

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И  
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИРАКСКОЙ ГЛИНЫ**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия  
очной формы обучения, группы 11001740  
Аль-Атея Анвер Тхамер Агхаяд

Научный руководитель  
д.т.н., профессор  
Везенцев А.И.

Рецензент  
д.т.н., профессор  
Воронцов В.М.

БЕЛГОРОД 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЧАСТЬ.....	7
1.1 Тяжелые металлы, загрязняющие воды Ирака.....	7
1.2 Характеристика выбранных адсорбционных индикаторов .....	10
1.2.1 Формы нахождения железа в природных и сточных водах.....	10
1.2.2 Метиленовый голубой как индикатор адсорбционной способности....	14
1.3 Методы очистки сточных вод в Ираке.....	16
1.3.1 Испарение.....	17
1.3.2 Диализ.....	17
1.3.3 Электродиализ .....	18
1.3.4 Ионный обмен.....	18
1.3.5 Биологические методы.....	19
1.3.6 Обратный осмос.....	20
1.3.7 Адсорбция .....	20
1.4 Характеристика месторождения Ан-Наджаф.....	23
Выводы по главе 1 .....	33
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ.....	34
2.1 Методика определения химического состава иракской глины .....	34
2.2 Методика определения минералогического состава иракской глины.....	35
2.3 Методика проведения термического анализа иракской глины .....	38
2.4 Методика определения гранулометрического состава иракской глины .	40
2.5 Методика определения структурно-морфологических характеристик иракской глины.....	41
2.6 Методика определения массовой доли влаги, потерь массы при прокаливании и содержания органического углерода .....	41
2.7 Методика определения рН водной вытяжки глинистого материала .....	43
2.8.1 Построение кинетических кривых адсорбции метиленового голубого.....	44

2.8.2 Построение изотермы адсорбции красителя метиленового голубого ..	46
2.9 Методика определения адсорбции ионов Fe (III) на иракской глине .....	50
2.9.1 Построение кинетических кривых адсорбции ионов Fe (III) .....	50
2.9.2 Построение изотермы адсорбции ионов Fe (III) .....	52
Выводы по главе 2.....	57
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	58
3.1 Результаты определения химического состава иракской глины .....	58
3.2 Результаты определения минералогического состава иракской глины ..	60
3.3 Результаты определения рН водной вытяжки глинистого материала .....	65
3.4 Результаты термического анализа иракской глины.....	65
3.5 Результаты определения гранулометрического состава иракской глины.	69
3.6 Результаты определения структурно-морфологических характеристик иракской глины.....	71
3.7 Результаты определения массовой доли влаги, потерь массы при прокаливании и содержания органического углерода .....	72
3.8 Результаты определения адсорбционной способности иракской глины по отношению к метиленовому голубому и ионам Fe (III) .....	73
3.8.1 Кинетические кривые поглощения метиленового голубого и ионов Fe (III).....	73
3.8.2 Анализ изотерм адсорбции метиленового голубого и ионов Fe <sup>3+</sup> по моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности.....	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	88

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время промышленная революция ускорила выброс загрязняющих веществ в окружающую среду, и тяжелые металлы являются одними из самых опасных загрязнителей. Многие из тяжелых металлов, например, Hg, Pb, Ni, As и Sn, очень токсичны для человека и других живых организмов, и их присутствие в поверхностных и подземных водах при концентрациях выше ПДК является нежелательным. Удаление тяжелых металлов из воды важно для защиты здоровья населения, поскольку естественные процессы очистки окружающей среды от огромного количества загрязняющих веществ, которые образуются ежедневно, малоэффективны. Сточные воды, содержащие ионы токсичных тяжелых металлов, требуется дополнительно очищать, используя различные способы очистки. Перспективным представляется использовать для очистки сточных вод адсорбенты на основе глинистых минералов.

Как для России, так и для Ирака остро стоит проблема очистки природных, питьевых и сточных вод от различного рода загрязнителей, в том числе и от ионов тяжелых металлов. Для Белгородской области актуально проводить очистные работы по снижению содержания ионов Fe (III) как и для Ирака. Учеными НИУ БелГУ проведены ряд исследований по использованию местных монтмориллонитсодержащих глин для очистки модельных растворов от ионов Fe (III) с положительным эффектом. На основе разработок, полученных на кафедре общей химии НИУ БелГУ предложен метод очистки модельных растворов, содержащих ионы Fe (III) и метиленовый голубой иракской глиной.

### **Цель работы:**

1. Исследование вещественного (химического, минералогического, гранулометрического и структурно-морфологического) состава и адсорбционных свойств исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак).

Задачи:

1. Определение вещественного (химического, минералогического, гранулометрического и структурно-морфологического) состава исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак).
2. Освоение методик исследования свойств глинистого сырья.
3. Определение адсорбционных свойств по отношению к ионам железа (III) и метиленовому голубому исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак).
4. Установления кинетических зависимостей и механизма адсорбции по отношению к ионам железа (III) и метиленовому голубому исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак).

#### **Научная новизна работы.**

Установлены закономерности процессов адсорбции ионов железа (III) и метиленового голубого исследуемым образцом глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак). Определен порядок протекания адсорбционных процессов и модель адсорбции ионов железа (III) и метиленового голубого на поверхности глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак). Впервые изучен вещественный (химический, минералогический, гранулометрический и структурно-морфологический) состав исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак).

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

В результате исследований впервые установлен вещественный (химический, минералогический, гранулометрический и структурно-морфологический) состав исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак). Получены закономерности протекания адсорбционных процессов на исследуемом образце глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак). Установлено, что содержащиеся в исследуемом образце органические вещества приводят к смещению спектра поглощения метиленового голубого на 100 нм в коротковолновую область, т.е. для

получения достоверных результатов по определению адсорбционной способности требуется удалить органические вещества путем прокаливания при температуре 300-350°C. Выбраны достоверные модели адсорбции

**Методология и методы исследования.**

Энергодисперсионный анализ, рентгенофазовый метод, термический анализ, гранулометрический анализ методом лазерной дифракции, сканирующая электронная микроскопия, гравиметрия, химические методы анализа, спектрофотометрический метод.

**Объем и структура работы:**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы, включающего 108 источников. Работа изложена на 90 страницах машинного текста, включающего 34 рисунка, 13 таблиц.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н., профессору кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии ФГАОУ ВО НИУ БелГУ, сотрудникам Центра Коллективного Пользования «Технологии и Материалы НИУ» «БелГУ».

## ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЧАСТЬ

### 1.1 Тяжелые металлы, загрязняющие воды Ирака

Вода является одним из основных природных ресурсов для жизни человека и считается важным ресурсом для развития экономики, сельского хозяйства, промышленности и других отраслей. В последнее время загрязнение пресных вод стало важной проблемой. Наиболее опасными группами загрязнителей поверхностных вод являются природные и промышленные органические соединения, тяжелые металлы, моющие средства, соединения фосфора и радиоактивные материалы.

Тяжелые металлы – это элементы с удельной массой более  $5\text{г/см}^3$  [1]. Ряд тяжелых металлов и их токсичных соединений накапливаются в воде, почве, воздухе и тканях живых организмов, что приводит к негативному воздействию их на организм человека.

В водной среде тяжелые металлы существуют в различном виде: растворимые, нерастворимые соединения, коллоидно-дисперсные, входят в состав различных металлоорганических и неорганических соединений. При этом происходят сложные процессы перехода из одного в другое путем растворения, осаждения и адсорбции [2], в зависимости от физических и химических свойств тяжелых металлов [3-7]. Растворимые соединения обусловлены различными процессами: гидролиз, гидролитическая полимеризация (образование полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразование.

На концентрацию тяжелых металлов в водах влияют различные факторы: повышение температуры приводит к увеличению растворимости их соединений, кислая среда также способствует увеличению концентрации тяжелых металлов в водах (например, Fe, Mn и др.) [2, 3].

Тяжелые металлы в небольших концентрациях естественным образом существуют в водных средах (как в грунтовых, так и в поверхностных водах), но также могут попадать через атмосферу в результате сброса

промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов в водоемы [8-10]. К природным источникам загрязнения воды тяжелыми металлами можно отнести осаждение их из атмосферы или геологического выветривания пород [9, 11]. Антропогенное загрязнение вызвано использованием более трети пресной воды Земли в сельскохозяйственных, промышленных и бытовых целях. Использование химикатов в качестве пестицидов и химических удобрений в сельском хозяйстве является одной из основных причин загрязнения воды тяжелыми металлами [8, 12, 13]. В Ираке в водах Шатт-эль-Араб было установлено высокое содержание тяжелых металлов (Cd, Cu, Fe, Ni и Zn), и основной причиной их наличия является сброс сельскохозяйственных отходов [14]. На рис. 1.1 представлены возможные пути загрязнения грунтовых и поверхностных вод ионами тяжелых металлов.

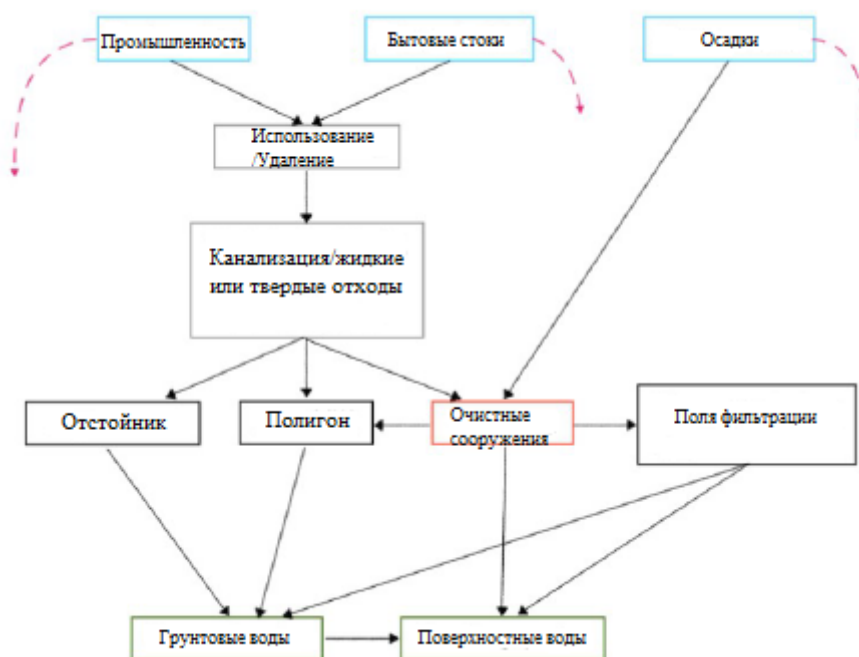


Рис. 1.1. Возможные пути проникновения тяжелых металлов в водную среду и способы очистки (красными пунктирными линиями указаны потенциальные утечки ионов тяжелых металлов в окружающую среду)

Другим очень важным источником загрязнения воды являются стоки, сбрасываемые в промышленно развитых городах [15]. Сброс промышленных отходов в водоемы привел к увеличению количества тяжелых металлов в



водной среде [16, 17]. Ртуть, кадмий и свинец являются наиболее токсичными тяжелыми металлами, которые попадают в водоемы из-за производства металлов, рафинирования, гальваники, производства красителей и кожи, бытовых стоков, выщелачивания на свалках и кислотных дождей [18].

В табл.1 представлены стандарты качества воды по отношению к тяжелым металлам и реальное содержание их на примере реки Дияля [19].

Таблица 1.1.

Показатели качества воды и содержание тяжелых металлов на примере реки Дияля

Тяжелый металл	Содержание тяжелых металлов (стандарт Ирака), мг/л	Содержание тяжелых металлов в реке Дияля, мг/л	Превышение предельно допустимой концентрации, раз
Cd	0,005	0,033	6,6
Cr	0,05	0,153	3,1
Cu	0,05	0,120	2,4
Ni	0,1	0,2543	2,5
Mn	0,1	0,231	2,3
Pb	0,05	0,788	15,8
Fe	0,3	0,677	2,3
Zn	0,5	2,952	5,9
Ag	0,01	0,001	–

В Ираке тяжелые металлы были обнаружены вблизи пяти станций на реке Евфрат, где высокие концентрации обусловлены близостью заводов и районов с высокой плотностью населения [20]. В исследовании на реке Тигр высокие концентрации тяжелых металлов были обнаружены в местах, прилегающих к промышленно развитым городам [21].

Из анализа таблицы 1 сделан вывод о том, что в реке Дияля (приток реки Тигр) содержание тяжелых металлов превышает установленные нормы

минимум в 2,3 раза (Fe, Mn) и максимум в 15,8 раз (Pb) Министерством окружающей среды. Наибольшее превышение соответствует таким тяжелым металлам, как железо, свинец и цинк.

## **1.2 Характеристика выбранных адсорбционных индикаторов**

### **1.2.1 Формы нахождения железа в природных и сточных водах**

В природных и сточных водах железо находится в различных формах, которые зависят от значения pH, окисляемости, содержания кислорода и органических веществ. Железо является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре, но в силу своей низкой миграционной способности концентрация ионов железа в природных водах невелика, при этом содержание его относят к микроэлементам. В водах железо присутствует в двух валентностях II и III. Миграция двухвалентного железа лучше происходит в кислых средах ( $\text{pH} < 5,5$ ), хуже в нейтральных и слабощелочных средах. На рис. 1.2. представлена схема превращений между формами существования железа в водах [22].

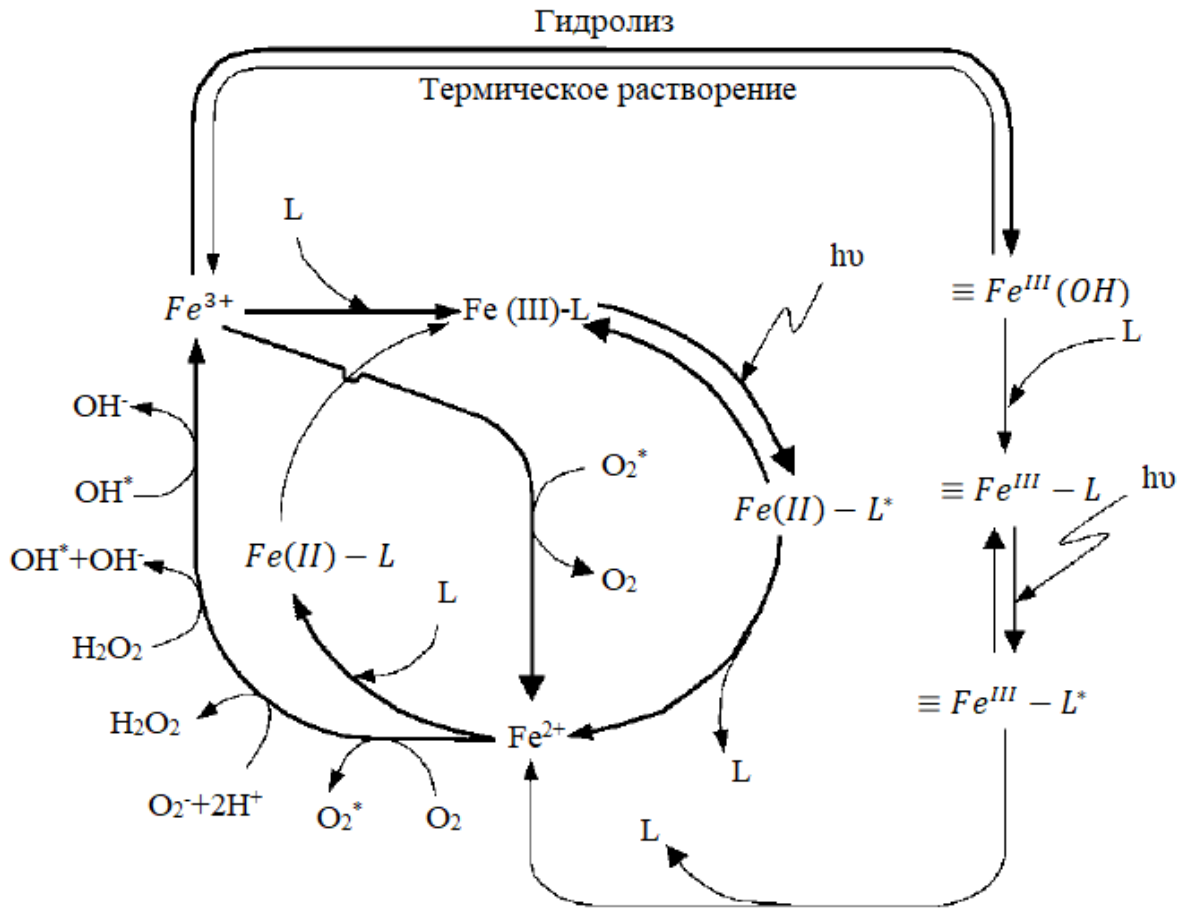
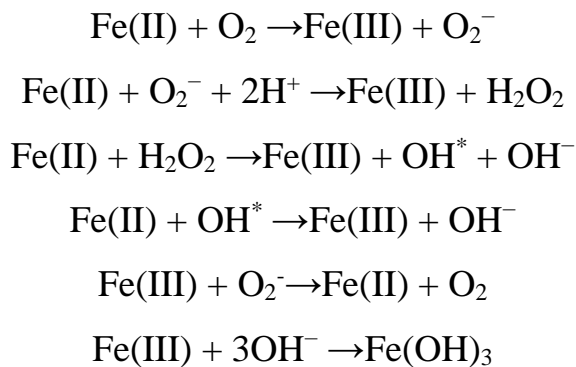


Рис. 1.2. Схема превращений Fe (II) и Fe (III): L – лиганды

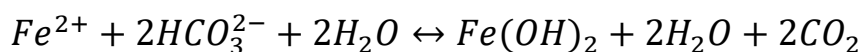
Реакции, описывающие превращения на рис. 1.2:



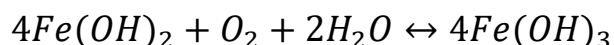
Железо (II) в присутствии свободного кислорода неустойчив и легко переходит в железо (III), который в свою очередь обладает еще более слабой миграционной способностью. Скорость процесса окисления зависит от наличия растворенных гуминовых и фульвокислот и от величины pH. Содержание железа в природных водах обусловлено процессами химического выветривания горных пород, которые разрушаясь

растворяются. При взаимодействии железа с растворенными в природных и сточных водах минеральными и органическими веществами, образуются сложные комплексы, находящиеся в воде как в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

В грунтовых и подземных водах преобладает железо (II), которое переходит в раствор в основном в виде гидрокарбоната железа  $Fe(HCO_3)_2$  и сохраняет устойчивость при высоком содержании растворенного в воде углекислого газа и отсутствии кислорода. При выходе грунтовых и подземных вод на поверхность, происходит гидролиз гидрокарбоната железа по катиону и аниону, что приводит к переходу железа в малорастворимый гидроксид железа (II):



В растворе одновременно присутствуют как недиссоциированные молекулы  $Fe(HCO_3)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ , так и ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)^-$ . Гидроксида железа (II) на воздухе легко окисляется в гидроксид железа (III):



Данный процесс часто протекает с участием микроорганизмов (железобактерии), которые используют энергию, выделяемую в процессе окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III), в процессе жизнедеятельности. Образующийся гидроксид железа (III) малорастворим, его растворимость в кислых средах не превышает 0,05 мг/л, а в сильноокислых – тысячные доли мг/л, в растворе присутствует в виде коллоидных частиц.

Основные формы миграции железа в природных и сточных водах – взвешенные и коллоидные формы, которые достигают 95-97 % от общего содержания железа. На рис. 1.3 представлена диаграмма Пурбе для системы Fe-H<sub>2</sub>O, которая характеризует термодинамически устойчивые формы существования железа в воде.

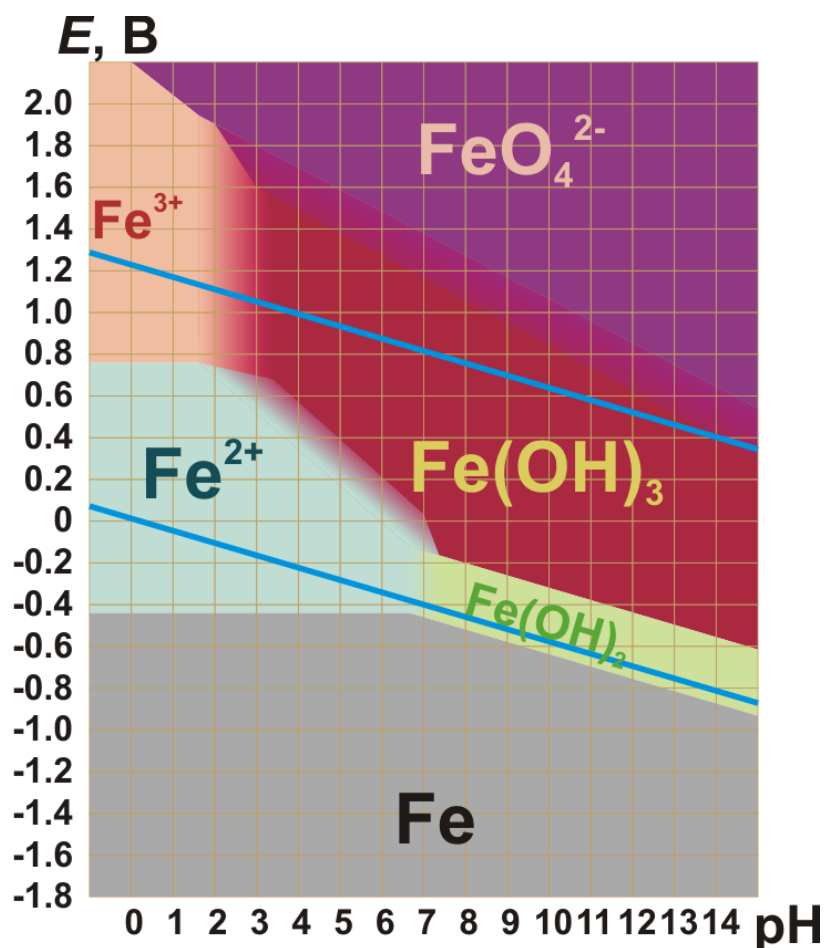


Рис. 1.3. Диаграмма Пурбе для системы Fe-H<sub>2</sub>O [Atlas of Eh-pH diagrams. M.Pourbaix]

Диаграмма Пурбе используется для предсказания направления химических реакций, определения условий большинства кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций без учета ионов других элементов. Сопоставляя диаграммы Пурбе двух элементов возможно предсказать окислительно-восстановительные реакции между ними. Существуют и ограничения применения диаграмм Пурбе, т.к. они описывают только термодинамически устойчивые формы, предсказание образования метастабильных форм невозможно. Пример использования диаграммы Пурбе в системе Fe-H<sub>2</sub>O:

*На диаграмме Пурбе при  $pH > 4$  устойчивым соединением является  $Fe(OH)_3$ , а ион  $Fe^{3+}$  – неустойчив. Это означает, что при  $pH > 4$  ион  $Fe^{3+}$  полностью гидролизуется:  $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$ .*

*Гидролиз при  $pH < 4$ : на значение  $pH$  влияет концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , об этом свидетельствует размазанная граница.*

### **1.2.2 Метиленовый голубой как индикатор адсорбционной способности**

Главной характеристикой адсорбентов является адсорбционная способность, которая позволяет определить качество адсорбентов. Наиболее распространенные вещества, используемые для оценки адсорбционной емкости, являются метиленовый голубой, меласса, йод [23]. В данной работе индикатором адсорбционной способности является метиленовый голубой, методика выполнения эксперимента разработана для глинистого сырья на кафедре общей химии [24] и отличается от стандартной методики, указанной в ГОСТ 4453-74, в виду различий процессов и механизмов адсорбции на глинах и углях.

Простота методики определения адсорбционной способности глинистого сырья по отношению к метиленовому голубому заключается в воспроизводимости и простоте выполнения, за адсорбционную способность принимают количество метиленового голубого, поглощенного из раствора точной навеской глинистого сырья. Концентрацию метиленового голубого до и после адсорбции определяют спектрофотометрическим методом.

По результатам адсорбционной способности по отношению к метиленовому голубому можно судить о способности адсорбента поглощать органические молекулы (нефтепродукты и поверхностно-активные вещества). Данную аналогию между адсорбцией метиленового голубого и нефтепродуктов из водных растворов можно провести на основании состояния молекул первого и второго в этих условиях. В работах [25, 26] представлены данные о промстоках металлообрабатывающих и

автотранспортных предприятий с небольшой концентрацией нефтепродуктов (20-100 мг/дм<sup>3</sup>), представляющие собой эмульсии и коллоидные растворы. Доля молекулярно-растворенных нефтепродуктов незначительна, это связано с низкой растворимостью в воде высококипящих масел. Нефтепродукты способны образовывать эмульсия типа масло/вода благодаря содержанию в их составе высококипящих веществ (смолы, асфальтены, парафины). Устойчивость таких эмульсий объясняется с точки зрения теории структурно-механического барьера [27]. Стабильность эмульсий, согласно данной теории, связана с коллоидной адсорбционной оболочкой, находящейся на поверхности частиц масла. Структура оболочки представлена гелеобразно-структурированным коллоидно-адсорбционным диффузным слоем лиофильных коллоидов, благодаря этому эмульсия обладает устойчивостью. Помимо нефтепродуктов, существует различное множество веществ способных образовывать подобные защитные слои (белки, щелочные мыла, крахмал и др.), такие вещества ведут себя в водных растворах как гидрофильные частицы.

Органические красители в водных растворах представляют собой полидисперсные системы, в которых одновременно присутствуют как молекулы и ионы, так и смешанные ассоциаты разнообразного состава [28]. Метиленовый голубой является основным (катионным) красителем и относится к классу теазиновых красителей, входящих в группу хинониминовых красителей (производные фенотиазина), химическая формула –  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ , молекулярная масса – 319,85 г/моль [29]. на рис. 1.4 представлена структурные формулы метиленового голубого.

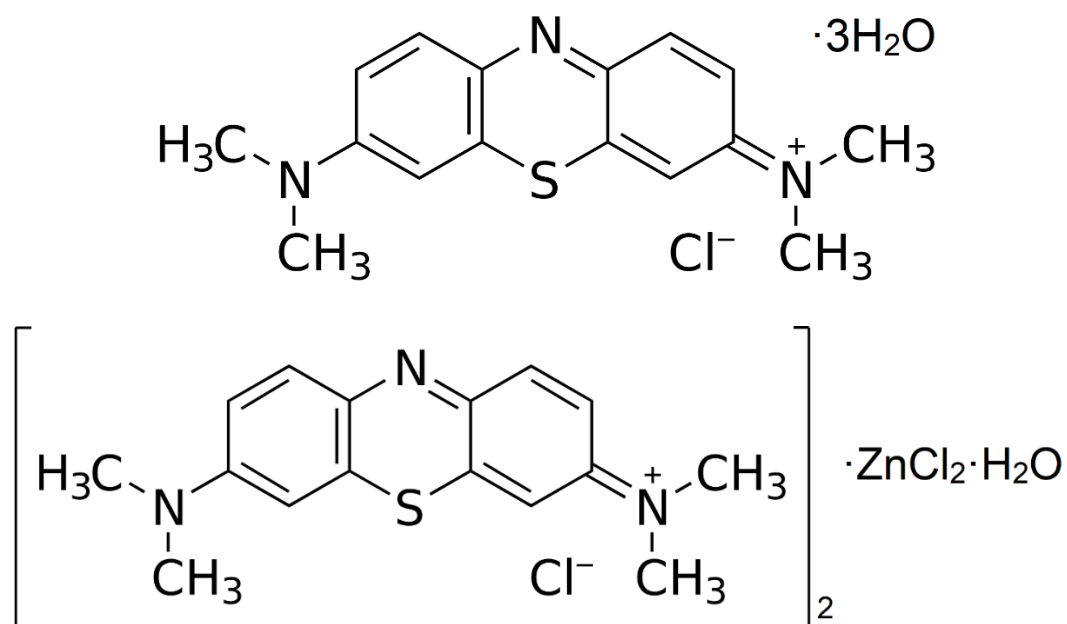


Рис. 1.4. Структурные формулы метиленового голубого хлоргидрата (сверху), метиленового голубого Ц (снизу)

Существует две разновидности метиленового голубого: 1 – хлоргидрат, в состав которого входят 3 молекулы воды (см. рис. 1.4) и 2 – двойная цинковая соль (метиленовый голубой Ц). Метиленовый голубой хорошо растворим в воде, спирте и хлороформе. При диссоциации в водных растворах образует окрашенный катион и бесцветный анион.

### 1.3 Методы очистки сточных вод в Ираке

В настоящее время существует несколько методов очистки сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами: химическое осаждение, коагуляция и флокуляция, ионный обмен и экстракция растворителями, цементация, комплексообразование, электрохимические, биологические методы, адсорбция, испарение, фильтрация. Некоторые из этих методов дорогостоящие и имеющие вторичные отходы [30]. На рис. 1.5 приведены классификация методов очистки сточных вод от загрязняющих веществ.





Рис. 1.5. Классификация методов очистки сточных вод от загрязнителей

### 1.3.1 Испарение

При испарении массив сточных вод доводят до точки кипения и конденсации. С помощью этого метода можно концентрировать и удалять тяжелые металлы и их соединения из водных растворов. Преимуществом данного метода можно считать высокую чистоту испаренной и конденсированной воды, обусловленную многократной дистилляцией. Но у этого метода есть существенные недостатки [31]:

- Высокие затраты энергии;
- Высокий износ оборудования (особенно в вакуумных системах);
- Ограничения по объему сточных вод для перегонки;
- Использование высококвалифицированного персонала для эксплуатации и обслуживания сложного оборудования.

### 1.3.2 Диализ

Диализ – это разделение растворенных веществ посредством процесса диффузии через полупроницаемые мембраны. В результате этого процесса микрочастицы растворителя (воды) проникают через мембрану, а макрочастицы загрязнителя делают это медленнее или концентрируются на

мембране. Типичный размер пор мембран для очистки сточных вод составляет 2-6 нм. Данный способ чаще применяется в очистке крови или жидкостей в фармации и медицине, чем для очистки сточных вод [32].

### **1.3.3 Электродиализ**

Электродиализ – это электрохимический процесс, при котором полупроницаемые ион-селективные мембраны используются для разделения анионов и катионов тяжелых металлов. Под действием электрического потенциала между двумя электродами ионы мигрируют к катоду или аноду (отрицательнозаряженные частицы движутся к положительному аноду, а положительнозаряженные – к отрицательному катоду). Данный процесс широко используется при производстве соли из морской воды, при производстве питьевой воды из соленой, а также при очистке котельной воды. Данный метод позволяет удалять из питьевой воды азот в виде нитрат-ионов и ионов аммония, органических веществ, солей, кислот и оснований. Недостатком данной методики является накапливание на мембранах гидроксидов металлов, что приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик или полного выхода из строя оборудования [31].

### **1.3.4 Ионный обмен**

Ионный обмен является эффективным методом удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Механизм процесса основан на обмене ионов тяжелых металлов на ионы натрия или водорода на поверхности ионообменников (смолы, цеолиты, глины и др.). Ионы тяжелых металлов удерживаются на поверхности адсорбентов за счет электростатических сил. Данный метод широко применяется в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов. Основные преимущества метода:

- экономичность;
- широкий диапазон очистки;
- регенирация.

Недостатками данного способа являются:

- загрязнение ионами металлов (Fe, Mn, Cu и др.) ионообменных материалов;
- загрязнение маслами, смазками, илом, глиной, коллоидным кремнеземом, органическими веществами и микробами ионообменных материалов (при выборе оптимального режима очистки возможно восстановить большую часть утраченной эффективности);
- снижение эксплуатационных характеристик из-за присутствия в сточных водах свободных кислот;
- диффузия.

### **1.3.5 Биологические методы**

Для очистки вод используют водоросли, которые во время своей жизнедеятельности поглощают следующие микроэлементы: железо, марганец, кремний, цинк, медь, кобальт, молибден, бор и ванадий и также макроэлементы: углерод, азот, фосфор, сера, калий, магний и кальций. Эта способность водорослей позволяет использовать их для удаления загрязняющих веществ из сточных вод и как индикаторы оценки загрязнения воды. Из всех представителей бурые водоросли являются наилучшими биосорбентами тяжелых металлов [33].

Преимущества биосорбции:

- низкая стоимость;
- высокая эффективность;
- минимализация химического и биологического загрязнения;
- регенерация биосорбента;
- использование биосорбентов для дальнейшего извлечения тяжелых металлов.

Но в технологии биосорбции есть недостатки:

- продолжительность процесса;
- необходимость создания благоприятной среды для роста водорослей.

### 1.3.6 Обратный осмос

Обратный осмос – это метод удаления тяжелых металлов через полупроницаемую мембрану. При обычном осмосе частицы из раствора с низкой концентрацией перемещаются в раствор с высокой концентрацией, а при обратном осмосе к растворам прикладывается внешнее давление, которое больше, чем осмотическое обоих растворов [34]. Мембраны в обратном осмосе такие же как в диализаторах, только с меньшим размером пор, из-за чего такие ионы как  $\text{Na}^+$  и органические вещества не могут пройти через мембрану. Существует 3 типа мембран: целлюлозная, синтетическая и композиционная. Из них самой устойчивой считается композиционная мембрана, она меньше подвержена действию химических реагентов в отличие от синтетической и микробам в отличие от целлюлозной. Так используя данный метод можно снизить содержание солей в морской воде более чем на 98,5 масс.%. Основной недостаток данного метода – это его высокая стоимость [35].

### 1.3.7 Адсорбция

Высокая стоимость процессов производства и регенерации считается основным недостатком адсорбирующих материалов [36, 37]. Поэтому в настоящее время актуален поиск адсорбентов с низкой себестоимостью и высокой эффективностью [38, 39].

Адсорбенты различаются химическим и фазовым составом, структурой и размером пор, размерами частиц, площадью поверхности и пространством между частицами.

Среди адсорбентов активированный уголь считается наиболее эффективным средством для очистки сточных вод от органических загрязнителей. Это связано с большой площадью поверхности 500-2000 м<sup>2</sup>, мезо/микропористой структурой и возможностью использовать его в виде порошка или гранул. Мировая сельскохозяйственная индустрия производит

огромное количество органических отходов, например, в Ираке и Саудовской Аравии накапливается большое количество древесины пальм 15 и 30 млн соответственно [40-42]. В Иордании и Испании при производстве оливкового масла остается огромное количество косточек [43, 44]. Данный вид отходов можно использовать для получения активированного угля, также в мире используют скорлупу миндаля, древесину бука, рисовую шелуху [45], скорлупу кокосовых орехов [46] и ветви пальм [41]. Например, одна из компаний Организация промышленного консалтинга (GOIC) занимается производством активированного угля из местных отходов, таких как оливковых и финиковых косточек [47].

Цеолиты являются микропористыми материалами и показывают высокую эффективность очистки окружающей среды благодаря своим ионообменным свойствам [48]. Кроме того, цеолиты считаются одними из наиболее важных адсорбентов так, как большое количество цеолитов было обнаружено более чем в 50 странах мира [49, 50].

Цеолиты представляют собой семейство каркасных алюмосиликатов с открытой трехмерной структурой. Они в основном состоят из  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  и  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  и имеют поры размером от 0,3 до 0,13 нм [50]. Полости и каналы их структур составляют 50 % от их общего объема. Такие катионы как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и молекулы воды могут удерживаться в каркасах цеолитов. Эти катионы обладают высокой степенью подвижности и способностью обмениваться друг с другом [48, 51]. Однако из-за внутрикристаллической диффузии цеолиты имеют ограниченную эффективность для больших объемов очистки [52].

Глинистые минералы были тщательно изучены из-за их сильной сорбционной и комплексообразующей способности [53]. В последние годы использование глинистых материалов для замены коммерчески доступных адсорбентов привлекает большое внимание из-за их низкой стоимости, доступности, большой площади поверхности, отсутствия токсичности и потенциала для ионного обмена [54-56]. Их уникальные свойства, включая

высокую удельную поверхность и биологически безопасный химический состав поверхности, разнообразные поверхностные и структурные свойства, химическую и механическую стабильность, дают этим материалам широкий спектр применения [54, 57, 58]. Многие глинистые минералы широко используются из-за их адсорбционно-десорбционных свойств органических молекул [59-62].

Глина относится к природным горным породам, состоящим в основном из мелкозернистых минералов и может быть пластичной при соответствующем содержании воды и способна затвердевать при сушке и обжиге. Хотя глина обычно содержит филлосиликаты, она может содержать другие материалы, которые могут придать пластичность и затвердеть при сушке или обжиге. В глине могут присутствовать минералы, которые не придают пластичности (кварц, полевые шпаты, кальцит и др.), а также органические вещества (гумусовые и сульфокислоты, и др.) [63].

Адсорбционная эффективность глин может составлять более 70 % по отношению к ионам тяжелых металлов [63, 64]. Процесс поглощения обычно зависит от нескольких факторов окружающей среды, таких как количество и тип ионов, pH раствора, ионная сила, температура [65-67]. Температура играет важную роль в динамическом поглощении ионов металлов, трансформации поверхностных комплексообразующих структур и стабильности различных осадков [68].

Природные и модифицированные глины показали хорошие результаты в качестве адсорбентов для удаления различных металлов, органических соединений и красителей [64, 65]. Адсорбция Co (II) и Sr (II) на каолините, иллите, гекторите и монтмориллоните, изученная [69] в диапазоне pH 4,5-10,0 и фонового электролита, показала, что Co (II) образует различные типы комплексов на поверхностях глинистых минералов в зависимости от pH раствора и концентрации ионов Na<sup>+</sup>, в то время как зависимость концентрации ионов Na в экспериментах по адсорбции Sr (II) предполагала более слабую связь между адсорбированным Sr (II) и поверхностями глин,

независимо от условий рН и адсорбента. Результаты выявили значительные последствия для миграционного потенциала Co (II) и Sr (II) в окружающей среде, поскольку образование комплексов Co (II) на внешней поверхности глинистых минералов при низких значениях рН и комплексов Sr (II) при любых значениях рН, независимо от типа глины, позволяет предположить, что основные катионы, такие как Mg (II) и Ca (II), могут эффективно вытеснять эти ионы металлов из растворов, что приводит к увеличению подвижности ионов этих металлов. Изучение природы поверхностных комплексов, образующихся при поглощении Ni (II) на монтмориллоните, выявило образование внутрисферных мононуклеарных поверхностных комплексов Ni, расположенных на краях частиц монтмориллонита, и, следовательно, связывание тяжелых металлов с краевыми участками является возможным механизмом адсорбции для диоктаэдрических смектитов.

Исследователи НИУ БелГУ под руководством Везенцева А.И., занимающиеся разработкой и изучением свойств нативных и модифицированных глин, опубликовали много работ. В частности, в статье [70] представлены экспериментальные данные о эффективной адсорбционной способности глин Белгородской области к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , как отдельно, так и при совместном присутствии. В работе [71] говорится о том, при кислотной активации адсорбционная способность глин увеличивается по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в 6,6 раз, а по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  в 7,5 раз. В ряде работ экспериментально доказана эффективность адсорбентов на основе глин к поглощению не только ионов тяжелых металлов и радионуклидов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^{137}$  [72-76], но органических веществ [77] и условно-патогенных микроорганизмов [78].

#### **1.4 Характеристика месторождения Ан-Наджаф**

Месторождение глин вблизи города Ан-Наджаф относится к осадочным отложениям свиты Даммам эпохи эоцена образованным во время

заклучительной фазы субдукции и при закрытии океана Неотетис в первой половине Кайнозоя [79]. На рис. 1.6 представлена геологическая карта Ирака.

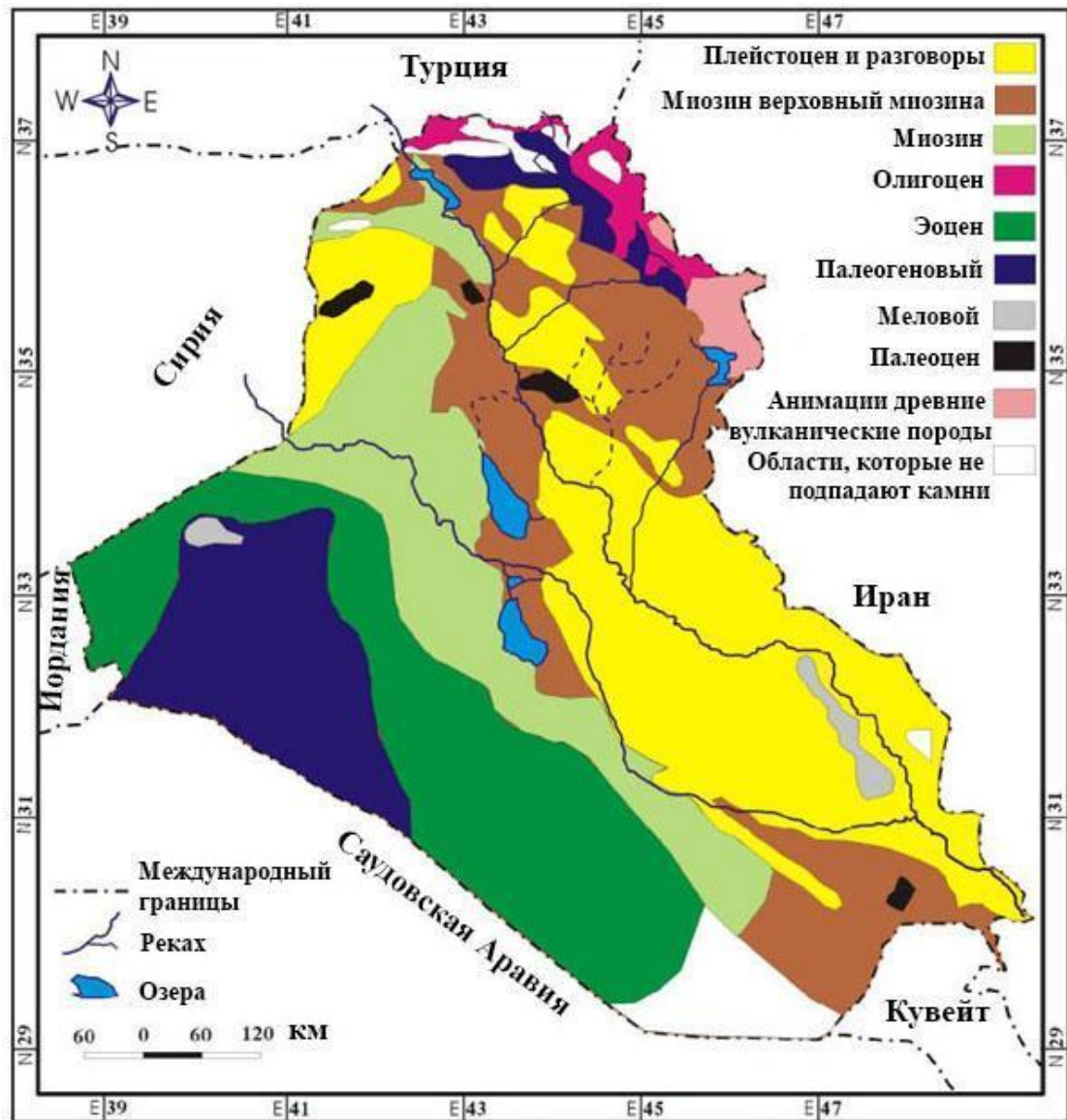


Рис. 1.6. Геологическая карта Ирака [80]

Даммамская свита названа в честь холма Купол Даммама (Даммана) на северо-востоке Саудовской Аравии, где впервые была зафиксирована [81]. Даммамская свита выходит на поверхность и залегает в недрах Ирака и представляет собой в основном беловато-серый пористой доломитовый известняк, иногда известняк или серовато-зеленый сланец. Толщина пласта в западной пустыне составляет от 32 до 99 метров.



Минералогический состав залегающих пород представлен в основном неглинистыми минералами – кальцитом и доломитом, в небольших количествах присутствуют кварц и глинистые минералы (пальгорскит, монтмориллонит, каолинит, хлорит и иллит).

### **Глинистые минералы.**

По геологической классификации размер глинистых частиц составляет менее 2 мкм, по коллоидно-химической классификации – 1 мкм [82]. В зависимости от источника классификации, существуют три или четыре основные группы глин: каолинит, монтмориллонит-сметтит, иллит и хлорит. Каолининовая группа включает в себя минерал каолинит, диккит, накрит и галлуазит. Сметтитовая группа включает пирофиллит, тальк, вермикулит, сауконит, сапонит, нонтронит и монтмориллонит. В иллитовую группу входят глиняные слюды. Иллит - единственный распространенный минерал [83]. Хлориты не всегда считаются глинистыми минералами; иногда они классифицируются как отдельная группа филлосиликатов. Существует около 30 различных типов «чистых» глин, но большинство «природных» глин представляют собой смеси этих различных типов наряду с другими выветрившимися минералами. На рис. 1.7 представлено сравнение строения кристаллических решеток каолинита, иллита и монтмориллонита.

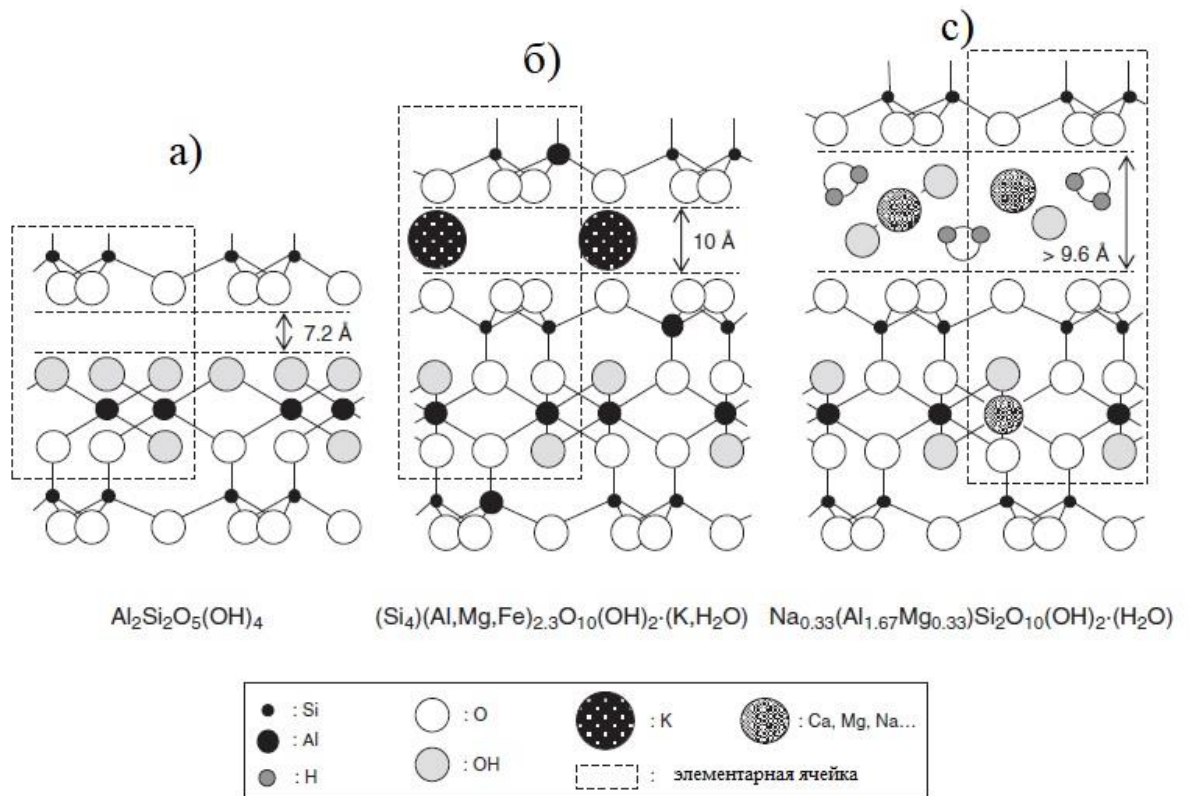


Рис. 1.7. Схематическое строение кристаллических решеток минералов: каолинита (а), иллита (б), монтмориллонита (в) [84]

**Монтмориллонит.** Имеет химический состав  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [85], кристаллографическая формула –  $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , является диоктаэдрическим смектитом [86], с разбухающей кристаллической решеткой структурного типа 2:1. Тетраэдрические слои направлены внутрь и связаны с октаэдрическим слоем глинозема. Связи между слоями достаточно слабые и способны раздвигаться, позволяя воде и другим молекулам проникать между ними, вызывая увеличение межпакетного расстояния в направлении  $z$  [86]. Идентифицировать монтмориллонит можно по базальным отражениям  $d_{001} = 12,5\text{-}15 \text{ \AA}$ ,  $d_{002} = 5,5 \text{ \AA}$ . На рис.1.8 представлено строение кристаллической решетки монтмориллонита.

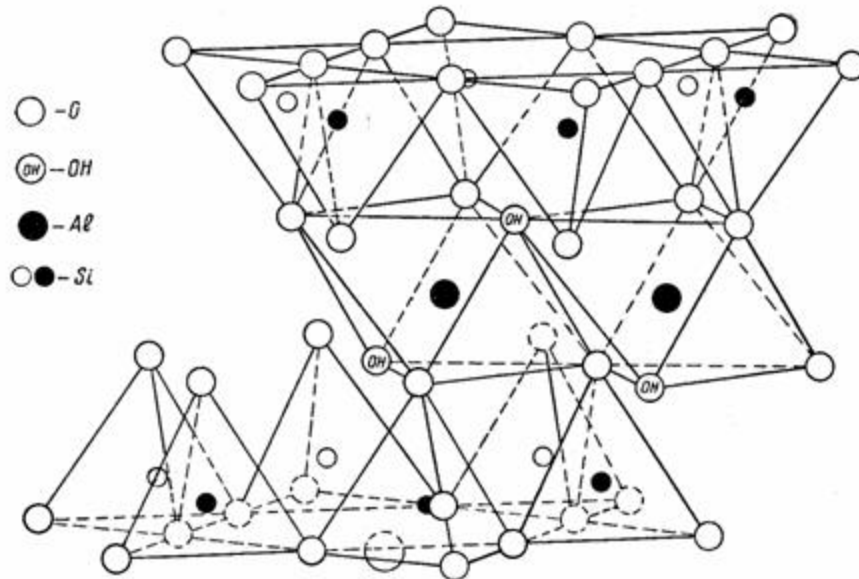


Рис. 1.8. Строение кристаллической решетки монтмориллонита [86]

Монтмориллонитом богаты почвы от засушливого до полусухого климата. Он имеет детритное происхождение в щелочной среде в результате выветривания основных магматических пород, которые богаты ферроглинеземистыми минералами. Этим минералам нужна сухая или полусухая щелочная среда, ограниченное движение воды, что позволяет накапливать такие элементы как Al, Ca, Mg и Fe в системе осадконакопления [87]. Процесс образования монтмориллонита требует высокого содержания кремнезема и алюминия в вулканическом пепле, высокого содержания солей щелочных или щелочноземельных металлов. [86, 88, 89-94].

**Каолинит.** Стехиометрическая формула минерала каолинита –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллографическая формула –  $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  [85]. Это минерал диоктаэдрической группы каолинита [86]. Первичная структурная единица этой группы состоит из одного октаэдрического слоя, соединенного с одним тетраэдрическим слоем [86]. Каолинитовая группа распознается в зависимости от ее базального отражения  $d_{001} = 7,1 \text{ \AA}$  и при  $d_{002} = 3,6 \text{ \AA}$ . При нагревании до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  пик рентгеновского отражения от кристаллической решетки минерала исчезает из-за коллапса кристаллографической структуры [95, 96] и остается неизменным при гликолизации. Каолинит образуется в основном во время выветривания и

образования почвы, очень стабилен в гидросфере. На рис 1.9 представлено строение кристаллической решетки каолинита.

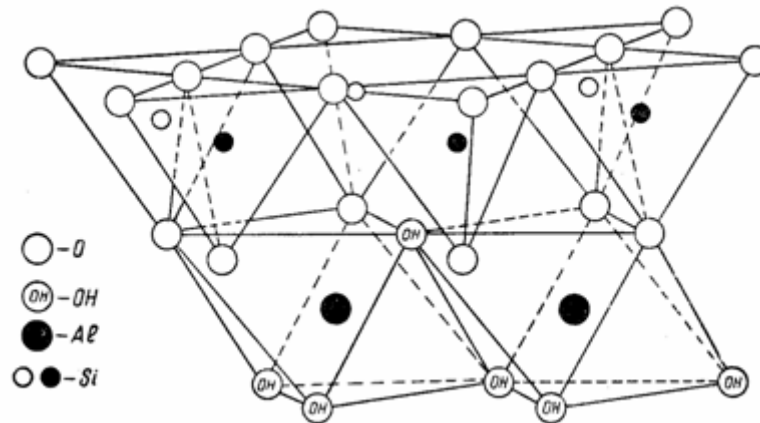


Рис 1.9. Строение кристаллической решетки каолинита [86]

Согласно [69, 80], каолинит образуется в результате выветривания калиевого полевого шпата (микроклин и ортоклаз), а также из латеритных почв. Каолинит, скорее всего, имеет детритовое происхождение (т.е. структура породы состоит из обломков скелетных образований животных или растительных организмов), в основном из более старых переработанных осадочных пород и частично из-за выветривания кислых магматических источников [86]. Этот минерал образуется там, где растворы имеют низкую активность по диоксиду кремния и щелочи [87].

**Иллит.** Имеет трехслойную структуру, состоящую из двух кремнекислородных тетраэдрических слоев с центральным алюминийгидроксилкислородным октаэдрическим слоем [86]. Стехиометрическая формула иллита –  $(K, H_2O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]$ . Идентификация иллита основана на базальном пике (10 Å), который не расширяется при гликолизировании и не разрушается при нагревании до 550 °C [98]. На рис. 1.10 представлено строение кристаллической решетки иллита.

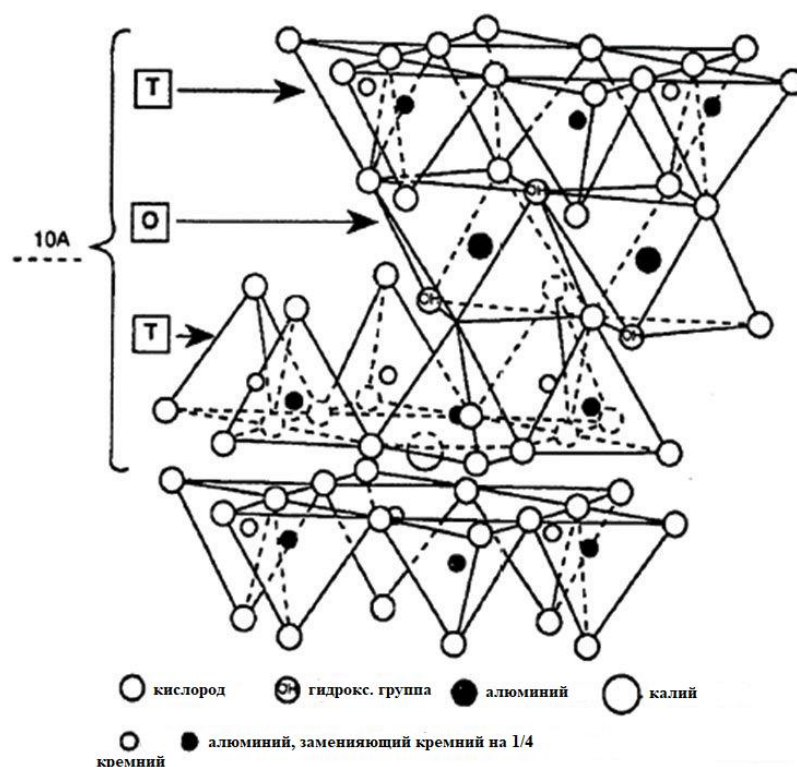


Рис. 1.10. Строение кристаллической решетки иллита [86]

Группа иллитов, которые являются доминирующими глинистыми минералами в глинистых породах, образуются в результате выветривания силикатов (прежде всего полевого шпата), в результате изменения других глинистых минералов и при деградации мусковита [99]. В целом, иллит образуется в результате выветривания кислых магматических пород, которые содержат большое количество ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) [86]. Согласно [87, 100], иллит получен из магматических и метаморфических пород, которые образовались в результате прямого выветривания и эрозии или изменения алюмосиликатных минералов, прежде всего щелочно-полевых шпатов и мусковита, которые существовали в кислых магматических и метаморфических породах в континентальной среде. Исследование [101] показало, что каолинит может превращаться в иллит после перемещения в морскую среду и превращаться после осаждения и захоронения. Иллит также является результатом выветривания калийного полевого шпата в магматических или осадочных породах. Другое исследование [102] предлагает детритное происхождение иллита.

**Палыгорскит.** Структурная формула минерала палигорскита –  $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [85]. Палыгорскит является своего рода кристаллоидным водным минералом магния-алюминия-кремния, и в его структуре присутствует химически поглощённая вода, как в смектите. Палыгорскит можно идентифицировать по базальному отражению  $d_{001} = 10,5 \text{ \AA}$ , который расширяется при нагревании до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  и остается неизменным при насыщении этиленгликолем. Палыгорскит образуется в щелочных средах и при высоком содержании кремния и магния [103]. На рис. 1.11 представлено строение кристаллической решетки палигорскита.

Палыгорскит может быть найден в различных осадочных породах, а также в гидротермальных отложениях. Исследование [86] иллюстрирует, что палыгорскит является результатом выветривания и эрозии вулканических пород базальтового вулканизма. Исследование [104, 105] подтверждает, что палыгорскит отлагается в различных геологических средах, в том числе в морской, лагунной, озерной и речной и образуется в результате аутигенеза в эвапоритовых средах, тогда как другие глинистые минералы имеют детритный характер. В работе [106] объясняется новое образование палигорскита в результате трансформации слоя смектита.

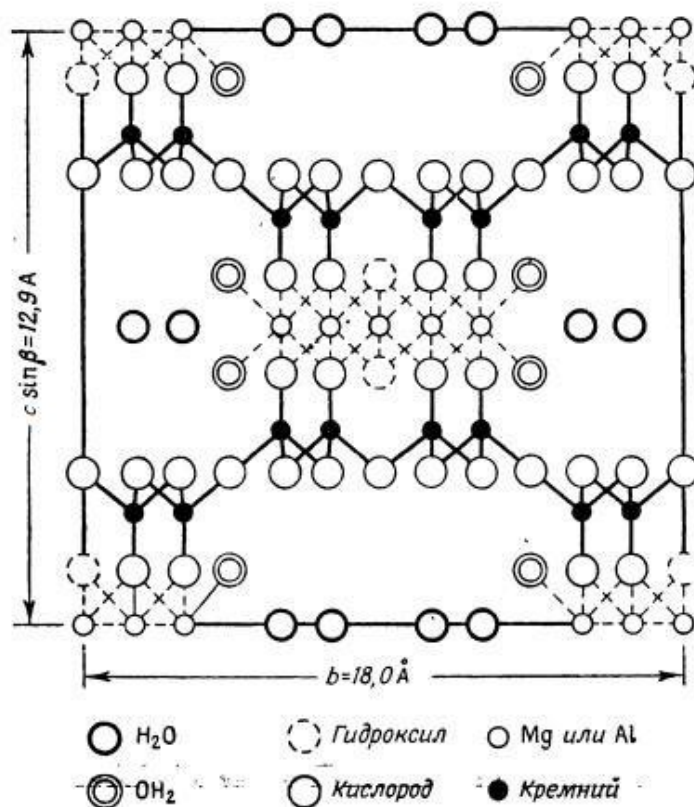


Рис. 1.11. Строение кристаллической решетки палыгорскита [86]

**Хлорит.** Общая структурная формула минерала хлорита:  $(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Основная структура хлорита состоит из отрицательно заряженных слюдоподобных (2 : 1) слоев, регулярно чередующихся с положительно заряженными бруситоподобными октаэдрическими слоями [86].

Хлорит определяют на основе пиков базального отражения  $d_{001} = 14\text{--}14,6 \text{ \AA}$  и  $d_{003} = 4,7\text{--}4,9 \text{ \AA}$ . При нагревании выше  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  пик  $d_{001}$  хлоритов может резко возрасти, тогда как пик Fe-хлорита может быть снижен [96]. Пиковые положения не изменяются под действием этиленгликоля. На рис. 1.12 представлено строение кристаллической решетки хлорита.

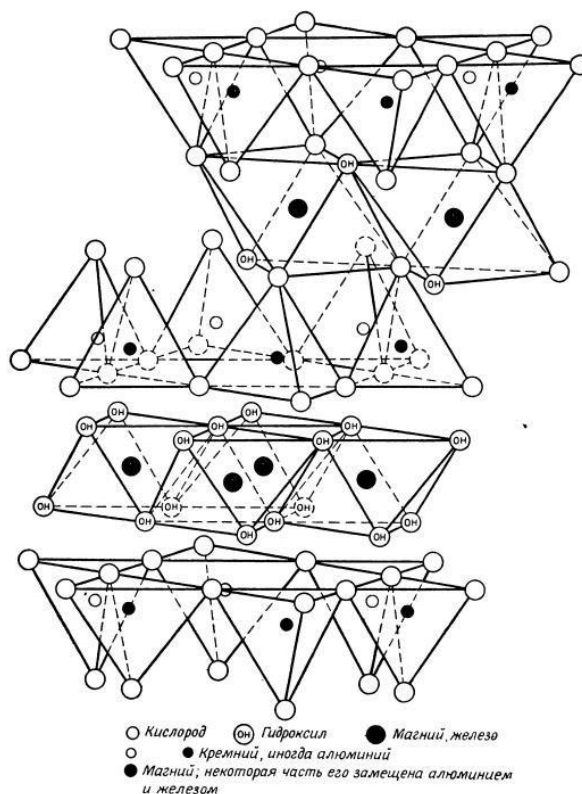


Рис. 1.12. Строение кристаллической решетки хлорита [86]

Хлорит является детритом в осадочных средах, и особенно в осадочных материалах, полученных в результате оледенения метаморфизованных пород.

Хлорит образовался в природе в результате выветривания и эрозии ферромагниевого минерала, например, такого как биотит, который существует в кислых и щелочных магматических и метаморфических породах [86]. Хлорит стабилен в основной среде и не превращается в другие глинистые минералы в кислой среде, где нестабилен [101]. Также известно [99], что хлорит имеет детритовое происхождение, где он образуется из-за изменения ферромагнезиальных минералов в метаморфических и основных магматических породах, поэтому появление хлорита коррелирует с увеличением количества изверженных и метаморфических фрагментов пород, а также общих компонентов глинистых осадочных пород как в детритовых, так и в аутогенных условиях. Образование хлорита происходит в аридных условиях [88].



## Выводы по главе 1

1. Выявлены пути загрязнения природных и сточных вод тяжелыми металлами, качественный и количественный состав загрязнителей в водах Ирака. Высокое содержание ионов Cd, Cu, Fe, Ni и Zn является большой проблемой в реках Ирака.

2. Обоснован выбор материалов для оценки адсорбционной способности исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф. Рассмотрены свойства, процессы и механизмы поведения выбранных материалов ионов  $Fe^{+3}$  и метиленового голубого в водных растворах.

3. Проведен анализ существующих методов очистки сточных вод, в частности в Ираке. Сделан вывод о том, что один из наиболее эффективных методов очистки природных, питьевых и сточных вод является метод адсорбционной очистки. На основании изученной литературы проанализированы экспериментальные данные высокой эффективности глин как адсорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов, органическим веществам и условно-патогенным микроорганизмам.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1 Методика определения химического состава иракской глины

Для определения химического состава исследуемого образца использовали энергодисперсионный спектрометр EDAX, совмещенный с растровым электронным микроскопом Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды). Данный метод позволяет определить элементный состав в различных точках исследуемого образца. Рентгеноспектральный микроанализ позволяет определить элементный состав в исследуемых образцах по возбужденному в них характеристическому рентгеновскому излучению. При анализе характеристического спектра использовалась электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа. В момент взаимодействия электронного зонда с исследуемым образцом (см. рис. 2.1) одним из возбужденных сигналов является рентгеновское излучение, которое делится на характеристическое и тормозное.

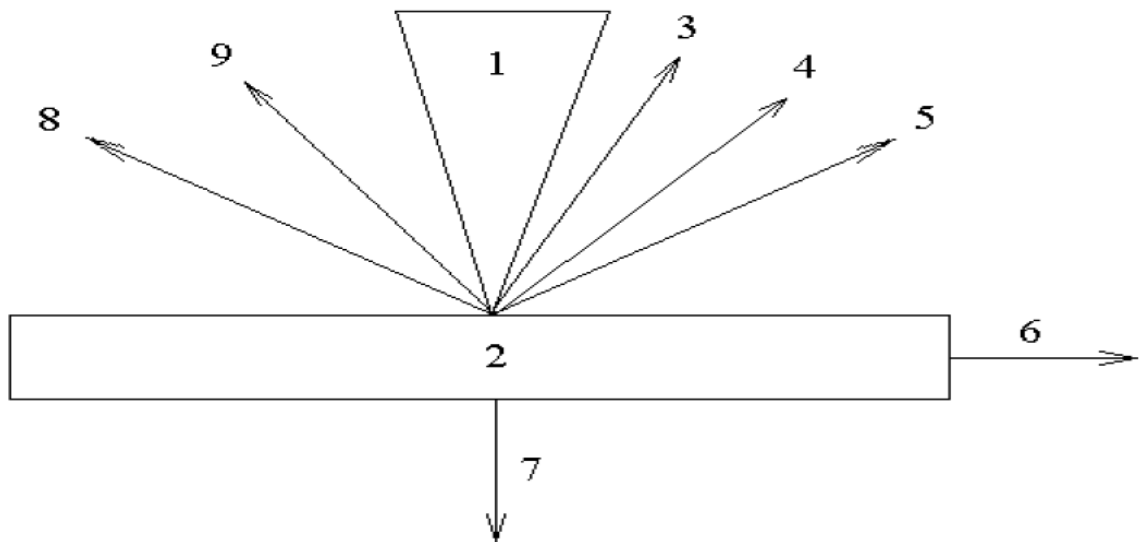


Рис. 2.1. Эффекты взаимодействия электронного луча с исследуемым образцом: 1 – электронный луч; 2 – исследуемый образец; 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны; 5 – Оже-электроны; 6 – ток поглощенных электронов; 7 – прошедшие электроны; 8 – катодно-люминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение

Возникновение тормозного рентгеновского излучения обусловлено торможением первичных электронов в кулоновском поле атомов исследуемого образца. Частично или полностью кинетическая энергия первичных электронов преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Это излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона. Данное излучение нежелательно, т.к. оно вносит основной вклад в увеличение уровня фона, его исключение невозможно. Первичные электроны при проникновении в исследуемый образец тормозятся не только электрическим полем атомом, но и в том числе самим столкновением с электронами атомов образца. Из этого следует, что первичные электроны выбивают электроны с внутренних К, L или M оболочек, что приводит атом в энергетически возбужденное состояние. Вследствие этого атом переходит в основное состояние при этом выделяется избыточная энергия в виде кванта рентгеновского излучения. Т.к. эта энергия зависит от электронных уровней, которые являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение.

На полученном спектре каждому химическому элементу соответствует пик определенной высоты.

## **2.2 Методика определения минералогического состава иракской глины**

Фазовый состав исследуемого образца определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония).

Длина волны рентгеновского излучения составляет около  $1 \div 1000 \text{ \AA}$ . Как описано в п. 2.1 (см. выше) под действием бомбардировки исследуемого образца электронным пучком высокой энергии, ускоренном в поле с напряжением в несколько десятков кВ, для исследования используется монохроматическое рентгеновское излучение.

Порошковые рентгенограммы имеют вид набора линий различной интенсивности, положение этих рефлексов определяется межпакетным расстоянием или брэгговскими углами рассеяния  $\Theta$ . Каждому веществу соответствует уникальное положение рентгеновского пика. Дифракционная картина в подходе Брэгга постулирует, что кристалл состоит из плоских атомных слоев, рентгеновские лучи частично отражаются от определенных плоскостей при этом отраженный угол равен углу падения. Неотраженные лучи проходят насквозь плоскости и отражаются от следующих плоскостей. Для длин волн, которые подчиняются закону Вульфа-Брэгга, наблюдается отражение:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl},$$

где  $n$  – порядок рассеяния;  $d_{hkl}$  – расстояние (определяемое однозначно симметрией и размерами элементарной ячейки) между параллельными плоскостями с индексами Миллера  $h, k, l$ ;  $\theta_{hkl}$  – угол между углом падения и нормалью к плоскостям (половина угла между отраженными и падающими лучами). На рис. 2.2 представлено схематическое отображение закона Вульфа-Брэгга.

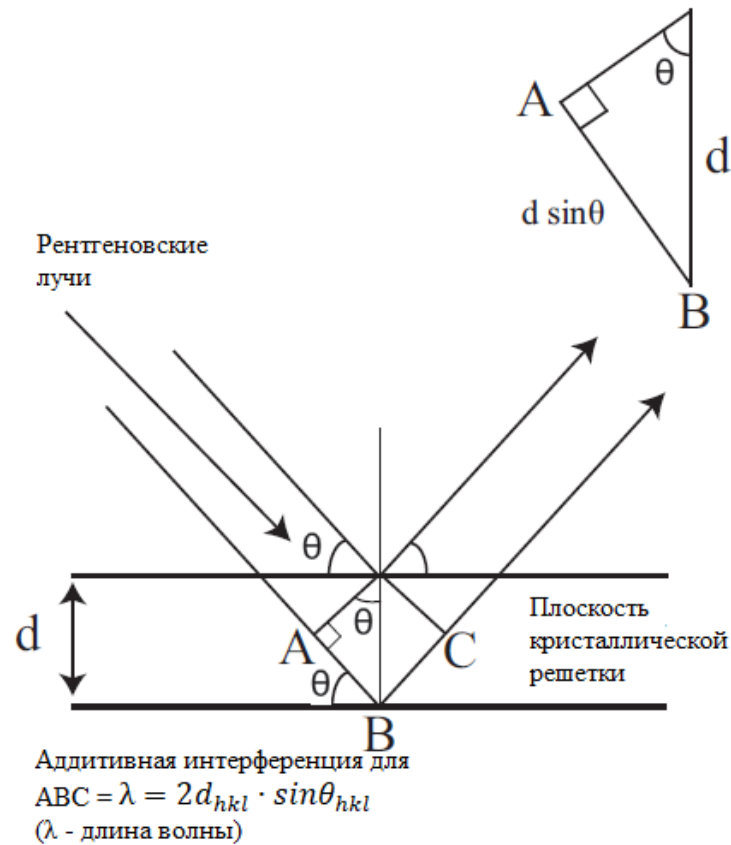


Рис. 2.2. Визуальное представление закона Вульфа-Брэгга, описывающее максимальную дифракцию рентгеновских лучей

На рис. 2.3 представлено устройство рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония).

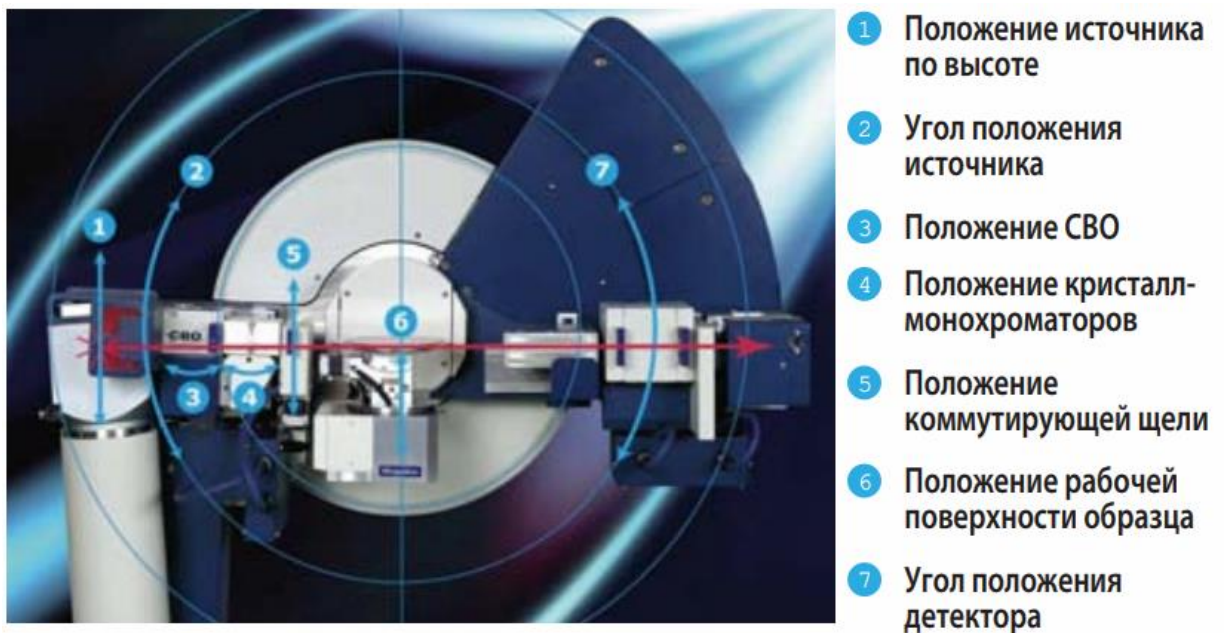


Рис. 2.3. Устройство рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония)

Исследуемый образец измельчали до порошкообразного состояния, затем помещали в кювету дифрактометра, съемку производили при следующих параметрах:  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $U = 40 \text{ кВ}$ ,  $I = 30 \text{ мА}$ , сканирование непрерывное, диапазон  $5-80 2\Theta$ , шаг сканирования  $0,02$ .

Полученные дифрактограммы предварительно обрабатывали (сглаживание, вычитание фона, учет и вычитание вклада  $CuK\alpha_2$ , поиск пиков, системная ошибка в положении пиков) и проводили дальнейший поиск фаз на программном обеспечении Match! по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2 (Powder Diffraction File), включающей более 170 000 карточек.

### **2.3 Методика проведения термического анализа иракской глины**

Определение термической деструкции исследуемого образца проводили на совмещенном анализаторе ТГ/ДТГ/ДТА SDT Q600 (TA Instruments, Inc., США). Рабочей областью анализатора является вакуумплотная высокотемпературная трубчатая печь малого объема. Термоанализатор проводит измерение теплового потока и изменения массы, при этом происходят энергетические переходы и реакции в исследуемом образце. Полученные данные позволяют идентифицировать эндо- и экзоэффекты, при отсутствии или изменении массы. В рабочую область встроенная система подачи газа (воздух, аргон, гелий или азот). На рис. 2.4-2.5 представлены схема термоанализатора SDT Q600 и весов.

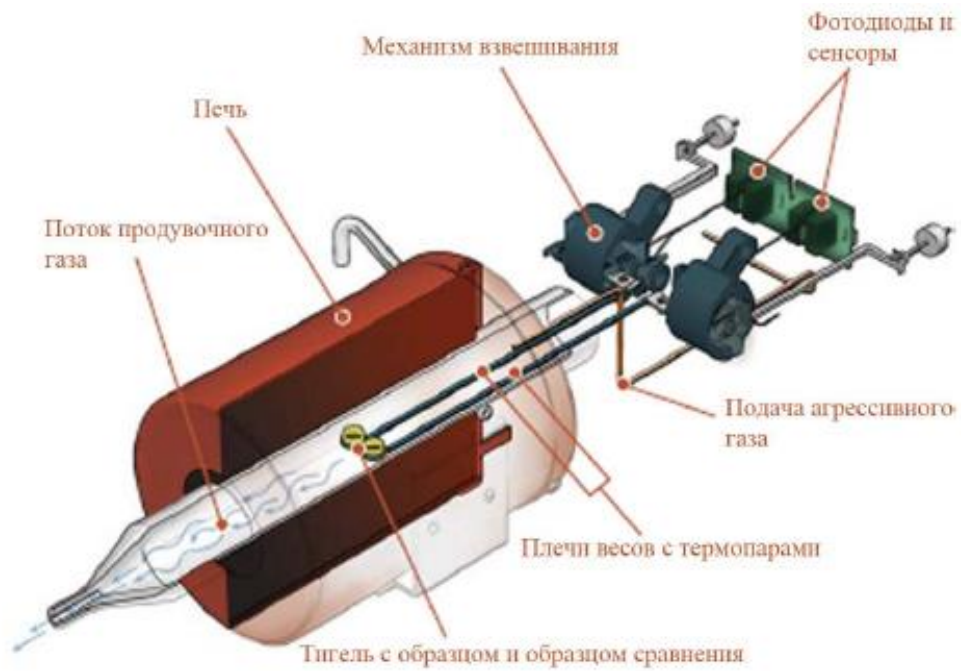


Рис. 2.4. Схема термоанализатора SDT Q600

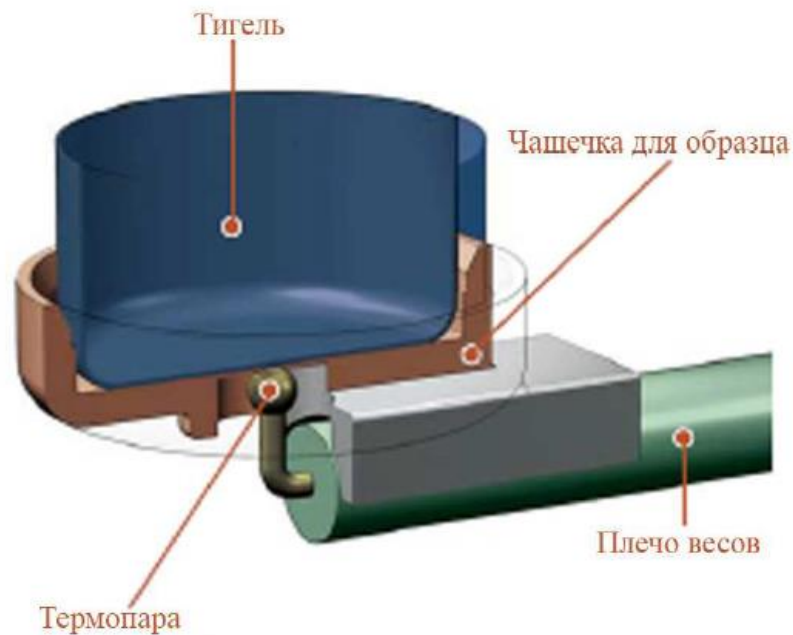


Рис. 2.5. Схема весов термоанализатора SDT Q600

Предварительно высушенный и измельченный образец массой 20-50 мг помещали в корундовый тигель и подвергали температурной обработке от 20 до 900°C со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере аргона при скорости подачи 100 мл/мин. Синхронный термический анализ основан на изучении изменения свойств исследуемого образца под действием температуры: ТГ –

изменение массы с повышением температуры, ДТГ/ДТА – протекание процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

Для упрощения расшифровки кривых потери массы использовали дифференциальную кривую потери массы (ДТГ), это связано с частичным перекрыванием процессов разложения, принадлежащим разным компонентам исследуемого образца. ДТГ является графической производной по температуре (времени) от функции изменения массы исследуемого образца, т.е. производной.

## 2.4 Методика определения гранулометрического состава иракской глины

Определение гранулометрического состава проводили на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac S3500 (США) в суспензии. Запатентованная трехлазерная система (см. рис. 2.6) (один красный и два синих лазера) позволяет определить размер частиц методом лазерной дифракции, физический смысл которой рассеяние электромагнитных волн, от  $0,02$  до  $160^\circ$ , регистрация излучения производится при помощи двух фотодиодных матриц, что увеличивает чувствительность и точность измерения. Свет, который рассеивается пропорционально размеру частиц, фокусируется на детектор. По результатам рассеянного света программное обеспечение прибора рассчитывает распределение частиц по размерам в виде объемных долей, соответствующих эквивалентным диаметрам. Диапазон измерения размера частиц в суспензии составляет  $0,02$ - $2800$  мкм.

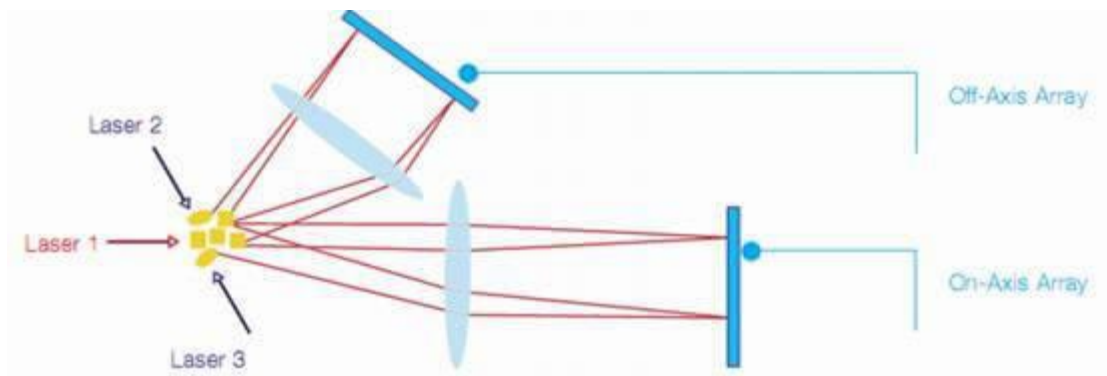


Рис. 2.6. Устройство лазерного анализатора Microtrac S3500



Исследуемый образец погружали в ячейку анализатора, заполненную дистиллированной водой, затем производили диспергирование ультразвуком в течение 60 с. Установление размера частиц проводили по трем измерениям. Полученные данные представляют собой распределение частиц по размерам: и объему. Кривые распределения бывают двух типов: 1 – гистограмма процентного содержания частиц по фракциям (дифференциальная, кумулятивная и др.); 2 – гистограмма процентного содержания частиц каждой фракции.

## **2.5 Методика определения структурно-морфологических характеристик иракской глины**

Структурно-морфологические характеристики исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды). Измельченный мелкодисперсный исследуемый образец помещали на подложку из углеродной пленки, полученную напылением слоя спектрально чистого углерода на монокристалл галита. Съемка производилась при ускоряющем напряжении 30 кВ в высоком вакууме, детектор обратно рассеянных электронов.

## **2.6 Методика определения массовой доли влаги, потерь массы при прокаливании и содержания органического углерода**

Определения массовой доли влаги и потери массы при прокаливании исследуемого образца проводили согласно ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний».

**Массовая доля влаги.** Навеску массой 20 г с погрешностью  $\pm 0,0001$  г помещали в предварительно высушенный взвешенный бюкс и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре  $105\pm 5^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Охлаждение высушенных образцов проводили в эксикаторе над хлористым кальцием. Высушивание повторяли до тех пор, пока разность результатов двух последних измерений будет составлять не более 0,02 г.

Определение среднеарифметического значения проводили по результатам двух параллелей. Массовую долю влаги (%) рассчитывали по формуле:

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса навески исследуемого образца до высушивания, г;

$m_2$  – масса навески исследуемого образца после высушивания, г.

**Потери массы при прокаливании.** Навеску массой 1 г с погрешностью  $\pm 0,0001$   $m_1$  – масса навески исследуемого образца до высушивания, г; г взвешивали в прокаленном тигле, затем помещали и выдерживали в муфельной печи при температуре  $1000 \pm 50^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. После прокаливания тигель с навеской исследуемого образца охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Прокаливание повторяли до постоянной массы на двух параллелях. Расхождение двух последних измерений не должно превышать 0,40 %. Потерю массы при прокаливании (%) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса тигля с навеской исследуемого образца до прокаливания, г;

$m_2$  – масса навески исследуемого образца после прокаливания, г;

$m$  – масса навески исследуемого образца до прокаливания, г.

**Содержание органического углерода.** Определение содержания карбонатов проводили по методу Бауэра, обрабатывая исследуемый образец 10%-ым раствором соляной кислоты. Навеску массой 1 г с точностью  $\pm 0,01$  г помещали во взвешенный тигель, в цилиндр наливали 25 мл 10%-ого раствора соляной кислоты, который переносили в химический стакан. Затем стакан с кислотой закрывали часовым стеклом, сверху размещали тигель с исследуемым образцом и взвешивали. После этого тигель с исследуемым образцом погружали в стакан с кислотой, перемешивали и выдерживали до прекращения выделения пузырьков газа. Затем стакан с тиглем, закрытый

часовым стеклом снова взвешивали. Исследование проводили в двух параллелях. Массовую долю карбонатов (%) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – начальная масса исследуемого образца с бюксом и стаканом с кислотой, г;

$m_2$  – конечная масса исследуемого образца с бюксом и стаканом с кислотой, г;

$m$  – масса навески исследуемого образца, г.

## **2.7 Методика определения рН водной вытяжки глинистого материала**

**Реактивы и оборудование:** рН-метр Mettler Toledo S20 Seven Easy, технические весы второго класса точности, конические колбы на 250 см<sup>3</sup>, воронки, мерная колба на 100 см<sup>3</sup>, бумажные фильтры «синяя лента», обратные холодильники, электропечь, дистиллированная вода.

Навеску около 10 г анализируемого глинистого материала (в пересчете на сухой материал) взвешивают (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака), помещают в колбу, добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят в течение 3 минут, закрыв колбу пробкой с обратным холодильником. Затем содержимое колбы быстро фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», отбросив первые порции фильтрата. Фильтрат охлаждают и определяют его рН.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение равное 0,2.

## **2.8 Методика определения адсорбционной способности иракской глины по отношению к метиленовому голубому**

### **2.8.1 Построение кинетических кривых адсорбции метиленового голубого**

**Реактивы и оборудование:** аналитические весы четвертого класса точности, образец глинистого материала, стандартный раствор метиленового голубого с концентрацией  $0,50 \text{ г/дм}^3$ , конические колбы на  $150 \text{ см}^3$  с притертым шлифом, мерные колбы на  $50 \text{ см}^3$ , пипетка Мора на  $25 \text{ см}^3$ , центрифуга (8000 об/мин), суховоздушный термостат, спектрофотометр SPECORD 210 PLUS, стеклянные кюветы с длиной оптического пути 10 мм, дистиллированная вода.

**Построение градуировочного графика.** Из стандартного раствора метиленового голубого последовательным разбавлением приготовить серию растворов известной концентрации. Эталонный раствор средней концентрации поместить в кювету и измерить его оптическую плотность в интервале от 500 нм до 700 нм против дистиллированной воды. По полученным данным определить аналитическую длину волны. При определенной аналитической длине волны измерить оставшиеся растворы и построить градуировочный график в координатах  $A=f(C)$ .

**Построение кинетических кривых поглощения метиленового голубого.** Глинистый материал массой  $0,1 \pm 0,0001 \text{ г}$  (массу глинистого материала записать до четвертого десятичного знака) поместить в конические колбы на  $150 \text{ см}^3$ , прилить  $100 \text{ см}^3$  стандартного раствора метиленового голубого с концентрацией  $0,50 \text{ г/дм}^3$ , перемешать. Содержимое колб выдерживают в течение 5 часов при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Показания оптической плотности снимают через 15 мин, а затем через каждые 30 мин предварительно центрифугируя суспензию при 8000 об/мин. По показаниям оптической плотности рассчитывают:

Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе:

$$C = \frac{A}{57,865}$$

где  $C$  – остаточная концентрация метиленового голубого, г/дм<sup>3</sup>;

$A$  – оптическая плотность

57,865 – тангенс угла наклона из градуировочного графика.

Сорбцию красителя из раствора:

$$\Gamma = \frac{(C_{ст} - C) * V_p}{m},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, г/г сырья;

$C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора метиленового голубого, г/дм<sup>3</sup>;

$C$  – остаточная концентрация метиленового голубого в растворе после адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса глинистого материала, г;

$V_p$  – объем стандартного раствора метиленового голубого, дм<sup>3</sup>.

По полученным данным строят кинетические кривые поглощения метиленового голубого в координатах  $\Gamma=f(t)$ .

**Анализ кинетических кривых по моделям диффузионной и химической кинетики.** По известным моделям диффузионной кинетики строят зависимости  $-\ln(1-F)=f(t)$  и  $F=f(t^{1/2})$ , где  $F$  – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле  $F=a_t/a_e$ , в которой  $a_e$  и  $a_t$  – количество адсорбированного красителя на единицу массы адсорбента в состоянии равновесия и в момент времени  $t$ . В случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса линейной является зависимость  $-\ln(1-F)=f(t)$ , в случае, если лимитирующей стадией сорбционного процесса является внутренняя диффузия – наблюдается линейная корреляция в зависимости  $F=f(t^{1/2})$ .

Для описания кинетики адсорбции на поверхности твердых веществ часто применяют модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Уравнение псевдо-первого порядка имеет вид:

$$a_t = a_e * (1 - e^{-k_1 * t})$$

Уравнение псевдо-второго порядка имеет вид:

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$$

## 2.8.2 Построение изотермы адсорбции красителя метиленового голубого

**Реактивы и оборудование:** аналитические весы четвертого класса точности, образец глинистого материала, стандартный раствор метиленового голубого с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>, стеклянные химические стаканы объемом 50 см<sup>3</sup>, мерные колбы на 25 см<sup>3</sup>, градуированная бюретка на 50 см<sup>3</sup>, центрифуга (8000 об/мин), суховоздушный термостат, спектрофотометр SPECORD 210 PLUS, стеклянные кюветы с длиной оптического пути 10 мм, дистиллированная вода.

**Приготовление рабочих растворов для построения изотермы.** Для приготовления рабочих растворов для построения изотермы бюретку объемом 50 см<sup>3</sup> заполняют стандартным раствором концентрацией метиленового голубого 1 г/дм<sup>3</sup>. Далее, согласно таблице 2.1 в мерные колбы на 25 см<sup>3</sup> приливают указанный объем стандартного раствора, доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Таблица 2.1.

Приготовление растворов заданной концентрации для построения изотермы адсорбции

№ п/п	Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	Объем колбы, см <sup>3</sup>	Концентрация в указанном объеме, г/дм <sup>3</sup>
1.	0,5	25	0,02
2.	1,0	25	0,04
3.	2,0	25	0,08
4.	3,0	25	0,12

№ п/п	Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	Объем колбы, см <sup>3</sup>	Концентрация в указанном объеме, г/дм <sup>3</sup>
5.	4,0	25	0,16
6.	5,0	25	0,20
7.	6,0	25	0,24
8.	7,0	25	0,28
9.	8,0	25	0,32
10.	9,0	25	0,36
11.	10,0	25	0,40
12.	12,0	25	0,48
13.	14,0	25	0,56
14.	18,0	25	0,72
15.	20,0	25	0,80
16.	25,0	25	1,00

**Построение изотермы.** Глинистый материал массой  $0,1 \pm 0,0001$  г (массу глинистого материала записать до четвертого десятичного знака) поместить в стеклянные химические стаканы объемом 50 см<sup>3</sup>, прилить 25 см<sup>3</sup> рабочего раствора метиленового голубого согласно таблице 3.1., перемешать. Содержимое стаканов выдерживают в течение 24 часов при температуре 25<sup>0</sup>С. Суспензию центрифугируют при 8000 об/мин и определяют оптическую плотность. По показаниям оптической плотности рассчитывают:

Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе:

$$C = \frac{A}{57,865},$$

где C – остаточная концентрация метиленового голубого, г/дм<sup>3</sup>;

A – оптическая плотность

57,865 – тангенс угла наклона из градуировочного графика.

Сорбцию красителя из раствора:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{ст}} - C) * V_p}{m},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, г/г сырья;

$C_{\text{ст}}$  – концентрация стандартного раствора метиленового голубого, г/дм<sup>3</sup>;

$C$  – остаточная концентрация метиленового голубого в растворе после адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса глинистого материала, г;

$V_p$  – объем стандартного раствора метиленового голубого, дм<sup>3</sup>.

### **Модели, описывающие сорбцию на твердой поверхности**

Полученные изотермы поглощения метиленового голубого анализируют по моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности:

#### **Модель Генри**

$$\Gamma = K_{\Gamma} * C,$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$K_{\Gamma}$  – константа Генри, дм<sup>3</sup>/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>.

#### **Модель Ленгмюра**

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_L(C/C_0)}{1 + K_L(C/C_0)},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$\Gamma_{\text{max}}$  – емкость сорбционного моно слоя или максимальная величина адсорбции, моль/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  – стандартная концентрация, равная 1 моль/дм<sup>3</sup>;

$K_L$  – константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра).



### Модель Фрейндлиха

$$\Gamma = K_{\Phi} C^n,$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$K_{\Phi}$  – константа Фрейндлиха;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>.

### Модель Дубинина-Астахова

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left( \frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^n \right],$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$\Gamma_{\max}$  – максимальная величина адсорбции, моль/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\max}$  – концентрация насыщенного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль;

$n$  – показатель степени, выраженный числами от 1 до 6 в зависимости от пористой структуры адсорбента.

Показатель степени  $n=1$  характеризует адсорбент как макропористый материал. При показателе степени  $n=2$  уравнение Дубинина-Астахова переходит в уравнение Дубинина-Радушкевича.

### Модель Дубинина-Радушкевича

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left( \frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^2 \right],$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$\Gamma_{\max}$  – максимальная величина адсорбции, моль/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\max}$  – концентрация насыщенного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль.

## 2.9 Методика определения адсорбции ионов Fe (III) на иракской глине

### 2.9.1 Построение кинетических кривых адсорбции ионов Fe (III)

**Реактивы и оборудование:** аналитические весы четвертого класса точности, образец глинистого материала, стандартный раствор ионов Fe (III) с концентрацией 0,50 г/дм<sup>3</sup>, раствор тиоцианата калия концентрацией 14%, 50% раствор азотной кислоты, конические колбы на 150 см<sup>3</sup> с притертым шлифом, мерные колбы на 25 см<sup>3</sup>, пипетка Мора на 25 см<sup>3</sup>, центрифуга (8000 об/мин), суховоздушный термостат, спектрофотометр SPECORD 210 PLUS, стеклянные кюветы с длиной оптического пути 10 мм, дистиллированная вода.

**Построение градуировочного графика.** Из стандартного раствора ионов Fe (III) последовательным разбавлением приготовить серию растворов известной концентрации в колбах объемом 25 см<sup>3</sup> с добавлением 1,5 см<sup>3</sup> тиоцианата калия и 0,5 см<sup>3</sup> 50% раствора азотной кислоты. Приготовить раствор сравнения: 1,5 см<sup>3</sup> тиоцианата калия и 0,5 см<sup>3</sup> 50% раствора азотной кислоты в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup>, довести раствор до метки дистиллированной водой. Эталонный раствор средней концентрации поместить в кювету и измерить его оптическую плотность в интервале от 400 нм до 600 нм против раствора сравнения. По полученным данным определить аналитическую длину волны. При определенной аналитической длине волны измерить оставшиеся растворы и построить градуировочный график в координатах  $A=f(C)$ .

**Построение кинетических кривых поглощения метиленового голубого.** Глинистый материал массой  $0,1 \pm 0,0001$  г (массу глинистого материала записать до четвертого десятичного знака) поместить в конические колбы на 150 см<sup>3</sup>, прилить 100 см<sup>3</sup> стандартного раствора ионов Fe (III) с концентрацией 0,50 г/дм<sup>3</sup>, перемешать. Содержимое колб выдерживают в течение 7 часов при температуре 25<sup>0</sup>С. Показания оптической плотности снимают через 15 мин, а затем через каждые 30 мин

предварительно центрифугируя суспензию при 8000 об/мин. По показаниям оптической плотности рассчитывают:

Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе:

$$C = \frac{A}{7,4505},$$

где  $C$  – остаточная концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , г/дм<sup>3</sup>;

$A$  – оптическая плотность

7,4505 – тангенс угла наклона из градуировочного графика.

Сорбцию красителя из раствора:

$$\Gamma = \frac{(C_{ст} - C) * V_p}{m}, \quad (3.5)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, г/г сырья;

$C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора ионов  $Fe^{3+}$ , г/дм<sup>3</sup>;

$C$  – остаточная концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в растворе после адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса глинистого материала, г;

$V_p$  – объем стандартного раствора ионов  $Fe^{3+}$ , дм<sup>3</sup>.

По полученным данным строят кинетические кривые поглощения ионов  $Fe(III)$  голубого в координатах  $\Gamma=f(t)$ .

**Анализ кинетических кривых по моделям диффузионной и химической кинетики.** По известным моделям диффузионной кинетики строят зависимости  $-\ln(1-F)=f(t)$  и  $F=f(t^{1/2})$ , где  $F$  – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле  $F=a_t/a_e$ , в которой  $a_e$  и  $a_t$  – количество адсорбированного красителя на единицу массы адсорбента в состоянии равновесия и в момент времени  $t$ . В случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса линейной является зависимость  $-\ln(1-F)=f(t)$ , в случае, если лимитирующей стадией сорбционного процесса является внутренняя диффузия – наблюдается линейная корреляция в зависимости  $F=f(t^{1/2})$ .

Для описания кинетики адсорбции на поверхности твердых веществ часто применяют модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Уравнение псевдо-первого порядка имеет вид:

$$a_t = a_e * (1 - e^{-k_1 * t})$$

Уравнение псевдо-второго порядка имеет вид:

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$$

### 2.9.2 Построение изотермы адсорбции ионов Fe (III)

**Реактивы и оборудование:** аналитические весы четвертого класса точности, образец глинистого материала, стандартный раствор ионов Fe (III) с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>, стеклянные химические стаканы объемом 50 см<sup>3</sup>, мерные колбы на 25 см<sup>3</sup>, градуированная бюретка на 50 см<sup>3</sup>, центрифуга (8000 об/мин), суховоздушный термостат, спектрофотометр SPECORD 210 PLUS, стеклянные кюветы с длиной оптического пути 10 мм, дистиллированная вода.

**Приготовление рабочих растворов для построения изотермы.** Для приготовления рабочих растворов для построения изотермы бюретку объемом 50 см<sup>3</sup> заполняют стандартным раствором концентрацией ионов Fe (III) 1 г/дм<sup>3</sup>. Далее, согласно таблице 2.2. в мерные колбы на 25 см<sup>3</sup> приливают указанный объем стандартного раствора, доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Таблица 2.2.

Приготовление растворов заданной концентрации для построения изотермы адсорбции

№ п/п	Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	Объем колбы, см <sup>3</sup>	Концентрация в указанном объеме, г/дм <sup>3</sup>
1.	0,5	25	0,02

№ п/п	Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	Объем колбы, см <sup>3</sup>	Концентрация в указанном объеме, г/дм <sup>3</sup>
2.	1,0	25	0,04
3.	3,0	25	0,12
4.	5,0	25	0,20
5.	7,0	25	0,28
6.	9,0	25	0,36
7.	11,0	25	0,44
8.	13,0	25	0,52
9.	15,0	25	0,60
10.	17,0	25	0,68
11.	19,0	25	0,76
12.	23,0	25	0,92
13.	25,0	25	1,00

**Построение изотермы.** Глинистый материал массой  $0,1 \pm 0,0001$  г (массу глинистого материала записать до четвертого десятичного знака) поместить в стеклянные химические стаканы объемом  $50 \text{ см}^3$ , прилить  $25 \text{ см}^3$  рабочего раствора ионов Fe (III) согласно таблице 3.2., перемешать. Содержимое стаканов выдерживают в течение 24 часов при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Суспензию центрифугируют при 8000 об/мин и определяют оптическую плотность (описание получения оптически активной формы описано в пункте 3.4.1.). По показаниям оптической плотности рассчитывают:

Остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе:

$$C = \frac{A}{7,4505}$$

где C – остаточная концентрация метиленового голубого, г/дм<sup>3</sup>;

A – оптическая плотность

7,4505 – тангенс угла наклона из градуировочного графика.

Сорбцию красителя из раствора:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{ст}} - C) * V_p}{m},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, г/г сырья;

$C_{\text{ст}}$  – концентрация стандартного раствора ионов Fe (III), г/дм<sup>3</sup>;

$C$  – остаточная концентрация ионов Fe (III) в растворе после адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса глинистого материала, г;

$V_p$  – объем стандартного раствора ионов Fe (III), дм<sup>3</sup>.

### **Модели, описывающие сорбцию на твердой поверхности**

Полученные изотермы поглощения метиленового голубого анализируют по моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности:

#### **Модель Генри**

$$\Gamma = K_{\Gamma} * C,$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$K_{\Gamma}$  – константа Генри, дм<sup>3</sup>/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>.

#### **Модель Ленгмюра**

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{K_L(C/C_0)}{1 + K_L(C/C_0)},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$\Gamma_{\text{max}}$  – емкость сорбционного монослоя или максимальная величина адсорбции, моль/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  – стандартная концентрация, равная 1 моль/дм<sup>3</sup>;

$K_L$  – константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра).

### Модель Фрейндлиха

$$\Gamma = K_F C^n,$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$K_F$  – константа Фрейндлиха;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>.

### Модель Дубинина-Астахова

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left( \frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^n \right],$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$\Gamma_{\max}$  – максимальная величина адсорбции, моль/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\max}$  – концентрация насыщенного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль;

$n$  – показатель степени, выраженный числами от 1 до 6 в зависимости от пористой структуры адсорбента.

Показатель степени  $n=1$  характеризует адсорбент как макропористый материал. При показателе степени  $n=2$  уравнение Дубинина-Астахова переходит в уравнение Дубинина-Радушкевича.

### Модель Дубинина-Радушкевича

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{E_{\text{адс}}^{\text{хар}}} \ln \left( \frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^2 \right],$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/г;

$\Gamma_{\max}$  – максимальная величина адсорбции, моль/г;

$C$  – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\max}$  – концентрация насыщенного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$E_{\text{адс}}^{\text{хар}}$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль.



## Выводы по главе 2

1. Описана методика и принципы определения химического состава на приборе Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды) с энергодисперсионной приставкой EDAX.
2. Описана методика и принципы определения минералогического состава с использованием дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) рентгенофазовым методом.
3. Описана методика и принципы определения термической деструкции на совмещенном анализаторе ТГ/ДТГ/ДТА SDT Q600 (TA Instruments, Inc., США) термическим методом.
4. Описана методика и принципы определения гранулометрического состава на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac S3500 (США) методом лазерной дифракции.
5. Описана методика определения структурно-морфологических характеристик с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды).
6. Описана методика определения массовой доли влаги, потери массы при прокаливании, карбонатов по Бауэру и органического углерода физико-химическими и химическими методами.
7. Описаны методики определения адсорбционной способности исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф по отношению к ионам железа (III) метиленовому голубому. Описаны принципы построения кинетических кривых адсорбции по уравнениям псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Рассмотрены 5 моделей, описывающих адсорбцию на твердой поверхности: Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича.

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Результаты определения химического состава иракской глины

По результатам энергодисперсионного анализа установлен химический (элементный и оксидный) состав исследуемого образца. Энергодисперсионный спектр глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) представлен на рис. 3.1, элементный и оксидный составы – в табл. 3.1 и 3.2.

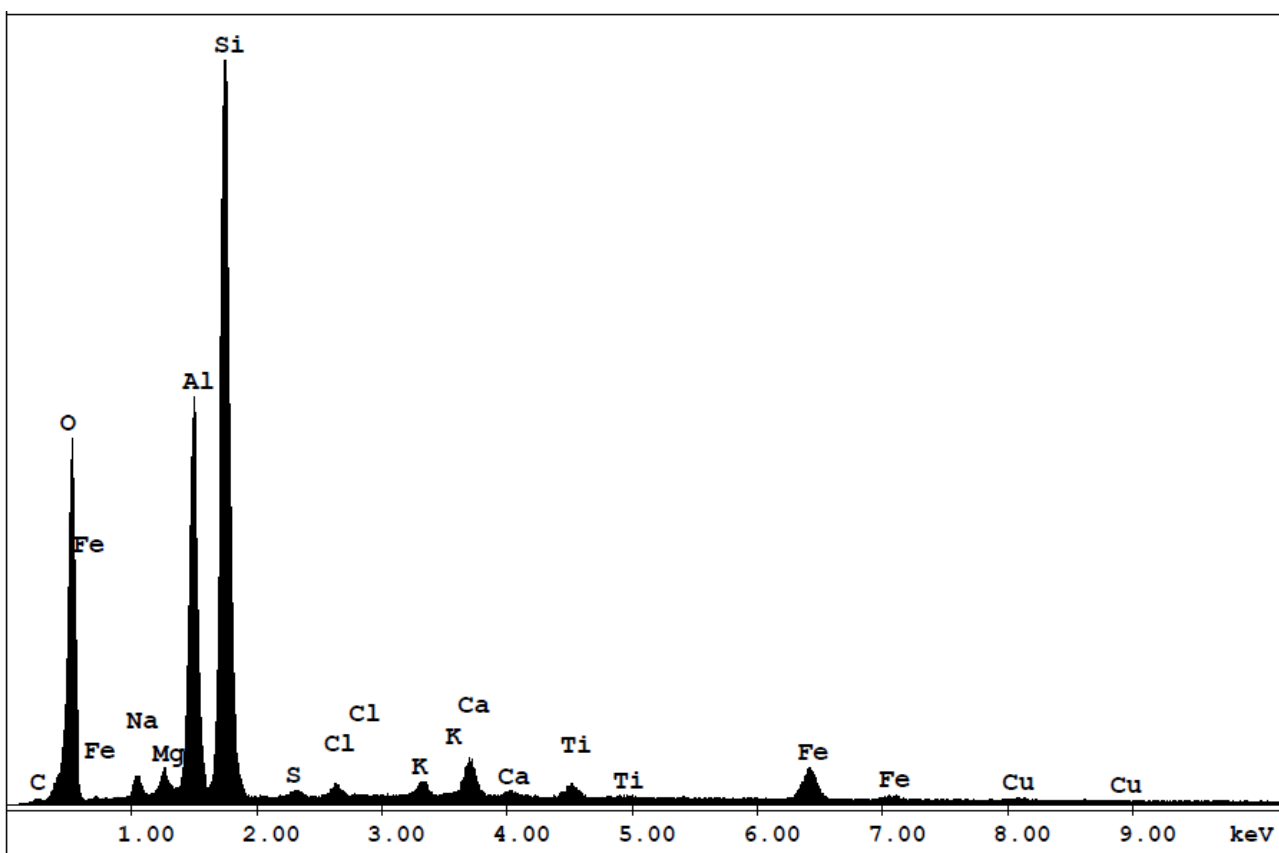


Рис. 3.1. Энергодисперсионный спектр глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак)

В исследуемом образце глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) содержатся оксиды кремния, алюминия и кальция (61,26; 25,99 и 2,11 масс.% соответственно), которые характерны для глин на основе минералов каолинита, иллита и монтмориллонита. Такое содержание данных оксидов характерно для каолинит-иллитовых глин.

Таблица 3.1.

## Элементный состав глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак)

Химический элемент	Содержание элемента, атом. %	Содержание элемента, масс. %	Погрешность, %
C	2,94	1,64	0,0019
O	53,52	39,80	0,0965
Na	1,28	1,36	0,0037
Mg	1,12	1,26	0,0050
Al	12,12	15,21	0,0776
Si	25,47	33,25	0,1559
S	0,27	0,41	0,0018
Cl	0,36	0,59	0,0031
K	0,41	0,75	0,0052
Ca	0,97	1,80	0,0140
Ti	0,31	0,70	0,0055
Fe	1,09	2,83	0,0250
Cu	0,13	0,39	0,0034
Всего	100	100	-

Таблица 3.2.

## Оксидный состав глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак)

Оксид	Содержание оксида, мол. %	Содержание оксида, масс. %	Погрешность, %
Na <sub>2</sub> O	1,88	1,69	0,0032
MgO	3,28	1,92	0,0043
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,56	25,99	0,0665
SiO <sub>2</sub>	70,25	61,26	0,1337
SO <sub>3</sub>	0,71	0,82	0,0015
Cl <sub>2</sub> O	0,47	0,59	0,0026
K <sub>2</sub> O	0,55	0,75	0,0045
CaO	2,59	2,11	0,0120
TiO <sub>2</sub>	0,85	0,98	0,0048
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	3,46	0,0214
CuO	0,37	0,42	0,0029
Всего	100	100	-

В исследуемом образце наблюдается достаточно высокое содержание оксида железа III которое составляет 3,46 масс.%. Содержание других оксидов не превышает 2 масс.% каждый:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,69 масс.%,  $\text{MgO}$  – 1,92 масс.%,  $\text{SO}_3$  – 0,82 масс.%,  $\text{Cl}_2\text{O}$  – 0,59 мас.%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,75 масс.%,  $\text{TiO}_2$  – 0,98 масс.%,  $\text{CuO}$  – 0,42 масс.%.

### 3.2 Результаты определения минералогического состава иракской глины

Минералогический состав исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) установлен методом рентгенофазового анализа. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) представлена на рис. 3.2.

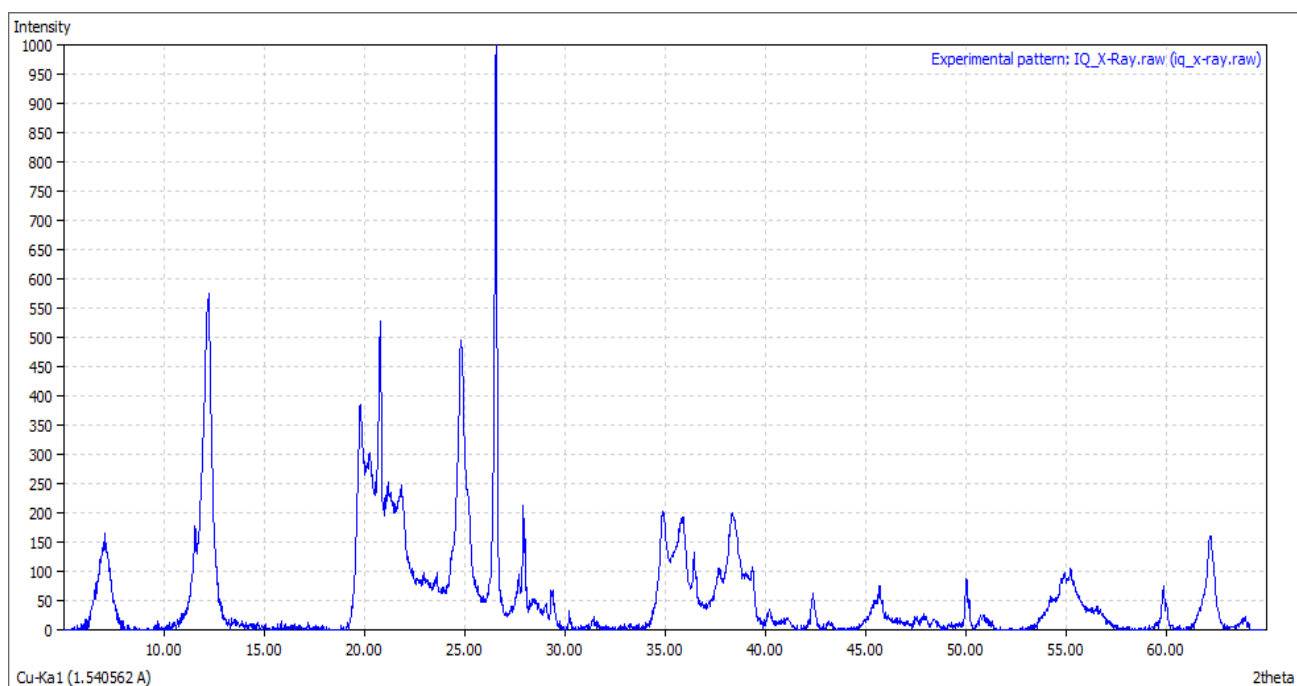


Рис. 3.2. Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак)

В табл. 3.3 представлены положение, межпакетное расстояние и относительная интенсивность рефлексов на дифрактограмме.

Таблица 3.3.

Межпакетное расстояние и интенсивность рефлексов на рентгеновской порошковой дифрактограмме образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак)

2 $\Theta$ , град	Межпакетное расстояние d, Å	Относительная интенсивность, %	Минералы
1	2	3	4
7,14	12,38	152,44	Монтмориллонит
9,58	9,22	4,62	Монтмориллонит
9,77	9,04	11,10	Пальгорскит
12,29	7,19	593,44	Каолинит
13,97	6,33	5,67	Пальгорскит
17,27	5,13	7,69	Монтмориллонит, Пальгорскит
17,71	5,00	4,18	Иллит, Пальгорскит
19,87	4,46	383,19	Каолинит, Монтмориллонит, Иллит, Пальгорскит
20,34	4,36	278,79	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
20,86	4,25	487,57	Кварц, Иллит
21,25	4,18	195,85	Каолинит, Пальгорскит
21,92	4,05	190,13	Пальгорскит
22,47	3,95	37,04	Иллит
22,70	3,91	22,16	Пальгорскит
22,84	3,89	19,31	Иллит
23,05	3,86	27,53	Каолинит, Кальцит
23,68	3,75	29,16	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
24,91	3,57	466,82	Каолинит, Иллит
25,73	3,46	19,08	Иллит, Пальгорскит
26,02	3,42	5,72	Каолинит, Пальгорскит
26,63	3,34	1000,00	Кварц, Каолинит, Иллит
26,90	3,31	25,62	Монтмориллонит, Иллит, Пальгорскит
27,77	3,21	66,77	Иллит, Пальгорскит
28,03	3,18	166,17	Пальгорскит

Продолжение Таблицы 3.3.

1	2	3	4
28,59	3,12	27,77	Каолинит, Иллит

29,44	3,03	56,41	Кальцит
30,31	2,95	20,68	Пальгорскит
31,22	2,86	5,91	Иллит
31,48	2,84	17,62	Каолинит
31,72	2,82	8,84	Иллит, Пальгорскит, Кальцит
32,84	2,73	5,74	Пальгорскит
33,37	2,68	7,00	Иллит, Пальгорскит
34,99	2,56	190,90	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
35,96	2,50	165,77	Каолинит, Иллит, Пальгорскит, Кальцит
36,53	2,46	88,32	Кварц, Иллит
37,78	2,38	67,77	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
38,44	2,34	174,08	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
39,19	2,30	71,61	Каолинит, Пальгорскит
39,44	2,28	90,31	Кварц, Иллит, Кальцит
40,29	2,24	24,43	Кварц, Каолинит, Иллит, Пальгорскит
41,20	2,19	11,33	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
42,45	2,13	60,84	Кварц, Каолинит, Иллит, Пальгорскит
42,95	2,10	7,09	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
43,23	2,09	14,19	Каолинит, Иллит, Кальцит

Продолжение Таблицы 3.3.

1	2	3	4
45,02	2,01	9,75	Иллит, Пальгорскит

45,55	1,99	38,78	Каолинит, Иллит
45,78	1,98	65,78	Кварц, Каолинит
46,09	1,97	11,05	Иллит, Пальгорскит
46,23	1,96	9,42	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
47,60	1,91	12,16	Каолинит, Пальгорскит, Кальцит
47,98	1,89	15,67	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
48,50	1,88	12,03	Каолинит, Иллит, Пальгорскит, Кальцит
49,23	1,85	4,83	Иллит, Пальгорскит
49,38	1,84	4,27	Каолинит, Пальгорскит
50,12	1,82	84,00	Кварц, Каолинит, Пальгорскит
50,83	1,79	17,14	Кварц, Иллит, Пальгорскит
50,97	1,79	18,34	Каолинит
51,13	1,79	11,06	Пальгорскит
51,40	1,78	9,02	Иллит, Пальгорскит
54,32	1,69	41,67	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
54,85	1,67	72,12	Кварц, Иллит, Пальгорскит
55,01	1,67	80,73	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
54,51	1,68	38,53	Каолинит, Пальгорскит
55,31	1,66	87,17	Кварц, Каолинит, Иллит
56,35	1,63	18,76	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
56,66	1,62	20,10	Каолинит, Иллит, Пальгорскит, Кальцит
57,19	1,61	5,13	Кварц, Каолинит, Иллит, Пальгорскит

Продолжение Таблицы 3.3.

1	2	3	4
59,61	1,55	6,93	Каолинит, Иллит,

			Пальгорскит
59,94	1,54	71,66	Кварц, Каолинит, Пальгорскит
60,11	1,54	38,39	Иллит, Пальгорскит
60,36	1,53	5,33	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
61,38	1,51	6,36	Каолинит, Иллит, Пальгорскит, Кальцит
62,27	1,49	164,32	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
63,66	1,46	4,81	Каолинит, Иллит, Пальгорскит
63,85	1,46	11,59	Каолинит
64,02	1,45	17,37	Кварц, Каолинит
64,19	1,45	7,00	Каолинит

Минералогический состав образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) представлен в табл. 3.4.

Таблица 3.4.

Минералогический состав образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак)

Минерал	Содержание, масс.%
Кварц	13,1
Каолинит	36,6
Монтмориллонит	12,7
Иллит	33,2
Пальгорскит	1,3
Кальцит	3,1
ИТОГО:	100

Установлено, что исследуемый образец имеют высокое содержание каолинита – 36.6 масс.% и иллита – 33,2 масс. % , но малое содержание монтмориллонита, которое составляет 12,7 масс. %. Также в исследуемом



образце глины месторождения Аль-Наджаф содержатся кварц – 13,1 масс.%, кальцита и палыгорскита 3,1 и 1,3 масс.% соответственно.

### **3.3 Результаты определения рН водной вытяжки глинистого материала**

Благодаря содержанию минеральных компонентов и присутствию поверхностных кислородных соединений глинистые материалы могут оказывать большое влияние на рН водных систем. Поскольку в химической, фармацевтической и пищевой промышленности глинистые материалы применяются для обработки многих веществ, чувствительных к значению рН, определение этой величины нередко является важным критерием при выборе необходимого глинистого материала.

По результатам проведенных испытаний рН водной вытяжки глинистого материала составил  $7,97 \pm 0,02$ . Щелочное значение рН обусловлено наличием в структуре, в связанном и свободном виде, катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ . Также ввиду гидролиза солей слабых кислот (карбонаты) водный раствор приобретает щелочные значения рН.

### **3.4 Результаты термического анализа иракской глины**

На рис. 3.3 представлены кривые дифференциально-термического анализа исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф. Обработка результатов термического анализа производилась в программе OriginPro2015, на рис 3.3 указаны температурные пики и потери массы 5 эндоэффектов.

По данным кривой ДТГ (рис. 3.3) установлено, что на графике присутствуют 5 максимумов, которые соответствуют максимальной скорости процессов, происходящих при нагреве.

Изменение потери массы представлены на рис. 3.3 на кривой ТГ, изменение скорости потери массы – на кривой ДТГ, поглощение теплоты процессов – на кривой ДТА.

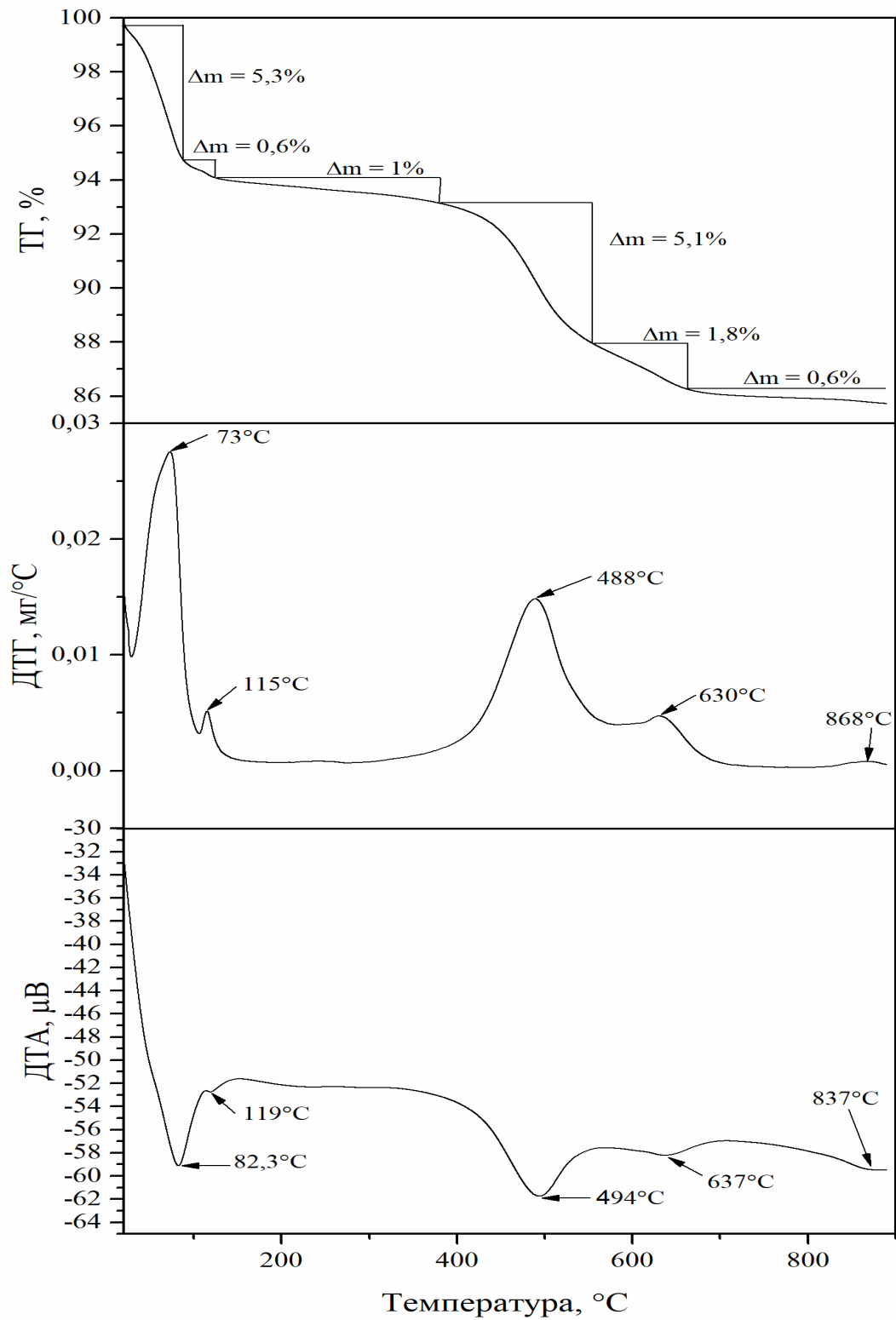


Рис. 3.3. Комплексная термограмма глины месторождения Аль-Наджаф

В табл. 3.5 представлены показатели ДТА, установленные при исследовании образца глины месторождения Аль-Наджаф с указанием температурных пиков и потери массы эндоэффектов в температурных интервалах 20-90, 90-125, 125-555, 555-663, 663-900 °С.

Таблица 3.5.

Показатели процесса дегидратации глины месторождения Аль-Наджаф по данным дифференциально-термического анализа

Эндоэффекты и потери массы		Температурный интервал
I эндоэффект	Температурный интервал, °С	20-90
	Температурный пик, °С	82,3
	Потеря массы, масс.%	5,3
II эндоэффект	Температурный интервал, °С	90-125
	Температурный пик, °С	119
	Потеря массы, масс.%	0,6
III эндоэффект	Температурный интервал, °С	125-555
	Температурный пик, °С	494
	Потеря массы, масс.%	5,1
IV эндоэффект	Температурный интервал, °С	555-663
	Температурный пик, °С	637
	Потеря массы, масс.%	1,8
V эндоэффект	Температурный интервал, °С	663-900
	Температурный пик, °С	837
	Потеря массы, масс.%	0,6

1-ый эндоэффект обусловлен потерей свободной воды и составляет 5,3 масс.%, что согласуется с данными, полученными при определении влаги (см. п.3.6), с максимальной скоростью процесса при 73 °С/мин. Содержание свободной воды связано с содержанием в исследуемом образце таких минералов как иллит и монтмориллонит. 2-ой эндоэффект обусловлен потерей остатков свободной и частично адсорбционной воды в интервале температур 90-125 °С и составляет 0,6 масс.%. Максимальная скорость достигается при 115°С/мин . Данные эндоэффекты не приводят к деформации кристаллической решетки, разрыву в нем связей и проявлению пуццоланической активности (т.е. обладание вяжущими свойствами) исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф.

3-ий эндоэффект в интервале температур 125-555 °С обусловлен потерей адсорбционной, в большей степени цеолитной и кристаллизационной воды и составляет 5,1 масс.%. Максимальная скорость процесса – 488 °С/мин. Цеолитная вода – это разновидность кристаллизационной воды, которая выделяется постепенно, в большом диапазоне температур, и может поглощаться вновь при изменении условий, без нарушения однородности вещественного состава, но с изменением всех физических свойств. В данном интервале температур у исследуемого образца начинают проявляться пуццоланические свойства, что обусловлено выделением газообразных веществ в виде воды и углекислого газа.

В интервале температур 555-663 °С появляется 4-ый эндоэффект, обусловленный потерей оставшейся кристаллизационной воды и основной части конституционной воды, что характерно для каолинит-иллитовых глин. Максимальная скорость процесса – 630 °С/мин. В данном диапазоне температур для каолинит-иллитовых глин характерна высокая пуццоланическая активность [90-91]. Достижение высокой пуццоланической активности глинистых минералов в данном диапазоне вызвано изменением состояния и формы кристаллической решетки (разрыв некоторых связей, разрушение кристаллической решетки глинистых минералов).

5-ый эндоэффект в интервале температур 663-900 °С обусловлен завершением потери оставшейся конституционной воды и полным разрушением кристаллической решетки. Максимальная скорость процесса – 868 °С/мин. Также происходит процесс декарбонизации, при этом входящий в состав глины кальцит распадается на оксиды кальция и углерода.

### 3.5 Результаты определения гранулометрического состава иракской глины

По результатам исследования гранулометрического состава образца глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) установлено, что распределение частиц неравномерно и имеет большой разброс по размерам.

На рис. 3.4 представлены интегральная кривая и дифференциальная гистограмма распределения частиц исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф.

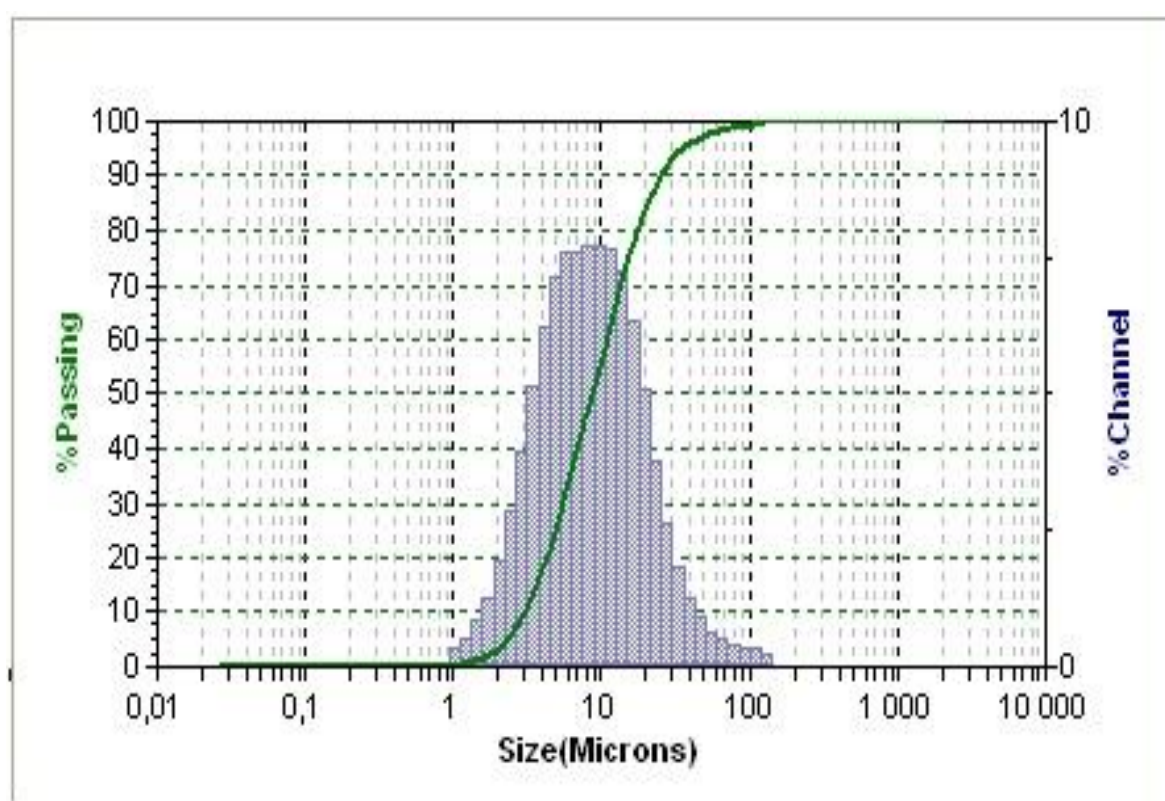


Рис. 3.4. Интегральная кривая и дифференциальная гистограмма распределения по размерам частиц глины месторождения Аль-Наджаф

В таблице 3.6 представлено распределение частиц исследуемого образца глины по размерам.

Таблица 3.6.

Распределение частиц глины месторождения Аль-Наджаф по размерам

Размер частиц, мкм	Массовая доля, %
148,00	0,21
124,40	0,34
104,60	0,35
87,99	0,40
73,99	0,49
62,22	0,65
52,32	0,90
44,00	1,28
37,00	1,84
31,11	2,65
26,16	3,75
22,00	5,08
18,50	6,37
15,55	7,26
13,08	7,64
11,00	7,70
9,25	7,72
7,78	7,59
6,54	7,61
5,50	7,12
4,62	6,24
3,89	5,12
3,27	3,93
2,75	2,83
2,31	1,93
1,94	1,27
1,64	0,83
1,38	0,54
1,16	0,36

Из табл. 3.6 можно сделать вывод о том, что максимальный размер частиц составляет 148 мкм, доля таких частиц – 0,21 масс.%; минимальный размер частиц – 1,16 мкм, доля таких частиц – 0,36 масс.%. Средний размер

частиц составляет 31,86 мкм. Наибольшее количество частиц соответствует размеру 13,08 мкм и составляет 7,64 масс.%.

### 3.6 Результаты определения структурно-морфологических характеристик иракской глины

Морфологические характеристики исследуемого образца определяли методом растровой электронной микроскопии. На рис. 3.5 представлены электронные микрофотографии, полученные с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (FEI, Нидерланды).

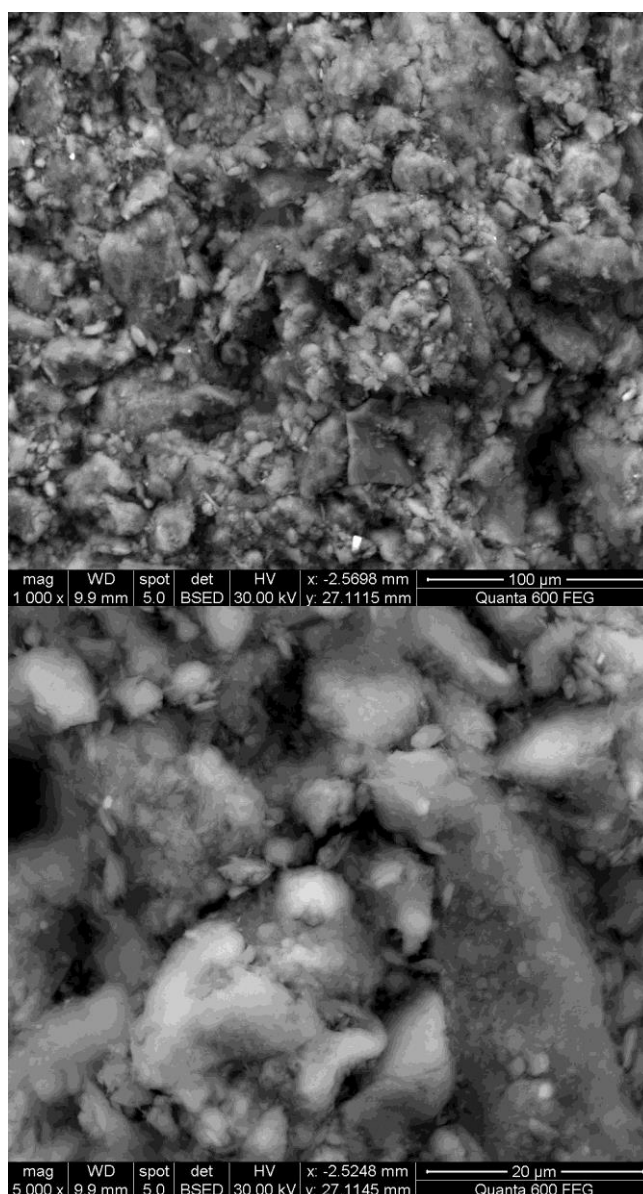


Рис. 3.5. Морфологические характеристики частиц глины месторождения

Аль-Наджаф

На представленных микрофотографиях отображены особенности морфологии частиц, слагающих исследуемый образец глины. При 1000-кратном увеличении (слева) на микрофотографии можно разглядеть частицы различного размера: крупные (около 100 мкм) и мелкие (около 5-10 мкм), что согласуется с результатами, полученными лазерной дифракции. При 5000-кратном увеличении частицы различаются интенсивностью свечения, более светлые частицы являются более тонкими, более темные обладают большим объемом. Все частицы имеют изометричную не правильную форму. Частицы размером 1-3 мкм имеют форму, похожую на неправильную и щепковидную форму частиц каолинита. Более крупные частицы имеют чешуеобразную форму.

### **3.7 Результаты определения массовой доли влаги, потерь массы при прокаливании и содержания органического углерода**

Потери массы при прокаливании обусловлены удалением адсорбционной, межпакетной и конституционной воды, разложением карбонатов и сгоранием органических веществ. Вклад в потери массы при прокаливании конституционной (гидроксильной) воды незначительный, поэтому содержание органического углерода можно найти, вычитая из потерь массы при прокаливании массу влаги и массу карбонатов, входящих в состав исследуемого образца. Результаты определения массовой доли влаги, потери массы при прокаливании, содержания карбонатов по Бауэру и органического углерода представлены в табл. 3.7.



Таблица 3.7.

Содержание массовой доли влаги, потери массы при прокаливании, карбонатов по Бауэру и органического углерода глины месторождения Аль-Наджаф

Массовая доля влаги, %	П.П.П., масс.%	Содержание карбонатов, масс.%	Содержание органических веществ, масс.%
5,20	13,57	7,6	0,77

### 3.8 Результаты определения адсорбционной способности иракской глины по отношению к метиленовому голубому и ионам Fe (III)

#### 3.8.1 Кинетические кривые поглощения метиленового голубого и ионов Fe (III)

На основании кинетических кривых поглощения можно увидеть в течении какого времени адсорбция проходит наиболее интенсивно, а также оценить в какой момент времени происходит «затухание» адсорбции. На рисунке 3.6-3.7 представлены кинетическая кривая поглощения катионного красителя (метиленовый голубой) и ионов Fe (III) в координатах  $\Gamma=f(t)$ .

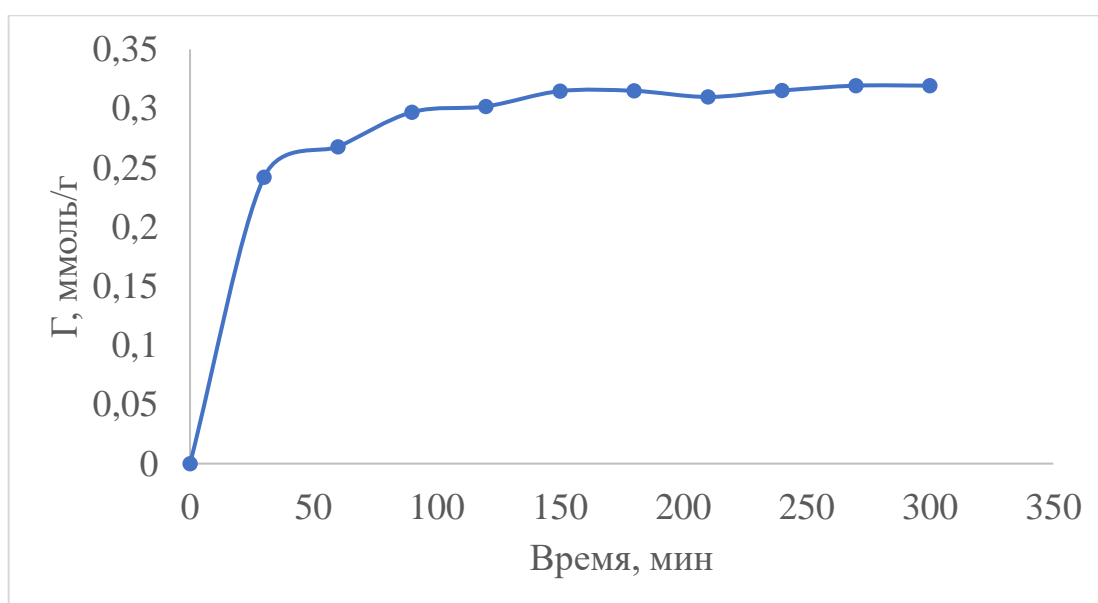


Рис. 3.6. Кинетика поглощения метиленового голубого

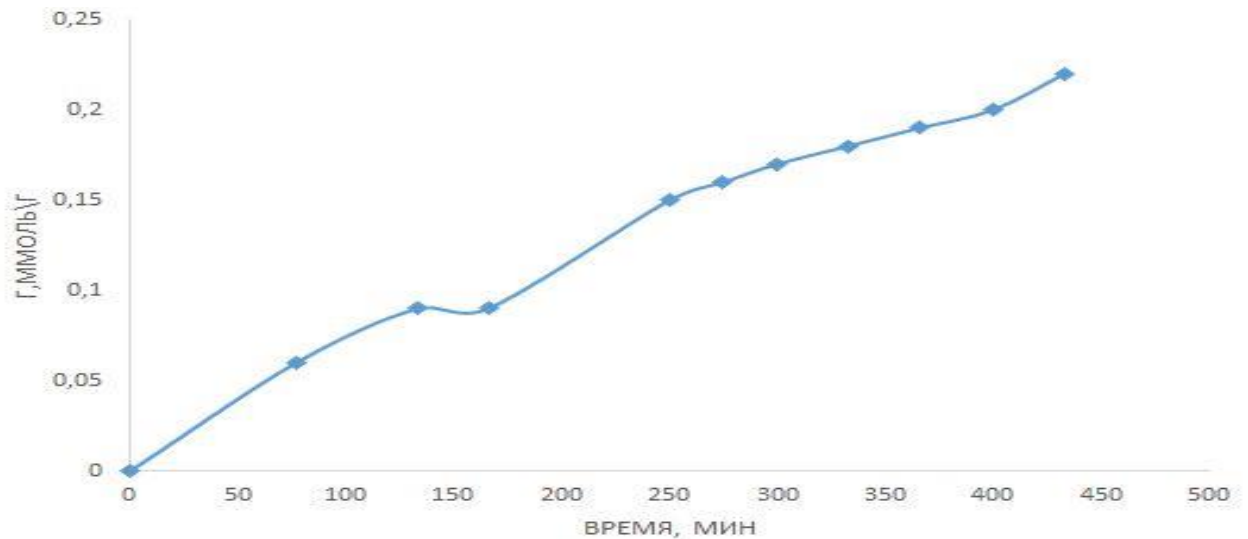


Рис. 3.7. Кинетика поглощения ионов железа (III)

Рассматривая кинетическую кривую поглощения красителя (метиленовый голубой), можно отметить, что наиболее интенсивно адсорбция происходит в первые 90 минут от начала адсорбции с последующим затуханием и выходом на плато.

Течение адсорбции ионов Fe (III) носит колебательный характер. В первые 15 минут отмечено восстановление адсорбционной и координационной воды глинистым материалом, что и объясняет «провал» кинетической кривой (содержание железа больше, чем в исходном растворе). В дальнейшие 3 часа продолжается колебание кинетической кривой с последующим подъемом. Данное колебание так же может быть связано с восстановлением адсорбционной и координационной воды. Начиная с 4 часа исследования сорбционного процесса кинетическая кривая слабо возрастает, что связано с затуханием сорбционного процесса.

Полученные данные проанализированы по моделям диффузионной кинетики. На основании данных моделей можно судить о внутри- или внешнелимитировании процесса т.е. судить о поглощении либо в толще поглотителя, либо на границе раздела фаз. Так же, если степени среднеквадратического отклонения по обеим из указанных моделей имеют приблизительно равный порядок — можно сделать вывод о смешаннодиффузионном течении процесса. На рисунках 3.8 и 3.9 приведены

зависимость по описываемым моделям для адсорбции красителя (метиленовой голубой); на рисунках 3.10 и 3.11 приведены зависимость по описываемым моделям для адсорбции ионов Fe (III).

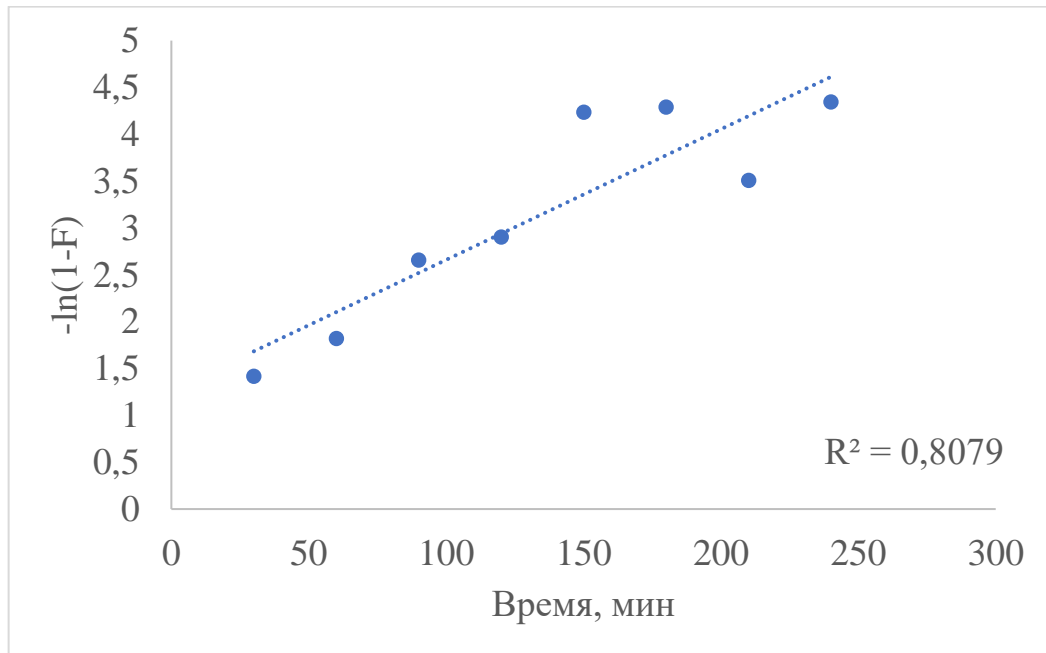


Рис. 3.8. Внешнедиффузионное лимитирование процесса адсорбции красителя (метиленовой голубой)

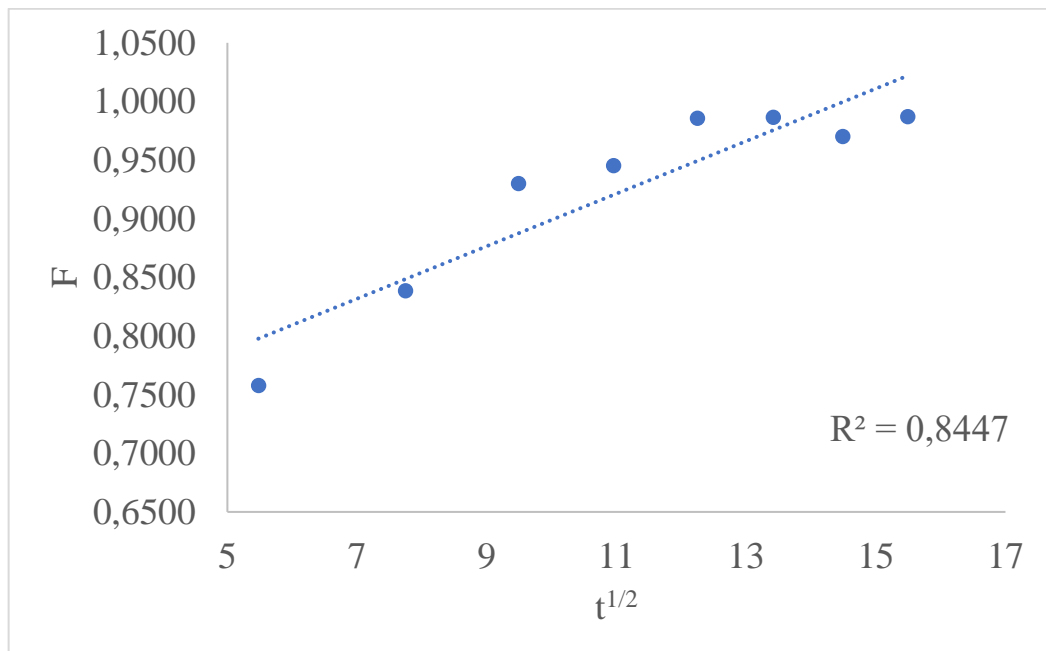


Рис. 3.9. Внутридиффузионное лимитирование процесса адсорбции красителя (метиленовой голубой)

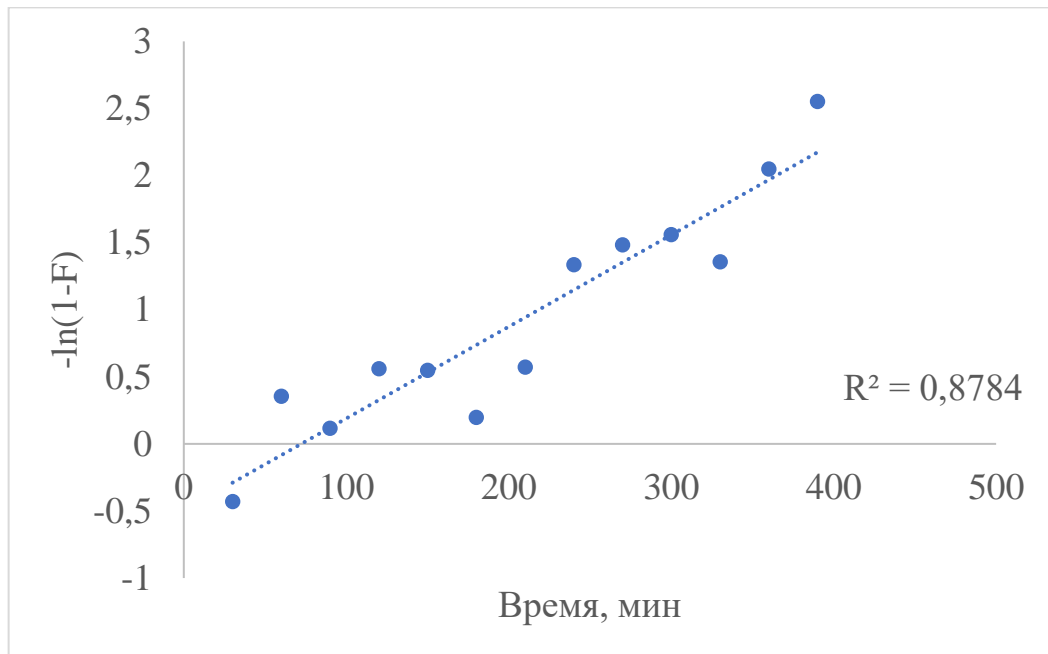


Рис. 3.10. Внешнедиффузионное лимитирование процесса адсорбции ионов Fe (III)

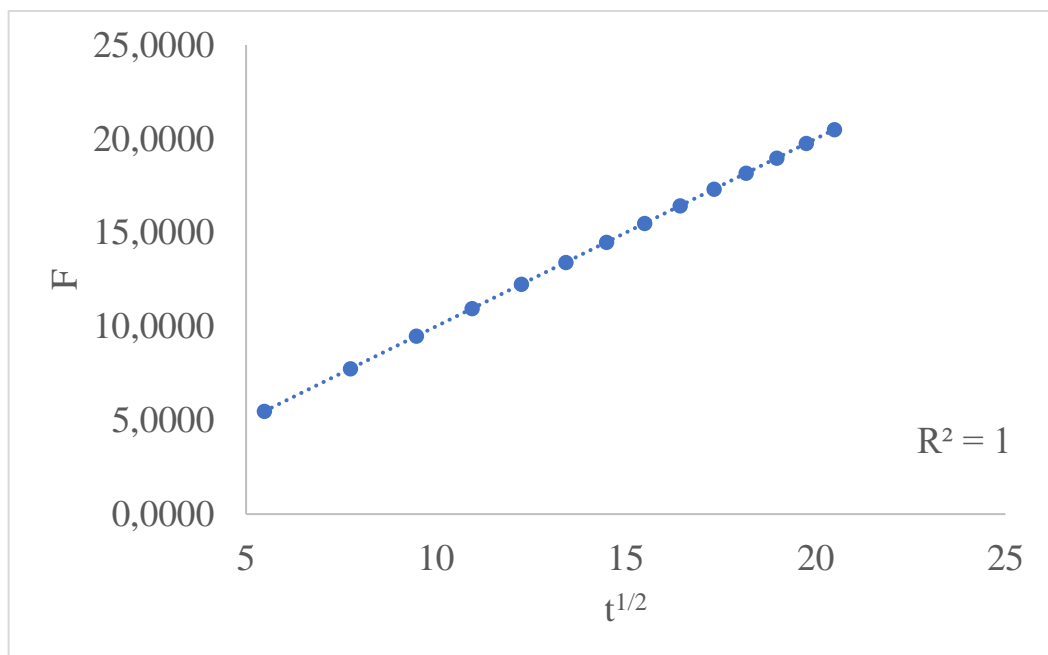


Рис. 3.11. Внутридиффузионное лимитирование процесса адсорбции ионов Fe (III)

Исходя из графиков и значений среднеквадратичного отклонения (0,8079 и 0,8447) можно судить о смешаннодиффузионном течении сорбционного процесса поглощения красителя (метиленовый голубой).

Для кривых, описывающих сорбцию ионов Fe (III), можно достоверно говорить о существенном преобладании внутридиффузионного течения сорбционного процесса над внешнедиффузионным, о чем говорят значения среднеквадратического отклонения.

Из моделей химической кинетики можно сделать вывод о том реакции какого порядка соответствует поглощение красителя (метиленовый голубой) и ионов Fe (III) исследуемым глинистым материалом.

На рисунках 3.12-3.13 представлены графические зависимости в моделях псевдо-первого и псевдо-второго порядков для адсорбции красителя (метиленовый голубой); на рисунках 3.14-3.15 представлены графические зависимости в моделях псевдо-первого и псевдо-второго порядков для адсорбции ионов Fe (III).

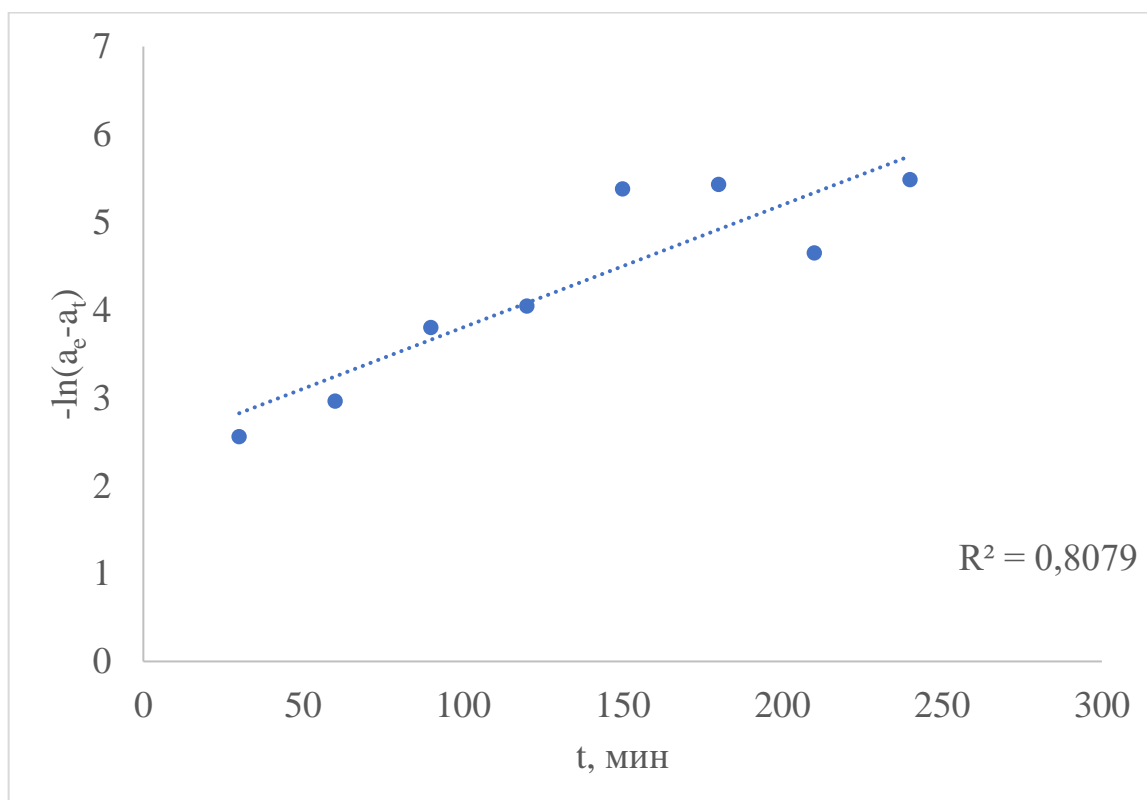


Рис. 3.12. прямая в координатах псевдо-первого порядка для адсорбции красителя (метиленовый голубой)

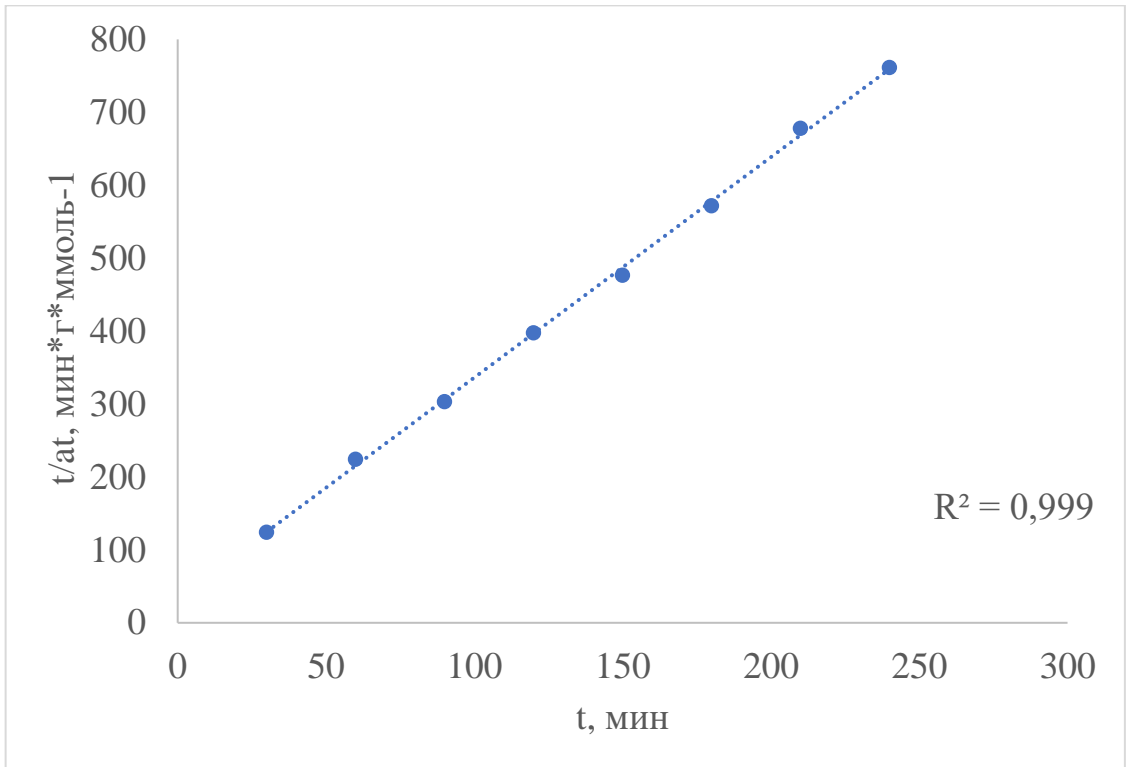


Рис. 3.13. прямая в координатах псевдо-второго порядка для адсорбции красителя (метиленовый голубой)

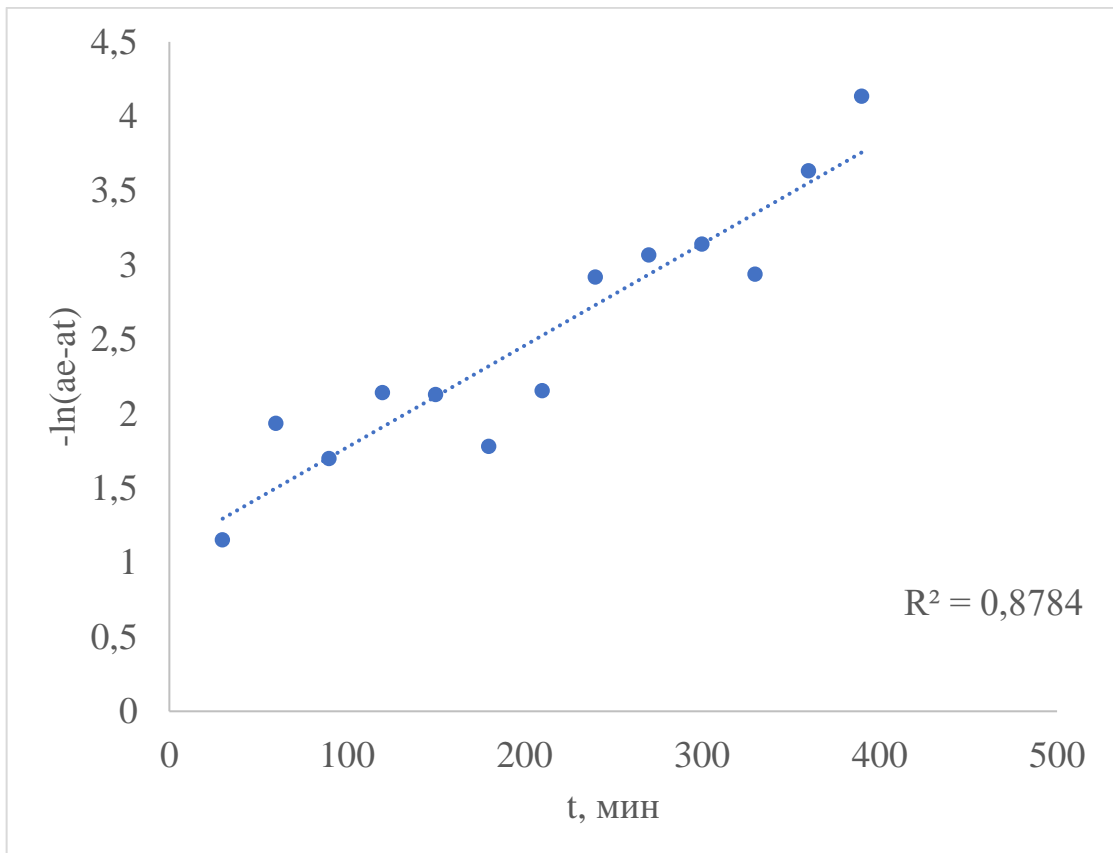


Рис. 3.14. прямая в координатах псевдо-первого порядка для адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$

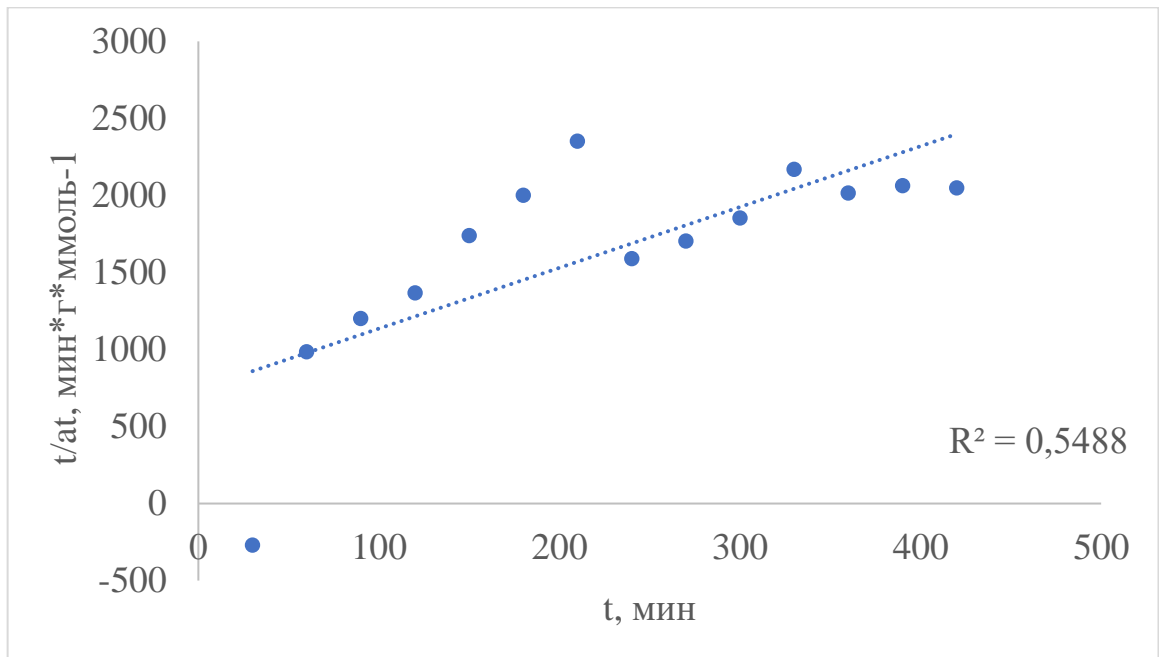


Рис. 3.15. прямая в координатах псевдо-второго порядка для адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$

Из полученных кривых следует, что с наибольшей достоверностью (среднеквадратическое отклонение 0,999) описать течение сорбционного процесса поглощения красителя (метиленовой голубой) можно при помощи модели псевдо-второго порядка. Однако для описания кинетики адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  предпочтительнее использовать модель псевдо-первого порядка (среднеквадратического отклонение 0,8784 против 0,5488 для модели псевдо-второго порядка).

На основании сделанных выводов рассчитаны количество адсорбированного красителя в момент равновесия и константа течения сорбционного процесса (табл. 3.8):

Таблица 3.8.

Эмпирические значения на основании кинетических моделей  
адсорбции

Адсорбция красителя (метиленовый голубой)			Адсорбция ионов Fe <sup>3+</sup>		
Используемая модель					
Псевдо-второй порядок			Псевдо-первый порядок		
R <sup>2</sup>	A <sub>∞</sub> , ммоль/г	k, г/ммоль*мин	R <sup>2</sup>	A <sub>∞</sub> , ммоль/г	k, мин <sup>-1</sup>
0,999	0,331	0,272	0,8784	0,336	0,0068



### 3.8.2 Анализ изотерм адсорбции метиленового голубого и ионов $\text{Fe}^{3+}$ по моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности

Данные изотерм адсорбции красителя (метиленовый голубой) и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  были проанализированы нами по 5 моделям, описывающим сорбцию на твердой поверхности: модель Генри, модель Фрейндлиха, модель Ленгмюра, модель Дубинина-Астахова, модель Дубинина-Радушкевича. На основании данных из модели Ленгмюра, можно рассчитать значение параметра  $\Delta G$ . В свою очередь, на основании моделей Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича можно судить о пористости исследуемого глинистого материала. Так в модели Дубинина-Астахова степенной показатель  $n=1$  характеризует материал как мезо-макропористый, в модели Дубинина-Радушкевича степенной показатель  $n=2$  характеризует материал как микропористый. По данным моделям (модели имеют прямое отношение к теории объемного заполнения микропор) можно рассчитать характеристическую энергию адсорбции в мезо-макропорах и микропорах исследуемого материала. По значениям экспериментальной и теоретической предельной адсорбции красителя (метиленовый голубой) и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  можно будет сделать выводы какая из моделей наиболее точно подходит для описания сорбционных процессов на глинистом материале.

В таблице 3.9 представлены значения параметров уравнений по используемым моделям для изотермы адсорбции красителя (метиленовый голубой).

Экспериментально установлено, что предельная адсорбция красителя (метиленовый голубой) составляет 0,34 ммоль/г исследуемого образца глины.

Исходя из параметров рассматриваемых моделей, относительная погрешность (в %) величин предельной адсорбции:

- для модели Ленгмюра составляет 29%. Ввиду большой погрешности и малого значения среднеквадратического отклонения ( $R^2=0,6284$ ) модель

Ленгмюра не подходит для описания сорбционных процессов на исследуемом материале;

- для моделей Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича относительная погрешность составляет 8% при среднеквадратическом отклонении  $R^2=0,9659$ .

Таблица 3.9.

Кинетические параметры в уравнениях используемых моделей для изотерм адсорбции красителя (метиленовый голубой) (при 25<sup>0</sup>С)

№ п/п	Используемая модель	Параметр	Значение параметра	Уравнение изотермы
1.	Фрейндлиха	n	0,1057	$\Gamma=0,33 * C^{0,1057}$
		K	0,3300 дм <sup>3</sup> /Г	
		R <sup>2</sup>	0,9604	
2.	Ленгмюра	Г <sub>max</sub>	0,24 ммоль/Г	$\Gamma = 0,24 \frac{5258,63 * C}{1 + 5258,63 * C}$
		K	5258,6300 дм <sup>3</sup> /ммоль	
		R <sup>2</sup>	0,6284	
		ΔG	-13,0200 кДж/моль	
3.	Генри	K	5,34 дм <sup>3</sup> /Г	$\Gamma=5,34 * C$
		R <sup>2</sup>	0,6997	
4.	Дубинина-Астахова	Г <sub>max</sub>	0,3700 ммоль/Г	$\Gamma = 0,37 \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{(-23,5)} \ln \left( \frac{C_{max}}{C} \right) \right]^1 \right]$
		Е <sub>адс</sub>	-23,5000 кДж/моль	
		R <sup>2</sup>	0,9659	
5.	Дубинина-Радушкевича	Г <sub>max</sub>	0,3700 ммоль/Г	$\Gamma = 0,37 \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{(-10,8)} \ln \left( \frac{C_{max}}{C} \right) \right]^2 \right]$
		Е <sub>адс</sub>	-10,8000 кДж/моль	
		R <sup>2</sup>	0,9659	

Таким образом, для описания сорбционных процессов, с учетом предельной адсорбции, красителя (метиленовый голубой) на исследуемом

глинистом материале достовернее использовать модели Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича.

Если рассматривать модели, не учитывающие в уравнении величину предельной адсорбции (Фрейндлиха и Генри), для получения достоверных результатов адсорбции на исследуемом глинистом материале предпочтительнее использовать модель Фрейндлиха со значением  $R^2=0,9604$  (модель Генри –  $R^2=0,6997$ ).

В таблице 3.10 представлены значения параметров уравнений по используемым моделям для изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ .

Таблица 3.10.

Кинетические параметры в уравнениях используемых моделей для изотерм адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  (при 25<sup>0</sup>С)

№ п/п	Используемая модель	Параметр	Значение параметра	Уравнение изотермы
1.	Фрейндлиха	n	0,1652	$\Gamma=0,5572 * C^{0,1652}$
		K	0,5572 дм <sup>3</sup> /Г	
		R <sup>2</sup>	0,9936	
2.	Ленгмюра	Г <sub>max</sub>	0,6800 ммоль/Г	$\Gamma = 0,68 \frac{6,72 * C}{1 + 6,72 * C}$
		K	6,7200 дм <sup>3</sup> /ммоль	
		R <sup>2</sup>	0,9101	
		ΔG	-4,7200 кДж/моль	
3.	Генри	K	14,51 дм <sup>3</sup> /Г	$\Gamma=14,51 * C$
		R <sup>2</sup>	0,9598	
4.	Дубинина-Астахова	Г <sub>max</sub>	0,8100 ммоль/Г	$\Gamma = 0,81 \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{(-8,76)} \ln \left( \frac{C_{max}}{C} \right) \right] \right]$
		Е <sub>адс</sub>	-8,7600 кДж/моль	
		R <sup>2</sup>	0,9838	
5.	Дубинина-Радушкевича	Г <sub>max</sub>	0,8100 ммоль/Г	Г
		Е <sub>адс</sub>	-6,5900	

№ п/ п	Используемая модель	Параметр	Значение параметра	Уравнение изотермы
			кДж/моль	$= 0,81 \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{(-6,59)} \ln \left( \frac{C_{\max}}{C} \right) \right]^2 \right]$
		R <sup>2</sup>	0,9838	

Экспериментально установлено, что предельная адсорбция ионов Fe<sup>3+</sup> составляет 0,72 ммоль/г исследуемого образца глины.

Исходя из параметров рассматриваемых моделей, относительная погрешность (в %) величин предельной адсорбции:

- для модели Ленгмюра составляет 5% при среднеквадратическом отклонении R<sup>2</sup>=0,9101;

- для моделей Дубинина-Астахова и Дубинина-Радускевича относительная погрешность составляет 12,5% при среднеквадратическом отклонении R<sup>2</sup>=0,9838.

Таким образом, для описания сорбционных процессов, с учетом предельной адсорбции, ионов Fe<sup>3+</sup> на исследуемом глинистом материале достовернее использовать модель Ленгмюра.

Если рассматривать модели, не учитывающие в уравнении величину предельной адсорбции (Фрейндлиха и Генри), для получения достоверных результатов адсорбции на исследуемом глинистом материале предпочтительнее использовать модель Фрейндлиха со значением R<sup>2</sup>=0,9936 (модель Генри – R<sup>2</sup>=0,9598).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что исследуемый образец глины месторождения Аль-Наджаф (Ирак) имеет в своем составе оксиды кремния, алюминия и кальция 61,26; 25,99 и 2,11 масс.% соответственно. В исследуемом образце наблюдается достаточно высокое содержание оксида железа III, которое составляет 3,46 масс.%. Содержание других оксидов не превышает 2 масс.% каждый:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,69 масс.%,  $\text{MgO}$  – 1,92 масс.%,  $\text{SO}_3$  – 0,82 масс.%,  $\text{Cl}_2\text{O}$  – 0,59 мас.%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,75 масс.%,  $\text{TiO}_2$  – 0,98 масс.%,  $\text{CuO}$  – 0,42 масс.%. Данный оксидный состав свидетельствует о том, что исследуемый образец предположительно состоит из следующих минералов: каолинита, иллита, монтмориллонита и др.

2. По данным рентгенофазового анализа установлено, что исследуемый образец глины месторождения Аль-Наджаф содержит в своем составе следующие глинистые минералы: каолинит – 36,3 масс.%, иллит – 33,2 масс.%, монтмориллонит – 12,7 масс.%, палыгорскит – 1,3 масс.%; неглинистые минералы: кварц – 13,1 масс.% и кальцит – 3,1 масс.%. Исследуемый образец можно отнести к каолинит-иллитовым глинам.

3. Дифференциально-термический анализ позволил установить наличие 5 эндоэффектов на графике ДТА при нагреве в интервале температур 20-900 °С. 1-ый эндоэффект происходит в интервале температур 20-90 °С, максимальная скорость процесса достигается при 73 °С, потеря массы составляет 5,3 масс.%. 2-ой эндоэффект соответствует интервалу температур 90-125 °С, максимальная скорость процесса – 115 °С, потери массы – 0,6 масс.%. 3-ий эндоэффект наблюдается в интервале температур 125-555 °С, максимальная скорость процесса – 488 °С, потери массы – 5,1 масс.%. 4-ый эндоэффект происходит в интервале температур 555-663 °С, максимальная скорость процесса – 630 °С, потери массы – 1,8 масс.%. 5-ый эндоэффект появляется в интервале температур 663-900 °С, максимальная скорость процесса – 868 °С, потери массы – 0,6 масс.%. Данные процессы

обусловлены потерей свободной, адсорбционной, кристаллизационной, цеолитной, конституционной воды, разрывом связей, разрушением кристаллической решетки, выделением газообразных веществ, образованием новых фаз.

4. По данным гранулометрического анализа установлено, что распределение частиц неравномерно и имеет большой разброс по размерам. Максимальный размер частиц составляет 148 мкм, доля таких частиц – 0,21 масс.%; минимальный размер частиц – 1,16 мкм, доля таких частиц – 0,36 масс.%. Средний размер частиц составляет 31,86 мкм. Наибольшее количество частиц соответствует размеру 13,08 мкм и составляет 7,64 масс.%.

5. По данным, полученным сканирующей электронной микроскопией, сделан вывод о форме и поверхности частиц. Частицы исследуемого образца имеют неправильную изометричную форму: более мелкие частицы 1-3 мкм – форму, похожую на неправильную и щепковидную форму частиц каолинита; Более крупные около 100 мкм – частицы имеют чешуеобразную форму.

6. Исследуемый образец обладает невысокой влажностью 5,2 масс.%, потери массы при прокаливании составляют 13,57 масс.%, содержание карбонатов, определенных по методу Бауэра составляет 7,6 масс.%, содержание органического углерода – 0,77 масс.%.

7. рН водной вытяжки исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф составляет  $7,97 \pm 0,02$ . Данное значение рН согласуется с литературными данными для глинистых минералов, и обусловлено наличием в структуре и межпакетном пространстве щелочных и щелочноземельных металлов, таких как Na, K, Ca, Mg.

8. При изучение адсорбционных свойств по отношению к ионам железа (III) и метиленовому голубому исследуемого образца глины месторождения Аль-Наджаф установлено, что поглощение метиленового голубого исследуемым образцом происходит наиболее интенсивно в первые

90 мин с последующим затуханием и выходом на плато. С ионами железа (III) процесс поглощения имеет колебательный характер, который обусловлен десорбцией-адсорбцией адсорбционной воды в исследуемом образце. Для адсорбции метиленового голубого на исследуемом образце характерно смешаннодиффузионное течение адсорбционного процесса. Для ионов железа (III) преобладает внутридиффузионный характер течения адсорбционного процесса. Наиболее достоверно характер адсорбции метиленового голубого на исследуемом образце можно описать моделью псевдо-второго порядка, а для ионов железа (III) – моделью псевдо-первого порядка. На основании полученных данных рассчитаны количество адсорбированного вещества и константа адсорбционного процесса, которые составили соответственно для метиленового голубого и ионов железа (III): 0,331 и 0,336 ммоль/г; 0,272 г/ммоль·мин и 0,0068 мин<sup>-1</sup>. Изотермы адсорбции метиленового голубого и ионов железа (III) были проанализированы по 5 моделям, описывающих сорбцию на твердой поверхности: модель Генри, модель Фрейндлиха, модель Ленгмюра, модель Дубинина-Астахова, модель Дубинина-Радушкевича. Для моделей Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича погрешность составила 8 % при среднеквадратичном отклонении  $R^2=0,9659$ , что позволяет сделать вывод о том, что для анализа процессов адсорбции метиленового голубого на исследуемом образце эти модели являются более достоверными. Описание процессов адсорбции ионов железа (III) предпочтительнее с использованием модели Фрейндлиха со значением  $R^2=0,9936$ . Экспериментально установлено, что предельная адсорбция метиленового голубого составляет 0,34 ммоль/г, ионов железа (III) – 0,72 ммоль/г.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Järup, L. Hazards of heavy metal contamination [Текст] / L. Järup // *British medical bulletin*. – 2003. – V. 68. – № 1. – P. 167-182.
2. Fang, T.H. Dissolved and particulate trace metals and their partitioning in a hypoxic estuary: the Tanshui estuary in northern Taiwan [Текст] / T.H. Fang, C.L. Lin // *Estuaries and Coasts*. – 2002. – V. 25. – № 4. – P. 598-607.
3. Byrd, J.T. The behavior of trace metals in the Geum Estuary, Korea [Текст] / J.T. Byrd, K.W. Lee, D.S. Lee, R.G. Smith, H.L. Windom // *Estuaries and Coasts*. – 1990. – V. 13. – № 1. – P. 8-13.
4. Ibhaddon, A. Trace metal speciation and contamination in an intertidal estuary [Текст] / A. Ibhaddon, P. Wright, R. Daniels // *J. Environ. Monit.* – 2004. – V. 6. – № 8. – P. 679-83.
5. Nicolau, R. Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river [Текст] / R. Nicolau, A. Galera-Cunha, Y. Lucas // *Chemosphere*. – 2006. – V. 63. – № 3. – P. 469-476.
6. Veado, M. Application of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry to studying the river pollution in the state of Minas Gerais [Текст] / M. Veado, G. Pinte, A. Oliveira, G. Revel // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 1997. – V. 217. – № 1. – P. 101-106.
7. Abdo O.S. Chemiicall study of Behaviior and Diistriibutiion of Some Heavy Metalls In Estuariine Waters wiith Rellatiion to Salliiniity: Applliicatiion to All-Kabeer All-Shemally Riiver Estuary // Faculty of Science, University of Tishreen, Syria. 2008.
8. Akcay, H. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments [Текст] / H. Akcay, A. Oguz, C. Karapire // *Water Research*. – 2003. – V. 37. – № 4. – P. 813-822.
9. Demirak, A. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey [Текст] / A. Demirak, F. Yilmaz,



A. Levent Tuna, N. Ozdemir // *Chemosphere.* – 2006. – V. 63. – № 9. – P. 1451-1458.

10. Aziz, H. A. A Review of heavy metal pollution and potential removal techniques [Текст] / H. A. Aziz, N. Othman // *Annual Bulletin, Institution of Engineers Perak.* – 1999. – P. 34-39.

11. Kabata-Pendias, A Trace elements in soils and plants [Текст] / A. Kabata-Pendias. – CRC. – 2001. – 403 p.

12. Safe, S.H. Endocrine disruptors and human health--is there a problem? An update [Текст] / S.H. Safe // *Environmental Health Perspectives.* – 2000. – V. 108. – № 6. – P. 487-493.

13. Schwarzenbach, R.P. Global water pollution and human health [Текст] / R.P. Schwarzenbach, T. Egli, T.B. Hofstetter, U. Von Gunten, B. Wehrli // *Annual review of environment and resources.* – 2010. – V. 35. – P. 109-136.

14. Abaychi, J.K. Trace metals in Shatt Al-Arab river, Iraq [Текст] / J.K. Abaychi, A.A.Z. DouAbul // *Water Research.* – 1985. – V. 19. – № 4. – P. 457-462.

15. Ewaid, S.H. Investigation of Some Heavy Metals in Water, Sediment and Some Biota of Al-Gharraf River, South of Iraq: M.Sc.Thesis [Текст] / S.H. Ewaid; University of Baghdad, Baghdad, Iraq. 2011. – P. 136

16. AL-Khafaji, B.Y. Trace metals in water, sediments, and fishes from Shatt Al-Arab estuary north-west Arabian Gulf: Ph. D. Thesis, Basrah University. 1996

17. Abdullah, A.N. Effect of some heavy metals (Cu, Cd, Zn & Pb) on Bioaccumulation, recovery & Histology of the fresh water shrimp [Текст] / A.N. Abdullah, A.F. Al-Mansoori // *Marina Mesopotamica.* – 2002. – V. 17. – № 2. – P. 365-376.

18. Yan, G. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii* [Текст] / G. Yan, T. Viraraghavan // *WATER SA-PRETORIA.* – 2000. – V. 26. – № 1. – P. 119-124

19. Al-Hussaini, S.N.H. Environmental assessment of heavy metal pollution of Diyala River within Baghdad City [Текст] / S.N.H. Al-Hussaini, A. Hameed, M. Jawad, Al-Obaidy, A. A. M. Al-Mashhady // Applied Water Science. – 2018. – 8:87.
20. Kassim, T.I. Heavy metals in water, suspended particles, sediments and aquatic plants of the upper region of Euphrates river, Iraq [Текст] / T.I. Kassim, H.A. Al-Saadi, A.A. Al-Lami, H.H. Al-Jaberi // Journal of Environmental Science & Health Part A. – 1997. – V. 32. – № 9-10. – P. 2497-2506.
21. Rasheed, A.W. Distribution of some heavy metals in water suspended solids, sediments, fishes and aquatic plants of river Tigris [Текст] / A.W. Rasheed, A.A. Al-Lami, Th. I. Kassim, S.F. Shawkat // Sci. J. Atomic Energy commission. – 2001. – V. 3. – № 1. – P. 196-207.
22. Georgi, A. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range [Текст] / A. Georgi et al. // Appl Catal: Environ. – 2007. – V. 72. – № 1-2. – P. 26–36.
23. Worch, E. Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals [Текст] / E. Worch – Processes, and Modeling. – 2012. – 345 p.
24. Везенцев, А.И. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин [Текст] / А.И. Везенцев, Е.В. Кормош, Н.М. Здоренко, Л.Ф. Голдовская-Перистая // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. – 2011. – №9 (104). – С. 103-108.
25. Смирнов, Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов [Текст] / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин – М.: Металлургия. – 1980. – 196с.
26. Бондарь, О.А. Исследование режимов микробиологической очистки нефтесодержащих сточных вод [Текст] / О.А. Бондарь, Г.А. Никитин // Химия и технология воды. – 1997. – №2. – С.207 – 211.
27. Позднышев, Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий [Текст] / Г.Н. Позднышев. –М.: Недра, 1982. –221с.

28. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей. –М.: Химия, 1986. – 240с.
29. Справочник химика. Т.2 /Ред. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. – Л. –М.: Госхимиздат, 1963. – 1168с.
30. Cooper, M.B., Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian industries–Review of current inventories and future generation. ERS-006, EnviroRad Services, Beaumaris, Australia, 2003.
31. Nemerow, N.L., Liquid Waste of Industry, Theories, Practice of Treatment, Addison-Wesley,, 1971.
32. Peters,R.W., Ku,Y and Bhattacharyya,D., Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters. In AICHE symposium series. 1985.
33. Pelosi, P. and Mc Carthy, J., Preventing fouling of ion-exchange resins-II. Chem. Eng.(NY);(United States), 1982. 89(18).
34. Kratochvil, D. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent [Текст] / D. Kratochvil, P. Pimentel, B. Volesky // Environmental science & technology. – 1998. – V. 32. – № 18. – P. 2693-2698.
35. Пат. 3623610 Соединенные Штаты Америки. Reverse Osmosis Apparatus [Текст] / Madsen R.F. заявл. 23.10.69., опубл. 30.11.71.
36. Querol, X. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview [Текст] / X. Querol, N. Moreno, J.C. Umana, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana // International Journal of Coal Geology. – 2002. – V. 50. – № 1. – P. 413-423.
37. Robinson, T. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [Текст] / T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam // Bioresource Technology. – 2001. – V. 77. – № 3. – P. 247-255.
38. Chmielewski, A. Membrane technologies for liquid radioactive waste treatment [Текст] / A. Chmielewski, M. Harasimowicz, G. Zakrzewska-Trznadel // Czechoslovak Journal of Physics. – 1999. – V. 49. – № 0. – P. 979-985.

39. Sheintuch, M. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon [Текст] / M. Sheintuch, Y.I. Matatov-Meytal // Catalysis today. – 1999. – V. 53. – № 1. – P. 73-80.
40. Streat, M. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons [Текст] / M. Streat, J. Patrick, M. Perez // Water Research. – 1995. – V. 29. – № 2. – P. 467-472.
41. Alhamed, Y.A. Preparation and characterisation of activated carbon from dates stones [Текст] / Y.A. Alhamed // King Fahd University of Petroleum and Minerals. – 2002. – V. 2. – P. 461-472.
42. Alhamed, Y. A. S and Abdulsalam, M. I., Activated Carbon from Palm Tree Branches [Текст] / Y.A. Alhamed, S and M.I. Abdulsalam // In Proceedings of the Fourth Saudi Engineering Conference. – 1995. – P. 5-8.
43. El-Juhany, L.I. Degradation of date palm trees and date production in Arab countries: causes and potential rehabilitation [Текст] / L.I. El-Juhany // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2010. – V. 4. – № 8. – P. 3998-4010.
44. Aljundi, I.H. A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake [Текст] / I.H. Aljundi, N. Jarrah // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2008. – V. 81. – № 1. – P. 33-36.
45. Celma A.R. Waste-to-energy possibilities for industrial olive and grape by-products in Extremadura [Текст] / A.R. Celma, R.S. and F. López-Rodríguez // Biomass and Bioenergy. – 2007. – V. 31. – №. 7. – P. 522-534.
46. Ruiz Bevia, F. Activated Carbon from Almond Shells, Chemical Activation. 2. ZnCl<sub>2</sub> Activation Temperature Influence [Текст] / F. Ruiz Bevia, D. Prats Rico, A.F. Marcilla Gomis // Industrial and Engineering Chemistry Product Research. – 1984. – V. 23. – № 2. – P. 269-271.
47. Kirubakaran, C.J. Experimental Study of the Production of Activated Carbon from Coconut Shells in a Fluidized Bed Reactor [Текст] / C.J. Kirubakaran, K. Krishnaiah, K.S. Seshadri // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1991. – V. 30. – P. 2411-2416.

48. EnDyna, I. Potential Nano-Enabled Environmental Application of Radionuclides. Environmental Protection Agency, EPA/402/R-09/002, January 2009 (Washington, DC 20460).
49. Daniels, E.A. Isotope enrichment of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in a competitive uptake from aqueous solutions by zeolite-4A [Текст] / E.A. Daniels, M. Puri // The International journal of applied radiation and isotopes. – 1985. – V. 36. – № 2. – P. 148-149.
50. Xu, R.P., W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; Gao, Z, Chemistry of Zeolite and Related Porous Materials / Xu, R.P., W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; Gao, Z, // Wiley: Singapore 2007: p. pp 145-146.
51. Rajec, P. Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolites [Текст] / P. Rajec, K. Domianová // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2008. – V. – 275. – № 3. – P. 503-508.
52. Dyer, A., An introduction to zeolite molecular sieves. 1988. Wiley
53. Sheng, G. Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters [Текст] / G. Sheng, H. Dong, Y. Li // J Environ Radioact. – 2012. – V. 113. – P. 108–115.
54. Chen, Y.M. Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano-clays [Текст] / Y.M. Chen, T.M. Tsao, M.K. Wang // In: International conference on environment science and engineering, IPCBEE. – 2011. – V. 8. – P. 252–254.
55. Gurses, A. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay [Текст] / A. Gurses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca // J Hazard Mater. – 2006. – V. 131. – P. 217–228.
56. Murray, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview [Текст] / H.H. Murray // Appl Clay Sci. – 2000. – V. 17. – P. 207–221.
57. Tulin, B.L. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay [Текст] / B.L. Tulin, G. Gamze // Desalination. – 2009. – V. 249. – P. 1377–1379.

58. Liu, P. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents [Текст] / P. Liu, L. Zhang // Sep Purif Technol. – 2007. – V. 58. – P. 32–39.
59. Al-Asheh, S. The removal of methylene blue dye using activated and non-activated bentonite solutions [Текст] / S. Al-Asheh, B.F. Abu-Aitah // Adsorpt Sci Technol. – 2003. V. 21. – P. 451–462.
60. Hu, Q.H. Adsorption study for removal of basic dyes using bentonites [Текст] / Q.H. Hu, S.Z. Qiao, F.H. Wilson // Ind Eng Chem Res. – 2005. – V. 102. – P. 885–889.
61. Kumar, K.V. Comments on adsorption of acid dye onto organobentonite [Текст] / K.V. Kumar // J Hazard Mater. – 2006. – V. 137. – P. 638–639.
62. Ozcan, C.A. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue-19 [Текст] / C.A. Ozcan, Y. Omerolu, A.S. Erdoan, A. Ozacan // J Hazard Mater. – 2007. – V. 140. – P. 173–179.
63. Guggenheim, S. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees [Текст] / S. Guggenheim, R.T. Martin // Clay & Clay Miner. – 1995. – V. 43. – P. 255–256.
64. Zakaria, R.M. Lactic acid removal from wastewater by using different types of activated clay [Текст] / R.M. Zakaria, I. Hassan, M.Z. El-Abd, Y.A. El-Tawil // In: Thirteenth international water technology conference (IWTC). – 2009. – V. 13. – P. 403–416.
65. Sheng, G.D. Macroscopic and microscopic investigation of Ni(II) sequestration on diatomite by batch, XPS and EXAFS techniques [Текст] / G.D. Sheng, S.T. Yang, J. Sheng, J. Hu, X. Tan, X.K. Wang // Environ Sci Technol. – 2011. – V. 45. – P. 7718–7726.
66. Sheng, G. Colloidal diatomite, radionickel, and humic substance interaction: a combined batch, XPS, and EXAFS investigation [Текст] / G. Sheng,

R. Shen, H. Dong, Y. Li // *Environ Sci Pollut Res.* – 2013. – V. 20. – P. 3708–3717.

67. Yang, S. Mutual effect of Pb(II) and humic acid adsorption onto multiwalled carbon nanotubes/poly(acrylamide) composites from aqueous solution [Текст] / S. Yang, J. Hu, C. Chen, D. Shao, X. Wang // *Environ Sci Technol.* – 2011. – V. 45. – P. 3621–3627.

68. Yang, S. Determination of Ni(II) uptake mechanisms on mordenite surfaces: a combined macroscopic and microscopic approach [Текст] / S. Yang, G. Sheng, X. Tan, J. Hu, J. Du, G. Montavon, X. Wang // *Geochim Cosmochim Acta.* – 2011. – V. 75. – P. 6520–6534.

69. Chen, C.C. X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at clay-water interfaces [Текст] / C.C. Chen, K.F. Hayes // *Geochim Cosmochim Acta.* – 1999. – V. 63. – P. 3205–3215.

70. Воловичева, Н.А. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  монтмориллонит содержащей глиной Масловопристаньского месторождения при индивидуальном и совместном присутствии в водных растворах [Текст] / Н.А. Воловичева, С.В. Королькова, А.И. Везенцев // *Научные ведомости. Серия Естественные науки.* – 2016. – № 25 (246). – Вып.37. – С. 63-69.

71. Везенцев, А.И. Текстуальные характеристики и сорбционные свойства природной магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины [Текст] / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, В.Д. Буханов // *Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки.* – 2010. – №9(80). – Вып. 11. – С. 119-123.

72. Перистая, Л.Ф. Исследование сорбционных свойств природных монтмориллонитовых глин разных месторождений для очистки воды от ионов свинца (II) [Текст] / Л.Ф. Перистая, Нгуен Фук Као, В.А. Перистый, Е.В. Копылова // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 43-51.

73. Голдовская-Перистая, Л.Ф. Кинетика и эффективность сорбции ионов меди из водных растворов сорбентами различной химической природы

[Текст] / Л.Ф. Голдовская-Перистая, А.И. Везенцев, В.А. Перистый, Е.В. Добродомова-Копылова // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. –2016. – №11 (232). – Вып. 35. – С. 117-128.

74. Везенцев, А.И. Исследование кинетики сорбции ионов железа (III) из водных растворов нативными монтмориллонит содержащими глинами Белгородской области [Текст] / А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова // Современная наука: теоретический и практический взгляд: сборник статей Международной научно-практической конференции (15 апреля 2016 г., г.Тюмень). В 4 ч. 4.1 – Уфа: Аэтерна, 2016. –С. 13-16.

75. Везенцев, А.И. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных модифицированных глинах [Текст] / А.И. Везенцев, В.В. Милютин, П.В. Соколовский, Н.А. Некрасова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14. – Вып. 5. – С. 879 – 883.

76. Везенцев, А.И. Сорбционные свойства глины провинции Лам Донг (Вьетнам) и ее модифицированной формы к ионам  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  при их совместном присутствии (статья) [Текст] / А.И. Везенцев, Нгуен Динь Тьиен, Нгуен Хоай Тьяу // Сорбционные и ионнообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии: (материалы Всероссийской научной конференции с международным участие (г. Белгород, 22-24 сентября 2014г.). – 2014. – С. 84 – 88.

77. Везенцев, А.И. Сорбция уксусной кислоты модифицированными монтмориллонит содержащими глинами [Текст] / А.И. Везенцев, Гевара Хуан Хосе // Международная научно-техническая конференция «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды», 24-25 ноября 2015г., Белгород. – 2015. – С. 23-26.

78. Везенцев, А.И. Исследование сорбционной способности монтмориллонитовых глин провинции Ламдонг по отношению к патогенным микроорганизмам [Текст] / А.И. Везенцев, Нгуен Хоай Тьяу, В.Д. Буханов,



П.В. Соколовский // Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина и фармация. – 2014. – №11(182). – Вып. 26/1. – С. 181-186.

79. Buday, T. and Jassim, S. Z. Geological map of Iraq 1:1,000,000 Scale Series, sheet No. 2, Tectonic Map of Iraq. Publication of GEOSURV, Baghdad. – 1984.

80. Особенности гидрологического режима реки Тигр Магистерская диссертация Абдалфатах Фадва Самир Абдалфатах 2016 Санкт-Петербург ФГБОУ ВО Российский государственный гидрометеорологический университет

81. Powers, R., Ramirez, L., Redmond, C., Elberg Jr., E., 1966. Geology of the Arabian Peninsula: Sedimentary Geology of Saudi Arabia. US Geological Survey Professional Papers 560-D, 147 p

82. Guggenheim, S. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees [Текст] / S. Guggenheim, R.T. Martin // Clay & Clay Miner. – 1995. – V. 43. – P. 255–256.

83. Jaafar SNBS (2006) Adsorption study—dye removal using clay. A B. Chem. Eng. Thesis, Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources, University College of Engineering & Technology

84. Fernandez, R. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite [Текст] / R. Fernandez, F. Martizena, K.L. Scrivener // Cement and Concrete Research. – 2011. – № 41. – P. 113-122.

85. D. Carroll, Clay minerals: A guide to their X-Ray identification, Geol. Soc. America, special paper 126, Colorado, 1970, 80 p.

86. R. E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd; Me. Graw - Hill, New York, 1968, p. 596

87. B. Velde, “Origin and mineralogy of clays and the environment, Springer-Verlag,” 1995, P. 334.

88. G. Millot, Geology of Clays, Springer-Verlag. New York. Hedelberg. Berlin. 1970, P. 429.

89. Al- Khalidi, R.M.S. Clay Mineralogy of Mukdadiya Formation in Zawita, Amadia Areas [Текст] / R.M.S. Al- Khalidi, T.A. Al-Shimmary // Iraqi Journal of Science. – 2015. – V. 56. – № 1A. – P. 162-168.
90. Y. M. Zainal, and S. Jargess, Geological report on Qa'ra Tapa bentonite, Geol. Surv. Report.1972, P.546.
91. Y. M. Zainal, and S. Jargess, Preliminary geological report on Zarlouxh Clay (Bentonite) prospect. Geol. Surv. Report. 1973, P.586.
92. S.J. Al-Khafaji, “Rare-Earth Elements geochemistry of the industrial clay deposits in Iraq”. Unpub. M.S.c Thesis. University of Baghdad. Iraq. 1989, P. 136.
93. Sakharov, B.A. Structural and crystallochemical characteristics and conditions of formation for mixed- layer Montmorillonite-Kaolinite mineral [Текст] / B.A. Sakharov, V.A. Eroshchev-Shak, V.A. Drits, // Fithology and Mineral Resources. – 1980. – V. 115 (6). – P. 557-564.
94. Y. M. Zainal, “Mineralogy, “Geochemistry and Origin of some Tertiary bentonite in Iraq”. Ph.D. thesis, Sheffield, University of Sheffield. U.K. 1977.
95. J. Theorz, Practical clay mineralogy. Feuge, Beligum, 1980, 112P.
96. D. N. Moore, and R.C. Jr. Reynolds, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed.: Oxford University, NewYork. 1997, P. 378.
97. E. T. Degens, Geochemistry of sediments: Abrief survey prentice - Hall, New Jersey, 1965, p. 342.
98. Faning, D.S. Minerals in soil environments [Текст] / D.S. Faning, V.Z. Keramidas, M.A. El-Desoky, I.B., S.B. Weed // Soil Science of America. – 1989. – P. 551-634.
99. W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, An introduction to rock forming minerals'. Fongman Group ltd, Fondon. 1975, P. 528.
100. E.C. Weaver, and F. Pollard, The chemistry of clay minerals. Elsevier Co., Amsterdam, 1975, P. 213.

101. W. D. Keller, Sedimentary petrology an introduction, back well scientific pub., Oxford, 1970, 252p.

102. Basi, M.A. Subsurface sedimentological study of Injana Formation (Fate - Miocene) in the area extended from Baiji to Samara cities [Текст] / M.A. Basi // Iraq Bull. Geol. Min. – 2007. – V. 3. – № 2. – P. 43-51.

103. A. Singer, The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments, A review, Earth Science Review, .21, (25), 1984, P.293.

104. K. S. Al-Bassam, The Iraqi palygorskite: Geology, Mineralogy, Geochemistry, Genesis and Industrial Uses. (GEOSURV) Baghdad, Iraq. 2000, 237pp.

105. Al-Juboury, A.I. Palygorskite in Miocene rocks of northern Iraq: environmental and geochemical indicators [Текст] / A.I. Al-Juboury // Acta Geologica Polonica. – 2009. – V. 59. – № 2. – P. 269-282.

106. Ali A.R. Mineralogy and Geochemistry of Quaternary Mud Deposit at Turkishkan Region, South Kirkuk. Iraq [Текст] / A.R. Ali, A.A. Mohammed, T.M.H. Al-Mufti // Tikrit Journal of pure science. – 2007. – V. 19. – № 3. – P. 80-91.

107. Langier-Kazniarowa A. Termogramy mineralow ilastycznych Warchawa. 1967. – 316 p.

108. Spiel S., Berkelheimer L., Paskigp. Differential thermal analysis – ist applicacion to clays and other aluminous minerals // U.S. Bur. Min. Therm. Pap., 1945. – 664 p.