

## ХИМИЯ

УДК: 542.973:547.12

### К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩИХ ГЛИН В ДИЗАЙНЕ СОРБЕНТОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

**А.И. Везенцев<sup>1</sup>,  
Нгуен Хоай Тьяу<sup>2</sup>,  
Т.А. Савицкая<sup>3</sup>,  
Н.Г. Габрук<sup>1</sup>,  
И.И. Олейникова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85  
E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

<sup>2</sup> Институт экологических технологий Академии наук и технологий Вьетнама, A30 Building, 18 Hoang Quoc Viet Road – Cau – Clay – District, Hanoi, Vietnam

E-mail: vp@iet.ca.vn

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет, Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Ленинградская, 14  
E-mail: savitskayaTA@bsu.by

Актуальность работы обусловлена потребностью современного общества в новых сорбционных материалах для очистки природных и техногенных вод от поллютантов различного происхождения. Для отработки физико-химических основ технологии создания сорбционно-активных материалов из монтмориллонит содержащих глин, в качестве объекта исследования выбраны образцы монтмориллонит содержащих глин месторождения Тамбо, провинции Ламдонг, Вьетнам. Экспериментально доказано, что направленный дизайн глин позволяет увеличить удельную поверхность в два раза, ёмкость обмена – в 1.4 раза, поглонительную способность ионов свинца (II) – в 1.5 раза.

Ключевые слова: монтмориллонит содержащие глины, направленный дизайн, химический и морфологический состав, химическое модифицирование, сорбционные характеристики, тяжелые металлы.

### Введение

Глобальное загрязнение воды ставит задачу создания новых сорбционных материалов для очистки её от поллютантов различного происхождения. Особую опасность представляет загрязнение воды тяжелыми металлами, такими как кадмий, ртуть, свинец и др. Поэтому к современным сорбентам предъявляются требования не только по высокой эффективности, но и селективности действия, что может быть решено путем модифицирования природных глинистых минералов структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой с целью получения сорбентов с заданными свойствами.

Модифицирование глин, как физическое, так и химическое позволяет получить материал, обладающий новыми или улучшенными свойствами, отвечающими поставленным практическим задачам. В настоящее время продолжают разрабатываться способы модифицирования глинистых материалов, позволяющие увеличивать поровые пространства, удельную поверхность, ионный обмен и, таким образом, способствующие улучшению таких сорбционных характеристик как емкость и скорость сорбции [1].

Под дизайном сорбентов мы понимаем направленное воздействие физических и химических факторов на природные глинистые минералы, а также составление композитов на их основе с целью изменения морфологии поверхности, улучшения структурных характеристик и повышения сорбционной активности по отношению к отдельным поллютантам.

Целью данного исследования было использование модификаторов в дизайне сорбентов и определение влияния гетероатомов (азот, сера) на коллоидно-химические свойства монтмориллонитовых глин, с перспективой использования их в процессах сорбции тяжелых металлов.



### Материалы и методы

В работе были исследованы образцы нативных бентонитовых глин месторождения Тамбо, провинции Ламдонг, Вьетнам. Образцы глин представляли собой тонкодисперсные порошки серовато-желтого цвета. Химический состав глинистых минералов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа, определение минералогического состава – рентгенофазовым методом с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series x-rayworkstation. Изучение гранулометрического состава проводили на лазерном анализаторе дисперсного состава твердых материалов Microtrac S3500. Величину удельной поверхности образцов определяли с помощью анализатора удельной площади поверхности TriStar II 3020 методом низкотемпературной адсорбции азота. Изменение физико-химических и коллоидно-химических характеристик определяли по величинам емкости обмена и удельной поверхности по метиленовому голубому (МГ) и конго красному (КК) спектрофотометрически, поглотительную способность нативных и модифицированных образцов и кинетику сорбции изучали по отношению к ионам свинца (II) и кадмия (II).

Модифицирование нативной глины проводили растворами двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) – образец ГХ-1 [2]; мочевины (образец ГХ-2) и тиосульфата натрия (образец ГХ-3). Для определения равновесных концентраций использовали метод инверсионной вольтамперометрии (анализатор «АКВ-07МК»).

### Результаты и обсуждения

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что образцы глинистых минералов содержат в своем составе оксиды кремния, алюминия и кальция ( $\text{SiO}_2$  – 56.62 масс.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20.9 масс.% и  $\text{CaO}$  – 0.62 масс.%), что характерно для бентонитовых глин на основе минералов группы монтмориллонита, а именно, алюминиевого диоктаэдрического монтмориллонита с ионами щелочноземельных металлов в межпакетных позициях, в данном случае ионами кальция.

В результате анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм выявлено, что образцы нативных глин имеют в своем составе монтмориллонит 45 масс.%. Сопутствующими минералами являются каолинит, иллит, кварц, гетит, хлорит, доломит.

Гранулометрический анализ нативных образцов показал достаточно равномерное распределение частиц по размерам. Наибольшая доля частиц (60–80%) имеет размер 1.5 – 6 мкм.

Текстурные характеристики образцов нативной глины, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота, следующие:

- удельная поверхность исследуемых образцов по БЭТ в точке  $P/P_0=0.32439$  составляет в среднем  $51.26 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- удельный объем пор в образцах  $0.071140 \text{ см}^3/\text{г}$ ;
- средний размер пор образцов 5.46 нм.

Для определения сорбционной способности нативных глин проведены испытания по отношению к метиленовому голубому и конго красному. Параметры эксперимента следующие: масса навески глины – 1 г, объем рабочего раствора – 20 мл, концентрация индикаторов – 20 мг/л, время контакта – 24 часа, повторность трехкратная. Установлено, что представленные образцы имеют высокую сорбционную способность по отношению к МГ – 98.2 масс.%. Это связано с тем, что суммарная поверхность минералов, слагающих монтмориллонитовые глины, имеет отрицательный электрокинетический потенциал, в то время как заряд МГ положительный. Низкая сорбционная способность глины по отношению к КК (17.15 масс.%) объясняется отрицательным зарядом поверхности монтмориллонитовой глины и отрицательным зарядом КК, что соответствует литературным данным [3].

Повышение сорбционной способности твердых веществ осуществляется путем увеличения их удельной поверхности. В качестве рабочей гипотезы разработано положение, заключающееся в том, что обработка монтмориллонит содержащей глины модифицирующими агентами будет способствовать процессу физической сорбции азотсодержащих органических молекул в межпакетных позициях и процессу появления и увеличения отрицательного заряда в кристаллической решетке монтмориллонита. Кроме того, возможно связывание катионов металлов за счет координационного взаимодействия.

Предварительные условия модифицирования – продолжительность экспозиции и концентрация растворов модификатора были отработаны на растворе Трилона Б. Продолжительность экспозиции изменяли от 1 до 24 часов, концентрации растворов модификаторов находились в пределах от 0.01 н до 0.1 н. Установлено, что наилучшими модифицирующими агентами являются азотсодержащие Трилон Б (0.01 моль экв/л, экспозиция в течение 1 час) и мочевина (0.02 моль экв/л, экспозиция в течение 1 час). Модифицирование монтмориллонит содержа-

щих глин существенно изменяет сорбционные свойства нативного образца (рис. 1): емкость обмена повышается в 1.4 раза, а удельная поверхность увеличивается практически вдвое.

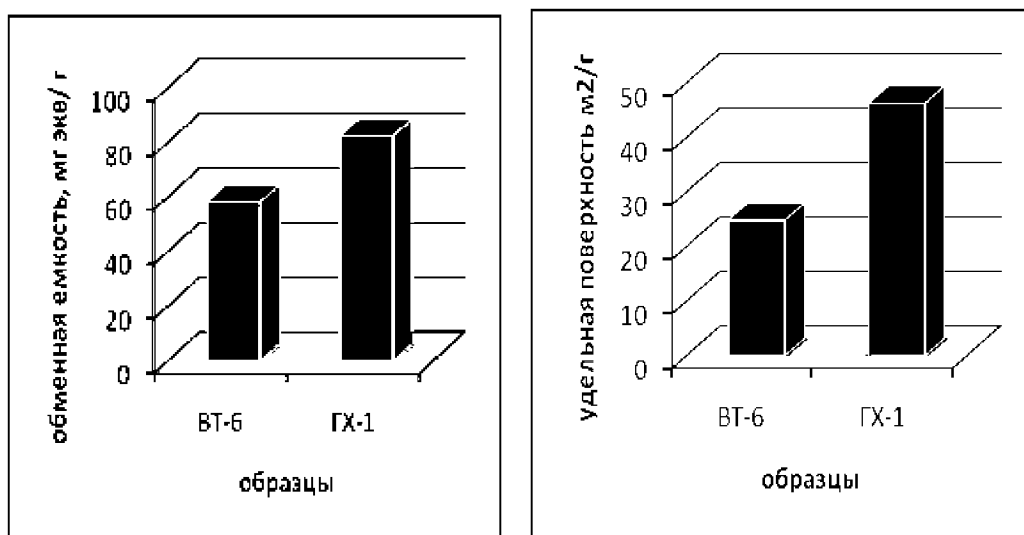


Рис. 1. Изменение характеристических параметров образцов глины, модифицированной комплексообразующим реагентом трилоном Б

Поглотительная способность модифицированных образцов изучена по сорбции ионов свинца (II) и кадмия (II) из модельных растворов. Исходные растворы тяжелых металлов с концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением соответствующих навесок солей Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O «х.ч.» и Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Концентрацию тяжелых металлов представляли в мг/л, как принято в технологии очистки воды. Соотношение сорбент : раствор сорбата = 1 г сорбента на 10 мл раствора. Время установления сорбционного равновесия определяли заранее. Как правило, продолжительность контакта сорбента и раствора не превышала 120 мин. Равновесные концентрации ионов Pb<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> определяли методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе «АКВ-07МК» по стандартной методике [4]. Результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Поглощительная способность нативных глин и модифицированных образцов по отношению к ионам свинца (II) и кадмия (II)

Полученные результаты показали, что химическое модифицирование, даже при одном и том же гетероатоме, по разному сказывается на сорбционной активности глин по отношению к Cd<sup>2+</sup>. Так, модифицированная Трилоном Б глина (ГХ-1), сорбирует ионы Cd<sup>2+</sup> вдвое меньше, чем контрольный образец, тогда как сорбция этого иона на модифицированной мочевиной глине (ГХ-2) в 1.5 больше. Можно предположить, что не только гетероатом вносит свой вклад в механизм сорбционных процессов, но и доля функциональных групп (карбоксильных, амино-групп), как и их природа, обуславливают активность этого процесса. Модифицирование тиосульфатом натрия снижает поглощительную способность нативной глины незначительно по Pb<sup>2+</sup> и в два раза по Cd<sup>2+</sup>. Анализ результатов экспериментальных исследований, показывает

избирательность поглочительных процессов и необходимость оптимизации условий модифицирования для подготовки образцов целевого назначения.

Для изучения сущности происходящих процессов и подбора эффективных модифицирующих агентов, нами исследована кинетика сорбционных процессов ионов нативными и модифицированными глинами (рис. 3а и 3б).

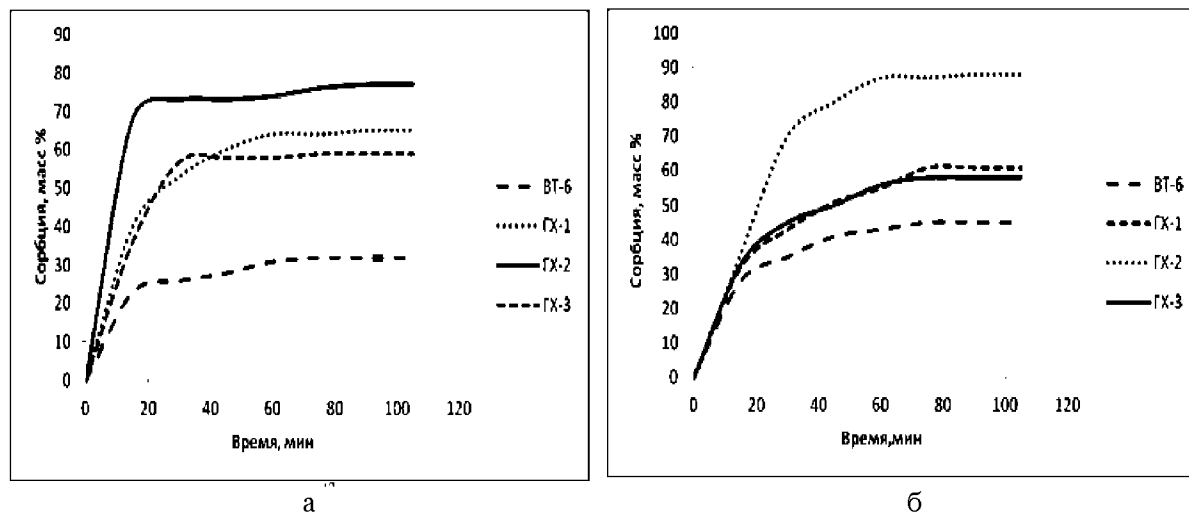


Рис. 3. Кинетика сорбции ионов экспериментальными сорбентами а)  $Pb^{2+}$  и б)  $Cd^{2+}$

Результаты, полученные при изучении кинетики сорбции, могут свидетельствовать о том, что процесс сорбции протекает через несколько стадий. Начальная стадия взаимодействия в системе «сорбент – сорбат» – это процесс, связанный с формированием активированного адсорбционного комплекса. Вместе с тем стоит отметить, что для окончательного подтверждения механизма сорбции необходимо провести квантово-химические расчеты. Экспериментально выявлено, что активность сорбции на модифицированной глине выше, чем на нативной, что можно объяснить влиянием гетероатома азота на поверхность модифицированных глин. Более того, по характеру кинетических кривых можно предположить различный механизм сорбции. Так, на рисунке 3а вид кривых соответствует процессам, обусловленным формированием монослоя, а на рисунке 3б вид кривой позволяет предположить параллельное протекание конкурентного сорбционного процесса, существенно зависящего от времени сорбции.

### Выводы

1. Выявлено, что изученные образцы являются бентонитоподобными глинами на основе алюминиевого диоктаэдрического монтмориллонита с ионами кальция в межpacketных позициях.
2. Установлено, что в образцах нативной глины наблюдается достаточно равномерное распределение частиц по размерам. Наибольшая доля частиц (60–80%) имеет размер 1,5–6 мкм.
3. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены текстурные характеристики образцов нативной глины: удельная поверхность исследуемых образцов по БЭТ в точке  $P/P_0=0.32439$  составляет в среднем 51.26 м<sup>2</sup>/г; удельный объем пор в образцах равен 0.071140 см<sup>3</sup>/г; средний размер пор образцов 5.46 нм.
4. Экспериментально доказано, что направленный дизайн нативных глин путем химического модифицирования позволяет улучшить важнейшие сорбционные характеристики, а именно: емкость обмена возрастает в 1.4 раза, а удельная поверхность увеличивается вдвое.
5. Доказано, что в результате модифицирования раствором Трилона Б (0.01 моль экв/л, экспозиция 1 час) и мочевиной (0.02 моль экв/л, 1 час) монтмориллонит содержащих глин поглощательная способность по отношению к ионам свинца возрастает в 1.5 раза, а по отношению к ионам кадмия снижается, что обуславливает невозможность использования серосодержащего модификатора в дизайне сорбентов.
6. Проведенное исследование позволяет утверждать, что направленный дизайн монтмориллонитовых глин путем модифицирования азотсодержащими агентами дает широкие возможности для создания сорбентов с новыми качественными характеристиками.



### Список литературы

1. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
2. Харитонова М.Н., Везенцев А.И., Габрук Н.Г. Модификация глин различных месторождений // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: Материалы Международной молодежной науч. конф. (Белгород, 12–14 нояб., 2013 г.) – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2013. – Ч. 2. – С. 191–193.
3. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 624 с.
4. ГОСТ 21216.0-93, ГОСТ 21216.2-93. «Сырье глинистое. Методы анализа». – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 40 с.

## THE USING OF MONTMORILLONITE-CONTAINING CLAYS IN A DESIGN OF SORBENTS WITH THE SET PROPERTIES

**A.I. Vesentsev<sup>1</sup>,  
Nguyen Hoai Chau<sup>2</sup>,  
T.A. Savitskaya<sup>3</sup>,  
N.G. Gabruk<sup>1</sup>,  
I.I. Oleynikova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Belgorod State Nation Research University, 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia

E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

<sup>2</sup>Vietnam Academy of Sciences and Technology (VAST) Institute of Environmental technology

E-mail: vp@iet.ca.vn

<sup>3</sup>Belarusian State University, 14 Leningradskaya St., Minsk, Belarus

E-mail: savitskayaTA@bsu.by

The relevance of this work is caused by need of modern society for new sorption materials for purification of natural and technogenic waters of pollutants of various origin. For working off of physical and chemical bases of technology of creation of sorption and active materials from montmorillonite of containing clays, as object of research samples montmorillonite of containing clays of a field of Tambo, the province Lamdong, Vietnam are chosen. It is experimentally proved that the directed design of clays allows to increase a specific surface twice, exchange capacity by 1.4 times, absorbing ability of ions of lead (II) by 1.5 times.

Keywords: montmorillonite-containing clays, design of clays, chemical and mineral composition, chemical modification, sorption characteristics.