

## ОБОГАЩЕНИЕ ПРИРОДНЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩИХ ГЛИН ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО НАНОСОРБЕНТА

Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Швецова М.Ж.,  
Рябцева Н.Н., Понамарева В.Е., Дogaева Л.А.

*АНО ВО «Белгородский университет кооперации, экономики и права»,  
Белгород, e-mail: kormosh-e@mail.ru*

В данной статье рассмотрено обогащение природной монтмориллонитсодержащей глины для повышения массового содержания в ней сорбционно-активного минерала монтмориллонита и оценены химико-технологические и коллоидные свойства обогащенных глин. Данное исследование направлено на дальнейшую перспективу использования их в качестве сорбента ионов тяжелых металлов. В качестве объекта исследования были использованы типичные глины Белгородской области. Обогащение природных глин проведено методом отмучивания с полным выделением фракций. Массовое содержание фракций установлено с использованием лазерного анализатора частиц. Показано, что наибольшее содержание составляют частицы с размером менее 10 мкм. По данным исследования низкое значение коллоидальности и водопоглощения указывает на щелочно-земельный бентонит, что позволяет предположить в большей степени кальциевую форму монтмориллонита. Рентгенофазовым анализом установлено, что основным сорбционно-активным минералом является монтмориллонит в кальциевой и натриевой форме, количественное содержание которого увеличилось в два раза в процессе обогащения. По мере увеличения дисперсности удельная поверхность и общий объем пор увеличиваются. По данным энергодисперсионного анализа заметно снижаются интенсивности спектров, характерных для титана и кремния, и возрастает интенсивность спектров для алюминия, магния, кальция, натрия, калия, железа. У обогащенных образцов были определены сорбционные свойства по отношению к ионам железа как наиболее часто встречающемуся загрязнителю сточных вод. По мере увеличения содержания монтмориллонита в образцах, эффективность сорбции достигает 100%, что позволяет рекомендовать обогащенный образец глины для разработки высокоэффективного сорбента очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** обогащение, монтмориллонит, адсорбция, глина, технологические свойства

## ENRICHMENT OF NATURAL MONTMORILLONITE-CONTAINING CLAYS FOR THE DEVELOPMENT OF HIGHLY EFFECTIVE NANOSORBENT

Kormosh E.V., Alyabeva T.M., Shvetsova M.Zh.,  
Ryabtseva N.N., Ponamareva V.E., Dogaeva L.A.

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

In this article, natural montmorillonite-containing clay was enriched to increase the mass content of the sorption-active mineral montmorillonite in it and the chemical, technological and colloidal properties of enriched clays were assessed. This study is aimed at the further prospect of using them as a sorbent for heavy metal ions. Typical clays of the Belgorod region were used as the object of study. Enrichment of natural clays was carried out by elutriation with complete separation of fractions. The mass content of fractions was determined using a laser particle analyzer. It has been shown that the highest content is made up of particles with a size of less than 10 microns. According to the study, low colloidality and water absorption values indicate alkaline earth bentonite, which suggests a predominantly calcium form of montmorillonite. X-ray phase analysis established that the main sorption-active mineral in enriched clays is montmorillonite in calcium and sodium form. Quantitative content determined of montmorillonite to be doubled during the enrichment process. As the dispersion increases, the specific surface area and total pore volume increase. According to energy dispersive analysis, the intensities of the spectra characteristic of titanium and silicon noticeably decrease and the intensity of the spectra for aluminum, magnesium, calcium, sodium, potassium, and iron increases. The sorption properties of the enriched samples with respect to iron ions, as the most common wastewater pollutant, were determined. As the content of montmorillonite in the samples increases, the sorption efficiency reaches 100%, which allows us to recommend the use of an enriched clay sample for the development of a highly effective sorbent for wastewater treatment.

**Keywords:** enrichment, montmorillonite, adsorption, clay, technological properties

Увеличивающиеся масштабы развития производственно-хозяйственной деятельности человека привели к высокой техногенной нагрузке на водные объекты в целом. К веществам, содержащимся в сточных водах в концентрациях, превышающих предельно допустимую, относятся ионы тяжелых металлов, жиры, нефтепродукты и др. [1].

Способов очистки сточных вод от поллютантов различной химической природы довольно много, и одним из них является сорбционный. Сорбенты могут быть представлены на основе органического сырья, например синтетические высокомолекулярные соединения. Это могут быть сорбенты растительного происхождения, такие

как торф, отходы подсолнечника, шелуха риса, гречки и т.д. Широко распространенной является группа сорбентов неорганической природы, таких как активированный уголь, оксиды алюминия, магния и цинка, цеолиты [2].

Широкое применение для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов находят природные гидроалюмосиликаты структурного типа 2:1, к которым относится монтмориллонит [3]. Использование в качестве сорбента природных материалов местного происхождения позволит более экономически выгодно решать экологические проблемы загрязнения природных вод.

Цель исследования – изучить влияние процесса обогащения природных монтмориллонитовых глин Белгородской области на химико-технологические и сорбционные свойства с целью оценки возможности использования обогащенных глин в качестве сорбента ионов тяжелых металлов.

#### Материалы и методы исследования

Для исследования использовались природные глины Шебекинского района Белгородской области – проба № 1, отобранная на глубине 3,5 м, и проба № 2, отобранная на глубине 4,5 м.

Качественное содержание монтмориллонита установлено методом рентгеноструктурного и адсорбционного люминесцентного анализа [4]. Определены кислотно-основные и химико-технологические показатели глин, такие как водопоглощение, коллоидальность, сульфидная сера [4].

Для получения обогащенных образцов глин был использован метод отмучивания с полным выделением фракций. Для этого навеска глины массой 100 г помещалась в литровый стакан высотой 40 см, заливалась дистиллированной водой и оставалась для набухания на 24 ч. Перед отбором пробы суспензию взмучивали в течение 1 мин и осуществляли взятие пробы.

Для выделения частиц разного размера отбор глиняной суспензии проводили в зависимости от плотности частиц и температуры (табл. 1). Отбор проб продолжался до тех пор, пока суспензия в сосуде не становилась полностью прозрачной. Образцы отстаивались и после декантации высушивались до постоянной массы при 105–110°C.

Количественный гранулометрический состав природных и обогащенных глин определяли сухим просеиванием, после чего полученные гранулометрические классы взвешивали и рассчитывали выход в процентах от общей массы, взятой для ситового анализа.

Значение удельной поверхности для природных и обогащенных образцов определен по методу БЭТ, а по методу ВЖН рассчитан суммарный объем пор.

Сорбционные свойства исследуемых образцов были оценены по способности адсорбировать ионы железа (III) с начальной концентрацией 0,1 ммоль/л ионов железа. Время сорбции составляло 90 мин, расход глины – 1 г на 50 мл раствора. Определение концентрации ионов железа проводили фотоколориметрическим методом по соответствующей методике [5].

Применение указанных методов позволило всесторонне оценить вещественный состав, текстурные и сорбционные свойства природных и обогащенных монтмориллонитсодержащих глин.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Природные глины являются типичными представителями глин Белгородской области, химический состав и некоторые химико-технологические свойства представлены в ранее опубликованных работах [6, 7].

Качественное содержание монтмориллонита установлено методом рентгеноструктурного и адсорбционного люминесцентного анализа [4].

Таблица 1

Зависимость размера частиц от продолжительности отстаивания и глубины отбора проб глиняной суспензии при 22,5–25 °

Размер частиц, мкм	Плотность частиц, г/см <sup>3</sup>	Высота отбора пробы, см	Промежуток времени отбора проб в зависимости от температуры	
			22,5 °	25 С
≥ 50	2,6	25	1 мин 49 с	1 мин 43 с
≥ 10	–	10	18 мин 06 с	17 мин 06 с
≥ 5	–	10	1 ч 12 мин 24 с	1 ч 08 мин 25 с
≥ 1	–	7	24 ч 36 мин 25 с	24 ч 18 мин 25 с

Таблица 2

Химико-технологические показатели природных и обогащенных глин

Показатели	Образец № 1		Образец № 2	
	природная	обогащенная	природная	обогащенная
Сульфидная сера	0,028	0,068	0,033	0,186
Железо в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	5,23	4,43	5,63
Коллоидальность	17,5	20,0	20,2	25,3
Водопоглощение	1,72	2,20	1,53	2

Таблица 3

Результаты ситового анализа глин

Размер ячеек сит, мм	Образец № 1		Образец № 2	
	Нативная	Обогащенная	Нативная	Обогащенная
	Выход классов, мас. %			
+04	19,7	10,40	20,2	9,05
+016	23,8	13,0	21,9	13,8
-016	56,6	76,6	57,9	76,7
Сумма, %	100	100	100	100

Определены кислотно-основные и химико-технологические показатели глин, такие как водопоглощение, коллоидальность, сульфидная сера [8].

Методом отмучивания были выделены образцы глин с размером частиц менее 50, 10, 5, 1 мкм. Для природных и обогащенных образцов были определены основные химико-технологические показатели, предъявляемые к бентонитовым глинам [9]. Результаты исследования представлены в табл. 2.

По данным исследования, низкое значение коллоидальности и водопоглощения указывает на щелочноземельный бентонит, что позволяет предположить в большей степени кальциевую форму монтмориллонита [10].

Процесс обогащения привел к уменьшению крупности глинистых частиц в обогащенных образцах по сравнению с природной глиной (табл. 3).

Для природных глин удельная поверхность в процессе обогащения увеличивается от 36–38 м<sup>2</sup>/г до 41–42 м<sup>2</sup>/г, 55–57 м<sup>2</sup>/г, 59–62 м<sup>2</sup>/г, 64–68 м<sup>2</sup>/г у образцов с размером частиц менее 50, 10, 5 и 1 мкм соответственно. При этом общий объем пор увеличивается от 0,052 см<sup>3</sup>/г для природной глины до 0,065–0,067 см<sup>3</sup>/г, 0,0826–0,0832 см<sup>3</sup>/г, 0,0895–0,0907 см<sup>3</sup>/г, 0,0987–0,105 см<sup>3</sup>/г у образцов с размером частиц менее 50, 10, 5 и 1 мкм соответственно. Как следует из полученных результатов, по мере увеличения дисперсности, удельная поверхность и об-

щий объем пор увеличиваются. Так, в сравнении с природной глиной для образца с размером частиц менее 1 мкм удельная поверхность увеличилась в 1,8 раза, а для образца с размером частиц менее 10 мкм – в 1,5 раза.

Массовое содержание глинистых фракций разного размера установлено с использованием лазерного анализатора частиц Micro Sizer 201 (рис. 1).

Установлено, что наибольшее содержание – 90% составляют частицы с размером частиц менее 10 мкм. Поскольку на основе обогащенной глины планируется разрабатывать сорбент, то наиболее выгодно проводить обогащение с выделением именно этой фракции.

Рентгенофазовым анализом установлено, что основным сорбционно-активным минералом в обогащенных глинах является монтмориллонит (рис. 2).

Условные обозначения: м – монтмориллонит, ил – иллит, кц – кальцит, кл – клиноптиллолит, к – каолинит; кв – низкотемпературный кварц, г – гидрослюда, пш – полевые шпаты, п – пиррофиллит

При расшифровке отражений на рентгеновской порошковой дифрактограмме можно говорить том, что обогащенный образец № 2 содержит преимущественно монтмориллонит в натриевой и кальциевой форме, а также имеются такие минералы, как иллит, каолинит, клиноптиллолит, кальцит, пиррофиллит, гидрослюда, полевые шпаты.

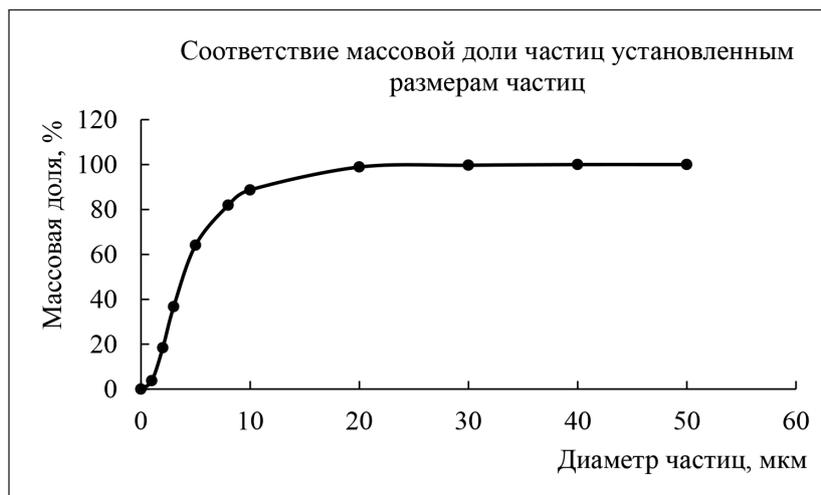


Рис. 1. Массовое распределение частиц в природной глине

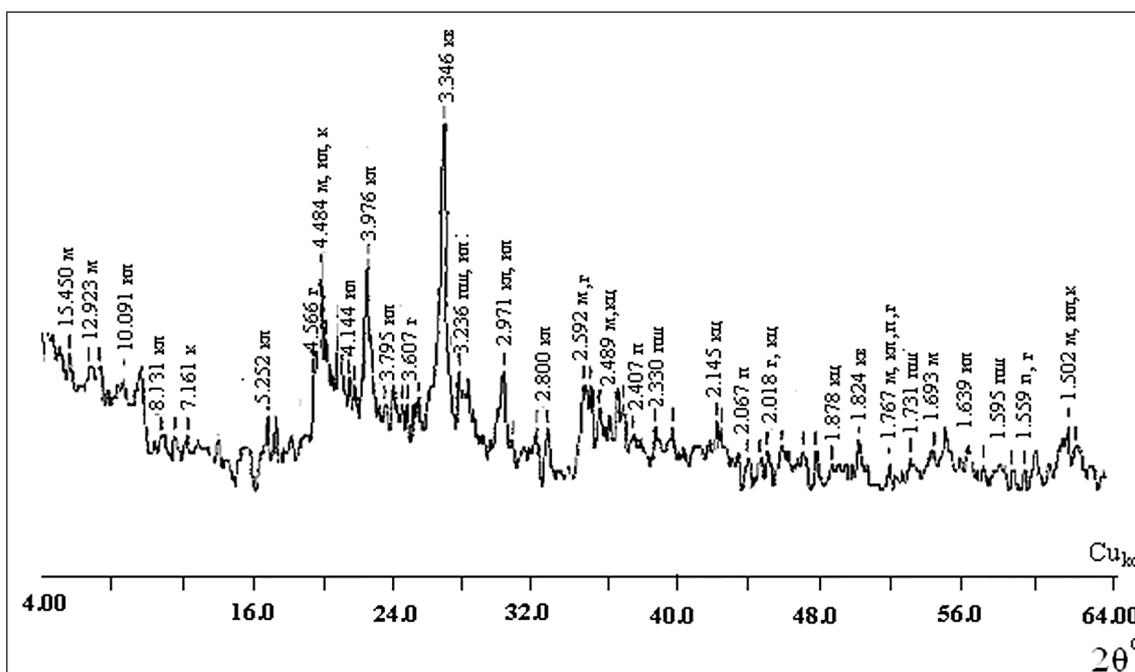


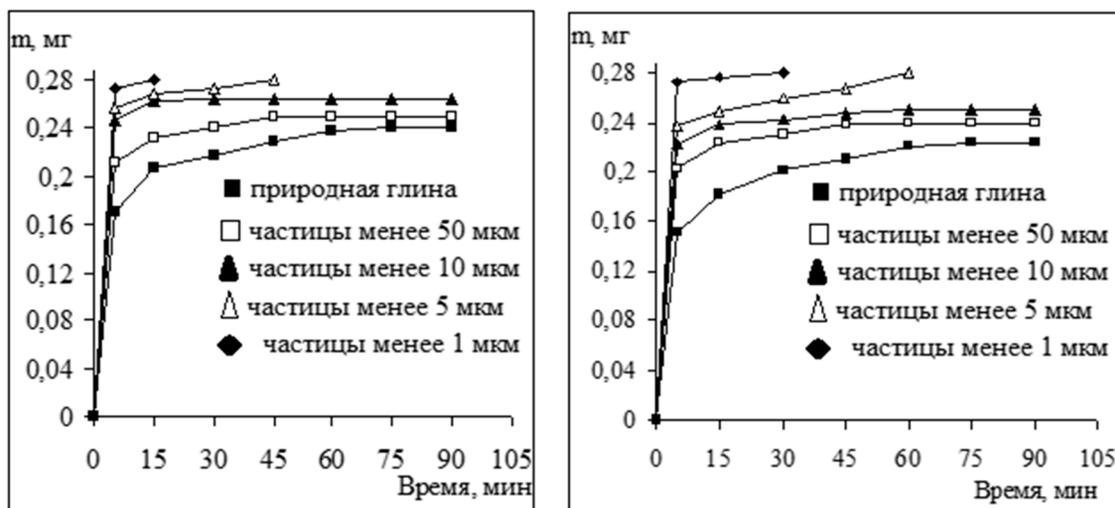
Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма обогащенной глины с размером частиц менее 10 мкм

Из данных рентгенофазового анализа следует, что сорбционно-активные минералы присутствуют во всех обогащенных образцах и содержание его увеличивается с уменьшением размера частиц фракции, что подтверждает количественное определение содержания монтмориллонита методом адсорбционного люминесцентного анализа.

Так, для образца № 1 содержание монтмориллонита, мас.%, увеличивается в следующем порядке: природный – 43,3; размер

частиц менее 50 мкм – 45,4, менее 10 мкм – 56,8, менее 5 мкм – 59,2; менее 1 мкм – 75,2. Для образца № 1 содержание монтмориллонита, мас.%, увеличивается в следующем порядке: природный – 50,2; размер частиц менее 50 мкм – 54,2, менее 10 мкм – 60,3, менее 5 мкм – 62,1, менее 1 мкм – 95,3.

Содержание монтмориллонита заметно возрастает в процессе обогащения, что связано с удалением части не способных к сорбции минералов, таких как иллит, палыгорскит, полевых шпатов, песка.



Образец № 1  
Образец № 2  
Рис. 3. Зависимость массы сорбированных ионов  $Fe^{3+}$  обогащенными глинами в сравнении с природными

Это также подтверждается данными химического анализа, по результатам которого заметно увеличение массового содержания оксидов магния, калия, натрия, кальция, алюминия. Поскольку сорбция ионов металлов протекает по обменному механизму, то увеличение содержания вышеуказанных оксидов будет способствовать повышению сорбционной способности минерала за счет увеличения обменных ионов, а именно магния, калия, натрия, кальция, алюминия в структуре минерала [11].

На всех исследуемых образцах определена сорбционная способность по отношению к ионам  $Fe^{3+}$  (рис. 3).

Общий вид кинетических кривых указывает на зависимость возрастания массы сорбированных ионов железа (III) от величины частиц сорбента и продолжительности сорбции. На кинетических кривых заметно время установления сорбционного равновесия – момента, когда произошло максимальное насыщение всех центров, отвечающих за сорбцию ионов железа (III). Для природной глины сорбционное равновесие наступает через 60 мин сорбции, при этом количество поглощенных ионов составило 0,223 и 0,248 мг для образцов № 1 и 2 соответственно. Для образцов сорбентов с размером частиц менее 50 мкм сорбционное равновесие установилось через 45 мин, и масса поглощенных ионов составила 0,241 и 0,262 мг соответственно для двух образцов. Максимум насыщения наступает через 30 мин для образцов с размерами ча-

стиц менее 10 мкм. При этом масса сорбированных ионов 0,27 мг для двух образцов. Максимальное насыщение наступает через 5 мин, для частиц с размером менее 1 мкм и кривая продолжает свой рост, что свидетельствует о наличии еще вакантных позиций для сорбции ионов железа (III).

По мере увеличения содержания монтмориллонита в образцах эффективность сорбции достигает 100%, что позволяет рекомендовать использовать обогащенный образец глины для разработки высокоэффективного сорбента очистки сточных вод.

### Заключение

Обогащение природной глины проводилось методом отмучивания, который полностью разделяет фракции. По результатам анализа порошковой рентгеновской дифракции можно определить, что обогащенные образцы содержат кальциевый и натриевый монтмориллонит.

По сравнению с природной глиной удельная поверхность обогащенного образца увеличилась в 1,5–1,6 раза. По мере увеличения дисперсности удельная поверхность и общий объем пор увеличиваются. Так, в сравнении с природной глиной для образца с размером частиц менее 1 мкм удельная поверхность увеличилась в 1,8 раза, а для образца с размером частиц менее 10 мкм – в 1,5 раза. Установлено, что наибольшее содержание – 90% составляют частицы с размером частиц менее 10 мкм. Поскольку на основе обогащенной глины

планируется разрабатывать сорбент, то наиболее выгодно проводить обогащение с выделением именно этой фракции.

Проведено изучение сорбционных свойств по отношению к ионам железа (III) обогащенными и природными глинами. По мере увеличения содержания монтмориллонита в образцах эффективность сорбции достигает 100%, что позволяет рекомендовать использовать обогащенный образец глины для разработки высокоэффективного сорбента очистки сточных вод.

#### Список литературы

1. World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda. World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2022. 614 p.
2. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В., Труфанов Д.А., Кзар Д.А. Комплексная оценка вещественного состава глины месторождения «Никольское» как природного неорганического сорбционно-активного материала // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25, № 7. С. 38–42.
3. Kovalchuk I. Clay-Based Sorbents for Environmental Protection from Inorganic Pollutants // Presented at the 7th International Electronic Conference on Water Sciences. 2023. P. 5–10.
4. Королькова С.В. Коллоидно-химические свойства монтмориллонит-иллитовых глин, активированных солевыми растворами. дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2012. 158 с.
5. ГОСТ 32514-2013. Фотоколориметрический метод определения железа. М.: Стандартинформ, 2019. 13 с.
6. Везенцев А.И., Голдовская-Перистая Л.Ф., Добродомова-Копылова Е.В., Перистый В.А., Кормош Е.В., Здоренко Н.М. Монтмориллонитовые глины для сорбционной очистки почвы от подвижных форм свинца // Успехи современного естествознания. 2017. № 8. С. 7–12.
7. Голдовская-Перистая Л.Ф., Везенцев А.И., Перистый В.А., Добродомова-Копылова Е.В. Кинетика и эффективность сорбции ионов меди из водных растворов сорбентами различной химической природы // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 11 (232). С. 117–128.
8. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003. 22 с.
9. Зыкова И.В., Исаков В.А. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе модифицированных бентонитовых глин // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2018. № 3. С. 56–60.
10. Апкарьян А.С., Саблина Т.Ю. Физико-технические свойства глины корниловского месторождения Томской области // Известия вузов. Физика. 2022. Т. 65, № 7 (776). С. 35–41.
11. Везенцев А.И., Горбунова Н.М., Соколовский П.В., Марьянских С.Г., Чуб А.В., Нгуен Х.Т., Грейш А.А. О механизме адсорбции ионов меди на бентонитовой глине // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. Т. 71, № 4. С. 651–655.