

УДК 556:628.161.2  
DOI 10.17513/use.38078

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Пимнева Л.А.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционной способности по отношению к ионам марганца природных глинистых минералов каолина и монтмориллонита и их модифицированных форм. Поверхностные воды водотоков Тюменской области являются загрязненными. Распространенными загрязнителями являются тяжелые ионы металлов, которые представляют опасность для окружающей среды. В последнее время идет поиск новых сорбентов путем модификации доступных, дешевых и перспективных природных алюмосиликатов. В Тюменской области и соседних Свердловской и Курганской областях большие залежи глинистых минералов, обладающих сорбционными свойствами. В работе были использованы природные глинистые минералы каолин Ирбитского месторождения (Свердловская область) и монтмориллонитовая глина Кыштырлинского месторождения (Тюменская область). Для увеличения сорбционной способности глин подвергали их модифицированию химическими реагентами. Сорбционную способность определяли в статических условиях при 25 °С. Сорбцию проводили, используя модельные растворы сульфата марганца с концентрациями от 0,02 до 0,15 моль/л. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского анализа изучена структура природных и модифицированных форм монтмориллонитовой и каолиновой глин. Установлено увеличение обменной емкости с возрастанием концентрации ионов в растворах. Это подтверждает, что модифицированные природные каолиновые и монтмориллонитовые глины могут служить селективными сорбентами для извлечения ионов марганца из природных и сточных вод. Максимальная обменная емкость модифицированных форм монтмориллонитовой и каолиновой глин характерна для ОН-формы. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что сорбция ионов марганца происходит в основном по ионообменному механизму.

**Ключевые слова:** каолиновая глина, монтмориллонитовая глина, модификация глин, процесс сорбции, ионы марганца

## THE USE OF NATURAL CLAYS AS SORBENTS FOR THE TREATMENT OF NATURAL AND WASTEWATER

Pimneva L.A.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

This work is devoted to the study of the sorption capacity with respect to manganese ions by the natural clay minerals kaolin and montmorillonite and their modified forms. The surface waters of the watercourses of the Tyumen region are polluted. Common pollutants are heavy metal ions, which pose a danger to the environment. Recently, there has been a search for new sorbents by modifying affordable, cheap and promising natural aluminosilicates. There are large deposits of clay minerals with sorption properties in the Tyumen Region and neighboring Sverdlovsk and Kurgan regions. The natural clay minerals kaolin of the Irbit deposit (Sverdlovsk region) and montmorillonite clay of the Kyshtyrlinsky deposit (Tyumen region) were used in the work. To increase the sorption capacity of clays, they were modified with chemical reagents. Sorption capacity was determined under static conditions at 25 °C. Sorption was carried out using model solutions of manganese sulfate with concentrations from 0.02 to 0.15 mol/l. The structure of natural and modified forms of montmorillonite and kaolin clays has been studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray analysis. An increase in the exchange capacity with an increase in the concentration of ions in solutions was found. This confirms that modified natural kaolinite and montmorillonite clays can serve as selective sorbents for the extraction of manganese ions from natural and wastewater. The maximum exchange capacity of modified forms of montmorillonite and kaolin clays is characteristic of the ON-form. The experimental data obtained allow us to conclude that the sorption of manganese ions occurs mainly by the ion exchange mechanism.

**Keywords:** kaolin clay, montmorillonite clay, clay modification, sorption process, manganese ions

Поверхностные воды водотоков Тюменской области являются загрязненными ионами меди, марганца, кадмия, цинка [1]. Большая часть загрязняющих веществ поступает транзитом из ближайших соседних областей [2]. Многие промышленные предприятия сбрасывают несанкционированные сточные воды, что ухудшает качество воды. Наиболее опасными загрязнителями являются ионные формы тяжелых металлов [3]. В воде могут находиться ионы меди, кадмия, цинка, свин-

ца, марганца, кобальта, никеля, железа, хрома в виде неорганических и органических соединений. Наличие таких элементов в водных объектах приводит к угрозе всему живому, а также и здоровью человеку [4].

В настоящее время наиболее универсальным и экономически оправданным методом очистки воды является сорбционный метод. Он основан на использовании сорбентов как природных, так и синтетических. При использовании этого метода вводных

объектов происходит снижение тяжелых металлов в форме неорганических и органических соединений. Последние годы показывают большой интерес к природным сорбентам. В Тюменской области и соседних Свердловской и Курганской областях имеются большие залежи глинистых минералов, обладающих сорбционными свойствами. Свойства природных сорбентов можно улучшать путем модифицирования [5].

В данной работе исследовали сорбционную способность по отношению к катионам марганца природными глинистыми минералами каолином и монтмориллонитом, их модифицированных форм.

#### Материалы и методы исследования

В работе использовали природные глинистые минералы каолин Ирбитского месторождения (Свердловская область) и монтмориллонитовая глина Кыштырлинского месторождения (Тюменская область). Минералы представляют собой слоистые силикаты. Кристаллическая структура каолина является двухслойным пакетом, в котором чередуются кремнекислородные тетраэдры и алюминийкислородные октаэдры. Расстояние между пакетами составляет 0,4 нм. Монтмориллонит имеет трехслойную кристаллическую структуру, где между кремнекислородными тетраэдрами располагается слой алюминийкислородных октаэдров. У монтмориллонита кристаллическая решетка подвижная, расстояние между пакетами может изменяться от 0,4 нм до 1,0 нм, что характеризует высокую поглотительную способность. Благодаря сорбционным свойствам этих сорбентов при обработке их поверхности можно добиться максимального извлечения загрязняющих веществ [6, 7].

Природная глина каолин представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами частиц 2–20 мкм и насыпной плотностью 1,36 г/см<sup>3</sup>. Кыштырлинская глина, содержащая монтмориллонит, это серо-голубой порошок с размерами частиц 5–40 мкм и насыпной плотностью 2,01 г/см<sup>3</sup>.

Для увеличения сорбции природные глины модифицировали 2 М раствора-

ми соляной кислоты, гидроксидом натрия и хлористого натрия. Процесс модификации заключается внедрением в межслоевое пространство перечисленных растворов. Порошкообразные глины перемешивали с растворами в течение 60 мин до получения однородной массы. Затем полученные однородные массы промывали водой и высушивали на воздухе.

Определение изменения сорбционных свойств модифицированных сорбентов исследовали с использованием модельных растворов сульфата марганца. Модельными водными растворами сульфата марганца с концентрацией от 0,02 до 0,15 моль/л заливали 1 г твердой фазы модифицированных сорбентов. Растворы в течение суток перемешивали до установления равновесия.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Минералогический и химический состав каолинитовой и монтмориллонитовой глин определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре BRUKER D2 PHASER с линейным детектором LYNXEYE (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) аккредитованной лаборатории химического института Тюменского государственного университета. Уточнение структуры производилось методом Ритвельда в программе DIFFRAC.TOPAS.

Из анализа табл. 1 следует, что компонентный состав природных глин незначительно отличается по содержанию оксидов.

На рисунке 1 представлены СЭМ-микрофотографии образцов (СЭМ – сканирующий электронный микроскоп) сорбентов с сорбированными ионами марганца. Микрочастицы каолиновой глины имеют слоистую морфологию. В пространственной структуре каолина на один слой октаэдров гидроксида алюминия приходится один слой тетраэдров диоксида кремния, что вдвое больше, чем в трехслойных силикатах. Монтмориллонит относится к трехслойным силикатам, где два слоя тетраэдров и расположенный между ними октаэдрический слой.

Таблица 1

Содержание компонентов в составе каолинитовой (К) и монтмориллонитовой (ММТ) глин

Содержание	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
ММТ, % мас.	53,62	20,29	0,41	3,88	1,53	13,13	1,71	1,63
К, % мас.	54,55	27,23	1,29	0,96	3,81	9,94	–	

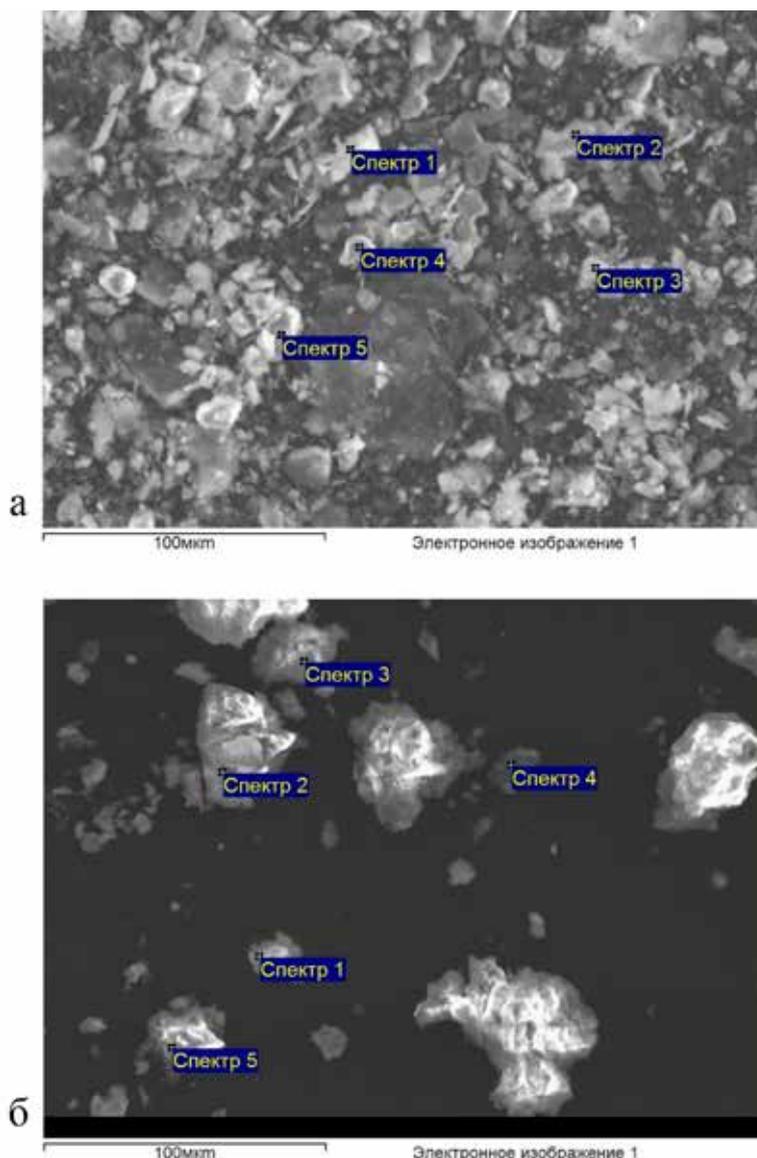


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии природного каолина (а) и Кыштырлинской глины, содержащей монтмориллонит (б), с сорбированными ионами марганца

Важнейшей характеристикой природных сорбентов является обменная емкость. В состав катионно-обменного комплекса глин входят катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . На рис. 2 представлены изотермы сорбции катионов марганца на используемых сорбентах. Графическая зависимость показывает, что с увеличением концентрации ионов марганца обменная емкость увеличивается. Процесс сорбции ионов марганца протекает по ионообменному механизму.

Сумма обменных катионов в зависимости от природы сорбента и формы модифицированного сорбента резко изменяется.

Наибольшая сорбция характерна для ОН-формы сорбентов. Наименьшее значение обменной емкости у природной формы сорбентов. В табл. 2 представлены катионные обменные емкости ионов марганца на природных сорбентах.

Результаты сорбции показывают, что монтмориллонитовая глина сорбирует катионы марганца в большем количестве по отношению к каолиновой глине. Применяемые природные сорбенты имеют структуру слоистых силикатов, которые подвергаются химической модификации соляной кислотой  $\text{HCl}$ , гидроксидом натрия  $\text{NaOH}$  и хлоридом натрия  $\text{NaCl}$ .

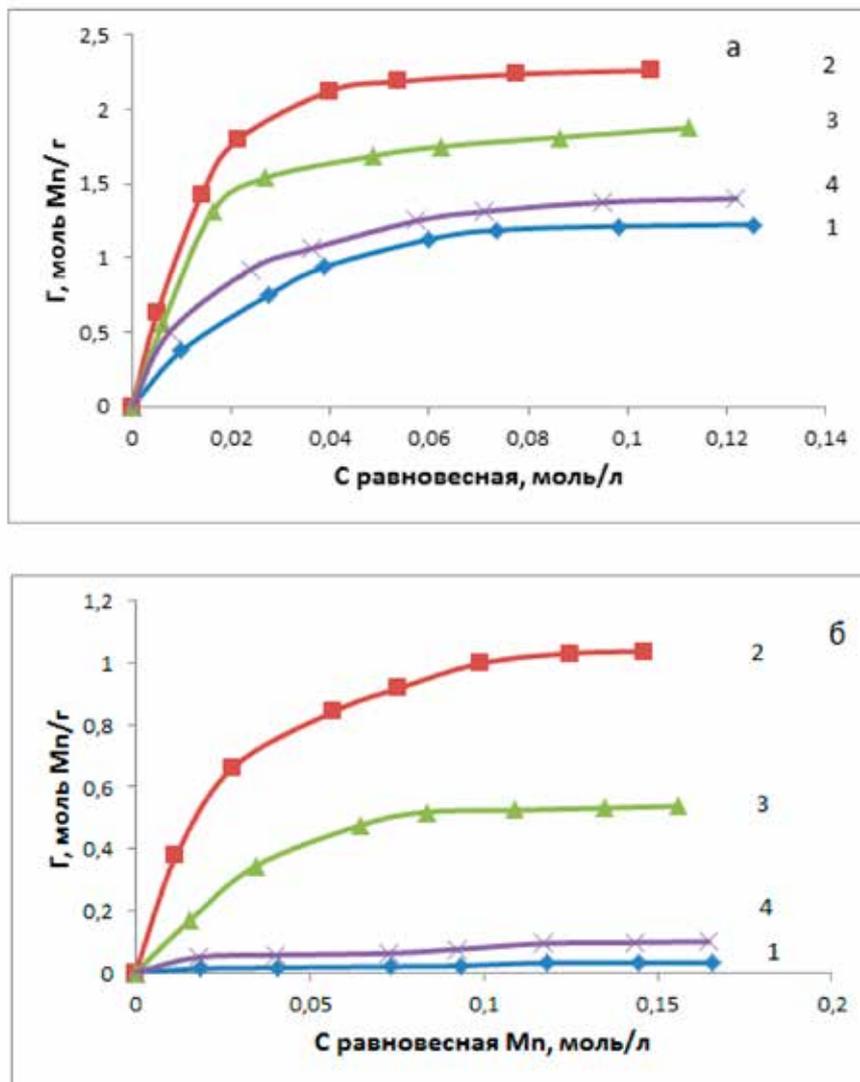


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов  $Mn^{2+}$  на природной (1) форме монтмориллонитовой (а) и каолинитовой (б) глин и модифицированных ОН- (2), Na- (3), Н- (4) формах

Таблица 2

Сумма обменных катионов марганца в природных сорбентах

Форма сорбента	Монтмориллонитовая глина	Каолинитовая глина
	Сумма обменных катионов марганца, мг-экв/100 г	
Природная	61,5	1,5
Н-форма	70,0	5,0
Na-форма	94,0	27,0
ОН-форма	113,0	52,0

В результате модифицирования у сорбентов увеличиваются межpacketное расстояние, удельная поверхность, происходит выщелачивание катионов, что увеличивает ионный обмен. Все изменения в сорбентах

при модифицировании приводят к росту обменной емкости. По данным химического анализа природных (табл. 1) и модифицированных (табл. 3) глин наблюдается изменение химического состава.

Таблица 3

Химический состав модифицированных NaCl образцов глин после сорбции

Содержание	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	MnO
ММТ, % мас.	47,30	18,86	0,21	4,18	0,44	20,50	2,13	1,22	2,77
К, % мас.	49,16	46,44	0,10	0,41	0,59	1,23	0,96	–	0,56

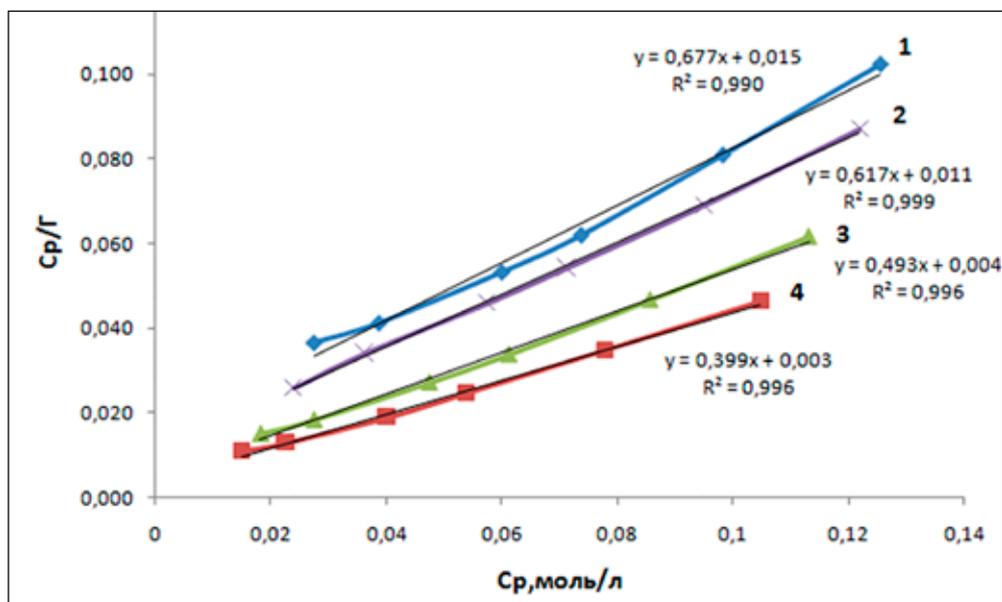


Рис. 3. Сорбционные изотермы марганца на природной (1) форме монтмориллонитовой глины и модифицированных ОН- (4), Na- (3), Н- (2) формах по линейным уравнениям Ленгмюра

После процесса модифицирования монтмориллонитовой глины происходит уменьшение содержания SiO<sub>2</sub> на 11,8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 7,05%, Na<sub>2</sub>O на 49%, K<sub>2</sub>O на 44%, CaO на 71,2%, TiO<sub>2</sub> на 34,1%, MgO на 25,2%. При модифицировании каолиновой глины уменьшается содержание оксидов SiO<sub>2</sub> на 10%, Na<sub>2</sub>O на 92,2%, K<sub>2</sub>O на 57,3%, CaO на 84,5%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 87,6%. Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают увеличение емкости обмена.

При обработке 2 М соляной кислотой природные монтмориллонитовая и каолиновая глины вызывают разрыв связи Me – O. В процессе химической активации изменяется состав катионов. Катионы Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> замещаются ионами марганца и вымываются из монтмориллонита и каолина.

При химической модификации в системе изменяется pH среды. В зависимости от pH у глинистых минералов образуется переменный заряд, который концентрируется на боковых сколах глинистых кристаллитов. В области высоких значений pH поверхность

монтмориллонита заряжается отрицательно. В итоге это способствует электростатическому взаимодействию положительно заряженных ионов марганца с отрицательной поверхностью глины. Сорбция ионов тяжелых металлов на глинистых минералах чаще протекает по ионообменному механизму. Ионный обмен у каолиновой глины происходит с поверхностными гидроксогруппами минерала, у монтмориллонитовой глины ионный обмен происходит как с поверхностными гидроксогруппами минерала, так и в межслойном пространстве.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции ионов марганца на природном и модифицированных формах монтмориллонитовой глины.

Анализ изотерм сорбции позволяет определить количественные характеристики сорбента: предельная обменная емкость, константа распределения. Константа распределения позволяет сравнивать между собой различные формы модифицированных сорбентов. Результаты определения этих величин представлены в табл. 4.

Таблица 4

Предельные сорбционные емкости и константы распределения на природной и модифицированных формах монтмориллонитовой глины

Форма сорбента	$\Gamma_{\infty}$ , моль/г	K, л/моль	R <sup>2</sup>
природная	1,48	45,13	0,990
H-форма	1,61	56,10	0,999
Na-форма	2,03	123,35	0,996
ОН-форма	2,51	133,00	0,996

Примечание:  $\Gamma_{\infty}$  – величина предельной сорбции (моль/г), K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, мл/моль; R<sup>2</sup> – коэффициент корреляции.

Из табл. 4 видно, что обменная емкость и константа распределения имеют наибольшее значение в монтмориллонитовой глине, модифицированной гидроксидом натрия.

### Выводы

– Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского анализа изучена структура природных каолиновых и монтмориллонитовых глин и их модифицированных форм.

– Поверхностные группы Si – OH и Al – OH у глин участвуют в ионном обмене с ионами марганца.

– Установлено, что с увеличением концентрации ионов марганца в растворах обменная емкость возрастает.

– Процесс сорбции ионов марганца на модифицированных сорбентах происходит по ионообменному механизму.

### Список литературы

1. Отчет об экологической ситуации в Тюменской области в 2021 г. Правительство Тюменской области. Тюмень,

2022 [Электронный ресурс]. URL: [https://admtymen.ru/files/upload/OIV/D\\_pedro/Доклад%20об%20экологической%20ситуации%20в%20Тюменской%20области%20в%202021%20году.pdf](https://admtymen.ru/files/upload/OIV/D_pedro/Доклад%20об%20экологической%20ситуации%20в%20Тюменской%20области%20в%202021%20году.pdf) (дата обращения: 15.06.2023).

2. Гузеева С.А. Экологическое состояние поверхностных вод и донных отложений города Тюмени // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2014. № 8. С. 134–139.

3. Царева С.А. Формы нахождения металлов в воде // Водные ресурсы. 2009. Т. 26, № 1. С. 71–75.

4. Фрумин Г.Т. Экологическая токсикология (экоотоксикология). Курс лекций. СПб.: Российский государственный гидрометеорологический университет, 2013. 179 с.

5. Полещук И.Н., Пинигина И.А., Созыкина Е.С. Извлечение ионов железа (III) из водных растворов модифицированными природными сорбентами // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 4. С. 65–70.

6. Переломов Л.В., Лагунова Н.Л., Переломова И.В. и др. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот // Известия Тульский государственный университет. Технические науки. 2013. № 6. Ч. 2. С. 237–245.

7. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 672–682.