



УДК: 544.77.051.62

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**С.Н. Дудина**

Белгородский государственный  
национальный  
исследовательский  
университет, Россия, 308015,  
Белгород, ул. Победы, 85

E-mail: dudina@bsu.edu.ru

Создание эффективных и недорогих сорбентов широкого профиля является актуальной проблемой. Остро стоит вопрос поиска способа модифицирования существующих природных минералов с целью повышения их сорбционных характеристик. Установлено, что наиболее эффективными способом модифицирования природных материалов оказались электромагнитное воздействие и кислотная активация.

Ключевые слова: глины, тяжелые металлы, сорбция, активация

### Введение

Перспективными сорбентами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются глинистые алюмосиликатные минералы, в основном бентонитовые глины (монтмориллонит и бейделлит), каолинит, биотит, вермикулит, оттапульгит (палыгорскит). Природные глинистые минералы уступают по адсорбционным характеристикам цеолитам. Но в связи с наличием крупных месторождений осадочных горных пород в центральной части и на юге Росси, их можно применять в качестве адсорбционно-активных материалов для получения промышленных адсорбентов. Адсорбционная активность минералов обусловлена особенностями их кристаллического строения, а также химическим и минералогическим составом. Удельная поверхность глинистых минералов составляет 15–500 м<sup>2</sup>/г [1].

Глинистые природные сорбенты представляют собой полимерные высокодисперсные системы со сложным химическим составом, %: 40–72 SiO<sub>2</sub>; 5–33 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1.2–15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; до 8 MgO; 4–5 оксидов щелочных и других металлов; имеют развитую поверхность и являются хорошими сорбентами. Для глинистых минералов, так же, как и для цеолитов, наряду с ионным обменом характерна физическая и молекулярная сорбция. Физическая сорбция обусловлена наличием некоторого избыточного отрицательного заряда на гранях кристаллов и поверхностных гидроксидных групп кислого и основного характера, способных к ионизации. Наличие ОН–групп обуславливает также наблюдаемую у слоистых минералов небольшую способность к анионному обмену. При молекулярной сорбции, сорбируемые вещества располагаются между плоскостями пакетов, разрушая первоначальные аквакомплексы, не изменяя строения самих слоев. При этом расстояние между слоями увеличивается, так как глинистый минерал набухает внутриламнарно, что отличает его от цеолита, не способного к набуханию [2].

С целью повышения сорбционных свойств материалы, используемые для очистки растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, подвергают различного рода модификациям [3–5]. Происходящие при этом изменения свойств, вследствие растворения определенной части оксидов приводит к увеличению удельной поверхности и пористости сорбентов. Однако, для этих целей используются дорогостоящие реактивы, а также образуются новые сточные воды, которые необходимо подвергать очистке. Современные технологии, использующие сорбенты, требуют качественно новых сорбционных материалов с повышенной емкостью и высокой избирательностью действия. Обычными методами модифицирования сорбентов путем прививки на их поверхности химических функциональных групп не удается достичь кардинального изменения свойств природных сорбентов. При обычном модифицировании природного сорбента пористая структура материала остается прежней, а изменяется только химическая природа его поверхности путем закрепления на ее активных центрах модифицирующего агента в количествах, обычно не превышающих 1–5% от массы сорбента. Работы в направлении поиска иных путей модифицирования природных сорбентов привели к созданию нового типа сорбционно-активных материалов – так называемых полусинтетических сорбентов [1–5].

Полусинтетические сорбенты представляют собой композиционные материалы, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или слож-



ных оксидов или другой обработкой [3]. В результате получают сорбенты, с отличными от исходного минерала, природой поверхности и пористой структурой, сочетающие в себе полезные свойства исходного минерала и синтетических сорбентов.

Общим недостатком описанных методов является то, что они дорогостоящи, сложны в исполнении, а также требуют использования импортного оборудования и дефицитных реагентов. Поэтому в современных экономических условиях разработка эффективных и недорогих методов очистки с использованием дешевого местного сырья является актуальной. В заключение следует отметить, что большая практическая значимость природных минералов стимулирует исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов и природных сорбентов и рациональных технологий их применения в промышленности.

### Экспериментальная часть

В данной работе представлены результаты сравнительного исследования способов модифицирования природных глин.

Объектами исследования выбраны усредненные образцы природных глин условно названные каолинитсодержащий, монтмориллонитсодержащий и полиминеральный.

В глине каолинитсодержащей данными РФА обнаружено высокое содержание каолинита ( $d=1.941$ ;  $2.371$ ) и его полиморфных модификаций – диккит ( $d=2.508$ ;  $4.281$ ), накрит ( $d=2.578$ ), кварца ( $d=1.675$ ;  $1.822$ ;  $1.983$ ;  $2.284$ ;  $3.357$ ) и незначительное содержание монтмориллонита ( $d=10.048$ ;  $5.011$ ;  $4.473$ ) и сапонита ( $d=15.504$ ).

Глинистая составляющая монтмориллонитсодержащей глины представлена по данным РФА монтмориллонитом ( $d=10.341$ ;  $4.473$ ;  $3.731$ ;  $2.589$ ;  $2.158$ ), в незначительном количестве присутствуют каолинит ( $d=2.246$ ;  $2.134$ ;  $1.863$ ) и его полиморфная модификация – диккит ( $d=3.583$ ;  $1.766$ ); а также карбонаты: доломит ( $d=2.88$ ), анкерит ( $d=2.417$ ), кальцит ( $d=2.096$ ;  $2.295$ ).

В глине полиминеральной преобладает монтмориллонит ( $d=4.506$ ;  $2.600$ ), присутствует незначительное количество каолинита ( $d=2.137$ ;  $2.246$ ;  $3.576$ ); наблюдается большое количество кварца ( $d=1.674$ ;  $1.822$ ;  $1.908$ ;  $1.983$ ;  $3.357$ ;  $4.270$ ), кальцита ( $d=2.053$ ;  $2.230$ ;  $2.462$ ;  $3.249$ ;  $3.875$ ), присутствует слабой интенсивности пик, отвечающий по величине межплоскостного расстояния иллит ( $d=5.025$ ).

По результатам рентгенофазового анализа образцов глин можно сделать вывод, что глинистая составляющая представлена такими минералами как каолинит и его полиморфные модификации – диккит и накрит, монтмориллонит в кальциевой и натриевой формах, присутствует незначительное количество иллитовых минералов. Типовая рентгенограмма усредненного образца глинистого минерала представлена на рисунке 1. Содержание глинистой составляющей в исследуемых глинах не превышает 93%.

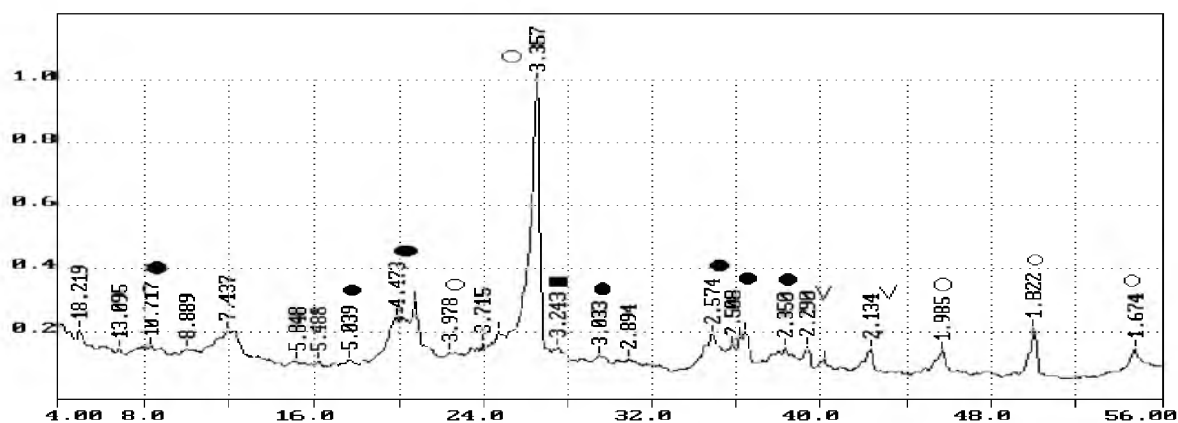


Рис. 1. Типовая рентгенограмма усредненного глинистого образца:

- |   |         |   |                |   |       |
|---|---------|---|----------------|---|-------|
| ○ | Кварц   | ● | монтмориллонит | □ | иллит |
| ■ | кальцит | ▽ | каолинит       |   |       |

По составу глинистой составляющей выделяется глина каолинитсодержащая, ее можно отнести к группе каолинито-гидрослюдистых глин, в то время как остальные образцы относятся к бентонитовым (монтмориллонитсодержащим) глинам. Согласно данным РФА глины об-

ладают сходным минералогическим составом и, предположительно, должны проявлять близкие физико-химические свойства.

Сорбционная емкость является важной характеристикой сорбентов. Для исследований использовали раствор индикатора метиленового голубого (МГ), который является универсальным и доступным реагентом, стандартно используемым при изучении глинистых минералов. Для сравнения эффективности способа модифицирования была выбрана фракция менее 0.25 мм. Масса навески 1 г. Определение и вычисления проводили по стандартным методикам.

Изучение сорбционной емкости природных образцов глин проводили на модельных растворах с концентрацией МГ от 20 до 200 мг/л, объем раствора 100 мл. Для глин природных и активированных были построены изотермы сорбции и десорбции МГ, общий вид которых представлен на рисунке 2.

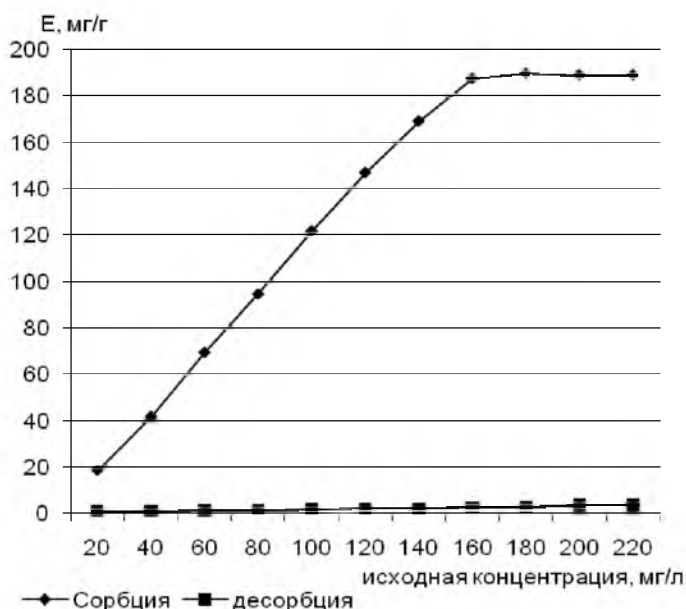


Рис. 2. Типовая изотерма сорбции-десорбции метиленового голубого на глине

По характеру профиля изотерм сорбции-десорбции можно сделать вывод, что адсорбция для данных образцов является химической, так как вымывание индикатора МГ при проведении процесса десорбции незначительно.

Установлено, что сорбция образцов глин по МГ составила 165–190 мг/г; минимальное значение емкости по МГ соответствует образцу каолинитсодержащей глины (165 мг/г), максимальное – монтмориллонитсодержащей (189 мг/г).

Природные образцы подвергались активации следующими способами: термическая обработка при температуре 200°C, обогащение методом сухого ситового отсева, обработка инфракрасным излучением, обработка ультрафиолетовым излучением (при дозировке ИК и УФ облучения не менее 33 кДж/м<sup>2</sup>), обработка HCl. Анализ данных по

сорбции метиленового голубого показал, что представленные способы активации значительно влияния на поглотительную способность в отношении этого красителя не оказывают. Поэтому был выбран в качестве сорбата ион тяжелого металла – Fe(III).

Для модифицированных образцов была определена эффективность сорбции на модельном растворе Fe(III) с концентрацией 250 мг/л, объем раствора 100 мл (рис. 3).

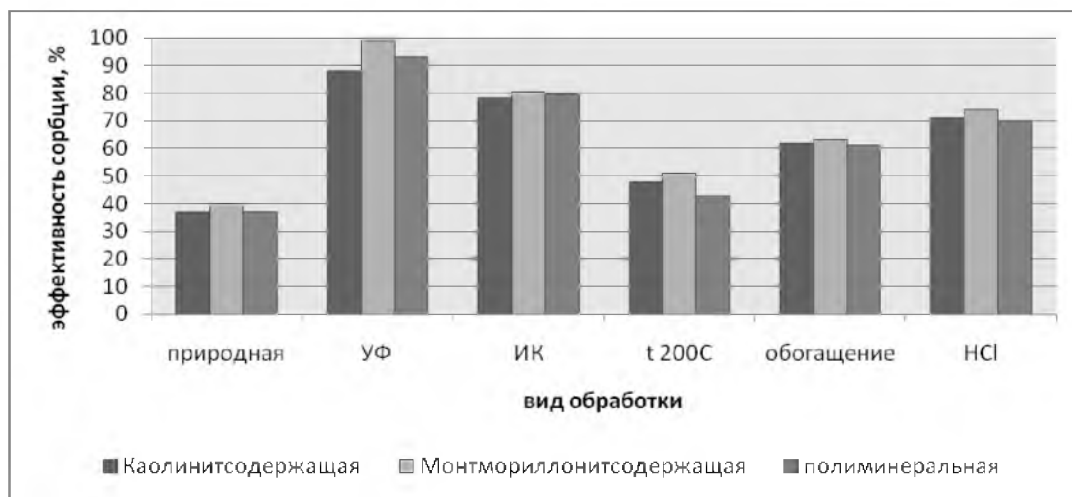


Рис. 3. Эффективность сорбции Fe(III) природными и активированными образцами глин

Согласно полученным данным, после термического ( $t=200^{\circ}\text{C}$ ) воздействия или обогащения глины значительного увеличения эффективности очистки не происходит, и составляет 10–20%.

Обработка образцов HCl привела к увеличению эффективности очистки модельного раствора до 30–35% для всех образцов.

При использовании ИК-обработки глин происходит увеличение эффективности очистки модельных растворов для всех образцов глин по сравнению с природными. Так, эффективность очистки исходными образцами глины составляет до 40% (98–100 мг/г), в то время как ИК-обработка глин повышает эффективность до 80% (198–202 мг/г). Следует отметить, что минимальное влияние активации на эффективность очистки зафиксировано для образца каолинитсодержащей глины и составляет увеличение в 1.4 раза.

При УФ обработке глин эффективность очистки модельных растворов от ионов железа возрастает для всех образцов. Увеличение эффективности очистки составляет по иону железа 50–60%, что в 2.7 раза больше эффективности необработанных глин. Для глины каолинитсодержащей повышение эффективности очистки модельных растворов составляет 1.8 раз.

### Выводы

Анализ литературных данных показал, что актуальными проблемами современности являются: расширение ассортимента сырьевой базы высокоэффективных сорбентов многопланового использования на основе минерального или растительного сырья; поиск эффективного метода активации природного сырья с целью улучшения его физико-химических параметров и сорбционных характеристик; создание высокоэффективного сорбента на основе минерального или растительного сырья для использования в различных отраслях производства.

Установлено, что наиболее эффективными из рассмотренных способов модифицирования природных материалов оказались электромагнитное воздействие (ИК и УФ обработка) и кислотная активация. Однако, последняя методика связана с применением агрессивных реактивов и требует использования химически стойкого оборудования, а так же связана с формированием дополнительных стоков, требующих затрат на утилизацию.

### Список литературы

1. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1972. – 320 с.
2. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. – Тбилиси: Мецниереба, 1983. – 268 с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
4. Проскураков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1976. – 169 с.
5. Дудина С.Н. Исследование механизма активации глин электромагнитным воздействием // Научные ведомости БелГУ. Сер. «Естественные науки». – 2011. – №9 (104). Вып. 15. – С. 110–113.

## THE MODIFICATION OF SORBENTS BASED ON NATURAL CLAY MATERIALS

### S.N. Dudina

*Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia*

*E-mail: dudina@bsu.edu.ru*

Creation of effective, low-cost wide profile sorbents is an urgent problem. There is an urgent need to find a way to modify existing natural minerals to enhance their sorption characteristics. It has been found that electromagnetic effect and acid activation are the most effective way of modifying natural materials.

Key words: clay, heavy metals, sorption, activation.