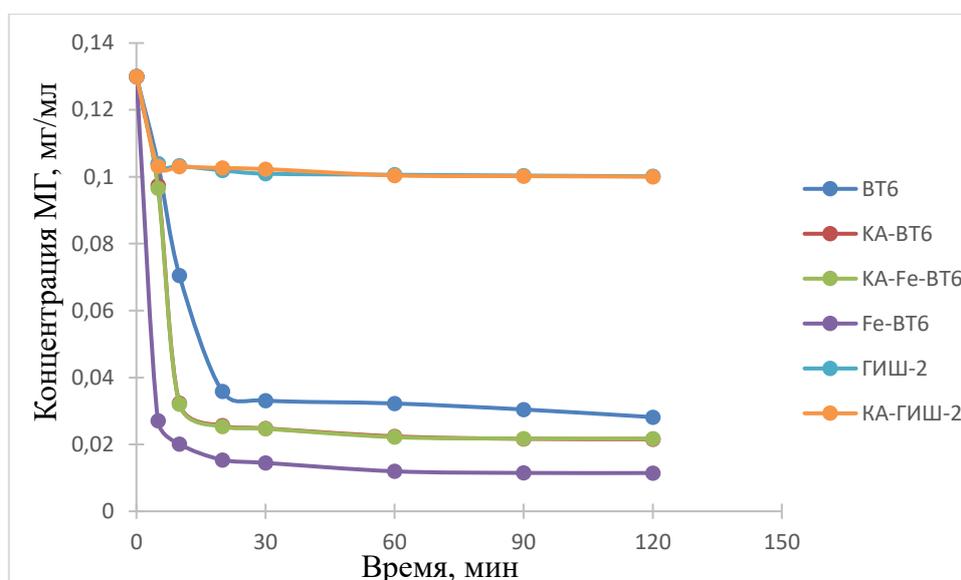


Рис. 3.39. Изменение концентрации метиленового голубого в модельных растворах от продолжительности контакта с адсорбентом

Снижение концентрации метиленового голубого экспериментальными образцами начинается в первые 5 минут адсорбции. Обогащенная глина BT6 за 5 мин снижает концентрацию модельного раствора от 0,130 мг/мл до 0,104 мг/мл, за 10 мин 0,071 мг/мл. Адсорбционное равновесие устанавливается через 30 мин. Кислотно-обработанная и модифицированная глина позволяет за 60 мин очистить модельный раствор с начальной концентрацией 0,130 мг/мл метиленового голубого до 0,021 и 0,011 мг/мл соответственно. Образцы глины GIШ-2 показывает низкую адсорбционную способность, использование этих образцов позволяет снизить концентрацию метиленового голубого от 0,130 мг/мл до 0,100 мг/мл (табл. 3.13.).

Изменение концентрации метиленового голубого в модельных  
растворах

Время, мин	Концентрация МГ, мг/мл					
	ГИШ-2	КА- ГИШ-2	BT6	КА- BT6	КА-Fe- BT6	Fe-BT6
5	0,103	0,103	0,104	0,097	0,096	0,027
10	0,103	0,103	0,071	0,032	0,032	0,020
20	0,102	0,103	0,036	0,025	0,025	0,015
30	0,101	0,102	0,033	0,024	0,024	0,014
60	0,101	0,100	0,032	0,022	0,022	0,012
90	0,100	0,100	0,030	0,022	0,022	0,011
120	0,100	0,100	0,028	0,021	0,021	0,011

Скорость снижения концентрации метиленового голубого в модельных растворах представлена на рисунке 3.40. Из рисунка выявлено, что экспериментальные образцы поглощают метиленового голубого с разной скоростью.

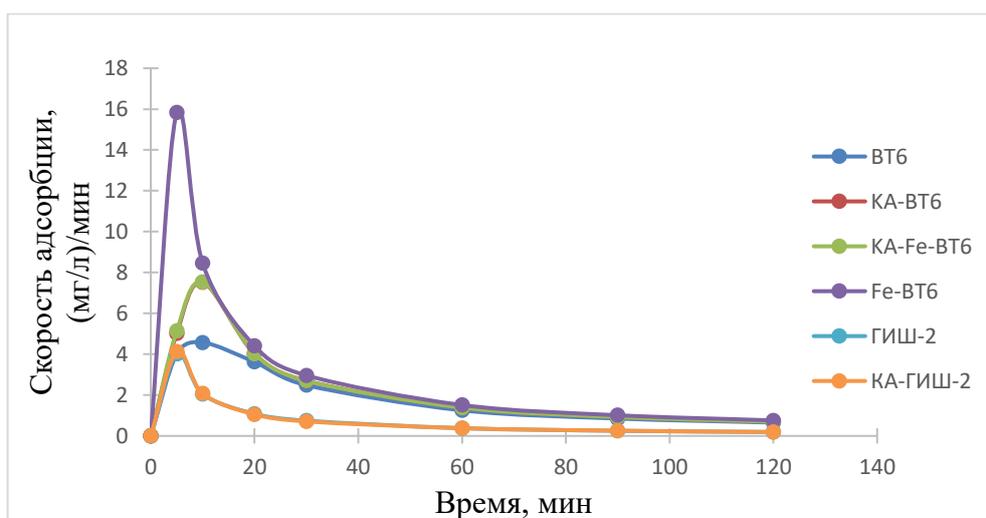


Рис. 3.40. Скорость адсорбции метиленового голубого  
экспериментальными образцами

Максимальную скорость показывает модифицированная глина, в начальные 10, 20 мин она адсорбирует метиленового голубого со скоростью 15.83, 8.45 (мг/мл)/мин соответственно (табл. 3.14.). После 30 мин экспозиции скорость адсорбции всех образцов снижается, так как количество свободных активных центров уменьшается. Минимальная скорость адсорбции принадлежит образцам глины ГИШ-2. Максимальная скорость адсорбции образцов ГИШ-2, КА-ГИШ-2 наблюдается при 5 мин экспозиции и она равна 4,013, 4,130 (мг/мл)/мин (рис. 3.40., табл. 3.14.).

Таблица 3.14.

Изменение скорости адсорбции метиленового голубого в модельных растворах

Время, мин	Скорость адсорбции МГ, (мг/л)/мин					
	ГИШ-2	КА-ГИШ-2	BT6	КА-BT6	КА-Fe-BT6	Fe-BT6
5	4,013	4,133	4,013	5,018	5,138	15,83
10	2,053	2,074	4,574	7,517	7,538	8,452
20	1,080	1,053	3,622	4,015	4,024	4,409
30	0,745	0,709	2,484	2,697	2,700	2,962
60	0,376	0,379	1,253	1,379	1,382	1,514
90	0,253	0,254	0,851	0,926	0,925	1,013
120	0,191	0,192	0,653	0,695	0,694	0,759

На таблице 3.15. сведены эффективность адсорбции метиленового голубого по времени.

Из анализа таблицы 3.15 выявлено, что после кислотной обработки и модифицирования адсорбционная способность глин по отношению к метиленовому голубому улучшилась. Это можно объяснить тем, что в обогащенной глине поры имеют микро - размеры, которые не совпадают с

размером молекулы метиленового голубого, что поры имеют размер меньше молекулы метиленового голубого. Кислотная обработка приводит к увеличению количества макро - и мезопор, в результате чего улучшается адсорбционная способность.

Таблица 3.15.

## Эффективность адсорбции метиленового голубого по времени

Время, мин	Эффективность адсорбции МГ, %					
	ГИШ-2	КА- ГИШ-2	BT6	КА- BT6	КА-Fe- BT6	Fe-BT6
5	20	20,6	20	25	25,7	79
10	20,5	20,7	45,7	75	75,4	84,5
20	21,6	21	72,4	80,3	80,5	88
30	22,4	21,3	74,5	80,9	81	88,8
60	22,6	22,7	75,2	82,7	82,9	90,8
90	22,7	22,9	76,6	83,3	83,3	91,2
120	22,9	23	78	83,4	83,3	91,2

Обогащенная глина дает возможность очистить модельный раствор от метиленового голубого до 78% в течение 2 часов. Так как в модельном растворе исходная концентрация метиленового голубого была 0,13 мг/л, после адсорбции в течение 2 ч стала 0,028 мг/л. Из рисунка 3.28 установлено, что в течение 10 мин концентрация метиленового голубого в модельном растворе снижается на 75%. Во всех образцах глины BT6 адсорбционное равновесие устанавливается через 30 мин. Кислотная обработка и солевое модифицирование позволили улучшить адсорбционную способность обогащенной глины по отношению к метиленовому голубому до 83 и 91% соответственно.

Из данных таблицы 3.15. установлено, что кислотная обработка приводит к увеличению адсорбционной способности глин по отношению к метиленовому голубому. Это связано с увеличением удельной поверхности (от 48,36 до 200,7 м<sup>2</sup>/г) при воздействии кислотой. После кислотной обработки количество мезопор, с размером 1,5-50 нм увеличивается. Размер молекулы метиленового голубого 1,5 нм. Т.е. адсорбироваться будут те вещества, которые размер соответствует интервалу мезопор.

### 3.6 Адсорбция ионов Fe<sup>3+</sup> экспериментальными образцами

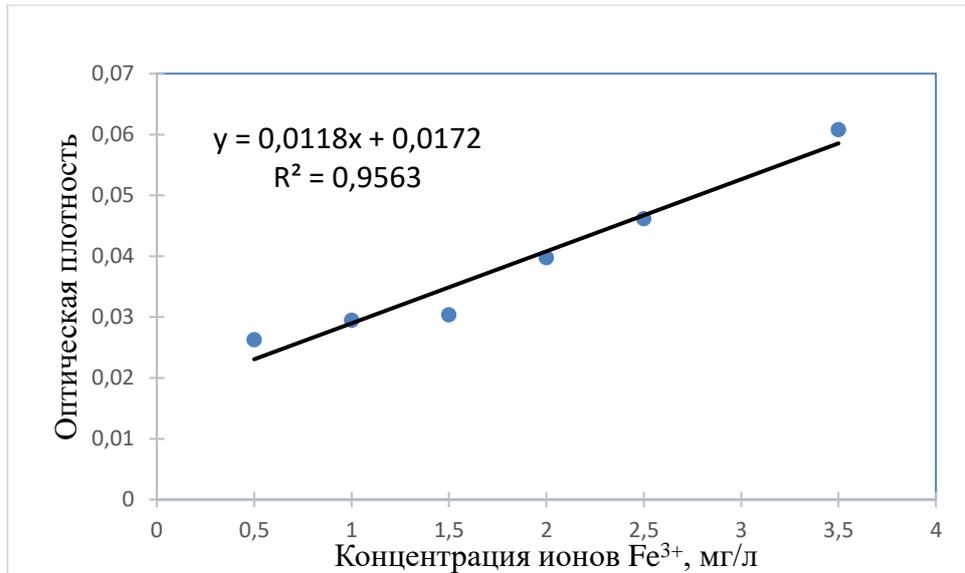
Для изучения адсорбционной способности экспериментальных образцов использовался раствор соли железа с концентрацией Fe<sup>3+</sup> 5 мг/л. Время контакта 60 мин. Масса образца 0,1 г. Объем раствора соли 100 мл.

Для сравнения в качестве эталонов выбран медицинский препарат «Смекта» компании IPSEN (производитель Бофур Ипсен Индастри, Франция) (препарат имеет апельсиновый вкус).

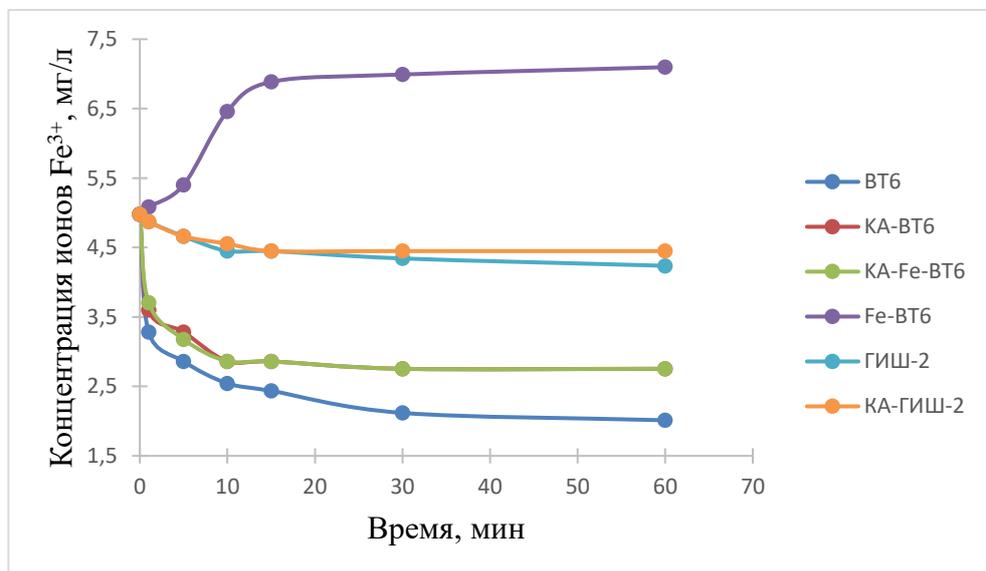
Таблица 3.16.

Зависимость оптической плотности от концентрации ионов железа

№	Концентрация ионов железа, мг/л	Оптическая плотность
1	0,5	0,0263
2	1	0,0295
3	1,5	0,0304
4	2	0,0398
5	2,5	0,0462
6	3,5	0,0608

Рис. 3.41. Градуировочный график  $A=f(C)$ 

На рисунке 3.42. приведены кинетические кривые изменения концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах в зависимости от вида экспериментальных образцов и продолжительности процесса сорбции.

Рис. 3.42. Изменение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах по времени

Из рисунка 3.42. установлено, что среди экспериментальных образцов лучшую адсорбционную способность показывает обогащенная глина BT6. В образцах BT6, КА-BT6, КА-Fe-BT6 адсорбция зафиксирована с 5 мин. Эти

образцы позволили очистить модельный раствор с начальной концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  5 мг/л до 2.013, 2.754, 2.754 мг/л за 60 мин. Самую низкую адсорбционную способность показывали образцы глины ГИШ-2. Образцы ГИШ-2, КА-ГИШ-2 очищает модельный раствор с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  5 мг/л до 4.343, 4.449 мг/л (табл. 3.17.).

В образце Fe-ВТ6 проходит десорбция ионов железа. С первой минуты контакта образца с раствором начинается десорбция ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В течение 60 мин из образца Fe-ВТ6 выделяется 2,013 мг/л железа. Из 1 г глины ВТ6 модифицированной ионами  $\text{Fe}^{3+}$  выделяется 2,013 мг ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таблица 3.17.

Изменение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по времени

Время, Мин	Концентрация ионов $\text{Fe}^{3+}$ , мг/л					
	ГИШ-2	КА- ГИШ-2	ВТ6	КА- ВТ6	КА-Fe- ВТ6	Fe-ВТ6
1	4,978	4,978	4,978	4,978	4,978	4,978
5	4,872	4,873	3,284	3,602	3,707	5,085
15	4,661	4,661	2,860	3,284	3,178	5,402
30	4,449	4,555	2,542	2,860	2,860	6,462
45	4,449	4,449	2,436	2,860	2,860	6,885
60	4,343	4,449	2,0127	2,754	2,754	6,991

На рисунке 3.43. приведено скорость изменение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в модельных растворах.

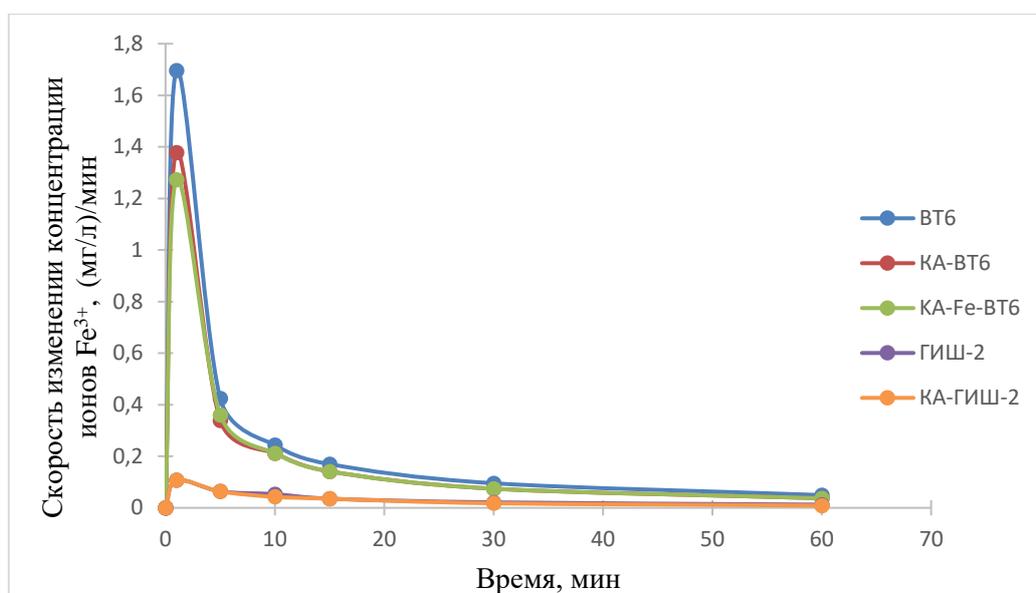


Рис. 3.43. Изменение скорости концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах

В системе BT6 – модельный раствор концентрация ионов  $Fe^{3+}$  снижается со скоростью 1,696 (мг/л)/мин в первые минуты. Максимальная скорость адсорбции во всех системах наблюдается в первые минуты (табл. 3.18.).

Таблица 3.18.

Скорость изменение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах

Время, мин	Скорость адсорбции ионов $Fe^{3+}$ , (мг/л)/мин				
	ГИШ-2	КА-ГИШ-2	BT6	КА-BT6	КА-Fe-BT6
1	0,107	0,107	1,696	1,378	1,272
5	0,063	0,064	0,424	0,339	0,360
15	0,053	0,042	0,244	0,212	0,212
30	0,035	0,035	0,169	0,141	0,141
45	0,021	0,017	0,095	0,074	0,074
60	0,012	0,008	0,049	0,037	0,037

На таблице 3.19. приведены результаты определения эффективности очистки модельных растворов от ионов  $Fe^{3+}$  экспериментальными образцами. Из анализа результатов установлено, что эффективность очистки модельного раствора от ионов  $Fe^{3+}$  равна 15,0 и 10,6 % соответственно ГИШ-2, КА-ГИШ-2 за 60 мин. Среди экспериментальных образцов максимальный эффективность очистки от ионов  $Fe^{3+}$  показывает ВТ6 – 59,5%.

Таблица 3.19.

Эффективность адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  экспериментальными образцами

Время, Мин	Эффективность адсорбции ионов $Fe^{3+}$ , %				
	ГИШ-2	КА-ГИШ-2	ВТ6	КА-ВТ6	КА-Fe-ВТ6
1	2,15	2,15	34,0	27,6	25,5
5	6,4	6,4	42,5	34,0	36,2
15	10,6	8,5	49	42,5	42,5
30	10,6	10,6	51	42,5	42,5
45	12,8	10,6	57,5	44,7	44,7
60	15,0	10,6	59,5	44,7	44,7

Изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  представлены на рисунках 3.44. и 3.45.

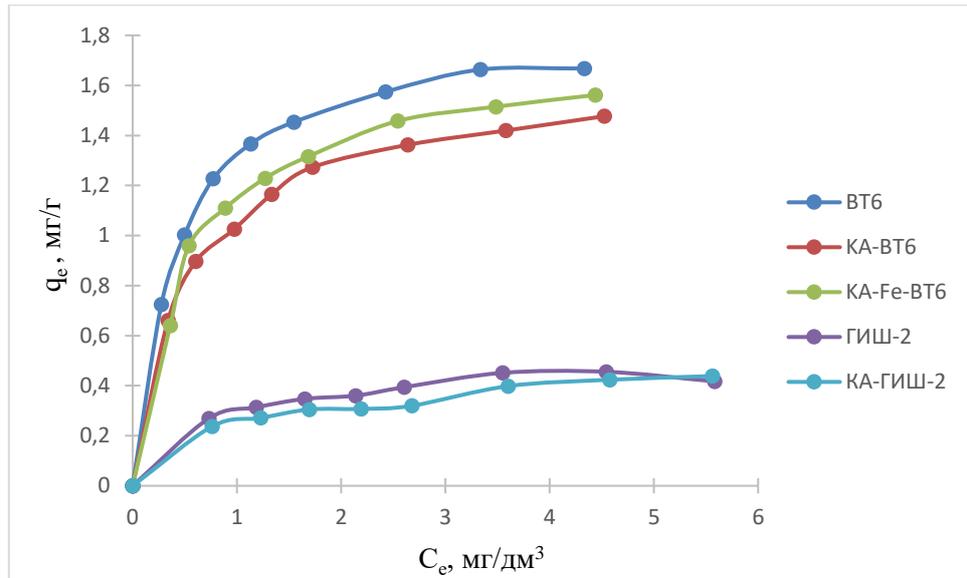


Рис. 3.44. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в координатах  $C_e$ - $q_e$

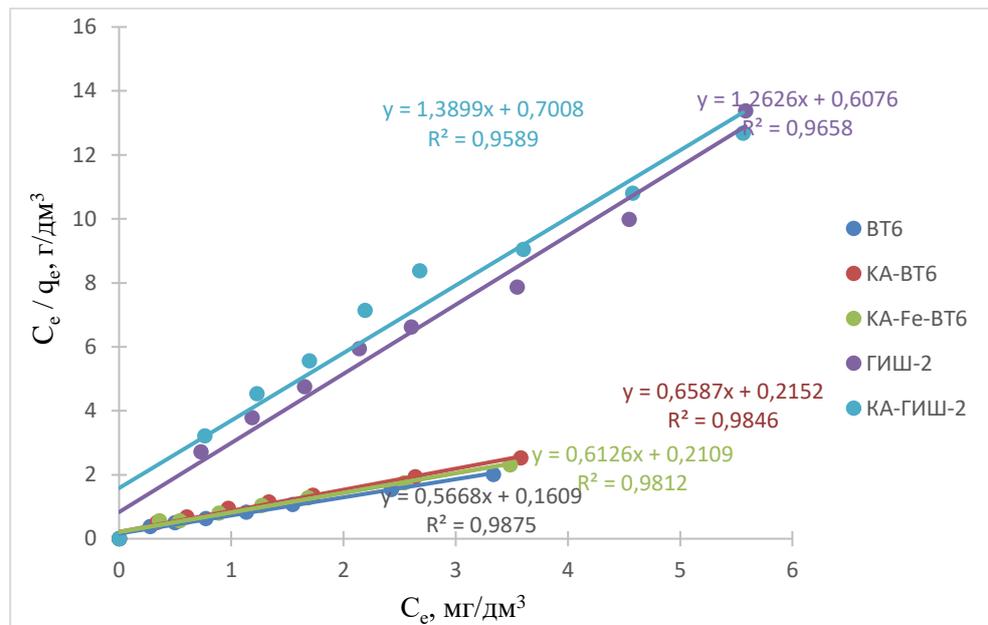


Рис. 3.45. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в координатах  $C_e$ - $C_e/q_e$ .

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (3.3) и Фрейндлиха (3.4), определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.20.

Таблица 3.20.

Параметры изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ , рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Образцы	Параметры модели					
	Ленгмюра			Фрейндлиха		
	$q_m$ мг/г	$b$ дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$lgk_f$	$1/n$	$R^2$
BT6	1.76	3.5	0.9815	-0,10	0,38	0,75
КА-BT6	1.52	2.37	0.9846	-0,005	0,42	0,91
КА-Fe-BT6	1.63	2.91	0.9812	-0,059	1,82	0,78
ГИШ-2	0.792	2.08	0.9658	-1,89	2,58	0,83
КА-ГИШ-2	0.72	1.98	0.958	-1,81	2,01	0,92

Из полученных данных по адсорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  установлено, что кислотная обработка приводит к ухудшению адсорбционной способности обогащенных глин по отношению к ионам  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Это можно объяснить тем, что при кислотной обработке удаляются обменные катионы. Чем больше проникают в структуру сорбента протоны, тем меньше остается обменных катионов, которые отвечают за поглощение ионов из раствора. При кислотной обработке не только удаляются обменные катионы, при этом ионы водорода проникая в структуру вызывает частичное разрушение кристаллической решетки. В результате кислотной обработки количество мезопор увеличивается. Так как размер ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  (0,067, 0,098 нм) меньше по сравнению с размером мезопор они не удерживаются в мезопорах [81].

Из анализа элементного состава установлено, что обработка обогащенной глины раствором  $FeSO_4$  привела к увеличению содержания железа, и снижению алюминия, что объясняется замещением ионов  $Al^{3+}$  на  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . В результате замещения в структуре появляется неуравновешенные

отрицательные заряды, что приводит к улучшению адсорбционной способности.

### 3.7 Десорбция ионов железа образцом Fe-ВТ6

С целью определения количества выделяемых ионов  $Fe^{3+}$  железосодержащим монтмориллонитом (Fe-ВТ6) в желудочно-кишечном тракте определяли десорбцию ионов  $Fe^{3+}$  в 100 мл водной среде с  $pH=2$ , масса железосодержащего образца (Fe-ВТ6) = 0,1г.

Результаты анализа десорбции ионов  $Fe^{3+}$  в зависимости от времени в водной среде с  $pH=2$  приведены в таблице 3.21. Десорбцию проводили при комнатной температуре (17-20<sup>0</sup>С).

Таблица 3.21.

Концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в растворе моделирующим содержащих  
желудочно-кишечного тракта человека ( $pH=2$ )

№	$\tau$ , мин	Масса навески образца, г	C, мг/л	Масса ионов $Fe^{3+}$ , мг
1	1	0,1003	0.14	0,014
2	5	0,1004	0.37	0,0.37
3	15	0,1003	0.64	0,0.64
4	30	0,1003	0.79	0,079
5	60	0,1005	0.96	0,096
6	120	0.1004	1.05	0.105
7	180	0.1003	1.34	0.134
8	300	0.1005	1.37	0.137

С увеличением времени контакта образца Fe-ВТ6 с модельной водой концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  увеличивается (рис 3.46) от 0 до 1,37 мг/л.

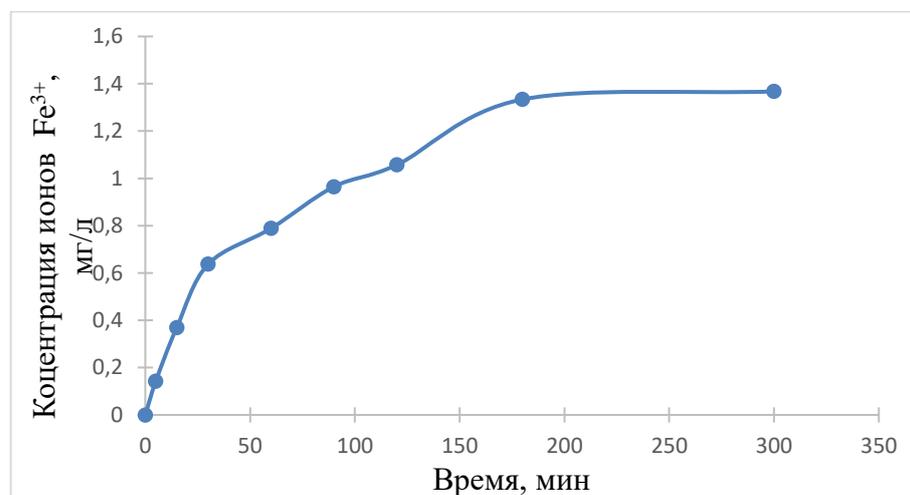


Рис. 3.46. Изменение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в модельных растворах по времени

Концентрация десорбированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в течение 180 мин приходит в равновесное состояние. Из 1,0 г железосодержащей глины в течение 3 часов высвобождается 1,37 мг  $\text{Fe}^{3+}$ .

Анализируя полученные данные при изучении адсорбции-десорбции полученными образцами и медицинским препаратом «Смекта», сделан вывод: «В отличие от коммерческого «Смекта», который адсорбирует ионы железа, полученная нами железосодержащая форма монтмориллонита (Fe-ВТ6) не проявляет адсорбционные свойства по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , а в кислой среде ( $\text{pH}=2$ ) выделяет ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ».

Таким образом, в результате модифицирования раствором  $\text{FeSO}_4$  обогащенной глины, адсорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и катионным органическим красителям увеличивалась, в то же время по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  полностью утрачена.

### 3.8 Антибактериальные свойства железосодержащей монтмориллонитовой глины

Установленные опытным путём данные о чувствительности условно-патогенных микроорганизмов к наноструктурному сорбционно-активному материалу - Fe-ВТ6, полученному из обогащённой глины и унифицированному ионами  $Fe^{2+}$  представлены в таблицах 3.22. и 3.23.

В таблице 3.22 приведены показатели денситометра и стандартов мутности МакФарланда опытных и контрольных пробирок с двукратными разведениями сорбентов, свидетельствующие о наличии или отсутствии роста исследуемых микроорганизмов.

Таблица 3.22.

Результаты наличия или отсутствия роста микроорганизмов в опытных и контрольных пробирках с идентичной концентрацией сорбционно-активного материала без инокулюма

Сорбент	Микроорг.	Концентрация сорбента в МПБ, мг/мл							Контроль	
		200	100	50	25	12,5	6,25	3,125	МПБ	МПБ + микроорг.
Fe-ВТ6	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	0,9	0,9	1,2	-	1,5	1,7	1,8	0	1,8
Fe-ВТ6	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	0,8	0	2,4
	Контроль без культуры									
Fe-ВТ6		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7		

Данные таблицы 3.22. демонстрируют не всегда, казалось бы, обоснованную закономерность показателей денситометра и стандартов мутности МакФарланда (высокая концентрация сорбента должна соответствовать повышению цифровых значений денситометра, стандартов мутности МакФарланда и наоборот) в контрольных пробирках с двукратными

разведениями исследуемых сорбентов в МПБ. Зафиксированные данные, "противоречащие смыслу", ярко проявились при двукратных разведениях Fe-ВТ6. Объяснением выявленной особенности можно считать тот факт, что чем меньше концентрация коллоидной системы, тем минимальное влияние частицы оказывают друг на друга (не соударяют, не слипаются). За счет этого частицы оседают почти свободно под действием силы тяжести. Чем меньше размер частиц, тем меньше скорость оседания, поэтому такие коллоидные системы являются более устойчивыми и долго сохраняются во взвешенном состоянии. Соответственно, чем больше концентрация частиц, тем быстрее они оседают, за счет агрегации, слипания и как следствие увеличения массы способствует менее агрегативно устойчивому состоянию.

Анализ сведений таблицы 3.23. неоспоримо свидетельствует, что ингибирующее действие даже высоких концентраций (100-200 мг/мл МПБ) наноструктурного сорбционно-активного материала – Fe-ВТ6 на кишечную палочку отсутствует. В то же время при содержании высоких концентраций Fe-ВТ6 в диапазоне от 100 до 200 мг/мл МПБ не способствует бурному росту эшерихий, так как количество кишечных палочек в 4-15 раза ниже, чем при содержании комплексных сорбентов 3,125 мг/мл.

Fe-ВТ6 обладает аналогичным эффектом по отношению к стафилококку.

Таблица 3.23.

Чувствительность микроорганизмов к модифицированным  
сорбционно-активным монтмориллонит содержащим глинам

Сорбент	Микроорг.	Концентрация сорбента в МПБ, мг/мл							Контроль	
		200	100	50	25	12,5	6,25	3,125	МПБ	МПБ + микроорг., 10 <sup>8</sup>
		количество КОЕ/мл МПБ, 10 <sup>8</sup>								
Fe-ММТ	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	0,3	1,2	1,2	1,2	2,1	2,7	3,3	0	5,4
Fe-ММТ	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	0,6	0,6	0	7,2

## ВЫВОДЫ

1. Детализирован вещественный состав и физико-химические свойства изученных образцов глин месторождения "Поляна" (Белгородской области) и «Там Бо» (провинция Лам Донг, Вьетнам).

2. Показано, что при обработке представленных образцов глины серной кислотой ухудшается адсорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , но увеличивается по отношению к метиленовому голубому.

3. Установлено, что обработка обогащенной монтмориллонитовой глины раствором  $\text{FeSO}_4$  приводит к увеличению содержания железа, и снижению содержания алюминия, что объясняется замещением ионов  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . В результате замещения в структуре адсорбента появляются неуравновешенные отрицательные заряды, что приводит к увеличению адсорбционной способности.

4. Получен энтеросорбент с адсорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и метиленовому голубому, который утратил способность сорбировать ионы железа и способен их отдавать в водную среду.

5. Выявлено, что ингибирующее действие наноструктурного сорбционно-активного материала Fe-ВТ6 с концентраций (100-200 мг/мл МПБ) на кишечную палочку отсутствует. Высокие концентрации Fe-ВТ6 в диапазоне от 100 до 200 мг/мл МПБ не блокируют бурный рост эшерихий, так как количество кишечных палочек в 4-15 раза ниже, чем при таком же содержании комплексных сорбентов (3,125 мг/мл).

6. Целесообразно проведение доклинических исследований разработанного препарата Fe-ВТ6 с перспективой использования его в производстве коммерческого лекарственного средства.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Dąbrowski A. Adsorption - from theory to practice // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001. №93. P. 135–224.
2. Worch E. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling // *Walter de Gruyter*. 2012. V.47. С. 11–18.
3. Heidler J, Halden R.U. Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment // *Chemosphere*. 2007. №66. P. 362–369.
4. Fei J, Cui Y., Yan X, Qi W. Controlled preparation of MnO<sub>2</sub> hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment // *Advanced Materials*. 2008. №20. P. 452–456.
5. Gupta V.K., Carrott P.J.M., Carrott M.R., Suhas T.L. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2009. №39. P. 783–842.
6. Bekçi Z., Seki Y., Yurdaoç M.K. Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. №133. P. 233–242.
7. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных сорбентов // *Адсорбция в микропорах: труды пятой конференции по теоретическим вопросам адсорбции*. М.:Изд-во «Наука», 1983. С. 186–192.
8. Брукхофф И.К., Лнеен Б.Т., Схоллен Й.Ф., *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. М.: Изд-во «Мир», 1973. 656 с.
9. Фридрихсберг Д.А. *Курс коллоидной химии*. Л.:Изд-во "Химия". 1974. 352 с.
10. Кузнецов Ю.В., Щебетновский В.Н., Трусов А.Г. *Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений*. М.:Изд-во «Атомиздат», 1974. 360 с.
11. Дубинин М.М., Плаченнов Т.Г. *Адсорбенты, их получение, свойства и применение*. Л.: Изд-во «Наука», 1971. 395 с.

12. Rumayor M., Svoboda K., Svehla J., Pohorely M., Syc M. Mercury Removal from MSW Incineration Flue Gas by Mineral-based Sorbents // *Waste Management*. 2018. №73. С. 265–270.
13. Пивоваров С. А. Влияние структуры поверхности на адсорбцию ионов // XIV Российское совещания по экспериментальной минералогии: Тез. докл. Черногловка, 2001. 305 с.
14. Котельников Д.Д., Конюхов А.И Глинистые минералы осадочных пород. М.: Изд-во «Недра», 1986. 247 с.
15. Скрябина О.А. Минералогический состав почв и почвообразующих пород. Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2010. 117 с.
16. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Изд-во «Недра», 1986. 247с.
17. Мачабели Г.А., Мерабишвили М.С., Квирикадзе Г.А. Генезис, геолого-экономическая и технологическая оценка месторождений бентонитов СССР. Тбилиси: Изд-во «Мецниереба», 1981. 305 с.
18. Цыганков А.В. Применение бентонита и минеральных удобрений под озимую пшеницу на тёмно-каштановой почве: Дис. на соискание академической степени кандидата наук. – Персиановский, 2011. 181 с.
19. Савоненко В.Г., Андерсон Е.Б., Шабалев С.И. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. Санкт-Петербург, 2012. 216 с.
20. White R.E. *Introduction to the Principles and Practice of Soil Science*. Malden: Blackwell Scientific Publ. Inc. 1987. 378p.
21. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: «Гилем», 2013. 356 с.
22. Sirinakorn T., Imwiset K., Bureekaew S., Ogaw M. Inorganic modification of layered silicates toward functional inorganic inorganic hybrids // *Applied Clay Science*. 2018. №153. P.187–197.

23. Штрюбель Г., Циммер З. Минералогический словарь / Пер. с нем. / Под ред. и с предисл. Д.А. Минеева и Т.Б. Здорик. М.: Изд-во «Недра», 1987. 494 с.
24. Амфлет Ч. Неорганические иониты. М.: Изд-во «Мир», 1966. 188с.
25. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во «Лань», 2009. 432 с.
26. Гофман У., Энделл К., Вильм Д. Рентгенографическое и коллоиднохимические исследования глин. Л.: Изд-во «КоЛибри», 1935. 400 с.
27. Marshall C. E. Layer lattices and base-exchange clays // Z. Kristallogr, 1935. №91. P. 433–449.
28. Kim N.H., Malhotra S.V., Xanthos M. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. №96. P. 29–35.

---

29. Pingxiao Wu., Yong Wen, Yun Xiang. Pyrene by Clay Minerals Coated with Dissolved Organic Matter (DOM) from Landfill Leachate // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. № 295. P. 202–208.
30. Амфлет Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.
31. Гончаров Ю., Малькова М., Шамшуров В., Шамшуров . Геология, минералогия, петрография. Справочное руководство по строительному материаловедению. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. 203 с.
32. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: «Наука», 1986. 163 с.
33. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1967. 510 с.
34. Андреева О.В. Bentonитовые глины Приаргунья, их генезис и возможность использования при захоронении высокоактивных отходов / Докл. РАН. 1992. № 4. С. 683–687.

35. Савоненко В.Г., Андерсон Е.Б., Шабалев С.И. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. Санкт-Петербург, 2012. 200 с.
36. Chen L., Zhu Q., Xi J., He Y., Zhu H., Tao R., Ayoko Q. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems // *Chem. Eng. J.* 2016. №283. P. 880–888.
37. Borisover M., Gerstl Z., Burshtein F., Yariv S., Mingelgrin U. Organic sorbate organoclay interactions in aqueous and hydrophobic environments: sorbate-water completion. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. №42. P. 7201–7206.
38. Gaofeng Wang, Shan Wang, Zhiming Sun, Shuilin Zheng, Yunfei Xib, Research paper Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye // *Applied Clay Science.* 2017. №148. P. 1–10.
39. Соколов В.Н. Микромир глинистых пород // *Соросовский Образовательный Журнал.* 1996. № 3. С. 56–64.
40. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства // *Соросовский Образовательный Журнал.* 2000. №9. С. 59–65.
41. Чухоров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
42. John D.F., Ramsay, S.W. Swanton, J. Bunce. Swelling and dispersion of smectite clay colloids: determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering // *Journal of the Chemical society. Faraday Transaction.* 1986. P. 3919–3926.
43. Исламов Р.Г., Токарев М.А. Регулирование физико-химических свойств глинистых минералов терригенных пород с целью улучшения коллекторских характеристик пласта. Уфа: Дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. 1999. С. 143.
44. Theng, B. K. G.. Rormation and properties of clay-polimer complexes. Amsterdams: Flsvier, 1979. 362 p.

45. Козлов К.А. Адсорбционная технология для биохимической очистки сточных вод коксохимического производства: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – ИГХТУ. Иваново, 2007. 19 с.
46. Murray H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow // Clay Min. 1999. № 34. P. 39-49.
47. Murray H.H. Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Amsterdam: Elsevier. 2007. №35. 188 p.
48. Трофимова Ф.А., Демидова М.И., Лыгина Т.З. Технология активации бентонитовых глин, их модификация и результаты применения органобентонитов в качестве перспективных термостабилизаторов эластомеров. Геологический институт КНЦ РАН. Петрозаводск, 2009. 186 с.
49. Alver B.E. Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite // International Journal of Hydrogen energy. 2017. №43. P. 1–8.
50. Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л. Кислотная модификация бентонитов различного химического состава // Известия Высших Учебных Заведений. Северо-Кавказский Регион. Технические Науки. 2015. №1. С. 121–126.
51. Masoud Moradi<sup>1</sup>, Aliakbar Dehpahlavan, Roshanak Rezaei Kalantary. Application of modified bentonite using sulfuric acid for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions // Environmental Health Engineering and Management Journal. 2015. №3. P. 99–106.
52. Slimane R.K., Djafri A., Djafri F. The use of bentonite in heterogeneous medium as an efficient recyclable catalyst in the synthesis of iminoesters // Medit. J. Chem. 2011. №1. P. 1–7.
53. Salem A, Karimi L., Physico-chemical variation in bentonite by sulfuric acid activation // Korean. J. Chem Eng. 2009. №4. P. 980.

54. Alemdaroglu T., Akkus G., Onal M., Sarikaya Y., Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment // Turk. J. Chem. 2003. №27. P. 675 – 681.
55. Huang C.C., Li H.S., Chen C.H. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia // J. Hazard Mater. 2008. №159. P. 523.
56. Onal M., Sarikaya Y. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders // Powder Technol. 2007. №172. P. 14.
57. Sherman G.D., Ikawa H., Uehara G., Okazaki E.. Types of Occurrence of Nontronite and Nontronite-like Minerals and Soils // Pacific Science. 1962. №16. P. 57 – 62.
58. De León M.A., Castiglioni J., Bussi J., Sergio M., Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process // Catal. Today. 2008. №133. P. 600–605.
59. Doula M.K. Removal of  $Mn^{2+}$  ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite–Fe oxide system // Water Research. 2006. №40. P. 3167–3176.
60. Kragović M., Daković, Ž A. Sekulić, M. Trgo. Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite // Applied Surface Science. 2012. №258. P. 3667–3673.
61. Borgnino L., Avenab M.J., De Pauli C.P. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. №341. P. 46–52.
62. Potsi G., Ladavos A.K., Petrakis D., Douvalis A.P., Sanakis Y., Katsiotis M.S., Iron-substituted cubic silsesquioxane pillared clays: Synthesis, characterization and acid catalytic activity // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. Режим доступа: doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.003>. – Систем. требования: IBM; Internet Explorer.
63. Брызгалова Л.В. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств:

Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.11. Томск, 2009. – 19с.

64. Almasri D.A., Rhadfi T., Atieh M.A., McKay G., Ahzi S.. High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Режим доступа: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.031>. – Систем. требования: IBM; Internet Explorer.

65. Zurita, M.J.P., Vitale, G., De Goldwasser, M.R., Rojas, D., Garcia, J.J. Fe-pillared clays: a combination of zeolite shape selectivity and iron activity in the CO hydrogenation reaction. // *J. Mol. Catal. A Chem.* 1996. №107. P. 175–184.

66. Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. №255. P. 52–58.

67. Lee K., Kostka J.E., Stucki J.W. Comparisons of structural Fe reduction in smectites by bacteria and dithionite: an infrared spectroscopic study // *Clays and Clay Miner.* 2006. №54. P. 195–208.

68. Лопаткин Н.А. Эфферентные методы в медицине. Медицина. 1989. 350 с.

69. Гринберга А.А. Неотложная абдоминальная хирургия. М.: Триада-Х, 2000. 496 с.

70. Бондарев Е.В., Штрыголь С.Ю., Дырявый С.Б. Применение энтеросорбентов в медицинской практике [Электрон.ресурс] // Провизор. 2008. Режим доступа URL: <http://www.provisor.com.ua/archive/2008/N13>. Систем. требования: IBM; Internet Explorer (дата обращения: 12.06.2012).

71. Martirosian G., Rouyan G, Zalewski T, Meisel-Mikołajczyk F. Dioctahedral Smectite Neutralization Activity of *Clostridium difficile* and *Bacteroides fragilis* Toxins in vitro // *Acta microbiologica Polonica*. 1998. №47. 177 p.

72. Федорова О.В., Федулова Э.Н., Тутина О.А., Копейкин В.Н., Коркоташвили Л.В. Патогенетическая сорбционная терапия эндогенной

интоксикации воспалительных заболеваний кишечника у детей // Педиатрическая фармакология. 2009. №6. Р. 34–37.

73. Papin-Castéla N., Prognon P., Keller F. Cerium-doped diosmectite for topical application studies of the cerium–clay interaction // International Journal of Pharmaceutics. 1999. №181. Р. 193–202.

74. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф., Козубова Л.А., Королькова С.В., Воловичева Н.А., Перистый В.А. Антибактериальные свойства монтмориллонит содержащих сорбентов // Научные ведомости. 2011. № 21(116). С. 57–63.

75. McGinity, J., J., Lach. In vitro adsorption of various pharmaceuticals to montmorillonite // J. Pharm. Sci. 1976. №65. Р. 896–902.

76. Tuncel T., Bergisadi N. In vitro adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on various antacids // Pharmazie. 1992. № 47. Р. 304–305.

77. Панфилова В.Н., Таранушенко Т.Е. Применение энтеросорбентов в клинической практике // Педиатрическая фармакология. 2012. Т.9. № 6. С. 34–39.

78. Маев И.В., Самсонов А. А., Голубев Н. Н. Аспекты клинического применения энтеросорбента Неосмектин. РМЖ // Болезни органов пищеварения. 2008. №2. С. 62–64.

79. Валиев В.С., Тунакова Ю.А., Файзуллин Р.И., Иванов Д.В.. Возможности применения композиционных материалов и сравнительный анализ их эффективности при экспериментальном моделировании сорбционных условий // Российский журнал прикладной экологии. 2015. №1. С. 76–80.

80. Пономарёв В.К., Стручкова Т.А., Сорокин В.И., Симонова О.В. Применение суиферровита для профилактики железодефицитной анемии поросят // Известия Оренбургского Государственного Аграрного университета. 2014. №5(49). С. 102–104.

81. Кормош Е.В. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: автореф. дис. на

соискание ученой степени кандидата технических наук: 02.00.11. – Белгород, 2009. – 17с.

82. Быу Куанг Ку, Нгуен Хоай Тьяу, Везенцев А.И. Буханов В.Д., Соколовский П.В., Михайлюкова М.О. Антибактериальные свойства модифицированного бентонита месторождения «Там Бо» // *Pharmacology and Clinical Pharmacology*.2016. Т.2. №3. Р.63–74.

83. Комаров В.С. Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов. Белорусское издательское товарищество «Хата», 2003. 276 с.

84. Мадибеков А.С. Оценка загрязненности тяжелыми металлами снежного покрова на территории Южного Казахстана // *Вестник КазНУ*. 2011. №34. С. 42-45.

85. Вячеславов А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методические рекомендации. Москва, 2006. 55с.

86. Вячеславов А.С., Е.А. Померанцева, Е.А. Гудилин. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 624с.

УДК 622.361.16

**Активация монтмориллонитсодержащей глины**Сасан Н.М.<sup>1,2</sup>, магистрантВезенцев А.И.<sup>1</sup>, д-р техн. наук, проф.,<sup>1</sup>Белгородский Государственный Национальный Исследовательский Университет, г.Белгород, Россия<sup>2</sup>Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан)

E-mail: sasan.nazgul@mail.ru

*Проведена обработка монтмориллонитсодержащей глины серной кислотой при различных условиях. С помощью энергодисперсионного и рентгенофазового (РФА) анализов установлено, что глины месторождения «Поляна» и провинции Ламдонг в основном сложены железисто-алюминиевой разновидностью монтмориллонита. В результате кислотной обработки глины происходит удаление обменных катионов с сохранением основных структурных ионов монтмориллонита. Установлено, что для эффективной активации оптимальна обработка 30 масс.%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при массовом соотношении кислота:глина=2:1. Кислотная активация привела к увеличению эффективности адсорбции исследуемых глин до 99 % по отношению к метиленовому голубому.*

*Ключевые слова: монтмориллонитсодержащая глина, кислотная активация, серная кислота, модифицирование, обменные катионы, адсорбент, тяжелые металлы, органические красители, очистка воды.*

**Введение**

Одной из основных проблем современного общества является отсутствие чистой воды. Сточные воды текстильной промышленности, содержащие органические красители, представляют собой существенный источник загрязнения и создают серьезные проблемы для окружающей среды и здоровья людей. Многие системы хранения воды загрязнены: микробиологическими организмами, органическими веществами, тяжелыми металлами.

Адсорбция является эффективной технологией удаления органических красителей и ионов тяжелых металлов с использованием местных материалов [1,2]. В некоторых исследованиях продемонстрирована эффективность активированного угля из-за его высокой адсорбционной способности, но в большинстве случаев его использование является дорогостоящим [3,4]. Поэтому современные исследования направлены на использование природных недорогих материалов с большой адсорбционной способностью, таких как глинистые породы. Сегодня, благодаря широкому распространению монтмориллонитсодержащие глины является экономичной альтернативой другим адсорбентам.

Монтмориллонит - это основной породообразующий минерал бентонитовых глин, структура, которых построена из кремнекислородных сеток между которыми расположены алюмокислородные октаэдры. Частичное изоморфное замещение ионов Al<sup>3+</sup> ионами Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> и в меньшей мере ионов Si<sup>4+</sup> ионами Al<sup>3+</sup> приводит к возникновению отрицательного заряда, который компенсируется обменными (располагающиеся в межслое) катионами. Обменными катионами являются ионы Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>. Монтмориллонит является хорошо изученным минералом со структурой кристаллической решетки типа 2:1 [5]. К особенностям монтмориллонита относятся его расширяющаяся кристаллическая решетка, а также ионообменная способность, которые в результате модифицирования позволяют получить материал, обладающий улучшенными свойствами, отвечающими поставленным практическим задачам.

В работе [6] определено влияние обработки серной кислотой на структурные характеристики и адсорбционные свойства монтмориллонитовой глины месторождения «Поляна». Среди используемых для обработки концентраций (10, 20, 30 масс.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) серной кислоты оптимальной является – 30 масс.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 98<sup>0</sup>С в течение 6 часов, при массовом соотношении кислота:глина = 0,36:1.

Величина удельной поверхности монтмориллонита увеличивается в соответствии с уменьшением размера обменных катионов. Максимальное увеличение удельной поверхности происходит при кислотной обработке в течение шести часов. Повышение адсорбционных характеристик монтмориллонита, активированного раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 6 часов, обусловлены тем, что при длительной кислотной обработке происходит максимальное воздействие на структуру минерала с вымыванием поверхностных катионов металлов и увеличением пористости. Обработка 30 масс.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 6 ч увеличивает удельную поверхность на 34% [7].

Целью данной работы является исследование влияние обработки серной кислотой в различных соотношений кислота:глина на химический состав и адсорбционные свойства монтмориллонитсодержащей глины.

**Эксперимент***Объекты исследования*

ГИШ-2 – глина желто-зеленого цвета, месторождения «Поляна» (Шебекинский район, Белгородская область, Россия), глубина отбора пробы 4,5 м.

ВТ6 - бентонитовая глина светло-коричневого цвета, месторождения Там Бо (провинция Лам Донг, Вьетнам).

*Обогащение природных глин*

Обогащение проводили седиментационным (гравитационным) методом. Природную измельченную глину заливали водой (массовое соотношение глина:вода = 1:10) и оставили для набухания и предварительного диспергирования в течение 24 часов, затем полученную суспензию тщательно перемешивали. Через 20 мин после перемешивания декантацией из верхнего 10 см-го слоя суспензии отделяли высокодисперсную (с размером частиц менее 0,01 мм) глиняную фракцию. Глиняная суспензия отстаивалась, осветленную воду сливали. Отмывка проводилась до тех пор пока вода не стала прозрачной. Полученную фракцию высушивали в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ .

*Кислотная обработка*

Измельченную и просеянную через сито с размером ячейки 0,16 мм, глину заливали 30 масс. %-ной серной кислотой при массовом соотношении кислота:глина = 1:1, 2:1 и 3:1. Полученные смеси выдерживали на водяной бане в течение 6 часов при температуре  $95-98^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании.

После окончания обработки глину промывали дистиллированной водой до полного удаления сульфат-ионов. Окончание промывки определяли по качественной реакции на сульфат-ион раствором хлорида бария. Отмытый образец высушивали при  $105-110^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 5-6 часов.

*Методы исследования*

Химический состав исследуемых образцов определяли методом энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионноэлектронным микроскопом Quanta 200 3D).

Фазовый состав сырьевых материалов и продуктов синтеза установлен методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съемки: интервал углов  $2\theta = 5 - 64^\circ$ , шаг по  $2\theta - 0.02^\circ$ , скорость регистрации спектров 30/мин.

Проведено исследование поглотительной способности экспериментальных образцов по отношению к метиленовому голубому. Исследование проводилось спектрофотометрическим методом (Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG, Германия), при длине волны  $\lambda = 661 \text{ нм}$ . Параметры эксперимента: масса навески глины - 0,1 г, объем рабочего раствора - 20 мл, концентрация метиленового голубого в рабочем растворе - 0,13 мг/мл, время контакта - 24 ч. Эффективность сорбции рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{исх}}} * 100\%$$

где  $C_{\text{исх}}$  - исходная концентрация метиленового голубого, мг/мл;

$C_{\text{к}}$  - концентрация метиленового голубого при достижении адсорбционного равновесия, мг/мл.

**Результаты и обсуждение**

Химический состав обогащенных глин представлен следующими оксидами (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав обогащенных глин.

Компоненты	Содержание компонентов, масс. %	
	ГИШ-2	ВТ6
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,072
MgO	2,47	2,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,18	21,30
SiO <sub>2</sub>	49,78	56,86
SO <sub>3</sub>	0,09	-
K <sub>2</sub> O	2,78	1,38
CaO	20,94	0,62
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,74	6,84

Из данных химического анализа следует, что в образцах глины присутствует большее содержание оксидов алюминия и железа. Это соответствует железисто-алюминиевой разновидности монтмориллонита с преобладанием в межслоевом пространстве ионов Ca<sup>2+</sup>. Большое содержание оксида кальция в глине ГИШ-2 объясняется тем, что глины Белгородской области богаты кальцитом. Преобладание K<sub>2</sub>O над Na<sub>2</sub>O свидетельствует о существенной доли гидрослюда в глине ГИШ-2.

По данным рентгенофазового анализа показано, что образец глины ГИШ-2 представлен смесью монтмориллонита, иллита, кальцита, кварца с небольшим количеством клиноптилолита. Глина ВТ6 представлена преимущественно монтмориллонитом, иллитом, кварцем и каолинитом.

*Результаты обработки глины серной кислотой*

В результате кислотной обработки цвет образцы глины изменился на светло-серый и образцы потеряли первоначальную прочность. Кусочки высушенной глины самопроизвольно рассыпаются в порошок. Такой эффект объясняется тем, что при обработке монтмориллонитовых глин кислотой удаляются обменные катионы и вследствие растворения полуторных оксидов разрушается кристаллическая структура монтмориллонита, следовательно снижаются связующие свойства.

Энергодисперсионные спектры продукта обработки кислотой в сравнении с обогащенной глиной представлены в рисунке 1.

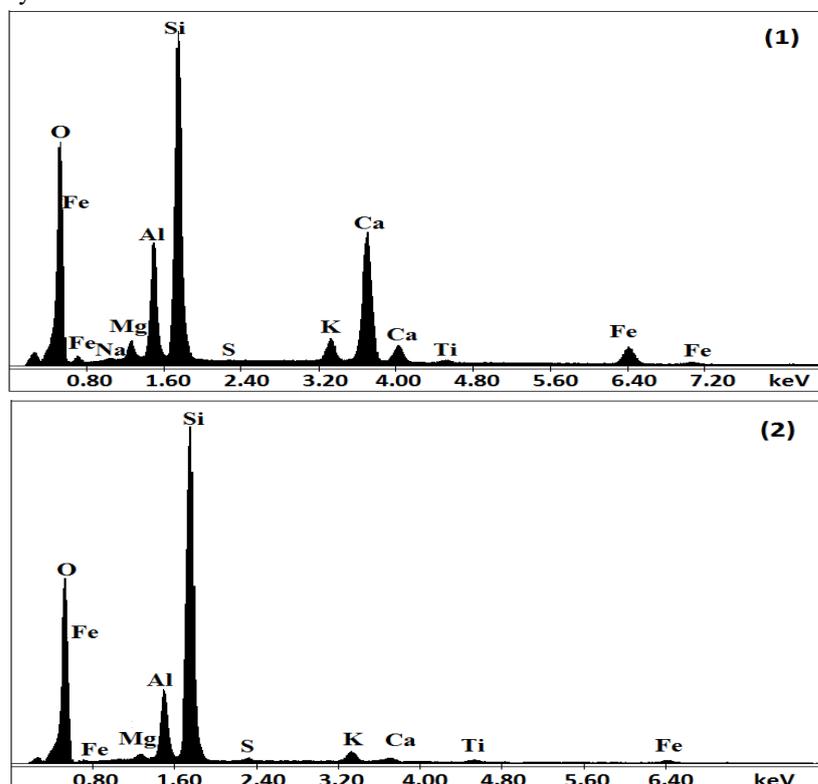


Рисунок 1. Энергодисперсионные спектры обогащенной (1) и кислотно-активированной (2) глины ГИШ-2.

Из анализа рисунка 1 установлено, что кислотная обработка приводит к удалению определенного количества ионов из состава глины, и прежде всего кальция.

С увеличением расхода кислоты из структуры глинистого минерала интенсивно удаляется магний, кальций и железо, в результате чего содержание диоксида кремния непрерывно растет. При малом расходе кислоты выщелачиваются, в первую очередь, ионы натрия, калия и кальция.

Химический состав обогащенной и кислотно-активированных глин ГИШ-2 представлен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав обогащенной и кислотно-активированных образцов глины ГИШ-2 при температуре 95-98<sup>0</sup>С, масс.%

Оксиды	Обога- щенная глина	Образцы после обработки H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (6 ч) С		
		Массовое соотношение серной кислоты к глине (г:г)		
		1:1	2:1	3:1
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,17	0,16	0,16
MgO	2,47	1,09	1,09	1,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,18	13,88	13,80	14,78
SiO <sub>2</sub>	49,78	77,85	77,28	77,53
SO <sub>3</sub>	0,09	0,61	1,25	0,26
K <sub>2</sub> O	2,78	2,57	2,26	2,42
CaO	20,94	0,92	1,15	0,74
TiO <sub>2</sub>	0,73	1,20	1,17	1,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,74	1,71	1,85	1,77
Сумма	100	100	100	100

Анализ данных химического состава образцов подтверждает сделанный ранее вывод о том, что в процессе кислотной обработки в раствор переходит значительное количество межслоевых и октаэдрических катионов. В естественном виде данная глина не содержит обменных H<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup>. Катионы H<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup> появляются в результате замещения одно- и двухвалентных катионов щелочных и щелочноземельных металлов, занимающих обменные позиции на поверхности глинистых минералов ионами водорода активирующей

кислоты. Ионы  $H^+$  не только занимают обменные позиции, а, проникая в структуру монтмориллонита, вызывают частичное разрушение её и вытесняют ионы  $Al^{3+}$ . Как и ионы водорода, ионы алюминия занимают обменные положения и создают обменную ( $H^+$  и  $Al^{3+}$ ) кислотность адсорбента.

В результате кислотной обработки адсорбционная способность исследуемых образцов увеличивается до 99% по отношению к метиленовому голубому.

#### **Заключение**

1. Монтмориллонит, входящий в состав глины ГИШ-2 и ВТ6 представлен железисто-алюминиевой разновидностью с преобладанием в межслоевом пространстве ионов  $Ca^{2+}$ .

2. При обработке 30 масс.%-ной серной кислотой при температуре 95-98<sup>0</sup>С вымываются ионы магния, кальция и железа на 55,8, 96,48 и 77,9 масс.% соответственно.

3. Для эффективной активации бентонитовой глины рекомендуется обработка 30 масс.% серной кислотой при массовом соотношении кислота:глина = 2:1 в течение 6 часов при температуре 95-98<sup>0</sup>С.

#### **Благодарность**

Авторы выражают благодарность инженерам Центра Коллективного Пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ»» Новикову В.Н. за помощь проведения энергодисперсионного анализа и Япрынцеву М.Н. за помощь проведения РФА.

#### **Литературы**

1. С.А.Р. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay // *J. Colloid Interf. Sci.* 2009. Vol. 332. P. 46–53.

2. L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance // *Desalination*. 2011. Vol. 266. P. 72–77.

3. K. Bhattacharyya, S. Gupta, Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium // *Appl. Clay Sci.* 2008. Vol. 41. P. 1–9.

4. N. Spahis, A. Addoun, H. Mahmoudi, N. Ghaffour, Purification of water by activated carbon prepared from olive stones // *Desalination*. 2008. Vol. 222. P. 519–527.

5. Ш.Б. Батталова. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов // Изд-во «НАУКА», 1986. С. 163.

6. Е.В. Кормош. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: Дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Белгород, 2009. С. 106-112.

7. К.А. Козлова. Адсорбционная технология для биохимической очистки сточных вод коксохимического производства // Изд-во «Иваново», 2007. С. 9-11.

