

УДК [544.02+544.2]:553.611.6

**ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОРБЕНТОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Швецова М.Ж., Понамарева В.Е., Догаева Л.А.

АНО ВО «Белгородский университет кооперации, экономики и права», Белгород,

e-mail: kormosh-e@mail.ru

В связи со смещением в худшую сторону экологической ситуации во всем мире весомое значение имеет поиск действенных и экономически целесообразных способов рафинирования естественных, бытовых и промышленных сточных вод от всевозможных поллютантов. Активно проводится изучение по использованию глины для сорбционной очистки воды от различных загрязнителей. В работе отражены результаты исследования природной глины Шебекинского района Белгородской области Российской Федерации и её модифицированных форм. Отражены результаты комплексного исследования природных и модифицированных глин, которое включало в себя исследование минералогического и химического состава, удельной поверхности и ее заряда. Модифицирование природной глины заключалось в предварительном ее обогащении с дальнейшей активацией кислотой и дополнительной обработкой солью хлорида натрия. Такая дополнительная обработка была проведена с целью последующего исследования коллоидно-химических свойств полученных образцов, в частности сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов и нефтепродуктам. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что в качестве основного минерала в глине присутствует монтмориллонит, и в результате обогащения его содержание возрастает от 48,6 масс. % до 95,2 масс. % во фракции с размером частиц менее 0,001 мм. Монтмориллонит из природной глины идентифицирован по отражениям 1,496, 1,318, 1,235, 0,453 0,259, 0,168 нм. Определено, что дзета-потенциал поверхности глинистых образцов отрицательный, и в процессе обогащения он увеличивается до – 45,5 мВ по абсолютной величине. Все определенные показатели позволяют предположить высокую сорбционную способность обогащенных и модифицированных глин в отношении поллютантов органической и неорганической природы.

Ключевые слова: глина, монтмориллонит, модифицирование, удельная поверхность, сорбент, размер частиц, обменные катионы, химический состав, очистка воды

**THE STUDY OF THE MATERIAL COMPOSITION OF NATURAL
AND MODIFIED MONTMORILLONITE CLAY TO DEVELOP
SORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT**

Kormosh E.V., Alyabeva T.M., Shvetsova M.Zh., Ponomareva E.V., Dogaeva L.A.

Belgorod University of Cooperation, Economics and Law, Belgorod, e-mail: kormosh-e@mail.ru

In connection with the shift to the worst side of the environmental situation, the search for effective and economically feasible ways of refining natural, domestic and industrial wastewater from all kinds of pollutants is of great importance worldwide. Studies are actively conducted on the use of clay for sorption purification of water from various pollutants. The article reflects the results of the study of natural clay Shebekinskiy district of the Belgorod region of the Russian Federation and its modified forms. The results of a comprehensive study of natural and modified clays, which included the study of mineralogical and chemical composition, specific surface area and its charge, are reflected. Modification of the natural clay was in her pre-enrichment with subsequent activation of the acid and an additional treatment with salt of sodium chloride. This additional treatment was carried out for the purpose of further study of colloidal chemical properties of the samples, in particular the sorption capacity in relation to heavy metal ions and petroleum products. X-ray phase analysis revealed that montmorillonite is present as the main mineral in clay and because of enrichment, its content increases from 48.6 masses. % to 95.2 wt. % in fraction with particle size less than 0.001 mm. Montmorillonite from natural clay is identified by reflections 1.496, 1.318, 1.235, 0.453 0.259, 0.168 Hm. It is determined that the Zeta potential of the surface of clay samples is negative and in the process of enrichment, it increases to -45.5 mV in absolute value. All certain indicators suggest a high sorption capacity of enriched and modified clays against pollutants of organic and inorganic nature.

Keywords: clay, montmorillonite, modification, specific surface area, sorbent, particle size, exchangeable cations, chemical composition, water purification

В связи со смещением в худшую сторону экологической ситуации во всем мире весомое значение имеет поиск действенных и экономически целесообразных способов рафинирования естественных, бытовых и промышленных сточных вод от всевозможных поллютантов. Активно проводятся изучения по использованию глины для

сорбционной очистки воды от радионуклидов, поверхностно-активных веществ, тяжелых металлов (в ионной форме), нефтепродуктов и иных органических загрязнителей [1; 2].

Глины считаются предметом исследования коллоидной химии и включают в себя слоистые силикаты с шириной слоёв

(межплоскостное расстояние, перпендикулярное плоскости спайности) 0,73 нм для слоистых силикатов структурного типа 1:1 и 0,96 нм для слоистых силикатов структурного типа 2:1 [3].

Глинистые минералы по способности развитого гетеровалентного изоморфного замещения катионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях имеют возможность ионного обмена. Эта индивидуальность глинистых минералов, вместе с их полидисперсностью и очень развитой поверхностью, предрасполагает к большой сорбционной возможности, то есть возможности поглощать из смесей всевозможные вещества [4].

Сорбционная возможность глинистых минералов находится в зависимости от её состава, структуры и соотносится с целым рядом физико-химических свойств. Для совершенствования сорбционных качеств нативной глины используют всевозможные способы её модифицирования: тепловую, кислотную, солевую обработку (катионзамещение), влияние электромагнитных полей и другие [4–6].

Цель исследования: исследование химического, минералогического и гранулометрического состава монтмориллонитсодержащей нативной глины, определение ее текстурных данных (удельная поверхность, плотность, абсолютный размер пор, распределение пор по объему), электрокинетического потенциала, кислотно-основных качеств и исследование вероятности её модифицирования с целью увеличения сорбционной активности по отношению к веществам органической и неорганической природы.

Материалы и методы исследования

В предоставленной работе отражены итоги сравнительного изучения естественной глины месторождения «Поляна» Шебекинского региона Белгородской области Российской Федерации и её измененных форм. Выбор месторождения обоснован тем, что залегающие здесь глины имеют приемлемые горнотехнические возможности для промышленной добычи.

Для решения поставленных задач в работе применен комплекс современных физико-химических способов анализа. Для идентификации фазового состава изучаемых материалов использован рентгенофазовый и рентгеноструктурный методы анализа. Химический анализ отдельных образцов сорбентов и исследование струк-

туры поверхности установлены с помощью ионно-электронного растрового микроскопа «Кванта 200 3D». Исследование морфологических и структурных особенностей минералов проведено на многоцелевом аналитическом электронном микроскопе JEM-2100, оснащённом энергодисперсионным анализатором EDAX WDX/EDX. Удельную поверхность определяли на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости «ТриСтар II 3020» по методу БЭТ и Ленгмюра. Распределение частиц по размерам порошковых материалов определяли на лазерном анализаторе размеров частиц «Микросайзер 201С». Для измерения дзета-потенциала коллоидов дисперсных систем использовали «Зетасайзер Нано ZS».

С целью усиления сорбционной возможности глины воспользовались следующими способами обработки: обогащением, кислотной и солевой. Обогащение было нацелено на удаление непригодной для сорбции породы и насыщение сорбционно-активными минералами гравитационным способом. Для существенного влияния на структуру минерала, в частности монтмориллонита, и усиления ее дефектности применили 30%-ный раствор серной кислоты. Солевую обработку использовали как способ замещения обменных катионов в структуре глинистых минералов на иные катионы, осуществляемый обработкой глины хлоридом натрия в соотношении по массе 1:20 с продолжительностью обработки 2 ч при температуре кипения водяной бани и отмывании осадка от хлорид-ионов. Используемые методы более детально изложены в ранее изданных трудах [7; 8].

Результаты исследования и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа определен минералогический состав природной глины. Монтмориллонит в природной глине идентифицирован по отражениям 1,496, 1,318, 1,235, 0,453, 0,259, 0,168 нм. Рефлекс $d_{001} = 1,235$ нм характеризует натриевую форму монтмориллонита. Кроме основного порообразующего минерала – монтмориллонита, в глине находятся следующие минералы: иллит (1,011, 0,908, 0,453, 0,259 нм), каолинит (0,729, 0,259 нм), кварц (0,429, 0,336, 0,229, 0,225, 0,198 нм), клиноптилолит (0,898, 0,399, 0,299 нм), кальцит (0,227 нм).

Методом седиментационного анализа природная глина была разделена на фрак-

ции с размером частиц не более 0,05, 0,01, 0,005 и 0,001 мм. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов обогащенной глины демонстрируют наращивание интенсивности рефлексов, идентифицирующих монтмориллонит (1,348, 1,254, 0,256, 0,174 нм), в 2–4 раза и уменьшение интенсивности отражений кварца в его полиморфной низкотемпературной модификации (0,429, 0,181, 0,155 нм). Это говорит об увеличении содержания монтмориллонита, иллита, клиноптилолита за счет понижения содержания кварца.

Повышение содержание монтмориллонита в обогащенных образцах доказано методом люминесцентного анализа (ГОСТ 28177-89). Например, в природной глине процент монтмориллонита составил от 48,6 до 51,2 по массе, в обогащенной глине с размером фракции глинистых частиц менее 0,05 мм от 53,4 до 55,2, менее 0,01 мм от 59,8 до 60,4, менее 0,005 мм от 61,3 до 62,5, менее 0,001 мм от 94,5 до 95,2 процентов по массе. Повышение содержания монтмориллонита и максимальное наличие его во фракциях с размером частиц менее 0,001 мм связано с уменьшением в процессе обогащения несорбционноактивных минералов – кварца и иллита. Вследствие обогащения происходит повышение содер-

жания оксидов, катионы которых входят в структуру тетраэдрических и октаэдрических слоев кристаллической структуры монтмориллонита.

Энергодисперсионный спектр природной глины зафиксировал наличие следующих химических элементов: кремния, алюминия, калия, железа, титана, магния, кальция, натрия (элементы расположены по мере уменьшения их содержания) (рис. 1, а).

В результате удаления пустой породы и увеличения содержания монтмориллонита происходит нарастание интенсивности линий спектров для алюминия, магния, кальция, натрия, калия, железа и уменьшение спектров для кремния и титана (рис. 1, б).

Химический состав природной и насыщенной сорбционноактивными минералами глины ГИШ–2 с размером фракции частиц менее 10 мм по данным энергодисперсионного анализа отображен в табл. 1. Результаты, представленные в табл. 1, подтверждают, что обогащение глины приводит к значительному уменьшению содержания в ней оксида кремния, а также оксида титана и, как следствие, к соответствующему увеличению содержания оксидов алюминия, калия, натрия, магния, кальция, железа (III) (образцы № 1 и № 2).

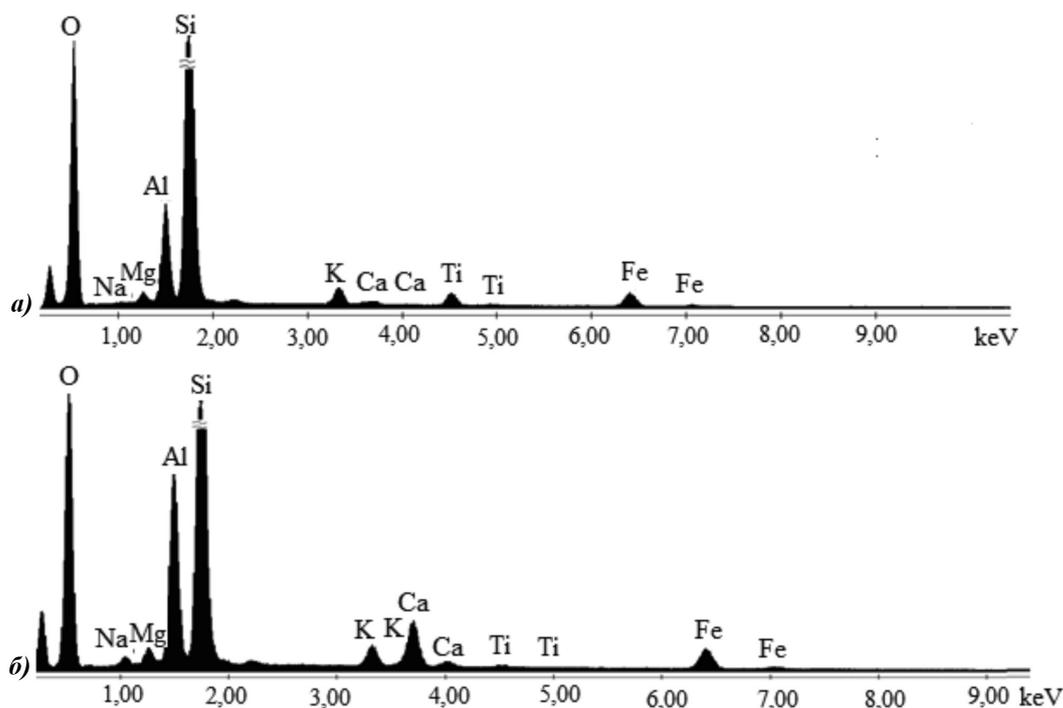
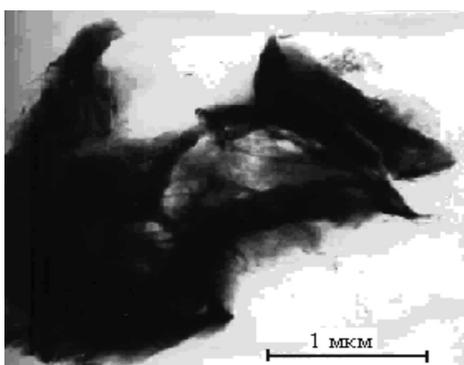


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры природной (а) и обогащенной (б) глины (размер фракции 10 мм)

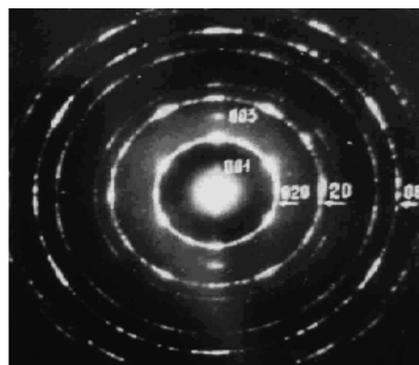
Таблица 1

Химический состав природной, обогащенной и модифицированных образцов глины, масс. %

№ п/п	Образец	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	Нативная глина	18,6	66,5	1,63	1,76	4,65	2,47	3,92	0,73
2	Обогащенная глина	23,5	51,4	5,15	3,20	5,51	2,52	8,37	0,42
3	Обог. + 30% H ₂ SO ₄ + NaCl	3,37	76,5	15,4	1,03	–	0,34	3,38	0,19
4	Обог. + NaCl	14,6	62,4	11,8	1,03	1,26	1,78	7,22	0,23

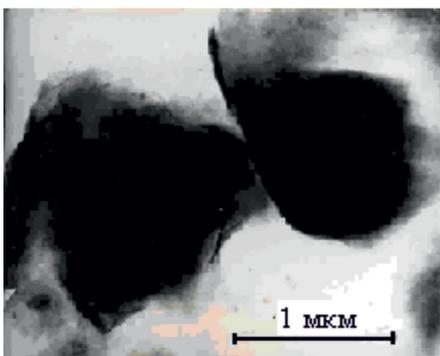


а)

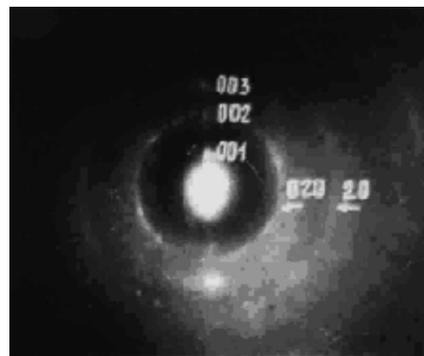


б)

Рис. 2. Монтмориллонит из глины ГИЩ-2:
а) электронная микрофотография, б) микродифракционная картина



а)



б)

Рис. 3. Сметтит из глины ГИЩ-2:
а) электронная микрофотография; б) микродифракционная картина

Модифицирование обогащенной глины 30%-ным раствором серной кислоты с дальнейшим насыщением ее катионами Na⁺ (образец № 3) и обработка обогащенной глины 2 н раствором хлорида натрия

(образец № 4) приводит к повышению содержания оксида натрия в 3 раза (табл. 1).

При обработке глины раствором хлорида натрия ионы натрия вытесняют из структуры монтмориллонита ионы Mg²⁺, Ca²⁺,

Fe³⁺, Fe²⁺. Наибольшее наличие ионов натрия в образце № 3 свидетельствует о том, что, кроме замещения обменных ионов, происходит вытеснение ионов H⁺ и Al³⁺, оказавшихся на поверхности кристаллической решетки монтмориллонита в процессе кислотной обработки.

Электроннографические и электрономикроскопические исследования в трансмиссионном электронном микроскопе установили, что нативная глина – это комплекс монтмориллонита и его структурно-несовершенной формы – смектита, мусковита, кварца и каолинита, со следами рутила. Электронные микрофотографии и микродифракционные картины монтмориллонита и смектита представлены на рис. 2, 3.

На природной глине, обогащенной и ее модифицированных формах также были определены коллоидные показатели. В табл. 2 представлены значения дзета-потенциала (ξ), внешней удельной поверхности без учета поверхности пор ($S_{уд}$) и истинной плотности (d) исследуемых образцов.

Дзета-потенциал поверхности глинистых минералов, как правило, отрицателен. В результате обогащения дзета-потенциал увеличивается до –45,5 мВ (образец № 2, размер глинистых частиц < 5 мм). Чем меньше размер частиц в обогащенной глине, тем более отрицательное значение приобретает дзета-потенциал.

Разрушение структуры глинистых минералов 30%-ным раствором серной кислоты уменьшает значение дзета-потенциала до –28,8 мВ. Дальнейшее насыщение образцов катионами натрия (образцы № 3 и № 4) способствует повышению дзета-потенциала по абсолютной величине (табл. 2).

Внешняя удельная поверхность глинистых минералов увеличивается с уменьшением размера частиц (образцы № 2). Обработка образца глины, активированного

кислотой, солью натрия практически не сказывается на величине внешней удельной поверхности. Например, 161510 м²/кг и 2320 кг/м³ значения внешней удельной поверхности и истинной плотности соответственно для образцов глины активированной кислотой. Наблюдающиеся изменения удельной поверхности образцов, при введении катионов натрия в структуру, свидетельствуют о том, что растворы солей не действуют так разрушительно на кристаллическую решетку глинистого минерала, как это происходит при действии сильной кислоты.

Увеличение истинной плотности образцов глины в процессе её обогащения констатирует об увеличении степени комплектации высокодисперсных частиц, составляющих различные фракции.

Заключение

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что в качестве основного минерала в глине присутствует монтмориллонит и в результате обогащения анализируемой глины его содержание возрастает от 48,6 масс. % до 95,2 масс. % во фракции с размером частиц менее 0,001 мм. Монтмориллонит из природной глины идентифицирован по отражениям 1,496, 1,318, 1,235, 0,453 0,259, 0,168 нм. Определено, что дзета-потенциал поверхности глинистых образцов отрицательный и в процессе обогащения он увеличивается до –45,5 мВ по абсолютной величине. Выявлено, что обогащение глины приводит к значительному уменьшению содержания в ней оксидов кремния, титана и соответствующему увеличению оксидов алюминия, калия, натрия, магния, кальция, железа (III), а катионзамещение в межпакетных позициях монтмориллонита увеличивает содержание оксида натрия в 3 раза.

Таблица 2

Значение дзета-потенциала, удельной поверхности и плотности

№ п/п	Сорбент	ξ , мВ	$S_{уд}$, м ² /кг	d , кг/м ³
1	Природная глина	–32,1	79968	2508
2	Обогащенная глина с размером частиц:			
	< 0,05 мм	–39,7	86406	2566
	< 10 мм	–43,5	93259	2632
	< 5 мм	–45,5	98121	2713
3	Обог. + 30% H ₂ SO ₄ + NaCl	–32,4	160380	2395
4	Обог. + NaCl	–45,5	88818	2724

Полученные модифицированные формы глин с увеличенной долей обменных катионов, удельной поверхностью и повышенным содержанием основного сорбционно-активного минерала монтмориллонита позволяют предсказать их высокую сорбционную активность в отношении ионов тяжелых металлов и органических веществ.

Список литературы / References

1. Vezentsev A.I., Sokolovskiy P.V., Buhanov V.D. Purification of drinkwater from ions with composition sorbent. *Advances in Environmental Biology*. 2014. vol. 8. no. 13. P. 38–41.
2. Vezentsev A.I., Goldovskaya-Peristaya L.F., Peristiy V.A., Kopylova E.V., Kormosh E.V. Sorption of lead (II) ions from aqueous solutions by carbon and clay sorbent. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016. vol. 7. no 4. P. 2705–2713.
3. Poole C.P, F.J. Owens. *Introduction to nanotechnology*. New Jersey: Wiley–Interscience, 2003. 388 p.
4. Volovicheva N., Vezentsev A., Korolkova S., Sokolovskiy P. Modified layered aluminosilicate nanosorbents for water treating. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. vol. 10. no 12. P. 31381–31388.
5. Vezentsev A.I., Sokolovskiy P.V., Buhanov V.D., Nguen H.C. New energy-efficient method for producing nanostructured composite sorbent based on plant bupass (coffee husks) and montmorillonite clay from province of lamdong. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. vol. 8. no 2. P. 14236–14243.
6. Королькова С.В., Везенцев А.И. Возможность применения щелочных и щелочно-земельных форм монтмориллонит-иллитовых глин в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2013. № 7 (160). С. 121–125.
7. Королькова С.В., Везенцев А.И. Possibility of application of alkaline and alkaline-earth forms of montmorillonite-illite clays in sorption purification of aqueous media from heavy metal ions // *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria: estestvennyye nauki*. 2013. № 7 (160). P. 121–125.
8. Воловичева Н.А., Королькова С.В. Особенности минералогического состава LI^+ – форм монтмориллонитсодержащих глин, полученных путем солевой и гидроксидной активации // *Вестник научных конференций*. 2017. № 2–5 (18). С. 19–21.
9. Воловичева Н.А., Королькова С.В. Features of the mineralogical composition of LI^+ – forms of montmorillonite-containing clays obtained by salt and hydroxide activation // *Vestnik nauchnich konferencyi*. 2017. № 2–5 (18). P. 19–21 (in Russian).
10. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Кормош Е.В. (Баранникова), Сиднина Н.А., Добродомова Е.В. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами монтмориллонитовых глин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. № 6 (4). С. 1327–1330.
11. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Кормош Е.В. (Баранникова), Сиднина Н.А., Добродомова Е.В. Sorption of heavy metal ions by native, enriched and modified forms of montmorillonite clays // *Sorbcionnye i hromatograficheskie process*. 2006. № 6 (4). P. 1327–1330 (in Russian).