

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(Н И У « Б е л Г У »)**

**ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ**

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕГО
МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 07001747
Анарбекова Жанбота Канаткызы

Научный руководитель
д.т.н., профессор
Везенцев А.И.,
д.х.н., доцент
Кудреева Л.К.

Рецензент
Зав. Аптекой ОГБУЗ
«Шебекинская ЦРБ»,
к.фарм.н. Бондарев А.В.

БЕЛГОРОД 2018

РЕФЕРАТ

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, включающего 107 наименований и 2-х приложений. Работа изложена на 133 страницах, включающего 46 рисунков, 29 таблиц.

Ключевые слова: бентонитовая глина, монтмориллонит, отмывка, кислотная обработка, модифицирование, магнийсодержащая глина, энтеросорбент, адсорбция, очистка воды, детоксикация организма.

Целью данной работы является: Разработка энтеросорбента на основе магнийсодержащего монтмориллонита с адсорбционными свойствами по отношению ионам Cu^{2+} и метиленовому голубому с блокированными активными центрами отвечающих за адсорбцию ионов магния.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Детализировать вещественный (химический, минералогический, гранулометрический) состав бентонитовых глин месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области.

2. Провести обогащение глины монтмориллонитом с целью получения высокодисперсной фракции;

3. Исследовать влияние кислотной и солевой обработки глин на их вещественный состав, структурно-морфологические и коллоидно-химические свойства глин;

4. Провести сравнительное исследование сорбционной способности обогащенных и модифицированных образцов глин по отношению к ионам Cu^{2+} и метиленовому голубому;

5. Определить антибактериальную способность полученного сорбента.

Объекты исследования: глина месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области.

Научная новизна работы: Установлено взаимосвязь между условиями модифицирования, удельной поверхностью, коллоидно-химическими свойствами и кристаллической структуры монтмориллонитовой глины Сузакского района Южно-Казахстанской области месторождения «Озерное» в

процессе обогащения, кислотной-обработки и модифицирования ионами магния. Разработаны оптимальные параметры модифицирования энтеросорбента на основе магнийсодержащего монтмориллонита. Установлено, что модифицирование глины Сузакского района Южно-Казахстанской области месторождения «Озерное» приводит к блокированию активных центров отвечающих за адсорбцию ионов магния. Изучено влияние времени на переход катионов Mg^{2+} из структуры глины в раствор. Определены закономерности адсорбции метиленового голубого, ионов Cu^{2+} экспериментальными адсорбентами.

Теоретическая и практическая значимость: Определены оптимальные условия модифицирования природных монтмориллонитовых глин при обогащении, кислотной обработке и модифицирования ионами магния с целью повышения эффективности очистки водных сред от ионов Cu^{2+} и метиленовой голубой. Установлено, что модифицирование глин ионами магния позволяет увеличить сорбционную способность в 2 раза для ионов Cu^{2+} . Выявлено что природную глину месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области можно использовать для умягчения воды.

Установлен оптимальный режим кислотной обработки глин, при котором достигается увеличение удельной поверхности в 6 раз.

Разработан энтеросорбент на основе магнийсодержащего монтмориллонита с блокированными активными центрами, отвечающими за адсорбцию ионов магния. Разработанный энтеросорбент в перспективе можно употреблять как антацидное средство, а также в качестве слабительного, успокаивающего, спазмолитического для ЖКТ, регулирующего рост костной ткани и работу сердца.

Методология и методы исследований: методы энергодисперсионного анализа, классической аналитической химии, метод низкотемпературной адсорбции азота, спектрофотометрический метод, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Публикации: По теме диссертации опубликована 1 статья в международной научно-технической конференции «ИННОВАЦИОННЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ» (г. Алушта, Республика Крым, 2018г.)

Благодарность: Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н., профессору, зав. кафедрой общей химии Института инженерных технологий и естественных наук Белгородского Государственного Национального Исследовательского Университета Везенцеву А.И. и д.х.н., доценту кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, зам. декану по учебной, методической и воспитательной работе Казахского Национального Университета им. аль-Фараби Кудреевой Л.К. Хочу поблагодарить сотрудников Центра Коллективного Пользования «Технологии и Материалы НИУ» «БелГУ» инженеру Япрынцева М.Н. за помощь проведения рентгенофазового анализа, также инженеру Новикову В.Ю. за помощь проведения энергодисперсионного анализа, также выражаю благодарность кандидату ветеринарных наук, доценту Буханову В.Д., аспиранту Михайлюковой М.О. Выражаю благодарность сотрудникам «Института Металлургии и Обогащения» (Алматы, Казахстан) кандидату технических наук, заведующему лабораторией физическим методов исследования Розахуновой Г.С. и младшему научному сотруднику Бахытулы Наурызбеку за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Роль магния в организме	11
1.2 Синтез магнийсодержащего монтмориллонита	14
1.3 Природные магниевые монтмориллониты	17
1.4 Адсорбционная очистка воды.....	19
1.5 Bentonитовые глины	25
1.6 Структура монтмориллонита	27
1.7 Адсорбенты в медицине	33
1.8 Кислотная обработка глин	36
Выводы по главе 1	42
2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА	43
2.1 Оборудование, материалы и реактивы.....	43
2.1.1 Исследовательское оборудование	43
2.1.2 Лабораторная посуда и вспомогательное оборудование.....	45
2.1.3 Материалы и реактивы	47
2.1.4 Объекты исследования	47
2.2 Методы исследования	49
2.2.1 Обогащение природной глины	49
2.2.2 Кислотная обработка глин	50
2.2.3 Модифицирование монтмориллонит содержащих глин ионами магния	51
2.2.4 Определение химического состава нативной глины и экспериментальных адсорбентов	51
2.2.5 Определение минералогического состава нативной глины и экспериментальных адсорбентов	52

2.2.6	Определение гранулометрического состава нативной глины и экспериментальных адсорбентов	52
2.2.7	Определение структурно-морфологических характеристик нативной глины и экспериментальных адсорбентов	53
2.2.8	Определение текстурных характеристик экспериментальных адсорбентов	53
2.3	Методика определения десорбции ионов магния	54
2.4	Определение антибактериальной активности глины модифицированной ионами магния	56
2.5	Определение адсорбционной способности.....	61
2.5.1	Определение поглотительной способности экспериментальных адсорбентов по отношению к органическому красителю метиленовому голубому	61
2.5.2	Определение поглотительной способности экспериментальных адсорбентов ионов Cu^{2+}	64
2.5.2.1	Построение градуировочного графика	64
2.5.2.2	Выбор оптимальной экспозиции	64
2.5.2.3	Исследование адсорбции ионов меди на экспериментальных образцах	65
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ		66
3.1	Определение вещественного состава природной глины месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области и экспериментальных образцов	66
3.1.1	Химико-минералогический состав природной глины	66
3.1.2	Химический состав обогащенных глин	68
3.1.3	Химический состав кислотно-обработанных глин	69
3.1.4	Химический состав глины модифицированной хлоридом магния	73

3.1.5	Минералогический состав обогащенных глин	75
3.1.6	Минералогический состав кислотно-обработанных глин	76
3.1.7	Минералогический состав глины модифицированной ионами магния	77
3.2	Гранулометрический состав экспериментальных образцов	78
3.2.1	Гранулометрический состав обогащенных глин	78
3.2.2	Гранулометрический состав кислотно-обработанных глин	79
3.2.3	Гранулометрический состав глины модифицированной ионами магния	80
3.3	Определение структурно-морфологически характеристик природной глины и экспериментальных образцов	81
3.3.1	Структурно-морфологические характеристики природных глин	81
3.3.2	Структурно-морфологические характеристики отмытых глин	82
3.3.3	Структурно-морфологические характеристики кислотно-обработанных глин	83
3.3.4	Структурно-морфологические характеристики глины модифицированной ионами магния	84
3.4	Изучение текстурных характеристик экспериментальных образцов	85
3.5	Определения десорбции ионов магния	96
3.6	Изучение антибактериальной активности глины модифицированной ионами магния	102
3.7	Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин месторождения «Озерное» по отношению к ионам меди	104
3.8	Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин месторождения «Озерное» по отношению к метиленовому голубому	113
	ВЫВОДЫ	121

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	122
Приложение А	134
Приложение Б	135

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в Казахстане в том числе и в России научно-технический прогресс и рост производительных сил, помимо повышения уровня жизни людей, несут с собой серьезную проблему – как разрушение окружающей природы. Ухудшение экологической обстановки неотвратимо и отрицательно сказывается на здоровье населения, проживающего в городах и их окрестностях. Загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов всегда потенциально опасно из-за внедрения тяжелых металлов из гидро- и литосферы через метаболические и трофические цепи в живые организмы, в том числе и человека.

Для решения этих проблем наиболее эффективным методом является применение натуральных энтеросорбентов, которые безопасны для организма. Они инактивируют патогенные микроорганизмы и выводят из него продукты их жизнедеятельности, а также продукты нарушенного метаболизма и токсичные соединения, полученные из внешней среды. Энтеросорбенты используются для связывания токсинов, метаболитов, а также других веществ в пищеварительном тракте человека. Поэтому они являются перспективными для уменьшения содержания вредных веществ (пестицидов, тяжелых металлов, радиоактивных элементов) в продуктах питания и питьевой воде, лечения ряда заболеваний, а также их профилактики. Иногда энтеросорбенты адсорбируют не только вредные вещества в организме живого существа, они могут адсорбировать некоторые важные для организма элементы таких как магний. Недостатки магния приводит к серьезным проблемам со здоровьем. Связи с этим актуальной проблемой является создание стабильных адсорбентов, которые способны адсорбировать вредные вещества, но в то же время они не только не адсорбируют ионы магния, но даже позволяет увеличивать его содержание в организме человека.

Научно-обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных адсорбировать примеси органического и

неорганического происхождения, связан с поиском недефицитных природных материалов и изучением возможностей их модифицирования.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Роль магния в организме

Magnifique значит «великолепный». От этого французского слова получил название элемент периодической таблицы Менделеева - магний. Это вещество горит на открытом воздухе очень эффектно, великолепным ярким пламенем. Отсюда и великолепный [1].

Однако великолепен магний не только тем, что горит красиво, потому что магний называют главным металлом жизни. У растений магний образует центр молекулы хлорофилла, обеспечивающего нашу планету кислородом. Принимая участие в важнейших биохимических и физиологических процессах в организме человека, оказывая влияние на энергетический, пластический и электролитный обмен, магний является одним из основных микроэлементов.

В химическом составе организм человека по удельной массе магний занимает четвертое место после натрия, калия и кальция, его общее содержание достигает 21-25г причем практически весь магний является внутриклеточным катионом. По содержанию в клетке он занимает второе место после калия, внутриклеточная концентрация магния более чем в 10 раз превышает этот показатель в плазме крови, поэтому его сывороточный уровень не может в полной мере характеризовать состояние метаболизма данного микроэлемента.

До 53 масс. % магния концентрируется в костной ткани, дентине и эмали зубов и около 20 масс. % в тканях с высокой метаболической активностью (мозг сердце, мышцы, почки печень, надпочечники). Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации ион Mg^{2+} образует более прочные связи, чем ион Ca^{2+} , поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов. В норме за сутки в организм должно поступать около 280 – 300 мг магния для женщин и 350 – 400 мг – для мужчин [2].

К группам развития нарушений магниевого гомеостаза относятся:

- дети и подростки в период интенсивного роста;

- люди пожилого и старшего возраста;
- беременные женщины и кормящие матери;
- спортсмены, занимающиеся разными видами спорта;
- люди, занимающиеся интенсивным физическим трудом;
- лица, бесконтрольно применяющие диеты или при несбалансированном питании.

Основными причинами дефицита магния в организме являются:

- снижение потребления (диетические ограничения, избыток углеводов и жиров в рационе, термическая обработка продуктов,);
- повышенное выведение почками при заболеваниях мочевыводящей системы;
- нарушение абсорбции магния в кишечнике, связанные с заболеваниями желудочно-кишечного тракта;
- эндокринная патология (сахарный диабет гипертиреозидизм, гиперальдостеронизм, гиперпаратиреозидизм);
- повышенная потребность (стресс, физическое перенапряжение, периоды роста, беременности и лактации, гиподинамия, после вирусных и бактериальных заболеваний);
- терапия лекарственными препаратами (глюкокортикоиды, цитостатики, аминогликозиды) [3].

Магний является жизненно важным веществом и является активным минералом по меньшей мере в составе 300 известных ферментов в организме человека, которые необходимы для того, чтобы помочь организму осуществлять синтез белка, вырабатывать энергию, включая функцию мышц и нервов, контроль уровня глюкозы в крови и регуляцию величины кровяного давления. Поддержание этих функций жизненно важно для нескольких систем в организме человека. Недостатки магния приводят к серьезным проблемам со здоровьем. Магний очень важен для сердечной функции. Показано, что для электрических функций сердца требуется постоянный ритм. Это также важно для поддержания здорового кровяного давления. Также было показано, что

диабетикам не хватает этого жизненно важного минерала. Магний действительно помогает контролировать уровень глюкозы в крови [4-5]. Сердечные больные и диабетики нуждаются в добавлении магния. Существует огромное количество исследований по этим темам [6-7]. Было обнаружено, что магний регулирует и оптимизирует содержание сахара в крови. Он играет жизненно важную роль в секреции и функции инсулина и необходим для инсулина для открытия клеточных мембран для глюкозы и помогает организму переваривать, поглощать и использовать белки, жиры и углеводы.

Исследователи [8] показали, что, поскольку магний настолько важен для энергоснабжения и использования в организме, они определили, что более низкие уровни магния в крови приводят к нарушениям обмена веществ, таким как диабет. Исследователи также показали, что нарушение функции почек, связанное с диабетом, может объяснить более высокий уровень содержания магния в моче, который в сочетании с недостаточным потреблением магния вызывает высокий уровень сахара в крови. Магний - металл, ответственный за активность в хлорофилле, действует как катализатор, который превращает CO_2 и H_2O в сахар. Таким образом, растения являются хорошим источником магния. Зеленые листовые овощи особенно хороши. Они теряют большую часть своего магния, когда они обрабатываются водой. Исследования показывают, что почва истощена магнием от постоянной деятельности сельского хозяйства, и количество Mg в наших продуктах уменьшилось. Трудно получить необходимое количество Mg из продуктов в пищевой рацион человека необходимо вводить вещества, содержащие дополнительные количество магния, чтобы достичь необходимого количества этого жизненно важного минерала. Jost Chemical Co. производит несколько соединений Mg в виде пищевых добавок. Как и все изделия Jost, соединения Mg являются чистыми продуктами. Эти продукты включают Mg цитрат, лактат, глюконат, фосфат ди- и трибоксид, аспартат, малат и аскорбат, которые все хелатированы и предлагают высокую биодоступность [9-11].

Jost также производит сульфат магния, который является ионным и растворимым соединением. Он используется больше как слабительное. Некоторые из этих солей являются водорастворимыми (аспаратат, цитрат, глюконат, лактат, аскорбат и малат). Они могут использоваться, когда конечный продукт является жидкостью и нуждается в растворимости. Гидратированный цитрат и фосфаты нерастворимы и используются больше в сухом порошке образном состоянии или в таблетированных продуктах. При смешивании с соли цитрата кальция они имеют тенденцию затвердевать в водных растворах.

1.2 Синтез магнийсодержащего монтмориллонита

Осуществлено множество попыток получить синтетический ММТ [12-16]. Так, в работе [17] описано получение ММТ в системе $ZnO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ в гидротермальных условиях в щелочной среде в интервале температур от 150 до 300°C и продолжительности синтеза от 5 до 20 ч. В работе [18] была исследована система $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, при этом синтез был проведен с использованием алюмосиликатного стекла в гидротермальных условиях при давлении в 100 МПа. В работе [19] синтезирован ММТ в системе $MgO-Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$ в гидротермальных условиях при температуре 100-200°C в течение 24 ч. В работе [20] с целью улучшения адсорбционных свойств монтмориллонит-иллитовой глины проведена обработка в гидротермальных условиях. Активацию глины проводили как воздействием 5-30 масс. % раствора серной кислоты, так и гидротермальной обработкой в 1-10 масс. % водных растворах гидроксида лития в интервале температур 100-250°C и избыточного давления 0-110 атм.

Авторы работы [21] исследовали процесс образования порообразующего хризотилового серпентина. Эксперимент проводили при температуре 673°K и давлении $9,81 \cdot 10^7$ Па, продолжительность изобарно-изотермической выдержки изменялось от 0,5 до 96 ч. Установлено, что наибольшее влияние на фазовый состав продуктов оказывает исходное

соотношение твердых реагентов. При соотношении $MgO:SiO_2=3:2$ во всех используемых растворах продуктом является пороодообразующий хризотил, при $MgO:SiO_2>3:2$ – хризотил и брусит, а при $MgO:SiO_2=3:4$ в дистиллированной воде – тальк, в 7%-ном растворе Na_2CO_3 при 2-4 ч выдержке – монтмориллонит, при 6 ч и более продолжительной выдержке – трехрядный силикат, в растворах $NaOH$ при 0,5 ч выдержке – смектит, который затем переходит в вермикулит, в растворах KOH и K_2CO_3-K – слюда, в растворе $LiOH$ смесь двух разновидностей литиевых слюд. Кроме того установлено, что чем больше исходное соотношение $MgO:SiO_2$, тем интенсивнее протекает процесс образования серпентина.

В работе [22] проведено моделирование процесса сапонитизации серпентина в гидротермальных условиях в автоклаве в 7%-м растворе Na_2CO_3 при $300^\circ C$ и 0,5 кбар в течение 30 ч. В качестве исходного материала взяты псевдоморфозы серпентина по оливину из брекчий диатремы. Процесс сапонитизации проводилась в двух образцах. Из первого образца, который представляет собой растертые в порошок серпентиновые псевдоморфозы, авторы получили серпентин и примесь сапонита. Во втором образце была смесь 1:1 первого образца с кварцем растертым в порошок. Продуктом второго образца представлены сапонит с примесью кварца и серпентина.

Авторами [14] были исследованы фазовые равновесия парагонита и ММТ в системе $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Было показано, что при температурах выше $250^\circ C$, парагонит и ММТ сосуществуют, а с повышением температуры выше $400^\circ C$, начинает кристаллизоваться фаза каолинита или альбита. В работах [23-24] исследовался синтез монтмориллонита в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ и $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при температуре $312^\circ C$ и давлении 100 МПа. Было показано, что при низких концентрациях ионов Mg^{2+} и Na^+ кристаллизуется каолинит. При более высоких концентрациях Na^+ образуется анальцит, вначале - как примесная фаза, а затем и как однофазный продукт. В большинстве работ синтез ММТ проводили при температурах от 150 до $450^\circ C$ и при давлении до 150 МПа. Однако есть и исключения. Авторами работы [25]

был проведен синтез алюмосиликатов при низких температурах (от 3 до 20°C) путем соосаждения гидроксидов алюминия и магния, с добавлением кремнезема. В зависимости от состава исходного раствора были получены аморфные вещества, $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$, либо смесь различных филосиликатов (ММТ, иллиты и хлориты). Были сформулированы основные требования к реакционной среде для синтеза ММТ:

1. рН среды должна быть щелочной или нейтральной.
2. Необходима невысокая концентрация кремния (ненасыщенный раствор по отношению к аморфному диоксиду кремния)
3. Содержание MgO должно быть по крайней мере 6 масс.%. Такие выводы согласуются с теми процессами, которые происходят при образовании ММТ в природе. ММТ образуются при выветривании щелочных (основных) или кислых пород вулканического происхождения. Наиболее важным фактором является состав горной породы, а именно содержание в ней магния и щелочей. Из щелочных горных пород с высоким содержанием магния образование ММТ возможно в щелочных или нейтральных условиях. Из кислых магматических пород с низким содержанием магния, ММТ образуются только в условиях щелочного рН. Тем не менее, в некоторых работах была показана возможность синтеза ММТ и в условиях слабокислых рН(4-6). В работе [26] исследовано влияние давления на ход гидротермальной кристаллизации ММТ, отвечающего химической формуле $\text{Na}_x(\text{Al}_{(2-x)}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Синтез проводили путем гидротермальной обработки гидрогелей соответствующего состава при температуре 320°C и давлении 20, 80, 120 и 200 МПа в течение 15 дней. Было установлено, что ММТ образуется при давлении 120 и 200 МПа. По мнению авторов [27] при более низких значениях давления (при 20 и 80 МПа) были получены смеси смектитов – ММТ, байделиита и сапонита.

Авторы работы [28] получили алюмо-магниевый ММТ путем гидротермальной обработки гидрогелей, полученных из ацетатов соответствующих металлов и SiO_2 , в среде HF. Также в работе [29] изучалось

влияние условий синтеза на процесс гидротермической кристаллизации, пористости и текстурных характеристик алюмомагнезиевого монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$), с различной степенью изоморфного замещения алюминия магнием в октаэдрических слоях. Гидротермальный синтез проводили при температурах от 200 до 350 °С, при давлении от 20 до 70 МПа и длительности синтеза от 5 до 288 ч. Установлено, что образцы с заданными характеристиками могут быть получены путем направленного гидротермального синтеза, который может усилить потенциальное использование монтмориллонита в таких областях как медицина, катализ, нанокompозиты, где существуют особые требования к физико-химическим свойствам и морфологии используемых материалов.

1.3 Природные магниевые монтмориллониты

В природе магниевые монтмориллониты встречаются как сапонит. Сапониты (сапонитовые глины) — уникальные природные ископаемые (магнйвые монтмориллониты) с высоким содержанием MgO, в котором Al^{3+} почти полностью заменён на Mg^{2+} , а Si^{4+} частично на Al^{3+} . Одно из самых больших месторождений сапонитовых глин в мире считается Варваровское месторождение (Украина, Хмельницкая область, с. Варваровка, с. Ташки). Государственная комиссия Украины по запасам полезных ископаемых своим протоколом № 916 от 13.12.2004 г. утвердила балансовые запасы сапонитовых глин Варваровского месторождения (Варваровский и Ташковский участки) в количестве 22664 тыс. тонн. В настоящее время в этом месторождении компания АООО «ВЕЛЕС» занимается добычей и переработкой сапонитовой глины, которая является сырьем для производства: минеральных магнийсодержащих удобрений; кормовых добавок для всех видов животных и птицы; средств защиты растений; аэрозолей; средств очистки воды и пищевых продуктов; консервантов кормов и зерна; сорбентов для детоксикации техногенно и радиационно-загрязненных грунтов и водоемов; наполнителей для туалетов домашних животных; средств

дезодорирования; лекарственных препаратов; парфюмерных и косметических средств; керамических изделий; лакокрасочных изделий, пищевых добавок и прочего. Также сапонитовые глины описаны Е.И. Семеновым в линейных зонах изменения на г. Куйвчорр в виде белых глинистых выделений до 3 мм. На г. Маннепахк белый сапонитоподобный минерал развивается за счет тайниолита (Семенов, 1959 г). А.В. Волошиным сапонит диагностирован в образце из пегматита на г. Пункаруайв, где выделяется в качестве позднего минерала [30]. Л.Н. Когарко установила сапонит в мелких полостях гидротермально измененного эвдиалитового луяврита в керне скважины № 144 на г. Аллуайв. Н.В. Чукановым изучен сапонит из пегматита № 62 на г. Карнасурт, где этот минерал дает сферические обособления до 1 мм белого цвета в полостях среди измененного содалита, ассоциирующие с натролитом [31].

В Российской Федерации 2002 г. в 100 км к северо-востоку от г. Архангельска началась опытно-промышленная разработка трубки «Архангельская» месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова. В процессе обогащения кимберлитовых руд песчано-глинистые пустые породы в обводненном состоянии направляются в хвостохранилище, где ежегодно складывается до 1 млн. т отходов. Вместе с тем, особенностью этого месторождения алмазов является значительное содержание в породах слагающих трубку глинистого минерала — сапонита. По данным ФГУП ВИМС (Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского), приведенным за 2008-2010 гг. минеральный состав частиц суспензии, составляющих твердую фазу, характеризуется наличием следующих компонентов: непосредственно сапонита 63 %, кварца 10 %, доломита 10 %. Содержание остальных минералов (хлорит, гематит, кальцит, апатит и пр.) не превышает 2-3 % [32].

Высокое содержание минералов монтмориллонитовой группы (ММГ) является характерной особенностью месторождений ОАО «Севералмаз». В водной среде данные глинистые минералы образуют тонкодисперсную

гелеобразную суспензию, частицы которой характеризуются крупностью менее 5-7 микрон и, как следствие, низкой скоростью осаждения, что создает большие сложности при обеспечении замкнутого водооборота на обогатительной фабрике ОФ №1 Ломоносовского ГОКа. Особенно остро недостаток воды отмечается в период ледостава на хвостохранилище, когда концентрация глинистых шламов в оборотной воде превышает 50-100 г/л, что приводит к увеличению ее вязкости и плотности и, как следствие, снижению извлечения алмазов в процессах тяжелосредной и рентгенолюминесцентной сепараций, повышению потребления чистой природной воды, снижению срока службы оборудования и экологической безопасности производства в целом. Все опробованные методы (центрифугирование, сгущение, электрохимическая обработка и акустический метод) осветления оборотной воды требуют высоких капитальных и эксплуатационных затрат, а также возникает необходимость строительства для каждого метода здания до 5000 м². В Казахстане настоящее время не найдены крупные месторождения магниевых монтмориллонитов. Поэтому синтез магниевой монтмориллонита является актуальной темой не только Казахстана и России, но и для многих стран.

1.4 Адсорбционная очистка воды

Экологические проблемы сохранения природных ресурсов и поддержания равновесия между результатами антропогенных событий и окружающей среды растут с каждым днем. Развитие производства влияет на окружающую среду. По запасам воды Казахстан стоит на последнем месте среди стран СНГ. Устаревшие технологии во многих отраслях промышленности и энергетических комплексах увеличивают количество отходов. Ограниченность водных ресурсов в Казахстане приводят к необходимости применения оборота воды в системе водопользования. Необходимость использования сточных вод для хозяйственных и технических нужд заставляет искать пути и способы более тщательной очистки их от

тонкодисперсных взвесей, коллоидных веществ, имеющих как неорганическую, так и органическую природу [33].

Последние 25 – 30 лет изменилась структура использования воды, что выразилось в резком увеличении социальной составляющей водопользования. Доля хозяйственно – питьевого водоснабжения выросла с 11% в 1980 г. До 28% в 2013 г. В связи с этим реально существует проблема качества питьевой воды, определяемая загрязнением природной воды, неудовлетворительной очисткой ее на водопроводных станциях, вторичным загрязнением в разводящих сетях. В сложившейся на сегодняшний день ситуации наиболее перспективным подходом к обеспечению населения Казахстана качественной питьевой водой, является применение средств и методов дополнительной очистки и подготовки питьевой воды. В настоящее время водоочистка становится одним из самых распространенных технологических процессов в мире, в том числе и в Казахстане [34].

Основной причиной загрязнения природной воды является антропогенная. Ее источниками являются:

- канализация домашних хозяйств в городах, поселениях;
- канализация промышленных предприятий;
- попадание загрязняющих веществ из атмосферы в водохранилища;
- сельскохозяйственные отходы.

К загрязнителям вод относятся следующие вещества:

1. Тяжелые металлы;
2. Биологически нестабильные органические соединения;
3. Неорганические соли с низкой токсичностью;
4. Нефтепродукты [35].

Загрязнение сточных вод это – попадание в воду вредных веществ для человеческого организма и для окружающей среде.

Тяжелые металлы. В экосистему тяжелые металлы попадают из разных антропогенных источников. К ним относятся предприятия цветной и черной металлургии, нефтяной промышленности, теплоцентрали, транспорт, отходы

животноводческих комплексов, минеральные и органические удобрения, горнодобывающая и химическая промышленность, выбросы, связанные с добычей, обработкой и хранением радиоактивных веществ.

В Российской Федерации от цветной и черной металлургии в год в окружающую среду попадают в количестве (т): цинк – 121510; медь – 154640; никель – 12010; свинец – 89020; кобальт – 765; ртуть – 30; молибден – 1500. От нефтяной промышленности в атмосферу попадают тяжелые металлы в количестве (т): цинк – 7000, ртуть – 1600, медь – 2100, свинец – 3600, никель – 3700 [36].

Большие количества твердых и жидких отходов высвобождаются от переработки металлических руд. Пыль и газообразные отходы образуются при плавлении и рафинировании металлов. Такие отходы оказывают негативное воздействие на наземные и водные экосистемы. Отходы металлов таких как Pb, Zn, Cd, Ni, Cu и Mn из горнодобывающей и металлургической промышленности оказывают высокое загрязнение водных ресурсов. Поток сточных вод является одним из наиболее загрязняющих источников в окружающей среде. Поэтому присутствие указанных ионов тяжелых металлов даже в небольших количествах в воде также влияют на окружающую среду, флору и фауну [37].

Адсорбционная очистка является одним из эффективных методов тонкой очистки воды от ионов тяжёлых металлов. Можно разделить разные адсорбенты по их структурному состоянию, размерам пор, форме частиц. Монтмориллонит относится к адсорбентам с изменяющимися в процессе адсорбции размерами микропор и с расширяющейся элементарной ячейкой [38]. В этой работе установлено что очистка воды зависит от размера частиц глинистых минералов, а также величины эффективных радиусов ионов, загрязняющих воду. Также показано, что крупные фракции адсорбирует лучше крупные ионы такие как кальций и хлор, а мелкие фракции лучше адсорбируют ионов магния и железа. Bentonитовые глины обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам металлов, также

используется для создания изолирующих барьеров в местах захоронения токсичных и радиоактивных отходов. В Казахстане имеются богатые залежи бентонитовых глин в Восточно-Казахстанской области Таганское месторождение, Южно-Казахстанской области месторождение «Озерное», которые можно использовать для извлечения ионов тяжелых металлов [39].

При очистке подземных вод от тяжелых металлов авторы [40] установили, что при использовании природных адсорбентов, в виде бентонитовой глины, бурого угля, степень очистки воды достигла до 95-98%-ов.

Авторы [41] исследовали способность бентонитоподобной глины (месторождения Там Бо) адсорбировать ионы меди (II) и установили, что нативная глина этого месторождения способна поглощать до 84% ионов меди (II). А при модифицировании указанной бентонитоподобной глины эффективность очистки сточных вод значительно увеличивалась.

В работе [42] изучались кинетические закономерности адсорбции ионов Cu^{2+} нативной, обогащенной и полученными при различных условиях магний-замещенными формами монтмориллонитовой глины. Показано что обработка исходных форм глины растворами хлорида магния приводит к увеличению поглотительной способности адсорбентов по отношению к ионам меди. При этом установлено что средняя скорость адсорбции ионов Cu^{2+} на магниевой форме монтмориллонита по сравнению с нативной глиной увеличивалась в 1,3 раза, а эффективность адсорбции возрасла на 23,1-26,0%.

Активированная содой глина также обладает максимальной адсорбцией, авторы [43] изучали влияние концентрации ионов металлов, время установления равновесия и рН среды на адсорбцию ионов меди и никеля на бентонитовой глине. Установлено, что при адсорбции ионов металлов в диапазоне концентраций от 0,01 мг/мл до 25,0 мг/мл минимальное время установления равновесия в системе ион металла - бентонитовая глина составляло 3 ч, и показано, что рН среды влияет на адсорбцию ионов и выявлен характер этой зависимости в интервале рН 2-12.

Органические соединения. К числу загрязняющих веществ относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые встречаются в растворенном состоянии и не могут быть удалены естественным путем. Ежегодно десятки миллионов тонн вредных соединений, включая многие типы поверхностно-активных веществ, попадают в водоемы и атмосферу. В окружающей среде они подвергаются воздействию различных физических факторов и химических агентов. Многие из них разлагаются в течение короткого периода времени, при этом образуются промежуточные продукты. Иногда промежуточные продукты более токсичны исходных веществ, и система снова загрязняется химическими соединениями. Биологически и химически стабильные органические соединения представляют собой чрезвычайно опасные загрязнители. Они накапливаются в окружающей среде и оказывают долгосрочное воздействие на живые организмы [44].

Одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от катионных поверхностно-активных веществ является адсорбция твердыми адсорбентами. В качестве адсорбентов можно использовать бентонитовые глины и диоксиды кремния. Эти сорбенты имеют два основных преимущества, одним из которых является высокий отрицательный заряд в поверхности слоя, то есть наиболее эффективный при адсорбции катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Адсорбция катионных ПАВ бентонитовой глиной представляют собой физически характер, а адсорбция диоксидом кремния имеет химический характер. В то же время энергия основного взаимодействия в системе сорбент-сорбат при адсорбировании противоположно заряженных ПАВ пористыми сорбентами характеризуется электростатическими силами гравитации. Основная контактная сила является определяющим фактором в адсорбции катионных ПАВ. В работах [45-46] приведены законы сорбции катионных ПАВ бентонитовой глиной.

Взаимодействие бентонитовой глины и катионных ПАВ обусловлено электростатическими связями с отрицательно заряженными центрами монтмориллонита. Увеличение концентрации ПАВ приводит к соединению

детергентов углеводородных радикалов и их концентрации в адсорбционном слое. По мере увеличения концентрации ПАВ адсорбционная способность монтмориллонита уменьшается. Эта ситуация может быть вызвана тремя различными причинами: первая состоит в том, что избыточная концентрация катионного поверхностно-активного вещества способствует увеличению концентрации его на поверхности слоя адсорбента. Под влиянием этого идет уплотнение сорбата на поверхности адсорбента. Второе предположение — это увеличение отталкивания одинаково заряженных катионных ПАВ от электростатических связей на поверхности адсорбента. Третье предположение состоит в том, что заряд поверхности слоя минерала изменяется в результате адсорбции. Скорость адсорбции ПАВ будет постепенно увеличиваться и достигать предела в течение 6-7 часов. Установлено, что температура не влияет на адсорбцию катионных ПАВ бентонитовой глиной. Результаты показывают, что адсорбция катионных ПАВ бентонитовой глиной зависит от pH среды [47].

Неорганические соли. Химические загрязнители, в виде неорганических солей являются мало токсичными с точки зрения силы их токсичности, но по объему они занимают большую часть. Несмотря на свою низкую токсичность, накопление многих растворимых солей в естественных водах является вопросом экономической и экологической значимости. Например, требуется большой объем воды для электростанций и производственных объектов. Неорганические соли снижают качество питьевой воды [48]. Основными источниками солей, попадающих в водоемы, являются промышленные сельскохозяйственные сточные воды, регенерированные растворы и т. д. В этой связи следует провести опреснение дренажных вод и обессоливание сточных вод.

Нефтепродукты. Нефтепродукты это один из основных загрязнителей сточных вод. Основными источниками загрязнения нефтью и нефтепродуктами являются нефтедобывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища

нефтепродуктов, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции. По оценкам исследователей, количество нефтепродуктов, попадающих в моря и озера превышает 6 миллионов тонн, из которых 2 миллиона тонн попадают в морскую воду при транспортировке нефтепродуктов и около 2 миллионов тонн в речную воду. Степень вредоносности нефтепродуктов, поступающих в воду, определяется количеством содержащихся в ней веществ. Содержание серы в высокомолекулярных масляных фракциях превышает 5 масс. %, а содержание азота может достигать 1 масс. %, также встречается большое количество комплексообразующих металлов и других загрязняющих веществ. Одна тонна нефти распространяется на поверхности воды площадью 20 км² в течение одной недели [48]. Наряду с активированными углями и полимерными адсорбентами, в процессах удаления нефтепродуктов из сточных вод используются природные и синтетические алюмосиликаты. Особое место здесь занимают слоистые силикаты [49]. Авторы статьи исследовали очистку сточных вод от дизельного топлива природной бентонитовой глиной и бентонитовой глиной модифицированной полигексаметиленгуанидином гидрохлоридом. Установлено что изменение pH от 2,5 до 8,0 позволяет увеличить удаления дизельного топлива из модельной сточной воды. В щелочной среде при pH=8,0 по сравнению с исходным адсорбентом очистка на модифицированном образце в 2 раза выше.

1.5 Бентонитовые глины

Бентонит - это термин, используемый для описания природной глины, которая состоит в основном из глинистых минералов группы монтмориллонита, впервые найденной около Форт-Бентона в меловых пластах Вайоминга, США. Бентонит обладает сильно выраженными коллоидными свойствами, и его объем увеличивается несколько раз при контакте с водой, создавая студенистую и вязкую жидкость. Специальные свойства бентонита (набухание, гидратация, тиксотропия, вязкость, водопоглощение) делают его

ценным материалом для широкого спектра использования и применения [50]. Еще более 3000 лет назад были признаны уникальные свойства глины в Древней Греции и Кипре [51]. Приблизительно в 400 г. до н.э. глина из греческого острова Кимолос стала широко использоваться по всему Средиземному морю, как компонент мыла для использования при купании. Кимольский глины были так высоко оценены. Они хорошо описаны в трудах Аристофана (405 г. до н.э.).

До конца XIX века бентонит чаще использовался в небольших количествах, прежде всего для очищающих и лечебных целей [52]. В течение 20-го века использование бентонита, а также объем потребленного бентонита резко возросли [53-54]. Этот рост потребления сопровождался значительными изменениями в исследованиях, добыче и технологиях переработки.

Бентонит - природный глинистый материал, который является уникальным адсорбентом. Известны два типа бентонита. Первая группа обладает обширными водопоглощающими свойствами, сопровождающимися набуханием и способностью оставаться надолго в водной дисперсии в течение длительных периодов времени. Вторая группа представляет собой бентониты, которые не проявляют свойств набухания в какой-либо степени при смачивании и не остаются суспендированными в тонких водных дисперсиях [55].

К первой группе относится натриевый-бентонит (Na-бентонит), он имеет частицы, содержащие Na^+ в качестве обменного иона. Ко второй группе относится кальциевый бентонит, который имеет частицы с Ca^{2+} в качестве обменного иона. В торговле, бентонит натрия сопровождающийся набуханием называют бентонитом, а тип не проявляющий свойств набухания, принято называть как земли фуллера. Несмотря на это каждый тип имеет свои уникальные свойства. Щелочной бентонит обладает высокой связующей способностью, и, набухая при гидратации, увеличивается в объеме в 15-25 раз [56]. В зависимости от природы их генезиса, бентониты содержат множество акцессорных минералов в дополнение к монтмориллониту. Эти минералы

могут включать кварц, полевой шпат, кальцит и гипс. Наличие указанных минералов влияет на промышленную ценность месторождения, уменьшая или увеличивая его стоимость бентонита в зависимости от его состава и области применения.

В Казахстане в настоящее время известны такие месторождения бентонитовых глин, как Чардарьинское (Южный Казахстан), впадины Карагие (полуостров Мангышлак), Кушмурунское, Верхне-Убаганское (Кустанайская область), Андреевское (Талды-Курганская область), а также месторождения цеолитов, расположенные в Восточном, Южном и других районах Казахстана [57]. В Восточном Казахстане находится Приманракская группа месторождений природных алюмосиликатов, приуроченных к верхнемеловым и палеогенным отложениям. В южной части Зайсанской котловины выявлены Таганское, Манракское и Динозавровое месторождения бентонитовых глин и Тайжужгенское месторождение цеолитов [58]. Преимуществами природных бентонитовых глин и цеолитов месторождения Восточного Казахстана являются:

- высокие адсорбционные свойства, подтвержденные многолетними исследованиями;
- доступность (месторождения расположены вблизи потребителей);
- низкая стоимость (по сравнению с реагентами, используемыми в технологии очистки сточных вод);
- устойчивость к температурам и климатическим условиям при транспортировке, хранении и работе.

1.6 Структура монтмориллонита

Структурная минералогия глинистых минералов возникла тогда, когда к изучению глин были привлечены такие методы, как рентгеноструктурный анализ и электронография. В установлении структур различных представителей глинистых минералов большую роль сыграли работы Полинга по изучению строения кристаллов слюд, хлоритов и других слоистых

силикатов [59]. Успехи достигнутые при изучении строения глинистых минералов позволили дать их современную классификацию и четко определить понятие «глинистые минералы». В результате рентгенографических исследований Маршалл предложил разделять глинистых минералов на две группы [60]. Первая группа каолинитовые минералы. Эти минералы относятся к слоистым силикатам структурного типа 1:1, не имеющие изоморфных замещений, их решетки электрически нейтральны. Они состоят из двух сеток. Одна представляет тетраэдрическую сетку, содержащую ионы кремния и кислорода, вторая – октаэдрическую сетку содержащую ионы алюминия и гидроксильные группы (рис.1.1). Структурная формула каолинита имеет вид $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$.

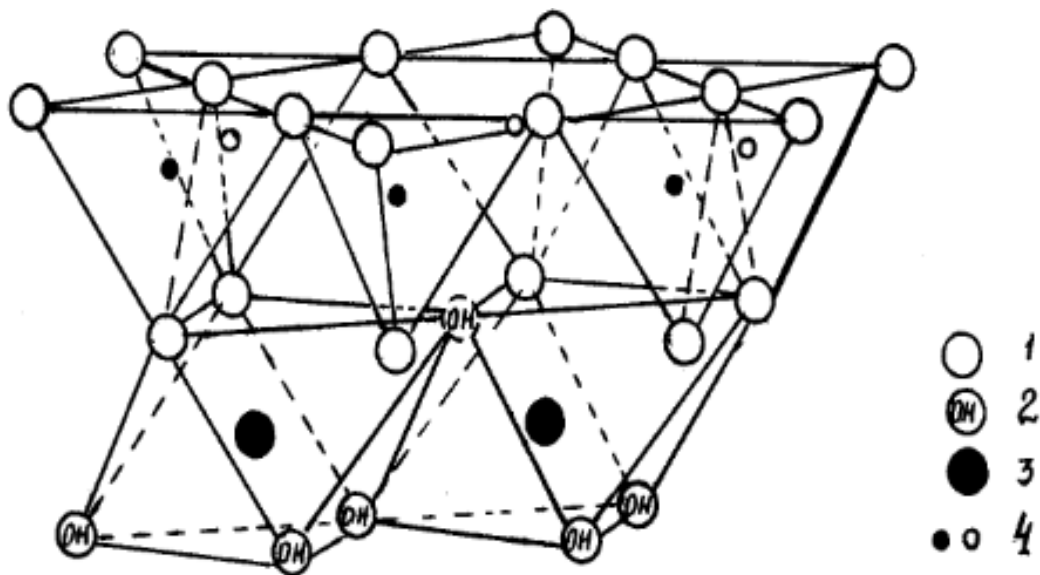


Рис. 1.1. Схематическое изображение структуры каолинитового слоя: 1 – анионы кислорода O^{2-} ; 2 – гидроксильные группы OH^- ; 3 – катионы алюминия Al^{3+} ; 4 – катионы кремния Si^{4+} .

Вторая группа монтмориллонитовые и гидрослюдистые минералы, имеющие в результате изоморфных замещений электрически неуравновешенные решетки. Изоморфное замещение катионов дает различные типы монтмориллонита и вызывает постоянный заряд,

сбалансированный межпакетными катионами, таким образом, что вода может перемещаться между элементарными пакетами кристаллической решетки, обеспечивая обратимый обмен катиона и высокие пластические свойства.

По особенностям пористой структуры выделены три основных типа минералов сорбентов:

- 1) слоистые силикаты с расширяющейся ячейкой;
- 2) слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой;
- 3) слоисто-ленточные силикаты.

Монтмориллонит как основной породообразующий минерал бентонитов, относится к адсорбентам первой группы. В процессе адсорбции полярных веществ параметр с кристаллической ячейки этого минерала в зависимости от рода обменных катионов, электронной структуры молекул адсорбата увеличивается на 3–10 Å, и в межпакетное пространство монтмориллонита внедряется один или несколько молекулярных слоев адсорбируемого вещества [61]. Структура монтмориллонита складывается двумя слоями кремнекислородных тетраэдров, разделенными по середине октаэдрическим алюмокислородногидроксильным слоем. Все вершины тетраэдров повернуты в одном направлении к центру слоя. Тетраэдрические и октаэдрические слои связаны так, что вершина тетраэдров каждого кремнекислородного слоя и один из гидроксильных слоев октаэдрического слоя образуют общий слой, которые образуют пакет структурного типа 2:1 (рис.1.2).

Химическая формула монтмориллонита имеет вид: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ теоретический состав без межслоевого материала: SiO_2 – 66,7 масс. %, Al_2O_3 – 28,3 масс. %, H_2O – 5 масс. %. Реальная формула монтмориллонита всегда отличается от приведенной теоретической формулы в результате замещений в его кристаллической решетке: кремний в тетраэдрической координации замещается алюминием, и возможно, фосфором, или в октаэдрическом слое алюминий замещается магнием, железом, цинком, никелем, литием и т.д.

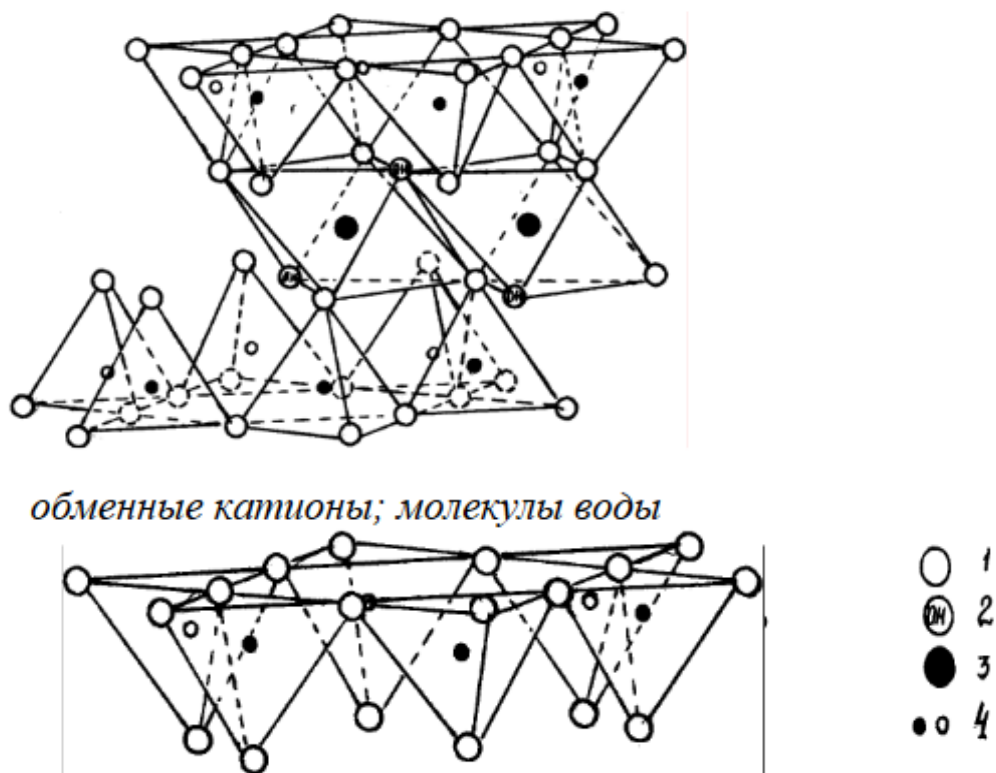


Рис. 1.2. Схематическое изображение структуры монтмориллонита: 1 – анионы кислорода O^{2-} ; 2 – гидроксильные группы OH ; 3 – катионы алюминия Al^{3+} ; 4 – катионы кремния Si^{4+}

В тетраэдрическом слое замещение Si^{4+} на Al^{3+} ограничено 15-тью процентами. Замещение Al^{3+} на Mg^{2+} может идти как при замене одного атома Al^{3+} одним атомом Mg^{2+} , так и путем замены двух атомов Al^{3+} тремя атомами Mg^{2+} . В пределах октаэдрического слоя количество замещений может широко варьировать от небольшого числа до почти полного замещения алюминия. Если Mg^{2+} полностью заполняет октаэдрические позиции, минерал называется сапонитом, при полном замещении алюминия железом – нонтронитом, хромом – волконскоитом, цинком – соконитом. Радиус иона Mg^{2+} равен 0,065нм, а иона Fe^{3+} – 0,067нм. Эти ионы слишком велики, чтобы строго соответствовать решетке монтмориллонита; в результате монтмориллонитовые минералы со значительными замещениями этими

ионами подвержены направленным напряжениям, проявляющимся в удлинённой щепкоподобной или игольчатой форме частиц [62].

Следующая причина, по которой монтмориллониты всегда отличаются от теоретической формулы, состоит в том, что электрический заряд кристаллической решетки этого минерала вследствие указанных замещений всегда неуравновешен. Такая несбалансированность может обуславливаться замещениями ионов разной валентности как в тетраэдрической, так и в октаэдрической сетках. Неуравновешенность в одной из этих сеток может компенсироваться частично (лишь частично) замещениями в других сетках структурного слоя. Так, замещение Si^{4+} на Al^{3+} могут быть частично скомпенсированы за счет заполнения более $2/3$ октаэдрических положений. Компенсация может также происходить благодаря замещениям атомов кислорода октаэдрического слоя на OH^- - группы. Существенно, что замещения в решетке монтмориллонита совместно с внутренними компенсирующими замещениями всегда вызывают почти один и тот же результирующий отрицательный заряд решетки. Согласно данным многих анализов, такой заряд равен примерно равен 0,66 на элементарную ячейку. Результирующий отрицательный заряд уравнивается обменными катионами, адсорбированными между структурными слоями и вокруг их краев, и равен примерно $2/3$ единицы на элементарную ячейку. Для его реализации требуется замещение каждого шестого Al^{3+} на Mg^{2+} или каждого шестого Si^{4+} на Al^{3+} . Самыми распространенными разновидностями монтмориллонита, встречающимися в природе, являются диоктаэдрические глиноземистые монтмориллониты, в которых только очень небольшая часть алюминия замещена магнием или железом, а замещение кремния алюминием в тетраэдрах обычно совсем незначительно [62].

Изоморфное замещение Al^{3+} в октаэдрических листах на Mg^{2+} (реже Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.) и реже Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрическом листе приводит к образованию отрицательного заряда в кристаллическом слое, который компенсируется наличием катионов, таких как катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} или

Mg^{2+} , адсорбированных между элементарными слоями и краях кристаллов. Идеализированный монтмориллонит имеет 0,67 единицы отрицательного заряда на элементарную ячейку, другими словами, он ведет себя как слабая кислота. Эти свободно удерживаемые катионы не относятся к кристаллической структуре и могут быть легко заменены другими катионами, органическими или неорганическими [63]. Катионообменная емкость монтмориллонита колеблется от 0,8 до 1,2 мэкв/г высушенной на воздухе глины, в результате чего имеет 0,6-0,9 обменных катионов на элементарную ячейку. Электростатические и ван-дер-ваальсовы силы, удерживающие слои вместе, относительно слабы, а межслоевое расстояние изменяется в зависимости от радиуса присутствующего катиона и степени его гидратации. В целом, чем меньше катион и чем ниже его заряд, тем выше глина больше набухает в воде или спиртах. Для монтмориллонита способность набухания уменьшается в зависимости от химического типа катионов в соответствии со следующим трендом: $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$. Расстояние между двумя листами первичной частицы, называемое межслойным расстоянием или d -интервалом ($d_{001} \sin \beta$), зависит от типа силиката, от типа контркатииона и от состояния гидратации. Например, $d_{001} = 0,96$ нм для безводного монтмориллонита натрия, но $d_{001} = 1,2-1,4$ нм в обычных, частично гидратированных условиях, как определено методами рентгеновской дифракции [64].

У монтмориллонита в отличие от каолинита активными являются как внешние, так и внутренние поверхности базальных граней. Кроме того, также как у каолинита, активны краевые участки. Но в целом активная поверхность монтмориллонита во много раз больше, чем у каолинита. Все это обуславливает огромную активную поверхность монтмориллонита, которая достигает 700-800 м²/г. Соответственно велика емкость катионного обмена монтмориллонита - она составляет 80-150 ммоль на 100 г (для сравнения, емкость катионного обмена каолинита составляет 3-15 ммоль на 100 г).

Кристаллическая решетка монтмориллонита в отличие от каолинита является электрически неуравновешенной (создается избыток отрицательных зарядов). Недостаток положительных зарядов покрывается за счет обменных катионов, адсорбирующихся на внешних и внутренних поверхностях пакета и на краевых его частях (на участках сколов и нарушений) [65].

1.7 Адсорбенты в медицине

Как известно бентонитовая глина обладает хорошими сорбционными свойствами, благодаря которым при использовании в качестве гелевой или мазевой основы способна впитывать гнойный экссудат и частички грязи с поверхности раны. При высыхании покрытие образует воздухопроницаемую пленку и может применяться как перевязочный материал [66].

Одной из отличительных особенностей бентонитовых глин является ее безвредность для организма, которая доказана во многих рассмотренных работах. По результатам исследований было доказано, что прием бентонитовой глины мышами в течение 7 суток не вызывает никаких физиологических изменений, что в очередной раз доказывает преимущество бентонитовой глины для применения в медицине [67].

Количество устойчивых к антибиотикам патогенных бактерий в настоящее время значительно возросло. Эта тревожная тенденция подразумевает необходимость выявления и оценки новых антибактериальных агентов. Сообщается, что природные минералы обладают антибактериальными свойствами, что может обеспечить надежду на новые терапевтические соединения. Когда глину смешивали с водой (2-4 части воды к 1 части глины) и инкубировали в течение 24 часов с живыми бактериями при температуре тела (37°C), были убиты бактерии широкого спектра [68].

Во многих исследованиях бентонитовая глина подвергается модифицированию, за счет чего такие материалы вызывают повышенный интерес для изучения их улучшенных свойств. Так, например, проведены исследования свойств бентонитовых глин, модифицированных ионами Na^+ ,

Mg²⁺, Zn²⁺, Li⁺, Ag⁺ и K⁺ и доказана их активность по отношению к грамм-отрицательным и грамм-положительным бактериям [69].

Установлено что комплексные препарат на основе монтмориллонитсодержащий глины, содержащие 10,5 масс. % тимола, при концентрации 3,125 мг/мл в мясопептонном агаре действуют бактериостатически, и при концентрации 25 и 12 мг/мл - бактерицидно и могут быть использованы в профилактике расстройств функции пищеварения и лечении животных больных гастроэнтеритами инфекционной этиологии, что позволит снизить всасывание бактериальных токсинов [70].

Тесты, проведенные на антибактериальную активность, подтвердили эффективность всех глинистых минералов, модифицированных органическими веществами против грамположительных бактерий. Также подтверждением антибактериальной активности против *Yersinia pestis* (чумной палочки), бактерий чумы, являлись результатами исследования [71].

Некоторые, монтмориллониты, модифицированные серебром, также показали, что они оказывают антибактериальное действие [69, 72-73].

Антибактериальные эффекты могут быть результатом физического взаимодействия (т. е. проникновения или разрушения клетки) или химического взаимодействия глины с бактериями (например, отравления или лишения питательных веществ) [74]. Показано, что бентонит может модулировать иммунный ответ организма. Частицы бентонина ингибируют пролиферацию липополисахарида или конканавалина А-стимулированную пролиферацию и реакцию на антитела к эритроцитам, индуцированные эритроцитами [75].

Энтеросорбенты используются для связывания токсинов, метаболитов, а также других веществ в пищеварительном тракте человека. Поэтому они являются перспективными для уменьшения содержания вредных веществ (пестицидов, тяжелых металлов, радиоактивных элементов) в продуктах питания и питьевой воде, лечения ряда заболеваний, а также их профилактики. Энтеросорбенты имеют следующие преимущества: отсутствие операционных

вмешательств, которые могут вызвать осложнения; нет прямого контакта с лимфой, кровью; использование энтеросорбентов возможно в домашних условиях. В последнее время предъявляются высокие требования к энтеросорбентам. Актуальной проблемой является создание стабильных адсорбентов, которые способны адсорбировать вредные вещества. Активированный уголь известен, как отличный адсорбент, который поглощает токсичные вещества, однако энтеросорбенты погашают и лекарственные средства. Но исследования, проведенные в 1965г. показали нежелательные последствия применения активированного угля, так как пылевые частицы активированного угля оказывали микротравмирующее воздействие на слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта больных. Интерес возобновился к данному адсорбенту, когда появились микрокапсулированные активные угли [76].

Смектиновые (монтмориллонитовые) энтеросорбенты характеризуются способностью оказывать мягкое воздействие на слизистый барьер, не связывать клетки индигенной микрофлоры и физиологически ценные нутриенты, не нарушать процессы секреции, улучшать состояние приэпителиальной биопленки и показатели иммунитета [77-78].

В частности, широкой популярностью в клинической практике в последние годы пользуется антидиарейное средство со свойствами энтеросорбента Смекта (Бофур Ипсен, Франция), основой которого является смектит месторождения, расположенного на острове Сардиния. Также применяется препарат «Неосмектин» (Россия) [79]. Это лекарственные средства, которые имеют природное происхождение. Указанные препараты обладают адсорбирующими свойствами. Препарат «Смекта» и «Неосмектин» основаны на диоктаэдрическом смектите, который имеет сорбционные селективные свойства, эффект набухания наблюдается в меньшей степени. Также существует минеральный энтеросорбент «Bestellen» (Германия). Он применяется для извлечения из организма радионуклидов, тяжелых металлов. Используется при химической, алкогольной, пищевой, медикаментозной

интоксикациях, а также при желудочно-кишечных расстройствах, инфекциях, аллергии, изжоге, метеоризме.

Авторами [80] разработаны новые диетические добавки со свойствами энтеросорбента серии «Смектовит®», которые представляют собой стерильный гель натриевой или калиевой формы мелкодисперсной фракции смектита. Преобразование смектита в форму геля способствует выделению его наиболее активной и физиологически ценной фракции. Получаемая при этом щелочная форма смектита имеет более высокие ионообменные свойства по сравнению с щелочноземельными формами, поскольку натрий или калий легко замещаются другими ионами большей валентности и большего радиуса.

1.8 Кислотная обработка глин

Кислотная активация природных алюмосиликатов (глин) направлена на увлечения их удельной поверхности и повышение их сорбционной емкости. Кислотная активация является распространенным способом получения пористых адсорбентов для неорганических и органических веществ [81-82], и для получения кислотных катализаторов [83]. В процессе активации происходит растворение как примесных минералов глины, так и компонентов ее кристаллической решетки.

Основными параметрами кислотной активаций являются такие как природа и концентрация кислоты, время и температура активации, соотношение глины к раствору кислоты. Эти параметры варьируются в зависимости от дальнейшего применения исходного продукта.

В качестве активирующего агента в большинстве случаев используют серную и реже соляную кислоту [84-86].

В работе [87] показано, что обработка образца обогащенной монтмориллонит содержащей глины растворами соляной кислоты приводит к значительному увеличению удельной поверхности (в 3 раза) и происходит снижение плотности на 12% по сравнению с обогащенной формой, что также

является следствием удаления обменоспособных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+}) из структуры монтмориллонита и замена на более легкие ионы H^+ .

Авторы [88] провели активацию бентонитовой глины растворами соляной кислоты с концентрацией 0,1 М и 1,8 М. По данным указанных авторов активация бентонитовой глины 0,1 М раствором HCl обусловлена удалением ионов Ca^{2+} и Na^+ на 67,9 и 67,5%, и вымыванием ионов Mg^{2+} на 39,2%. Активация бентонитовой глины 1,8 М раствором HCl приводила к максимальному снижению содержания ионов Ca^{2+} - на 91,7%, ионов Na^+ на 92,5%, а вымывание ионов Mg^{2+} происходило на 49%. На основании проведенных экспериментальных исследований указанные авторы рекомендуют проводить активацию бентонитовой глины, для удаления обменных катионов Ca^{2+} и Na^+ из межслоевого пространства 1,8 М соляной кислотой в течении 2 часов при температуре 88°C. По данным статьи С.Н. Дудиной [89] наиболее эффективными из рассмотренных ее способов модифицирования природных материалов оказались электромагнитное воздействие (ИК и УФ обработка) и кислотная активация. Но, 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. Указанные исследования показали, что обработка образцов раствором HCl привела к увеличению эффективности очистки модельного раствора до 30-35% для всех образцов.

Исследование [90] касается очистки фосфорной кислоты, произведенной Тунисской химической группой (Tunisian Chemical Group (TCG)), с использованием сырых и активированных глинистых материалов из Южного Туниса. Они брали из разного месторождения глинистые минералы и активировали раствором 3 М HCl . Очистка от фосфорной кислоты проводилась на сырых и активированных глинах. Максимальная очистка от фосфорной кислоты была получена с использованием активированных глин с 3 М HCl в течение 4 часов.

Авторы [91] монтмориллонит содержащую глину обрабатывали соляной кислотой для получения материалов с активной пористой поверхностью. Достигнутая максимальная удельная площадь поверхности составляла около 94 м²/г с удельным объемом пор 0,22 мл /г.

Молдавские ученые [92] использовали кислотно активированную бентонитовую глину с целью очистки сточных вод от органических красителей, удаления из виноматериалов термолабильных белковых веществ, акислительных ферментов, устранение избыточного содержания ионов Ca²⁺, K⁺, Fe³⁺, также для красных вин частичной адсорбции красящих и дубильных веществ, очистки растительных масел от сопутствующих веществ. Установлено что ларгуцкий и проданештский бентониты могут быть использованы в системах технологической очистки сточных вод текстильных, электротехнических и других производств. Так же активация бентонита 10 масс. % H₂SO₄, по отношению к растительному маслу, ведет к улучшению его осветляющей способности. При контактировании бентонитов с виноматериалами наблюдаются уменьшение содержания железа в них и повышение прозрачности; прозрачность белого виноматериала возрастало сильнее по сравнению с красным.

С целью адсорбции формальдегида из водного раствора авторы [93] активировали минеральную глину серной кислотой. Кислотную обработку минералов осуществляли в 2.33 М растворе H₂SO₄, взятой в соотношении минерала к кислоте – 1 : 4. Адсорбент с фракцией зерен менее 0.25 мм заливали раствором кислоты и нагревали при температуре 100°С в течении 6 часов. Показано, что поглощение формальдегида из жидкой фазы усиливается при сернокислотной активации адсорбентов, в результате которой происходит качественное изменение катионообменного комплекса за счёт перехода минералов в водородную форму.

Исследователи [94] изучали влияние на адсорбцию фенола обработанным слоистым силикатом фосфорной и серной кислотами. Авторы различили механизм адсорбции фенола на образцах, обработанных

растворами кислот. Показана возможность использования кислотноактивированного (раствором фосфорной кислотой) монтмориллонита в качестве биохимической очистки сточных вод коксохимического производства.

Авторы [95-97] установили, что существенное повышение адсорбционной активности природных силикатов происходит при их активации серной кислотой в течение 6 ч, при этом доказано, что H-ионные формы образцов являются химически неустойчивыми и подвержены быстрому старению, т.е. переходят в гомоионные Al-формы.

В исследовании [98] эффективность активированного фосфорной кислотой монтмориллонита оценивали с помощью экспериментов по адсорбции ионов цезия. Образцы монтмориллонита, активированные фосфорной кислотой, получали путем взаимодействия 1, 3 и 5 моль/дм³ фосфорной кислоты, соответственно, с обратным холодильником в течение 3, 12 и 24 ч. Экспериментальные результаты показали, что обработка сырого монтмориллонита фосфорной кислотой увеличивала средство материалов к поглощению Cs⁺. Улучшенные сорбционные свойства были в основном связаны с увеличением площади поверхности и относительно высокой плотностью заряда поверхности. Увеличение удельной площади поверхности было обусловлено частичным разложением пластинчатой структуры монтмориллонита; в то время как более высокая плотность поверхностного заряда была вызвана протонированием октаэдрических слоев Al-OH во время активации кислоты. Авторы [98] установили, что более высокая концентрация фосфорной кислоты и более длительное время активации будут давать большее разрушение частиц монтмориллонита. Однако, поскольку активация превышает 3 ч, осаждение Si⁴⁺ будет пассивировать активированный фосфорной кислотой монтмориллонит против дальнейших атак. Основываясь на результатах авторов можно констатировать, что активация фосфорной кислотой может приводить к образованию образцов монтмориллонита с высокой адсорбционной емкостью, селективностью и хорошей структурной

целостностью, которые необходимы для использования их в хранилище радиоактивных отходов.

Кисотно-активированные монтмориллониты использовались также в качестве катализаторов [99]. Стандартный глинистый минерал систематически подвергался активации фосфорной кислотой в разных концентрациях и времени активации. Материалы оценивали по их структуре, наличию функциональных групп, текстурным свойствам и наличию кислотных центров Бренстеда и Льюиса. После характеристики лучший катализатор оценивали при этерификации лауриновой кислоты метанолом. Высокие конверсии наблюдались в короткие промежутки времени при относительно не высоких температурах реакции, выявляя потенциал кислотоактивированных глин в качестве катализаторов этерификации для промышленных применений, таких как производство биодизеля.

Авторами [100] монтмориллонитовая глина обработана фосфорной кислотой. Установлено, что оптимальной концентрацией фосфорной кислоты является 10 масс. %. Кислотность монтмориллонитовой глины, обработанной фосфорной кислотой, определяется как объемным, так и потенциометрическим титрованием. Сообщается о каталитической эффективности монтмориллонита обработанной фосфорной кислотой при нитрировании различных ароматических соединений.

Проведена [101] кислотная обработка бентонитовой глины Воронежского и Краснодарского месторождений с целью получения максимальных величин удельной поверхности. По результатам исследований авторов, существует сложная зависимость между условиями кислотной обработки (химическая природа, концентрация кислоты, температура и продолжительность проведения процесса) и величиной удельной поверхности глины. Показано что для всех выбранных образцов глины оптимальные величины пористости достигаются при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6\text{--}10 \text{ н}$, $t = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 6\text{--}10 \text{ ч}$.

В статье [102] обсуждается механизм изменения свойств монтмориллонитовой структуры и модифицирования свойств бентонитов (на

примере образцов из глинистого месторождения Таганка, Казахстан) из-за термохимической обработки (обработка растворами неорганических кислот (HNO_3 и HCl) при различных температурах, концентрациях и временах реакции). В работе были отмечены некоторые процессы: трансформация структуры монтмориллонита, возникающая при выщелачивании межслойных и октаэдрических катионов, протонирование межслойных и ОН-групп на октаэдрических листах. Изменения в структуре слоя монтмориллонита 2: 1 и его прослойка приводят к значительным изменениям свойств - снижению катионообменной емкости и увеличению удельной поверхности. Результаты работы показали, что бентонитовые глины сохраняют значительную часть своих адсорбционных свойств даже после длительной и интенсивной термохимической обработки (6М HNO_3 , 60°C, 108 часов).

В работе [103] авторы определяли изменений свойств поверхности бентонита после активации кислотой с использованием растворов соляной кислоты при комнатной температуре. Обнаружено, что исходный бентонит состоит из диоктаэдрического монтмориллонита с преобладающим количеством и некоторыми количествами кварца, альбита и иллита и т.д. Он имел катионообменную емкость 74,32 мэкв/г, что позволило характеризовать его как типичный натриевый бентонит. Изменения при низких концентрациях кислоты являлись результатом катионного обмена. Различия в площади поверхности при высоких концентрациях кислот (0,25-0,4 М) были вызваны структурными изменениями и частичным разложением образцов. Данные измерений площади поверхности показали, что с увеличением концентрации соляной кислоты площадь поверхности увеличивается. Максимальное значение достигалось образцом, активированным 0,4 М HCl . Напротив, активация с более высокой концентрацией (0,6 М) вызвала уменьшение площади поверхности.

Выводы по главе 1

1. Установлено, что слоистые силикаты со структурой монтмориллонита обладают большим потенциалом для разработки новых инновационных материалов, таких как материалы медицинского назначения (лекарственных препаратов, энтеросорбенты), носители катализаторов, сорбенты для очистки промышленных и сточных вод, наполнители полимерных нанокомпозитов

2. Доказано, что активация фосфорной кислотой может приводить к образованию образцов монтмориллонита с повышенной адсорбционной емкостью, селективностью и хорошей структурной целостностью, которые необходимы для использования их в хранилище радиоактивных отходов, для очистки промышленных и сточных вод и в медицине.

3. Выявлено, что существующие методы синтеза и добыча природных магнийсодержащих монтмориллонитов недостаточно экономически эффективны.

4. Показано, что магний жизненно важный элемент и является активным минералом по меньшей мере в составе 300 известных ферментов в организме человека, которые необходимы для того, чтобы помочь организму осуществлять синтез белка, вырабатывать энергию, включая функцию мышц и нервов, контроль уровня глюкозы в крови и регуляцию величины кровяного давления. В связи с этим получение магний содержащего монтмориллонита является актуальной.

2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА

2.1 Оборудование, материалы и реактивы

2.1.1 Исследовательское оборудование

1. Спектрофотометр Specord 50 PLUS (Analytik Jena AG, Германия.)

Спектрофотометры SPECORD 50 PLUS предназначены для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания различных веществ и материалов. Принцип действия спектрофотометров основан на измерении отношения интенсивности излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности излучения, падающего на исследуемый объект. Спектрофотометры представляют собой стационарные настольные лабораторные приборы, состоящие из источников излучения (дейтериевая и галогенная лампы), держателя образца, монохроматора и детектора сигнала. Оптико-механический и электронный узлы установлены в общем корпусе. Прибор построен по однолучевой схеме с опорным внутренним лучом.

2. Рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония)

Основные области применения дифрактометра: идентификация фаз, размер кристаллитов, степень кристаллизации, остаточные напряжения, функция радиального распределения, ориентация и структура тонких пленок, распределение размеров наночастиц и пор, одновременный рентгеноструктурный, фазовый анализ, количественный фазовый анализ, определение областей когерентного рассеяния и микронапряжений, текстурный анализ. Особенности дифрактометра серии Ultima IV: радиус гониометра 185 мм на выходной пучок, щели переменной ширины; Θ/Θ гониометр вертикального типа для всех трех конфигураций; высокоскоростной рентгеновский детектор D/teX Ultra; многофункциональная приставка для анализа текстур и остаточных напряжений с поворотными столиками / Multi purpose attachment MPA-IV $\chi(\text{kai})$ - $\varphi(\text{phi})$ - Z stage. Автосменщик образцов (10 кювет); программное обеспечение (качественный

и количественный фазовый анализ, база данных дифрактограмм ICDD PDF-2, анализ кристалличности, анализ остаточных напряжений, построение прямых и обратных полюсных фигур, функция распределения ориентировок); источник излучения (максимальная мощность – 3 кВт, напряжение на трубке - 20-60 кВ, ток трубки - 2-60 мА, материал анода трубки – Cu , размер фокуса - 0.4x12 мм). Метод сканирования - независимое сканирование каждой оси Θ_s или Θ_d ; режим сканирования со связанными осями Θ_s/Θ_d . Радиус гониометра – 185 мм; диапазон углов сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d от -30 до +1620(2Θ); оси Θ_s от -1.50 до +810, оси Θ_d от -950 до +1200; шаг сканирования для оси Θ_s или Θ_d 0.0001 - 60; в режиме связанных осей 0.0002 - 120(2Θ). Скорость сканирования в режиме связанных осей Θ_s/Θ_d 0.020~1000 (2Θ), независимо каждой оси 0.010~500; скорость позиционирования 5000/мин (2Θ).

3. Растровый ионно-электронный микроскоп *Quanta 200 3D (FEI, США)*

Растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D с электроннолучевой колонной оснащен вольфрамовым катодом. Ускоряющее напряжение микроскопа составляет от 200 эВ до 30 кВ, разрешение (при оптимальном WD) 3.5 нм при 35 кВ; 3.5 нм при 30 кВ в режиме естественной среды; < 15 нм при 1 кВ в режиме низкого вакуума. Микроскоп оснащен ионной колонной Magnum с галлиевым жидкометаллическим источником ионов, ее ускоряющее напряжение составляет от 5 кВ до 30 кВ, разрешение 20 нм. Система микроскопа оснащена 5-и осевым моторизованным столиком 50x50x25 мм, газовыми инъекционными системами для напыления проводников и диэлектриков, а также для травления образцов. Прибор идеален для анализа внутреннего строения объектов. В состав прибора включено программное обеспечение для автоматизированной подготовки проб к анализу на просвечивающем микроскопе из выбранного участка образца (система ионного фокусированного пучка Magnum, микроманипулятор OmniProbe 100.7). Данный микроскоп позволяет производить измерение размера объектов, на изображении, выведенном на экран монитора, полученном с

использованием детекторов вторичных, обратно рассеянных электронов (цифровая камера Digiview II высокого разрешения с высокочувствительной матрицей), внутрилинзового детектора и детекторов, работающих в режиме низкого вакуума. Данный прибор оснащен интегрированной системой Pegasus 2000 для рентгеноспектрального микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверх ультратонкого окна – диапазон элементов В-U, разрешение по (Ка Mn) лучше 132 эВ.

4. Электронный растровый микроскоп Hitachi SU 1510, (Hitachi, Япония)

Электронный сканирующий микроскоп SU1510 - это аналитический прибор, который способен демонстрировать высокое разрешение в широком диапазоне ускоряющих напряжений и давлений остаточного вакуума в камере (режим VP-SEM). Имеет разрешение 3 нм (глубокий вакуум) и 4 нм (при 270 Па). на данном микроскопе можно исследовать образец диаметром до 153 мм.

5. Лазерный анализатор размера частиц Microtrac S3500 (Microtrac Inc, США)

Анализаторы серии S3500 используют явление рассеянного света от множественных лазерных лучей, которые спроецированы через поток частиц. Количество и направление света, рассеянного частицами, измеряются оптическим массивом детектора и затем анализируются с помощью специализированного программного обеспечения Microtrac Flex. Запатентованная технология трех лазеров (Tri-laser) в анализаторах серии S3500 предоставляет точную, надежную и повторяемую информацию. Это метод быстр, легок, имеет хорошую воспроизводимость и дает полную картину всего распределения размеров частиц.

2.1.2 Лабораторная посуда и вспомогательное оборудование

1. Стекланные стаканы, номинальной вместимостью 100, 250, 1000 мл, ТУ 25-2024.008-87.

2. Колбы мерные 2-го класса точности, номинальной вместимостью 50, 100, 200, 250, 500, 1000 мл ГОСТ 1770-74.
3. Стеклянные лабораторные воронки тип В, стекло ХС, ТУ 4923-03600284581-97.
4. Пипетки 2-го класса точности, номинальной вместимостью 1, 5, 10, 20, 25 мл, ТУ 9464-001-52876351-2000.
5. Пробирки стеклянные типа П1 и П2, стекло ХС, ТУ 9461-00852876351-2008.
6. Бюретки 2-го класса точности, вместимостью 25 см³ и ценой деления 0,1 см³, ТУ У 14307481.013-94
7. Ступка фарфоровая с пестиком ГОСТ 9147-80
8. Весы электронные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 122 г DL-120 (AND, Япония).
9. Весы аналитические 1-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г HR-200 (AND, Япония).
10. Магнитные мешалки ES-6120 (Экрос, Россия).
11. Устройство просушивания химической посуды ПЭ-2000 (Экрос, Россия).
12. Термошкаф SNOL 67/350 (UMEGA, Литва).
13. Центрифуга С2004 (PrO-Analytical, Великобритания).
14. Электрическая плитка (Мечта, Россия).
15. Баня водяная ТУ У 331-31640374005-2005.
16. Тигли фарфоровые ГОСТ 9147-80.
17. Эксикатор ТУ 4320-012-29508133-2009.
18. Чаша выпарительная фарфоровая объемом 50 мл ГОСТ 9147-80.
19. Стеклянные палочки лабораторные, размер (220±5,0)х(5±0,5) мм, ТУ 4320-012-29508133-2009.
20. Кюветы с толщиной слоя 10 мм ГОСТ 24104-2001.
21. Цилиндры мерные, номинальной вместимостью 50,100 мл, ТУ 14307481.055-95.

2.1.3 Материалы и реактивы

1. Аммиак водный ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ч.д.а., ГОСТ 9-92. Для приготовления 10 %-ного раствора 40 мл концентрированного 25 %-ного раствора аммиака перенесла в мерную колбу на 100 мл и довела до метки дистиллированной водой.

2. Метиленовый синий ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$), ч.д.а., ТУ 2463-044-05015207-97. Для приготовления раствора с концентрацией 40 мг/л 0,008 г метиленового синего растворила в 200 мл дистиллированной воды.

3. Вода дистиллированная, ТУ 9398-001-29254402-14.

4. Фильтровальная бумага «синяя, красная, белая» лента, ГОСТ ТУ 2642-001-05015242-07.

5. Сульфат меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., ГОСТ 9001-2001. Для приготовления 250 мл стандартного раствора сульфата меди с содержанием Cu^{2+} 2 мг/мл навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $m = 1,9528\text{г}$, соответствующую 0,5г Cu^{2+} , взвешенную на аналитических весах, помещала в мерную колбу емкостью 250 см^3 , доводят до метки водой, подкисленной 1 мл раствора концентрированной серной кислоты.

6. Кислота ортофосфорная, ТУ 2121-342-00209438-04

7. Конго красный, ч.д.а., ТУ 6-14-370-79.

8. Магний хлористый 6-водный ГОСТ 4209-77

9. Магний нитрат 6-водный ГОСТ 11088-75

10. Фиксанал Трилон Б 0,1 н ТУ 6-09-2540-72

11. Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

12. Магний сернокислый-фиксанал.

13. Эриохром темно-синий (индикатор).

2.1.4 Объекты исследования

В качестве сырьевых материалов для получения адсорбента использовали монтмориллонит содержащую глину месторождения «Озерное» Южно-Казахстанской области Сузакского района Республики Казахстан.

Радиационно-гигиеническая оценка показала, что естественная радиоактивность изученных пород данного месторождения не превышает допустимых норм. Запасы бентонитовых глин месторождения «Озерное» составляют 2523 тыс.м³. На рис.2.1. представлен внешний вид глины. Глина имеет буро-коричневый оттенок с желтыми вкраплениями.



Рис. 2.1. Бентонитовая глина месторождения «Озерное»

По данным АО «Волковгеология» РК глина месторождения «Озерное» имеет следующий минералогический состав:

- монтмориллонит – 66 масс. %,
- каолинит – 6 масс. %
- иллит – 5 масс. %,
- кварц и полевой шпат – 9 масс. %,
- гипса – 3 масс. %,
- кальцита – 3 масс. %,
- амфиболов – 1 масс. %.

По данным АО «Волковгеология» РК глина месторождения «Озерное» имеет следующий химический состав, который представлен в таблице 2.1.

Химический состав бентонитовой глины месторождения «Озерное»

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %	Погрешность, %
Na ₂ O	1,93	2,24	0,0034
MgO	2,30	4,12	0,0048
Al ₂ O ₃	21,96	15,56	0,0526
SiO ₂	56,43	67,85	0,1244
SO ₃	0,63	0,56	0,0002
P ₂ O ₅	0,11	0,05	0,0067
Cl ₂ O	1,42	1,18	0,0052
K ₂ O	2,10	1,61	0,0131
CaO	0,29	0,38	0,0017
TiO ₂	1,03	0,93	0,0052
Fe ₂ O ₃	11,45	5,18	0,0734
CuO	0,36	0,33	0,0026
Всего	100,00	100,00	

2.2 Методы исследования

2.2.1 Обогащение природной глины

С целью получения высококачественного продукта из исходного сырья проводили отмывку глин. Качество продуктов отмывки определяется содержанием в нем полезного компонента, крупностью и влажностью материала. Ценным компонентом называют тот элемент или природные соединения, для получения которого и проводится обогащение. В нашем случае таким компонентом являлся сорбционно активный монтмориллонит. отмывку проводили двумя методами.

В первом методе для отмывки использовали водопроводную воду. Исследуемую природную глину в количестве 2 кг помещали в емкость из оцинкованной стали на внутренней поверхности которого наносили две черты: первая на отметке верхней части воды, а вторая на 10 см ниже. Суспензию

доливали водой из-под крана до верхней отметки и выдерживали 24 часа. Затем суспензию взмучивали и оставляли на 20 минут. После 20-ти минутного отстаивания сливали верхние 10 см суспензии в большой стеклянный стакан, предназначенный для сбора фракций $< 0,01$ мм. Затем вновь в корыто наливали воду и взмучивали суспензию. Операция по сливанию верхних 10 см продолжалась до тех пор, пока сливаемый столб воды, после 20-ти минутного отстаивания, не будет совершенно прозрачным. Глиняная суспензия с размером частиц $< 0,01$ мм отстаивалась, далее сливали осветленную воду, и в сушильном шкафу высушивали осадок до постоянной массы при температуре $105 - 115$ °С. Полученную обогащенную глину использовали в дальнейшей экспериментальной работе.

Во втором методе для отмывки использовали дистиллированную воду. Природную глину в количестве 300 г помещали в цилиндр и наносили две черты: первая на отметке верхней части воды, а вторая на 10 см ниже. Суспензию доливали водой до верхней отметки (1 л) и выдерживали 24 часа. Затем суспензию взмучивали и оставляли на 20 минут. После 20-ти минутного отстаивания сливали верхние 10 см суспензии в большой стеклянный стакан, предназначенный для сбора фракций $< 0,01$ мм. Затем вновь в цилиндр наливали воду и взмучивали суспензию. Операция по сливанию верхних 10 см продолжалась до тех пор, пока сливаемый столб воды, после 20-ти минутного отстаивания, не будет совершенно прозрачным. Суспензия с размером частиц $< 0,01$ мм отстаивалась, далее сливали осветленную воду, и в сушильном шкафу высушивали осадок до постоянной массы при температуре $105 - 115$ °С.

2.2.2 Кислотная обработка глин

Кислотная обработка природных гидроалюмосиликатов (глин) направлена на повышение их удельной поверхности и адсорбционной емкости. В качестве активирующего агента использовали ортофосфорную кислоту. Активация проведена по следующей методике: навеску обогащенной глины, просеяли через сито с размером ячеек 0,16 мм, заливали раствором H_3PO_4 (с

концентрацией 5, 10, 15, 20, 80 масс. %) и перемешивали 4 часа при температуре 80-90°C. Затем твердую фазу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 5–6 и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-115°C. Полученный образец измельчали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. Обработка проводили в зависимости от концентрации ортофосфорной кислоты и соотношения массы кислоты к массе глинистого вещества.

2.2.3 Модифицирование монтмориллонит содержащих глин ионами магния

Под модифицированием понимается изменение свойств адсорбентов при сохранении их первичных структур. В работе использовали химический метод модифицирования. Модифицирование монтмориллонит содержащих глин ионами магния проводилось следующим методом. Измельчили кислотно обработанную монтмориллонит содержащую глину до порошкообразного состояния. Высушивали порошок в течении 2 часов при температуре 105-115°C. Далее монтмориллонит содержащую глину заливали 0,5 М раствором $MgCl_2$ в соотношении 1:20 (объем) полученную взвесь, и гомогенизировали электрической мешалкой при температуре 55°C в течении 2 часов. После чего осадок отфильтровывали, затем осадок поместили в сушильный шкаф на 2 часа при температуре 105-130°C.

2.2.4 Определение химического состава нативной глины и экспериментальных адсорбентов

Проведено изучение химический состав исследуемых образцов с использованием энергодисперсионного анализатора EDAX, который совмещен с ионно-электронным растровым микроскопом «Quanta 200 3D». Данная система в растровом электронном микроскопе предназначена для анализа вторичного излучения. После возбуждения первичными электронами луча микроскопа, при релаксации атомы вещества излучают кванты. Энергия

излучаемых квантов эквивалентна разности энергии между оболочками где происходят переходы. Набор элементов, образовавших определенный спектр и составляющих образца можно определить с помощью вторичных спектров так как энергии электронных уровней определены строго для каждого элемента таблицы Менделеева. Концентрация соответствующего элемента может быть определена интенсивностью линии спектра. На основе результатов такого исследования можно представить содержания определенного элемента в весовых процентах от общего количества элементов в данной точке образца.

2.2.5 Определение минералогического состава нативной глины и экспериментальных адсорбентов

Минералогический состав сырьевых материалов и продуктов синтеза изучен методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Параметры съемки: интервал углов $2\theta = 5 - 60^\circ$, шаг по $2\theta - 0.02^\circ$, скорость регистрации спектров $3^\circ/\text{мин}$. А также минералогический состав сырьевых материалов был изучен в Институте Metallургии и Обогащения (Казахстан, г. Алматы). Съемка производилась на аппарате D8 Advance (Bruker), излучаемое излучение $\text{CuK}\alpha$, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA.

2.2.6 Определение гранулометрического состава нативной глины и экспериментальных адсорбентов

Изучение гранулометрического состава проводили на лазерном анализаторе дисперного состава твердых материалов Microtrac S3500 (США).

Система пробоподготовки обеспечивает следующие режимы диспергирования анализируемых образцов: сухое - механическое и

пневматическое, в жидкости - механическое и ультразвуковое. При сухом диспергировании необходимо подключение внешней линии сжатого воздуха с давлением не более 689 кПа и пылеулавливающего устройства для утилизации проанализированной пробы.

Параметры метода: коэффициент флотации: 1.64; форма частиц: нерегулярная; носитель: вода; обработка ультразвуком. Модуль для мокрого метода SDC заполняется диспергирующим носителем, образец глины добавляется прямо в модуль SDC и проводится измерение. Время анализа 15-30 секунд.

2.2.7 Определение структурно-морфологических характеристик нативной глины и экспериментальных адсорбентов

Морфологические характеристики кристаллов, входящих в состав исследуемых образцов, определяли с использованием ионноэлектронного растрового микроскопа Quanta 200 3D (FEI, США) и электронного растрового микроскопа Hitachi SU 1510 (Hitachi, Япония). Для исследования монтмориллонитовых глин применяли пробоподготовки для не самоподдерживающихся образцов и суспензий [Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М: «Мир», 1968. 575с]. В качестве подложки использовали углеродную пленку, которая была получена напылением слоя спектрально чистого углерода на поверхность монокристалла галита.

2.2.8 Определение текстурных характеристик нативной глины и экспериментальных адсорбентов

Величина удельной поверхности образцов изучено с помощью анализатора удельной площади поверхности TriStar II 3020 методом низкотемпературной адсорбции азота. Количество абсорбированного азота зависит от температуры T , равновесного давления P , от природы твердого тела и газа. Для измерения площади поверхности твердых материалов использован

метод Брюнера – Эммета - Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) или BET [110].

Удельная поверхность рассчитана из уравнения BET (2.1):

$$\frac{1}{P^0/P} = \frac{1}{W_m * C} + \frac{C-1}{W_m * C} * \frac{P^0}{P}, \quad (2.1)$$

где P^0 – давление насыщения газа адсорбата;

W – масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P^0 ;

W_m – масса адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой;

C – константа BET, которая относится к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое. Это значение является показателем магнитуды взаимодействия адсорбент/адсорбат.

По следующей формуле определен средний размер частиц сферической формы:

$$D = \frac{6}{\rho * S}, \quad (2.2)$$

где ρ - плотность,

S -удельная поверхность.

2.3 Методика определения десорбции ионов магния

Для определения десорбции ионов магния использовали титриметрический метод анализа.

Приготовление растворов для анализа

1) Титрованный раствор трилона Б. Для приготовления раствора брали фиксанал трилона Б 0,1 н растворяли его в бидистиллированной воде и доводили объем раствора до 1 л. Далее методом разбавления приготовили 0,05н раствор трилона Б.

2) Для установки титра раствора трилона Б использовали 0,01н сульфата магния, приготовленного из фиксанала. Для установки титра 0,05н трилона Б

оттитровали 50 мл раствора $MgSO_4$. Поправочный коэффициент раствора трилон Б к данной нормальности вычисляли по формуле (2.3):

$$K = \frac{10 * K_{Mg}}{V}, \quad (2.3)$$

где, V – расход раствора трилона Б, мл; K_{Mg} – поправочный коэффициент соли магния (при точно 0,01н растворе $K_{Mg} = 1$).

3) Буферный раствор: 20г хлористого аммония (х.ч.) растворяли в дистиллированной воде, добавляли 100 мл 25%-ного раствора аммиака и доводили до 1 л дистиллированной водой.

4) В качестве индикатора использовали эриохром темно-синий.

Ход анализа

Десорбцию ионов магния делали двумя способами. Первый, навеску 0,1 г экспериментального образца помещали в 50 мл дистиллированной воды и оставляли в течение 1, 15, 60, 180, 1440 (24 ч.) минут. Вторую серию опытов проводили точно также, но в воде подкисленной соляной кислотой до $pH=2$. После истечения времени фильтровали суспензию через фильтр «синяя лента». Из фильтрата брали аликвоту 10 мл добавляли 5 мл аммиачного буфера и эриохром темно-синий. Полученную пробу титровали раствором трилона Б из микробюретки до изменения окраски от розового до синего света. Титрование проводили медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу. Для сравнение таким же методом делали препарат «Кардиомагнил». Концентрацию рассчитывали по формуле (2.4):

$$C = \frac{V_2 KN}{V_1} 1000, \quad (2.4)$$

где, V_1 – объем пробы, мл; V_2 – расход раствора трилона Б, мл; N – нормальность раствора трилона Б, K – поправочный коэффициент раствора трилон Б к данной нормальности.

2.4 Определение антибактериальной активности глины модифицированной ионами магния

Исследования проводились на кафедре общей химии НИУ «БелГУ» и в Белгородской межобластной ветеринарной лаборатории. Объектом исследования служили: наноструктурные унифицированные ионами Mg^{2+} монтмориллонит содержащие глины, а также грамотрицательные и грамположительные микроорганизмы, являющиеся представителями группы условно-патогенных микроорганизмов, способных колонизировать пищеварительный тракт как у человека, так и у животных и вызывать развитие инфекционного процесса (аутоинфекцию), а при накоплении в окружающей среде – приводить к экзогенному инфицированию.

Определение чувствительности эталонных тест-культур (микроорганизмов: *Escherichia coli* ATCC 25922 и *Staphylococcus aureus* ATCC 25923; рис. 2.2.) к разработанным сорбционно-активным материалам (Mg-ММТ) осуществляли в жидкой питательной среде стандартизованным методом серийных разведений.

Исследования проводили согласно методическим указаниям (МУК 4.2.1890-04), которые были разработаны: Центральным научно-исследовательским институтом эпидемиологии (Н.А. Семина, С.В. Сидоренко); Государственным научным центром по антибиотикам (С.П.Резван, С.А. Грудина); Научно-исследовательским институтом антимикробной химиотерапии Смоленской государственной медицинской академии (Л.С. Страчунский, О.У. Стецюк, Р.С. Козлов, М.В. Эйдельштейн); Кафедрой микробиологии и химиотерапии Российской медицинской академии последипломного образования (Е.А. Ведьмина, Л.Г. Столярова, И.В. Власова); Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав

потребителей и благополучия человека (З.С. Серeda). Методические указания утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 4 марта 2004 г.

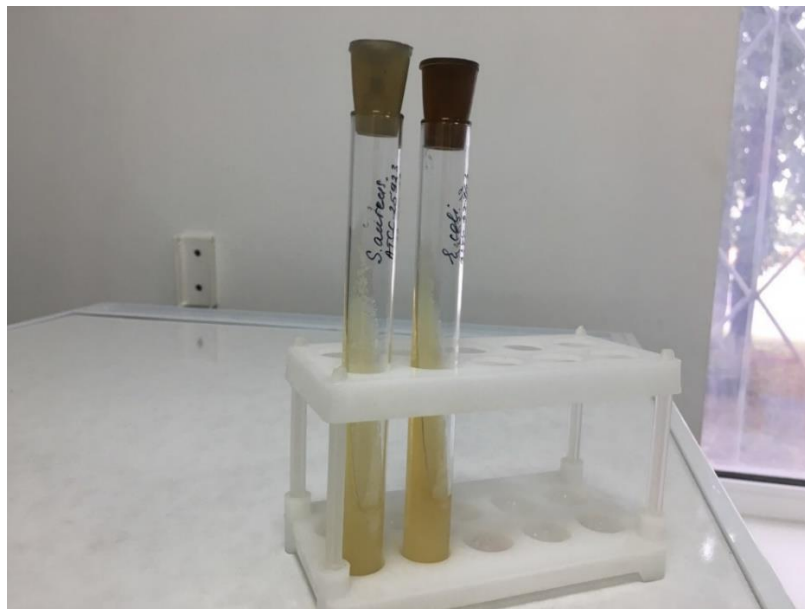


Рис. 2.2. Суточная культура *Escherichia coli* ATCC 25922 и *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, выращенная на скошенном мясопептонном агаре (МПА)

В настоящих методических указаниях систематизированы современные подходы к определению чувствительности бактериальных возбудителей инфекционных заболеваний человека, учитывающие рекомендации Европейского комитета по определению чувствительности к антибиотикам, а также Национального комитета по клиническим лабораторным стандартам США.

Разведение исследуемых сорбционно-активных материалов осуществляли в мясопептонном бульоне (МПБ).

Каждый ряд разведений состоял из 7 пробирок, содержащих по 5 мл МПБ. В первой пробирке концентрация сорбента составляла 200 мг/мл МПБ, а в последующей в два раза меньше.

Предварительно подготовленные навески (взвешивание производили на

аналитических весах OHAUS PA-114C, производитель – компания OHAUS Corporation) экспериментальных сорбционно-активных материалов помещали в пробирки в следующем количестве: в первую пробирку 1000,0; во вторую – 500,0; в третью – 250,0; в четвертую – 125,0; в пятую – 62,5; в шестую – 31,25; в седьмую – 15,625 мг. Далее пробирки с навесками сорбентов подвергали стерилизации в сушильном шкафу при температуре 160°C в течение 20 мин. Затем в каждую пробирку вносили 5 мл стерильного МПБ и 0,1 мл исследуемой суточной культуры бактерий (1 млн микробных клеток), что составляло 200000 микробных клеток на 1 мл МПБ ($2 \cdot 10^5$ КОЕ т. е. колониеобразующих единиц в 1 мл МПБ). При этом концентрация сорбента в МПБ с первой по седьмую пробирку каждого ряда соответственно составляла: 200,0; 100,0; 50,0; 25,0; 12,5; 6,25 и 3,125 мг/мл.

8-ая и 9-ая пробирки ряда были контрольными. В 8-ой пробирке содержалось только 5 мл МПБ, а в 9-ой – 5 мл МПБ и 1 млн микробных клеток исследуемой эталонной тест-культуры.

Во второй контрольный ряд идентичных разведений ("отрицательный" контроль) сорбционно-активных материалов в 5 мл МПБ (7 пробирок) эталонный штамм бактерий не вносили.

Подготовленное должным образом содержимое опытных и контрольных пробирок суспендировали с помощью мешалки – Вортекс V-1 plus. После чего подвергали культивированию в течение 16-18 часов в термостате при температуре 37°C. Затем производили учёт полученных результатов (рис.2.3.).

Концентрацию микроорганизмов выявляли с помощью прибора для определения мутности бактериальной суспензии Densi-La-Meter II, принцип работы которого основан на оптической абсорбции суспензии с выдачей результата измерения в единицах по Мак-Фарланду.

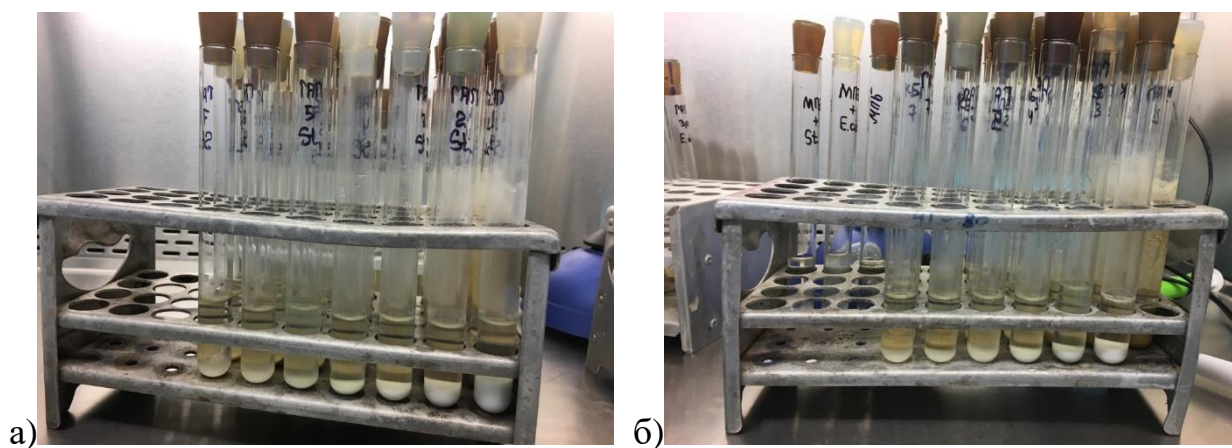


Рис. 2.3. а и б – рост исследуемых микроорганизмов в МПБ и седиментация сорбционно-активного материала после 16-18-ти часовой экспозиции в термостате

Высокая концентрация сорбционно-активного материала в МПБ, с первой по третью пробирку, не позволяла пользоваться денситометром из-за сформировавшихся больших осадков (рис.2.3).

В этих случаях надседиментационную суспензию в МПБ исследовали с помощью стандартов мутности МакФарланда, предназначенных для определения мутности бактериальных взвесей в воде, растворах или в жидких питательных средах методом визуального сравнения (рис.2.4). Предназначенные для тестирования пробирки обеспечивают стандартизацию количества бактерий в суспензии для проведения экспериментов на чувствительность или других исследований, требующих стандартизации инокулята (тест на высеваемость и т.д.), без использования спектрофотометрических методов.

Стандарты мутности МакФарлайна представляют собой набор пробирок с увеличивающейся концентрацией сульфата бария. Мутность суспензии, образованная белым преципитатом сульфата бария, является величиной, соответствующей определённой концентрации бактериальной суспензии. Набор содержит 5 пробирок (по одной пробирке каждого стандарта МакФарланда: 0.5, 1, 2, 3 и 4 ед.)



Рис.2.4. Пробирки для тестирования (Стандарты мутности МакФарланда)

Мутность бактериальной суспензии измеряется в Международных единицах мутности (МЕ). Одна Международная единица мутности (1 МЕ) соответствует мутности взвеси коклюшных микробов с концентрацией 1,1 млрд. клеток в 1 мл.

10 Международных единиц мутности ориентировочно соответствуют следующим концентрациям клеток в 1 мл:

$0,93 \cdot 10^9$ клеток/мл для микробов кишечной группы;

$11 \cdot 10^9$ клеток/мл для микробов коклюшной группы;

$1,7 \cdot 10^9$ клеток/мл для бруцеллезных микробов;

$2,2 \cdot 10^9$ клеток/мл для холерного вибриона;

$5 \cdot 10^9$ клеток/мл для туляремийных микробов.

В таблице 2.2 приведено соответствие стандартов МакФарланда, числа МЕ и концентрации суспензии бактерий кишечной группы.

Примечание: Количество колониобразующих единиц (КОЕ) жизнеспособных микроорганизмов в единице объема (1 см³), в жидкости (1 мл), или в твердом/сухом материале (1 г).

Таблица 2.2.

Стандарт мутности МакФарланда (ед.), число Международных единиц мутности (МЕ) и концентрация суспензии $\times 10^8$ КОЕ/мл

Стандарт мутности МакФарланда (ед.)	0,5	1	2	3	4
Число Международных единиц мутности (МЕ)	1,7	3,3	6,7	10	13,3
Соответствующая концентрация суспензии $\times 10^8$ КОЕ/мл	1,5	3	6	9	12

По разности показателей денситометра и стандартов мутности МакФарланда опытных и контрольных пробирок с двукратными разведениями сорбентов судили о способности разработанных образцов подавлять рост исследуемых микроорганизмов.

Определение чувствительности микроорганизмов к исследуемым энтеросорбентам проводили 3-кратно, до получения сопоставимых результатов.

С целью выявления бактерицидного действия исследуемых сорбентов, из содержимого пробирок, где отсутствовал рост тест-культуры (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923), стерильной пипеткой отбирали 0,1 мл суспензии и производили посевы на МПБ. Контролем каждого исследуемого ряда служили 1-2 пробирки с наличием роста микроорганизмов.

2.5 Определение адсорбционной способности

2.5.1 Определение поглотительной способности

экспериментальных адсорбентов по отношению к органическому красителю метиленовому голубому

Любое промышленное производство воздействует на окружающую среду, выделяя в результате своей деятельности жидкие, твердые и газообразные отходы. Промышленные сточные воды — одна из важнейших проблем современности, повсеместно требующих решения.

Наибольшая проблема сточных вод возникает при крашении и печатании текстильных материалов. При этом находят применение различные красители как в отношении их физических, так и химических свойств. В зависимости от специализации предприятия часто используются более 100 различных рецептур, которые содержат многочисленные органические красители и вспомогательные вещества. Степень их выбирания очень различна, зависит от красителя и может составлять от не менее 70% до более 95%. Это значит, что часть красителей попадает в сточные воды. Также попадают вспомогательные вещества, в том числе поверхностно-активные, иногда с высокой концентрацией кислоты. Они образуют один или несколько потоков, в которых имеется большое число веществ в значительных вариациях.

Сброс в природные водоемы неочищенных производственных сточных вод, загрязненных органическими красителями, ухудшает санитарно-гигиенические показатели воды. В первую очередь ухудшаются органолептические показатели — вода приобретает посторонний цвет и неприятный привкус. Биотрансформация красителей в природной среде может проходить с ростом их токсичности, что пагубно отражается на обитателях водных экосистем: животных, птицах, рыбах (в том числе промысловых). В организм человека вредные и токсичные вещества могут попадать с питьевой водой или по пищевой цепочке. Связи с этим провели испытания поглотительной способности экспериментального адсорбента по отношению к органическим красителям: метиленовому голубому для определения адсорбционной способности. На рис. 2.5. приведено строение молекул метиленового голубого.

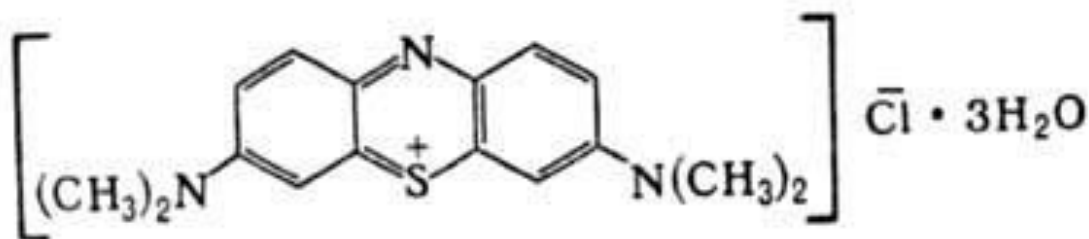


Рис. 2.5. Строение молекул органического красителя метиленового голубого (МГ)

Для построения градуировочного графика в мерные колбы $V=50 \text{ см}^3$ пипеткой вносила 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 стандартного раствора метиленового голубого с концентрацией 0,2 г/дм^3 . Доводила до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Эталонный раствор налили в кювету с толщиной слоя в 10 мм и измеряли оптическую плотность в интервале длин волн 450-750 нм. Определили рабочую длину волны, которая была равна $\lambda=664 \text{ нм}$ для метиленового голубого и $\lambda=500 \text{ нм}$, и построили спектр поглощения. Равновесную концентрацию метиленового голубого определили по графику.

Для определения адсорбционной способности навеску 0,1 г экспериментальных образцов глины помещали в стаканчик объемом 50 см^3 , приливали пипеткой 20 см^3 раствора метиленового голубого с концентрацией 0,13 г/дм^3 , содержимое перемешивали и выдерживали в течение 30 минут, 1;1,5;2;2,5;24 часа. Полученную суспензию центрифугировали. Осветленный раствор помещали в кювету и замеряли оптическую плотность на спектрофотометре при выбранной длине волны. Остаточную концентрацию метиленового голубого в осветленном растворе определяли по полученному значению его оптической плотности с помощью градуировочного графика.

2.5.2 Определение поглотительной способности экспериментальных адсорбентов ионов тяжелого металла Cu^{2+}

2.5.2.1 Построение градуировочного графика

Приготовление стандартного раствора сульфата меди: Для приготовления 250мл стандартного раствора сульфата меди с содержанием Cu^{2+} 2 мг/мл навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $m = 1,9528\text{г}$, соответствующую 0,5г Cu^{2+} , взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу емкостью 250 см^3 , доводили до метки водой, подкисленной 1 мл раствора концентрированной серной кислоты.

Ход проведения: из стандартного раствора сульфата меди с содержанием Cu^{2+} 2 мг/мл готовили ряд эталонных стандартных растворов сульфата меди. Для этого 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 мл стандартного раствора, содержащего от 10 до 20 мг меди, помещали в мерную колбу на 50 см^3 , добавляли 5 мл концентрированного раствора аммиака, доводили до метки колбы водой и измеряли оптическую плотность. В качестве раствора для сравнения применяли раствор, содержащий 5 мл концентрированного аммиака в мерной колбе на 50 см^3 . Длина кюветы $l = 1\text{см}$, измерение проводили при 610нм.

2.5.2.2 Выбор оптимальной экспозиции

Ход проведения: 25 мл раствора сульфата меди с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ М вносили в пронумерованные стаканы, содержащие навеску образцов глины $m=0,1 \pm 0,020$ г, встряхивали и оставляли на определенное время от 30 мин. до 3 часов, затем фильтровали через бумагу синей ленты. Пипеткой отбирали аликвоту 10 мл фильтрата, переносили в мерную колбу емкостью 50 см^3 , прибавляли 5мл концентрированного раствора аммиака и доводили до метки дистиллированной водой. Затем измеряли оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при $\lambda = 610$ нм и толщине кюветы 10,02 мм. В качестве раствора для сравнения применяли раствор, содержащий 5 мл концентрированного аммиака в мерной колбе на 50 см^3 .

2.5.2.3 Исследование адсорбции ионов меди на экспериментальных образцах

Ход проведения: В пронумерованные мерные колбы на 50 см³ вносят 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 мл исходного стандартного раствора сульфата меди, затем доводят до метки. Вносят 25 мл раствора сульфата меди определенной концентрации в каждый стакан, содержащий определенную навеску глины $m = 0,1 \pm 0,0030$ г, встряхивают в течение 10с и оставляют на 60 минут, затем отфильтровывают через фильтр «синяя лента». Пипеткой отбирают аликвоту фильтрата в мерную колбу на 50 см³, прибавляют 5мл концентрированного раствора аммиака. Затем доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при $\lambda = 610$ нм и толщине кюветы 10.02мм. В качестве раствора для сравнения применяют раствор, содержащий 5 мл концентрированного аммиака в мерной колбе на 50 см³.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Определения вещественного состава природной глины месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области и экспериментальных образцов

3.1.1 Химико-минералогический состав природной глины

На основании энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D) установлен химический (элементный и оксидный) состав природной глины. Энергодисперсионный спектр глины месторождения «Озерное» приведен на рис. 3.1, элементный состав в таблице 3.1. и оксидный состав в таблице 3.2.

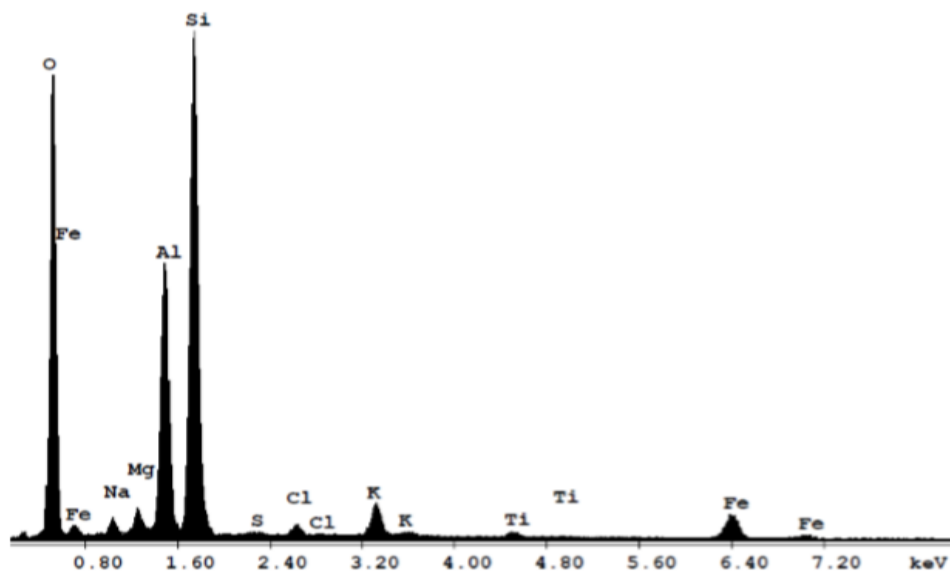


Рис. 3.1. Энергодисперсионный спектр природной глины месторождения «Озерное» Сузакского района Южно-Казахстанской области

Из данных химического анализа табл 3.1 и 3.2 следует, что в бентонитовой глине месторождения «Озерное» присутствует большее содержание оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O . Это соответствует железисто-алюминиевой разновидности монтмориллонита с преобладанием в

межслоевом пространстве ионов Na^+ . Содержание калия характерно для иллита, как представителя гидрослюдистых минералов.

Таблица 3.1.

Элементный состав бентонитовой глины месторождения «Озерное»

Химический элемент	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Погрешность, %
N	10,48	6,9	0,0131
O	51,93	39,07	0,0899
Na	1,33	1,43	0,0034
Mg	1,22	1,39	0,0048
Al	9,23	11,71	0,0526
Si	20,29	26,80	0,1244
S	0,17	0,26	0,0002
P	0,03	0,05	0,0067
Cl	0,72	1,19	0,0052
K	0,98	1,80	0,0131
Ca	0,11	0,22	0,0017
Ti	0,28	0,63	0,0052
Fe	3,14	8,25	0,0734
Cu	0,10	0,30	0,0026
Всего	100,00	100,00	

Таблица 3.2.

Оксидный состав бентонитовой глины месторождения «Озерное»

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %	Погрешность, %
Na_2O	1,93	2,24	0,0034
MgO	2,30	4,12	0,0048
Al_2O_3	21,96	15,56	0,0526
SiO_2	56,43	67,85	0,1244
SO_3	0,63	0,56	0,0002
P_2O_5	0,11	0,05	0,0067
Cl_2O	1,42	1,18	0,0052
K_2O	2,10	1,61	0,0131
CaO	0,29	0,38	0,0017
TiO_2	1,03	0,93	0,0052

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %	Погрешность, %
Fe ₂ O ₃	11,45	5,18	0,0734
CuO	0,36	0,33	0,0026
Всего	100,00	100,00	

3.1.2 Химический состав отмытых глин

Элементный и оксидный состав отмытых глин представлены в таблицах 3.3. и 3.4.

Таблица 3.3.

Элементный состав отмытых образцов глин

Химический элемент	Отмывка глины водопроводной водой		Отмывка глины дистиллированной водой	
	Содержание, масс. %	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Содержание, атом. %
O	38,73	54,72	46,46	62,04
Na	0,12	0,12	0,94	0,88
Mg	1,54	1,44	1,44	1,27
Al	14,04	11,76	12,17	9,64
Si	31,96	25,73	28,23	21,48
S	0,17	0,12	0,17	0,12
Cl	-	-	0,58	0,35
K	2,49	1,44	2,05	1,12
Ca	1,36	0,77	0,31	0,17
Ti	0,77	0,36	0,64	0,28
Fe	8,30	3,36	6,74	2,58
Cu	0,52	0,18	0,26	0,09
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00

Из таблицы 3.3 видно, что при отмывке глины водопроводной водой обменный катион Na⁺ вымывается на 91,6 масс. %, обменный катион Ca²⁺ увеличивается на 83,8 масс. %, ионы Fe³⁺ увеличиваются на 1 масс. %, а в глине отмытой дистиллированной водой вымывается обменный катион Na⁺ на 29,3 масс. %, ионы Ca²⁺ увеличивается на 29,0 масс. % ионы Fe³⁺ уменьшаются на

18,3 масс. % от исходных данных. Эти изменения объясняются с тем, что водопроводной воде Белгородской области содержится большое количества ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} за счет этого их количества увеличиваются, также максимальное вымывание ионов Na^+ осуществляется за счет замены ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} , то есть превращается в Са-монтмориллонит. Это можно увидеть на рентгеновской порошковой дифрактограмме $d_{001}=14,87 \text{ \AA}$. А увеличение ионов Ca^{2+} отмывке глины в дистиллированной воде показывает, что при дистилляции воды ионы Ca^{2+} остаются воде.

Таблица 3.4.

Оксидный состав отмывтых образцов глин

ОКСИД	Содержание, масс. %	
	Отмывка глины водопроводной водой	Отмывка глины дистиллированной водой
Na_2O	0,15	1,25
MgO	2,27	2,36
Al_2O_3	23,23	22,60
SiO_2	58,06	59,06
SO_3	0,35	0,42
Cl_2O	-	0,69
K_2O	2,53	2,40
CaO	1,60	0,43
TiO_2	1,10	1,04
Fe_2O_3	10,16	9,43
CuO	0,56	0,32
Всего	100,00	100,00

По данным химического анализа (таблица 3.4.) в составе отмывтых глин идет увеличение оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , что соответствует увеличению концентрации монтмориллонита.

3.1.3 Химический состав кислотно-обработанных глин

На основе энергодисперсионного анализа установлен химический (элементный и оксидный) состав глин обработанных ортофосфорной

кислотой. В таблицах 3.5. и 3.6. приведены данные влияния массовой соотношении кислоты к глине (0,5:1 и 1:1) и концентрации ортофосфорной кислоты на элементный состав отмытой глины водопроводной водой.

Таблица 3.5.

Элементный состав экспериментальных образцов № 2-5

Химический элемент	Содержание, масс. %			
	5 % H_3PO_4 (0,5:1)*	10 % H_3PO_4 (0,5:1)	15 % H_3PO_4 (0,5:1)	20 % H_3PO_4 (0,5:1)
№	2	3	4	5
O	38,98	39,65	39,00	40,16
Na	0,06	0,07	0,11	0,08
Mg	1,29	1,29	1,26	1,17
Al	13,69	13,87	13,43	13,25
Si	32,05	33,88	32,56	34,51
S	-	-	-	-
P	1,42	0,12	1,22	0,64
Cl	-	-	-	-
K	2,32	2,39	2,30	2,20
Ca	0,44	0,29	0,32	0,31
Ti	0,78	0,77	0,82	0,76
Fe	8,57	7,17	8,58	6,64
Cu	0,31	0,48	0,41	0,39
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

*0,5:1 – массовое соотношение кислоты и глины

Таблица 3.6.

Элементный состав экспериментальных образцов № 6-9

Химический элемент	Содержание, масс.%			
	5 % H_3PO_4 (1:1)*	10 % H_3PO_4 (1:1)	15 % H_3PO_4 (1:1)	20 % H_3PO_4 (1:1)
№	6	7	8	9
O	39,0	40,99	42,25	41,80
Na	0,08	0,10	0,06	0,09
Mg	1,25	1,32	1,15	1,18
Al	13,51	13,56	12,72	13,00
Si	32,36	33,78	32,75	34,56
S	-	-	-	-
P	1,30	0,14	1,00	0,37
Cl	-	-	-	-
K	2,28	2,30	1,92	2,18

Химический элемент	Содержание, масс. %			
	5 % H ₃ PO ₄ (1:1)*	10 % H ₃ PO ₄ (1:1)	15 % H ₃ PO ₄ (1:1)	20 % H ₃ PO ₄ (1:1)
№	6	7	8	9
Ca	0,31	0,26	0,19	0,26
Ti	0,84	0,74	0,63	0,73
Fe	8,58	6,54	6,78	5,24
Cu	0,49	0,28	0,55	0,59
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

*1:1 – массовое соотношение кислоты и глины

В таблице 3.7. приведены данные влияния массовой соотношении кислоты к глине (0,5:1) и концентрации ортофосфорной кислоты на оксидный состав отмытой глины водопроводной водой.

Таблица 3.7.

Оксидный состав экспериментальных образцов № 2-5

Оксид	Содержание, масс. %			
	5 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*	10 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*	15 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*	20 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*
№	2	3	4	5
Na ₂ O	0,07	0,08	0,13	0,10
MgO	1,89	1,89	1,84	1,73
Al ₂ O ₃	22,90	16,54	22,58	22,41
SiO ₂	58,00	61,61	58,90	63,01
SO ₃	-	0,03	-	-
P ₂ O ₅	2,62	0,23	2,25	1,20
K ₂ O	2,34	2,43	2,32	2,23
CaO	0,51	0,35	0,37	0,36
TiO ₂	1,10	1,10	1,16	1,07
Fe ₂ O ₃	10,56	8,77	10,45	8,12
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00

*0,5:1 – массовое соотношение кислоты и глины

В таблице 3.8. приведены данные влияния массовой соотношении кислоты к глине (1:1) и концентрации ортофосфорной кислоты на оксидный состав отмытой глины водопроводной водой.

Из указанных таблиц выявлено (таблица 3.8), что при обработке ортофосфорной кислотой разных концентрацией при разных соотношениях происходит вымывание ионов по-разному. При увеличении концентрации ортофосфорной кислоты увеличивается удаления катионов Fe^{3+} и Mg^{2+} . Но это закономерность не повлияла на обменные катионы Ca^{2+} , Na^+ , K^+ . В экспериментальном образце № 8, обработанной 15 масс. % H_3PO_4 (при массовом соотношении кислоты к глине = 1:1), идет большее снижения содержания Ca^{2+} , Na^+ , K^+ по сравнению с другими экспериментальными образцами.

Таблица 3.8.

Оксидный состав экспериментальных образцов № 6-9

Оксид	Содержание, масс. %			
	5 % H_3PO_4 (1:1)*	10 % H_3PO_4 (1:1)	15 % H_3PO_4 (1:1)	20 % H_3PO_4 (1:1)
№	6	7	8	9
Na₂O	0,09	0,13	0,07	0,11
MgO	1,83	1,97	1,76	1,76
Al₂O₃	22,80	23,13	23,46	22,60
SiO₂	58,56	62,62	61,99	64,65
SO₃	-	-	-	-
P₂O₅	2,41	0,26	0,95	0,71
K₂O	2,30	2,37	2,03	2,26
CaO	0,36	0,31	0,20	0,29
TiO₂	1,19	1,07	0,94	1,06
Fe₂O₃	10,45	8,14	8,62	6,55
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00

*1:1 – массовое соотношение кислоты и глины

В образце №8 снижения концентрации ионов кальция происходит на 86,0 масс. %, ионов натрия на 50,0 масс. %. Одновременно на 22,9 масс. % уменьшается количество ионов калия. Также происходит удаления структурных катионов магния на 25,3 масс. % и ионов железа на 18,3 масс. %. По данным анализа для дальнейшего модифицирования выбрала

экспериментальный образец кислотнo-активированную 15 масс. % H_3PO_4 (при массовом соотношении кислоты к глине = 1:1).

3.1.4 Химический состав глины модифицированной ионами магния

Элементный и оксидный состав глин, модифицированных ионами магния представлены в таблицах 3.9. и 3.10.

Таблица 3.9.

Элементный состав глин модифицированных ионами магния

Химический элемент	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Погрешность, %
N	11,05	7,54	0,0143
O	53,83	41,95	0,0952
Na	0,06	0,07	0,0002
Mg	1,68	1,98	0,0075
Al	8,23	10,82	0,0520
Si	21,51	29,43	0,1457
P	0,16	0,24	0,0009
Cl	0,74	1,28	0,0071
K	0,81	1,54	0,0111
Ca	0,05	0,10	0,0008
Ti	0,25	0,59	0,0049
Fe	1,52	4,15	0,0368
Cu	0,10	0,30	0,0026
Всего	100,00	100,00	

Таблица 3.10

Оксидный состав глин модифицированных хлоридом магния

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %	Погрешность, %
Na_2O	0,09	0,10	0,0002
MgO	3,36	5,73	0,0075
Al_2O_3	20,86	14,04	0,0521
SiO_2	64,20	73,33	0,1459
P_2O_5	0,57	0,28	0,0009
Cl_2O	1,59	1,26	0,0072

Оксид	Содержание, масс. %	Содержание, моль %	Погрешность, %
K ₂ O	1,88	1,37	0,0111
CaO	0,14	0,17	0,0008
TiO ₂	1,00	0,86	0,0049
Fe ₂ O ₃	5,94	2,55	0,0368
CuO.	0,37	0,32	0,0026
Всего	100,00	100,00	

По данным предыдущего анализа был выбран кислота 15 масс. % H₃PO₄ (при массовом соотношении глины и кислоты 1:1). Так как обработку сделали на глину отмытой водопроводной водой и что это вода не имеет постоянного состава, дальнейший анализ провели в тех же условиях, но на глину отмытой дистиллированной водой. В таблице 3.11. показаны данные элементного состава кислотно-обработанных глин.

По данным таблицы установлено, что при кислотной обработке глина отмытая водопроводной и дистиллированной водой имеет одинаковый состав. То есть, если мы делаем кислотную обработку можем брать не только дистиллированную воду, но и водопроводную также.

Из таблицы видно, что содержания атомов магния увеличилось на 51,2 масс. %.

Таблица 3.11.

Элементный состав глин кислотно-обработанных и модифицированных ионами магния

Химический элемент	15 % H ₃ PO ₄ (1:1) (водопроводная вода)		15 % H ₃ PO ₄ (1:1) (дистиллированная вода)		Модифицированная хлоридом магния	
	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %
N	-	-	-	-	11,05	7,54
O	63,41	48,38	64,19	49,27	53,83	41,95
Na	0,07	0,08	0,09	0,10	0,06	0,07
Mg	0,83	0,96	0,82	0,96	1,68	1,98

Химический элемент	15 % H ₃ PO ₄ (1:1) (водопроводная вода)		15 % H ₃ PO ₄ (1:1) (дистиллированная вода)		Модифицированная хлоридом магния	
	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %	Содержание, атом. %	Содержание, масс. %
Al	8,71	11,20	8,48	10,98	8,23	10,82
Si	23,61	31,62	23,23	31,29	21,51	29,43
P	0,26	0,38	0,22	0,33	0,16	0,24
Cl	-	-	-	-	0,74	1,28
K	1,00	1,87	0,94	1,77	0,81	1,54
Ca	0,07	0,13	0,03	0,06	0,05	0,10
Ti	0,30	0,68	0,26	0,60	0,25	0,59
Fe	1,63	4,35	1,61	4,31	1,52	4,15
Cu	0,11	0,35	0,11	0,32	0,10	0,30
Всего	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3.1.5 Минералогический состав обогащенных глин

Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм отмытых глин дистиллированной водой (рис. 3.2) показал, что данный образец включает следующие фазы: монтмориллонит (10,10; 4,97; 4,48; 3,22; 1,69; 1,50 Å), каолинит (7,18; 4,48; 3,56; 2,56; 2,28; 1,99 Å), иллит (2,99; 1,99; Å) и кварц (4,25; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81; 1,54 Å). По данным дифрактограммы установлено, что исследуемый монтмориллонит является Na-монтмориллонитом.

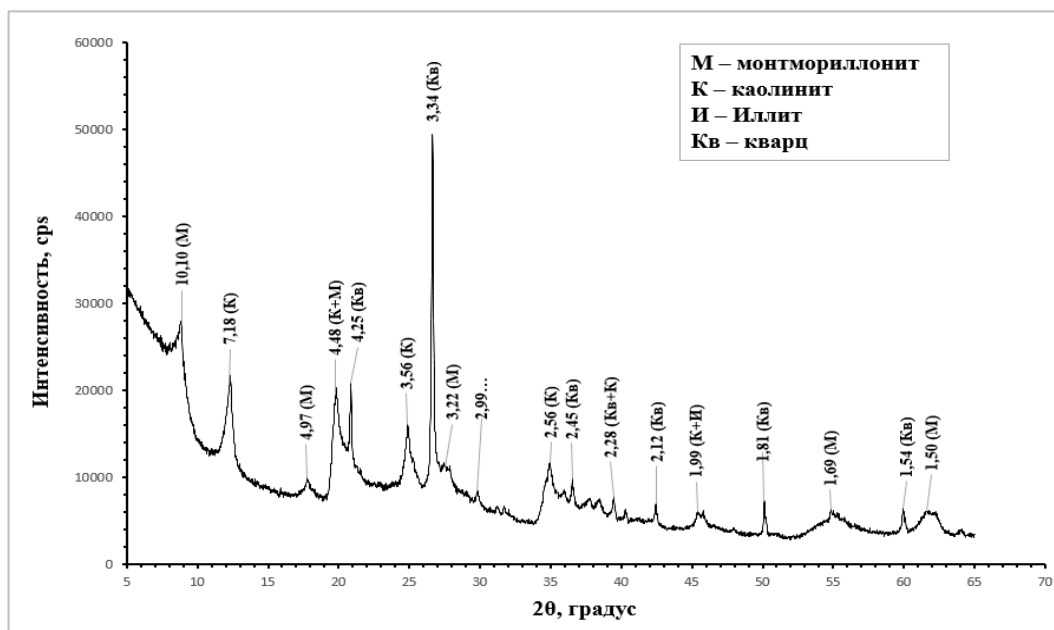


Рис. 3.2. Рентгеновская порошковая дифрактограмма глины отмытой дистиллированной водой

Анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм отмытой глины водопроводной водой (рис. 3.3) показал, что данный образец включает следующие фазы: монтмориллонит (14,87; 4,26; 3,34; 2,45; 1,82; 1,54; 1,37 Å), каолинит (7,19; 4,48; 3,57; 3,03; 2,28; Å), иллит (10,03; 4,99; 2,12; 1,64; 1,31 Å) и кварц (4,25; 3,44; 2,45; 2,28; 1,82; 1,37; 1,21; 1,13 Å). по данным дифрактограмм установлено, что при отмывке водопроводной водой, за счет высокого содержания кальция в нем, образуется Са-монтмориллонит

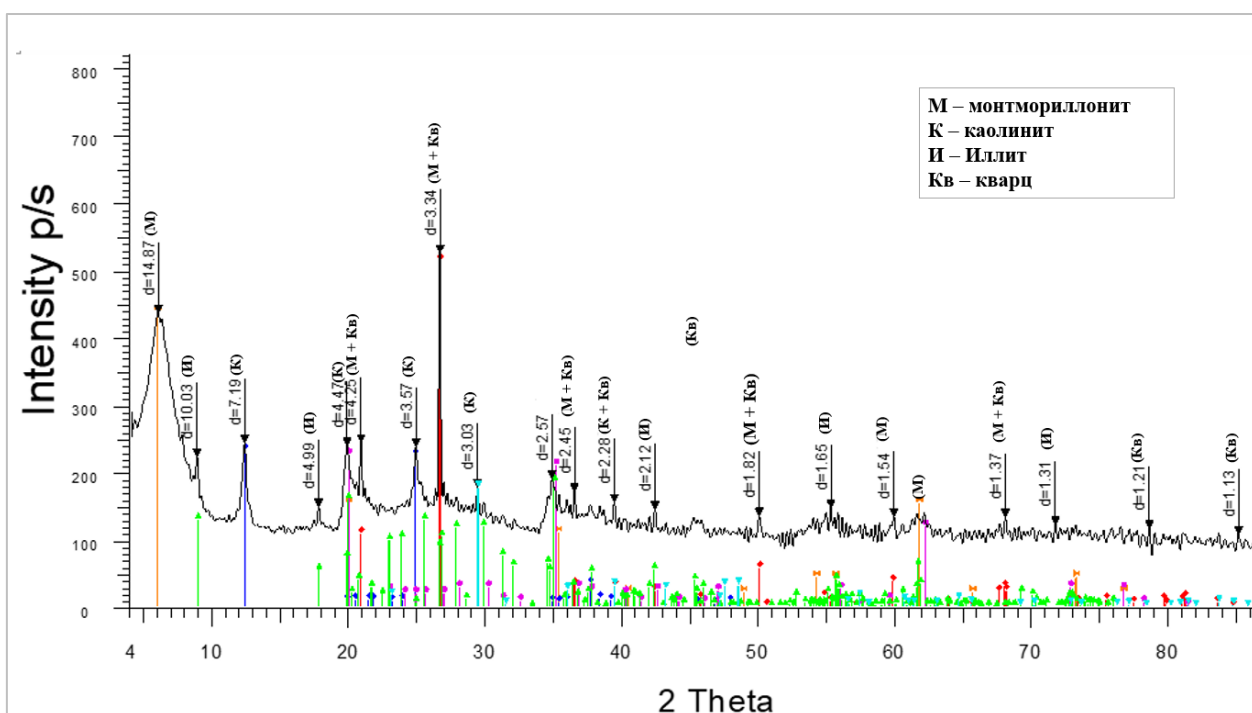


Рис. 3.3. Рентгеновская порошковая дифрактограмма глины отмытой водопроводной водой

3.1.6 Минералогический состав кислотно-активированных глин

Рентгеновская порошковая дифрактограмма активированной 15 масс. % H_3PO_4 глины показана на рисунке 3.4.

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.4) определен следующий состав фаз: монтмориллонит (9,94; 4,47; 3,19; 2,56; 1,50; 1,49 Å), каолинит (7,17; 4,47; 3,57; 2,56; 2,98; 1,89 Å), иллит (3,19; 2,86; 2,56; 2,45; 2,37; 1,49 Å) и кварц (4,24; 3,34; 2,45; 2,23; 2,12; 2,98; 1,81; 1,67; 1,54 Å).

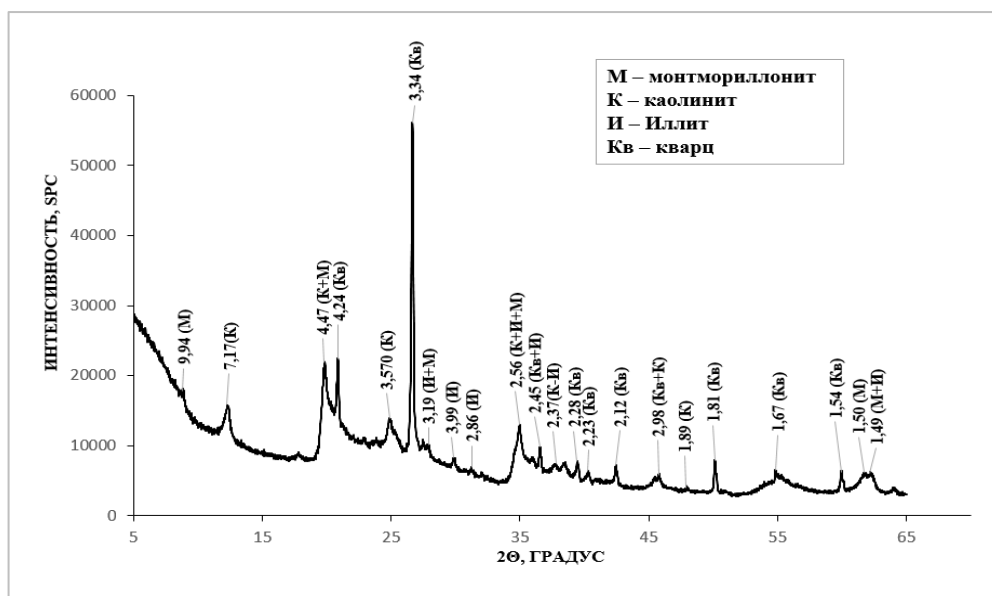


Рис. 3.4. Рентгеновская порошковая дифрактограмма кислотно-активированной глины (15 масс. % H_3PO_4 массовое соотношение кислоты и глины 1:1)

3.1.7 Минералогический состав глины модифицированной хлоридом магния

Рентгеновская порошковая дифрактограмма глин, модифицированных хлоридом магния показана на рисунке 3.5.

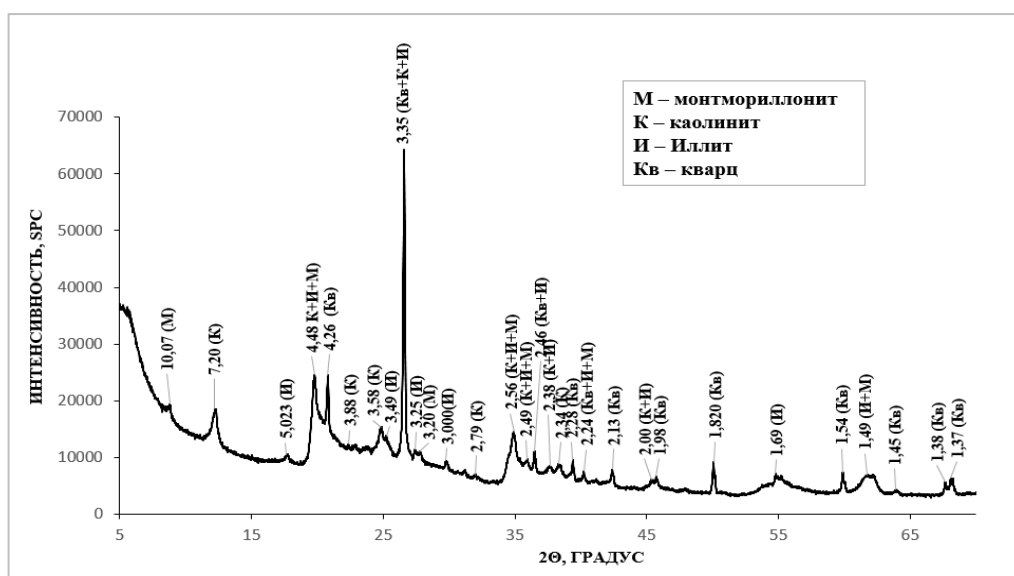


Рис. 3.5. Рентгеновская порошковая дифрактограмма глин, модифицированных хлоридом магния (соотношение массы глины к объему раствора 0,5 н MgCl_2 1:20)

На рисунке 3.5. показана порошковая рентгеновская дифрактограмма глин модифицированных хлоридом магния. По данным видно, что образец состоит из следующих фаз: монтмориллонит (10,07; 4,48; 3,20; 2,56; 2,49; 2,24; 1,49Å), каолинит (7,20; 4,48; 3,88; 3,58; 3,49; 3,35; 2,79; 2,56; 2,49; 2,38; 2,34; 2,00; Å) иллит (5,02; 4,48; 3,49; 3,35; 3,25; 3,00; 2,56; 2,49; 2,46; 2,38; 2,24; 2,00; 1,49 Å) и кварц (4,26; 3,35; 2,28; 2,24; 2,13; 1,98; 1,820; 1,54; 1,45; 1,38; 1,37 Å)

3.2 Гранулометрический состав экспериментальных образцов

3.2.1 Гранулометрический анализ отмытых глин

Гистограммы распределения частиц по размерам образца отмытых глин дистиллированной водой представлены на рисунке 3.6.

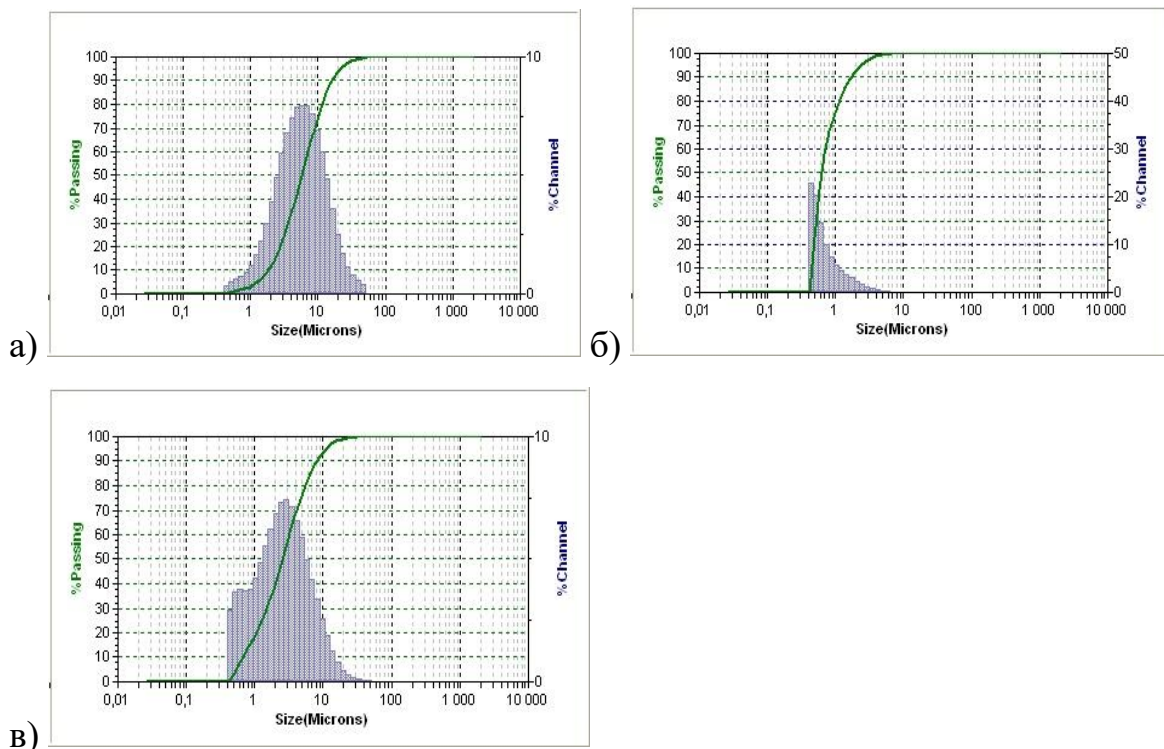


Рис. 3.6. Гистограммы распределения частиц по размеру отмытой глины

а) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц;

б) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц;

в) зависимость объемной доли частиц от их размера

На гистограммах (рисунок 3.6.) наблюдается равномерное распределение частиц по размерам. Диапазон значений от 0,48 мкм до 52,32 мкм. Наибольшая доля частиц (60 – 80 %) имеет размер 3,15 – 11,50 мкм.

3.2.2 Гранулометрический состав кислотно-активированных глин

Гистограммы распределения частиц по размерам образца обогащенных глин представлены на рисунке 3.7.

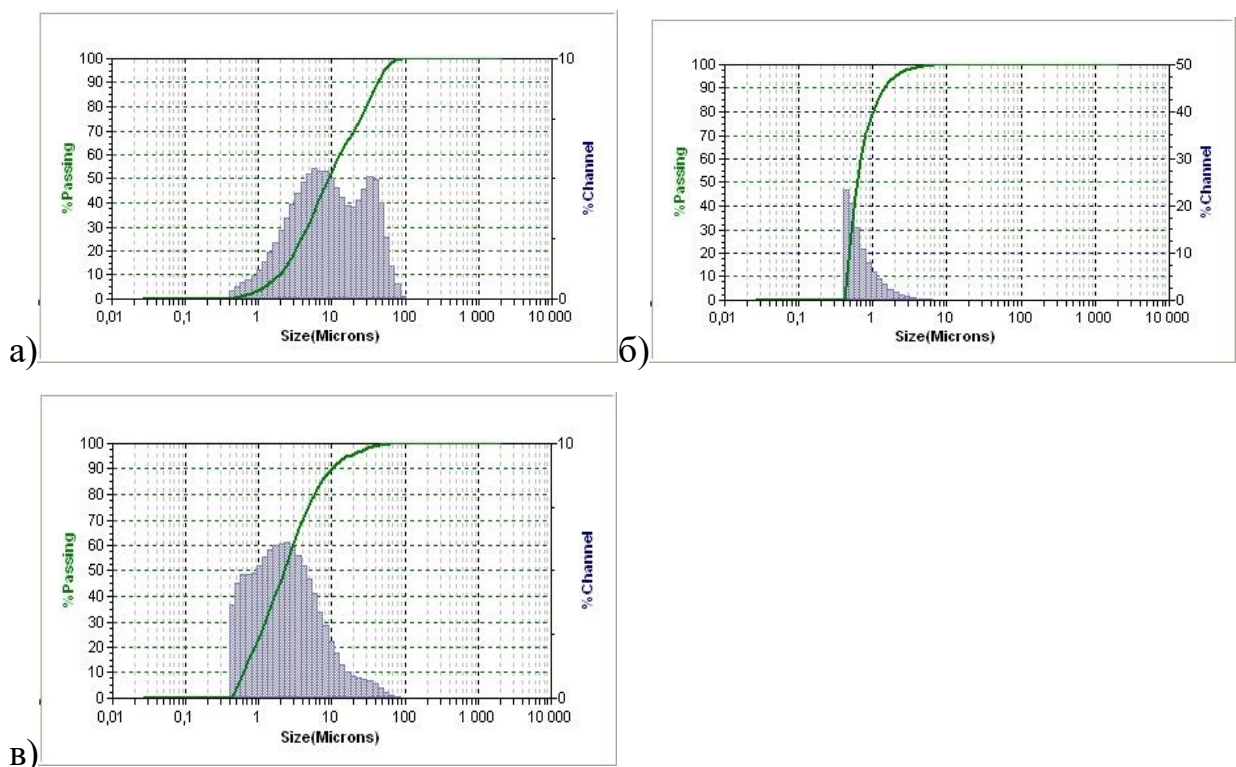


Рис. 3.7. Гистограммы распределения частиц по размеру кислотно-активированной глины

- а) зависимость объемной доли частиц от их размера;
- б) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц;
- в) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц

На гистограмме распределения частиц по размерам в кислотно-активированной глине (рис. 3.7. а) присутствует два наиболее выраженных

максимума: размер частиц 6,5 – 13 мкм (доля частиц составляет 45 - 53 масс. %) и 18 - 52 мкм (доля частиц составляет 40 - 50 масс. %).

3.2.3 Гранулометрический состав модифицированной глины хлоридом магния

Гистограммы распределения частиц по размерам образца глин, модифицированных хлоридом магния представлены на рисунке 3.8.

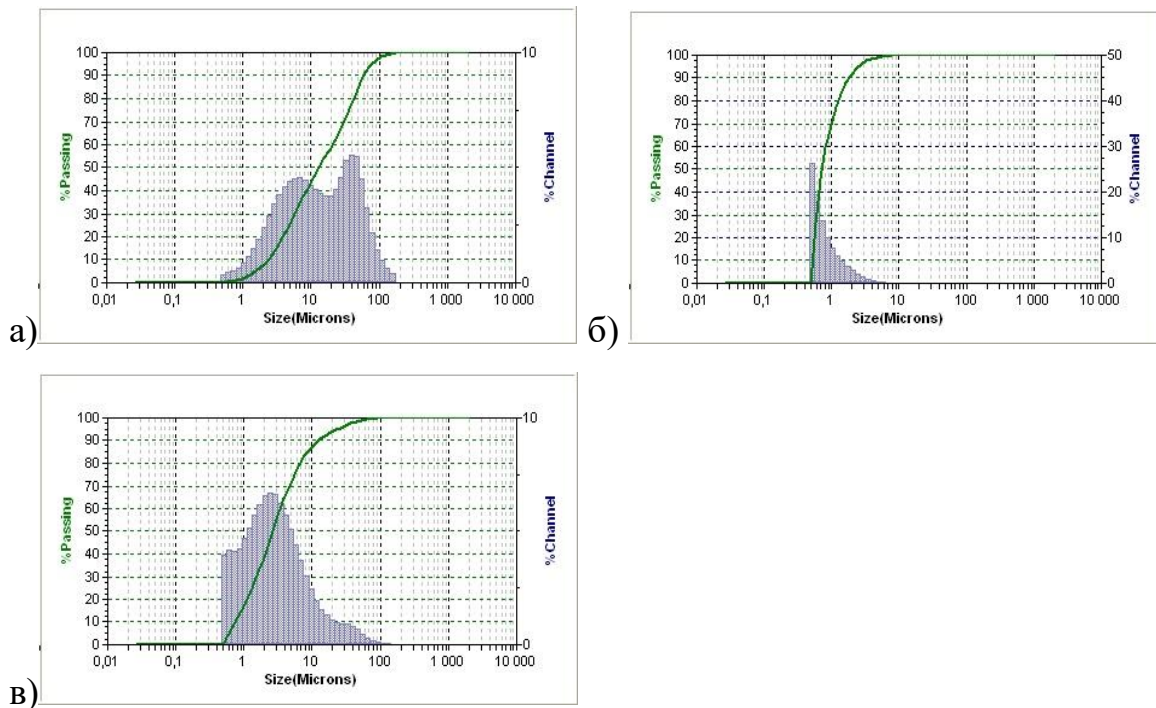


Рис. 3.8. Гистограммы распределения частиц по размеру глин модифицированных хлоридом магния

- а) зависимость объемной доли частиц от их размера;
- б) зависимость степени пропускания лазерного луча от размера частиц;
- в) зависимость количества отражений лазерного луча от размера частиц

На гистограмме распределения частиц по размерам в модифицированном глине (рис. 3.8. а) присутствует два максимума наиболее выражены: размер частиц 4 – 13 мкм (доля частиц составляет 40 - 45 масс. %) и 25 - 60 мкм (доля частиц составляет 40 - 55 масс. %).

3.3 Определение структурно-морфологических характеристик природной глины и экспериментальных образцов

3.3.1 Структурно-морфологические характеристики природной глины

Форма и размер частиц слагающих исследуемую глину, распределение кристаллов монтмориллонита в глинах месторождения «Озерное» определены методом сканирующей электронной микроскопии.

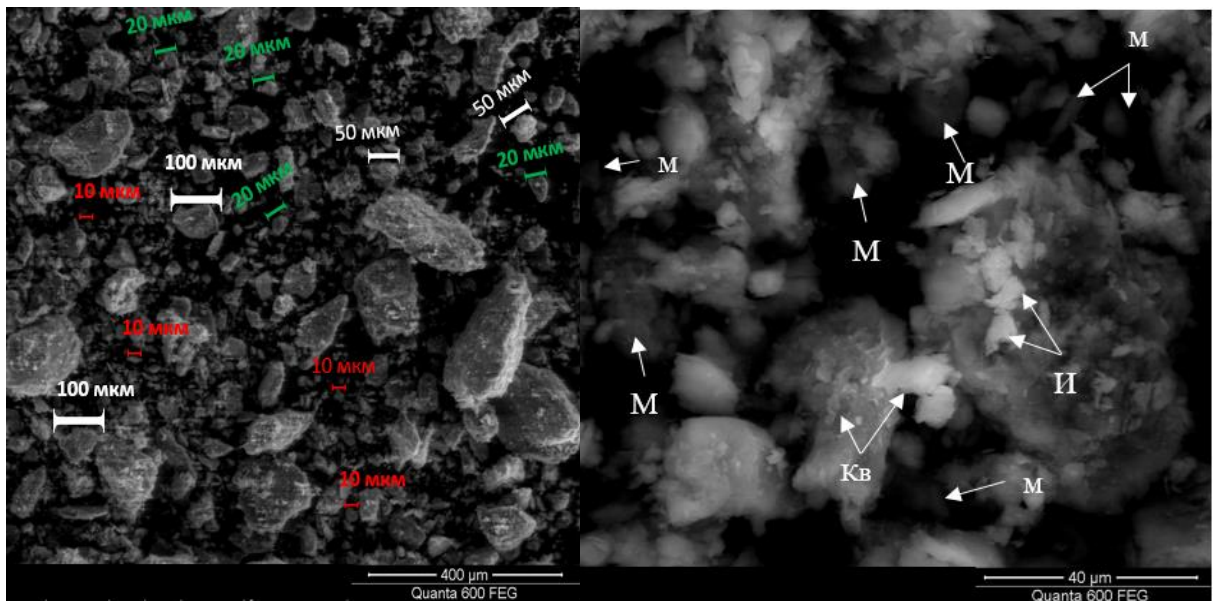


Рис. 3.9. Распределение частиц монтмориллонита в природной глине месторождение Озерное (М-агрегаты кристаллов монтмориллонита, м-отдельные кристаллы монтмориллонита, И- кристаллы иллита, Кв-кристаллы кварца)

Выявлено, что размер агломератов глины составляет 10 – 200 мкм. Кристаллы монтмориллонита представлены на рисунке 3.9. в виде чешуйки с диффузно размытыми краями, неправильной формы. Наблюдаются как отдельные кристаллы монтмориллонита (отмечены на рис.3.9 буквами «м»), так и их агрегаты (отмечены на рис.3.9 буквами «М»). на рисунке можно увидеть и кристаллы иллита в виде щепковидных чешуек отмеченные буквой «И», а также кристаллы кварца «Кв».

3.3.2 Структурно-морфологические характеристики отмытых глин

Форма и размер частиц слагающих исследуемую глину, распределение кристаллов монтмориллонита в отмытых глинах определены методом сканирующей электронной микроскопии.

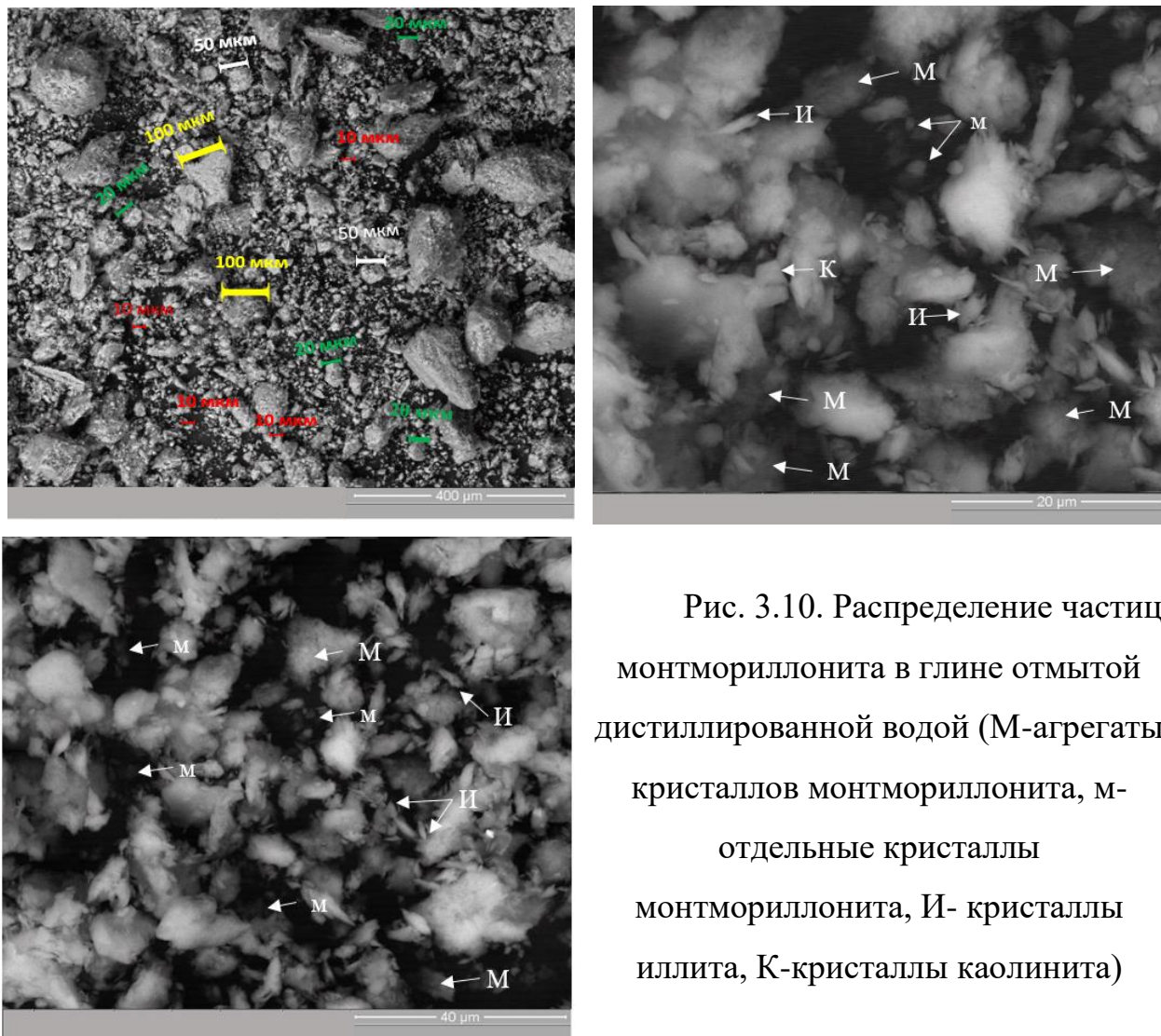


Рис. 3.10. Распределение частиц монтмориллонита в глине отмытой дистиллированной водой (М-агрегаты кристаллов монтмориллонита, м-отдельные кристаллы монтмориллонита, И- кристаллы иллита, К-кристаллы каолинита)

Выявлено, что размер агломератов глины отмытые дистиллированной водой составляет 10 – 100 мкм. Кристаллы монтмориллонита представлены на рисунке 3.10. в виде чешуйки с диффузно размытыми краями, неправильной формы. Наблюдаются как отдельные кристаллы монтмориллонита (отмечены на рис.3.10. буквами «м»), так и их агрегаты (отмечены на рис.3.10. буквами «М»). на рисунке можно увидеть и кристаллы иллита в виде щепковидных чешуек отмеченные буквой «И», а также кристаллы калинита «К».

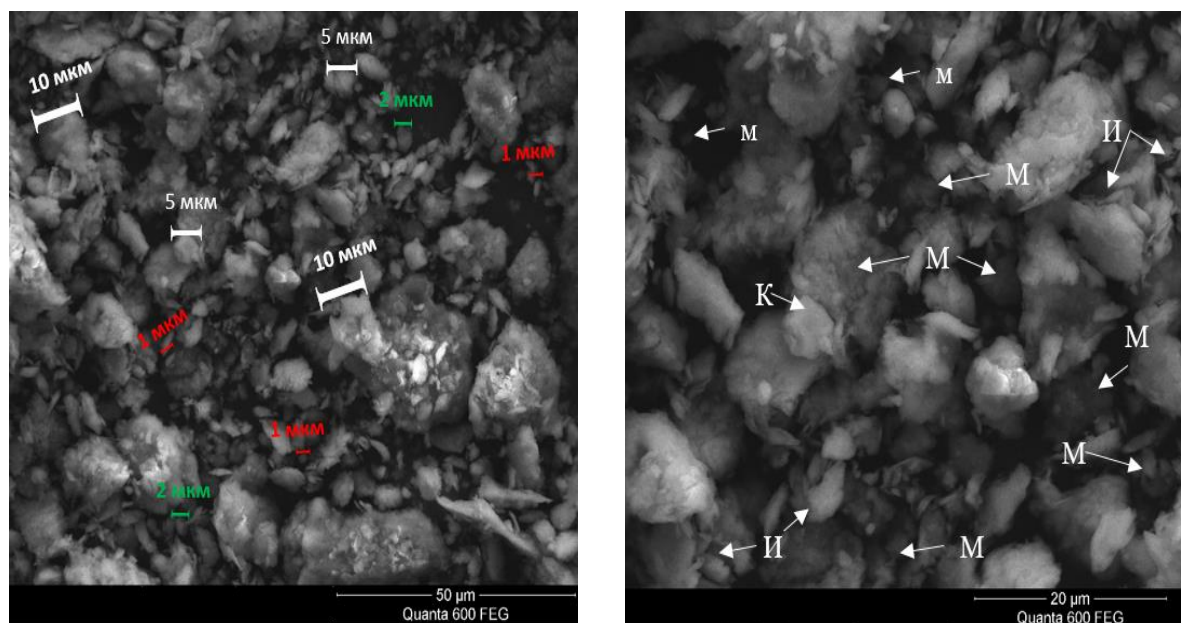


Рис. 3.11. Распределение частиц монтмориллонита в глине отмытой водопроводной водой (М-агрегаты кристаллов монтмориллонита, м-отдельные кристаллы монтмориллонита, И- кристаллы иллита, К-кристаллы каолинита)

Выявлено, что размер агломератов глины отмытые водопроводной водой составляет 2 – 50 мкм. Кристаллы монтмориллонита представлены на рисунке 3.11. в виде чешуйки с диффузно размытыми краями, неправильной формы. Наблюдаются как отдельные кристаллы монтмориллонита (отмечены на рис.3.11. буквами «м»), так и их агрегаты (отмечены на рис.3.11. буквами «М»). на рисунке можно увидеть и кристаллы иллита в виде щепковидных чешуек отмеченные буквой «И», а также кристаллы калинита «К».

3.3.3 Структурно-морфологические характеристики кислотно-активированных глин

Форма и размер частиц слагающих исследуемую глину, распределение кристаллов монтмориллонита в кислотно-обработанных глинах определены методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.12.).

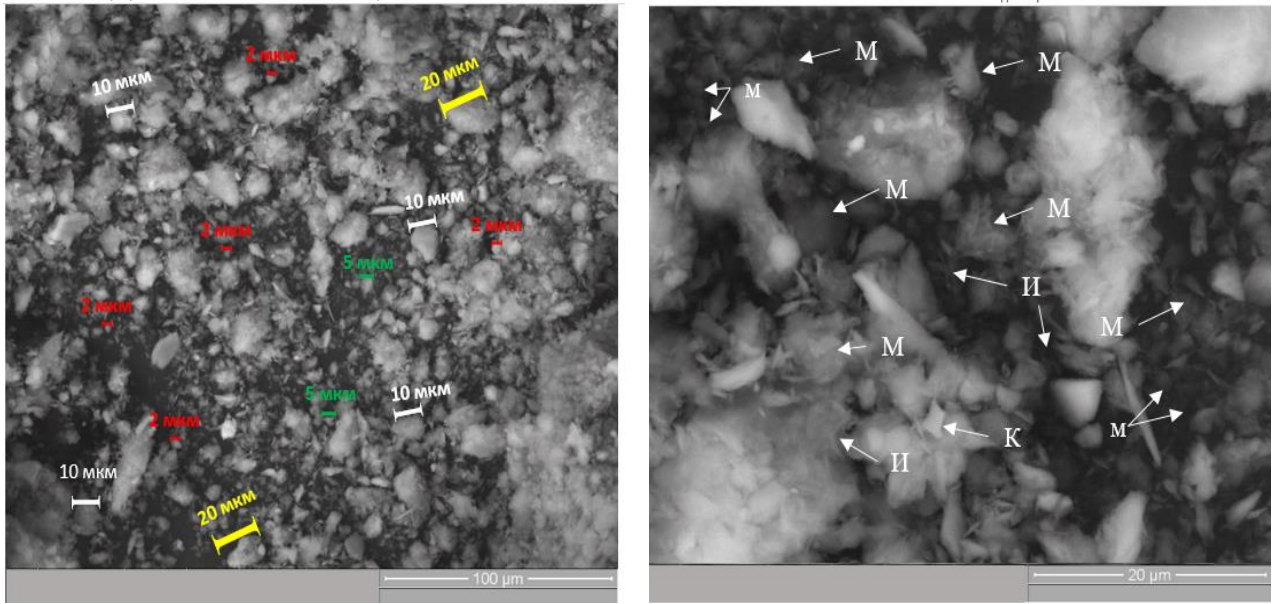


Рис. 3.12. Электронные микрофотографии кислотно-обработанной глины (М- агрегаты кристаллов монтмориллонита, м-отдельные кристаллы монтмориллонита, И- кристаллы иллита, К-кристаллы каолинита)

Выявлено, что размер агломератов кислотно-обработанной глины составляет 2 – 50 мкм. Кристаллы монтмориллонита представлены на рисунке 3.12. в виде чешуйки с диффузно размытыми краями, неправильной формы. Наблюдаются как отдельные кристаллы монтмориллонита (отмечены на рис.3.12 буквами «м»), так и их агрегаты (отмечены на рис.3.12. буквами «М»). на рисунке можно увидеть и кристаллы иллита в виде щепковидных чешуек отмеченные буквой «И», а также кристаллы калинита «К».

3.3.4 Структурно-морфологические характеристики модифицированной глины хлоридом магния

Форма и размер частиц слагающих исследуемую глину, распределение кристаллов монтмориллонита в модифицированной глине определены методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.13.).

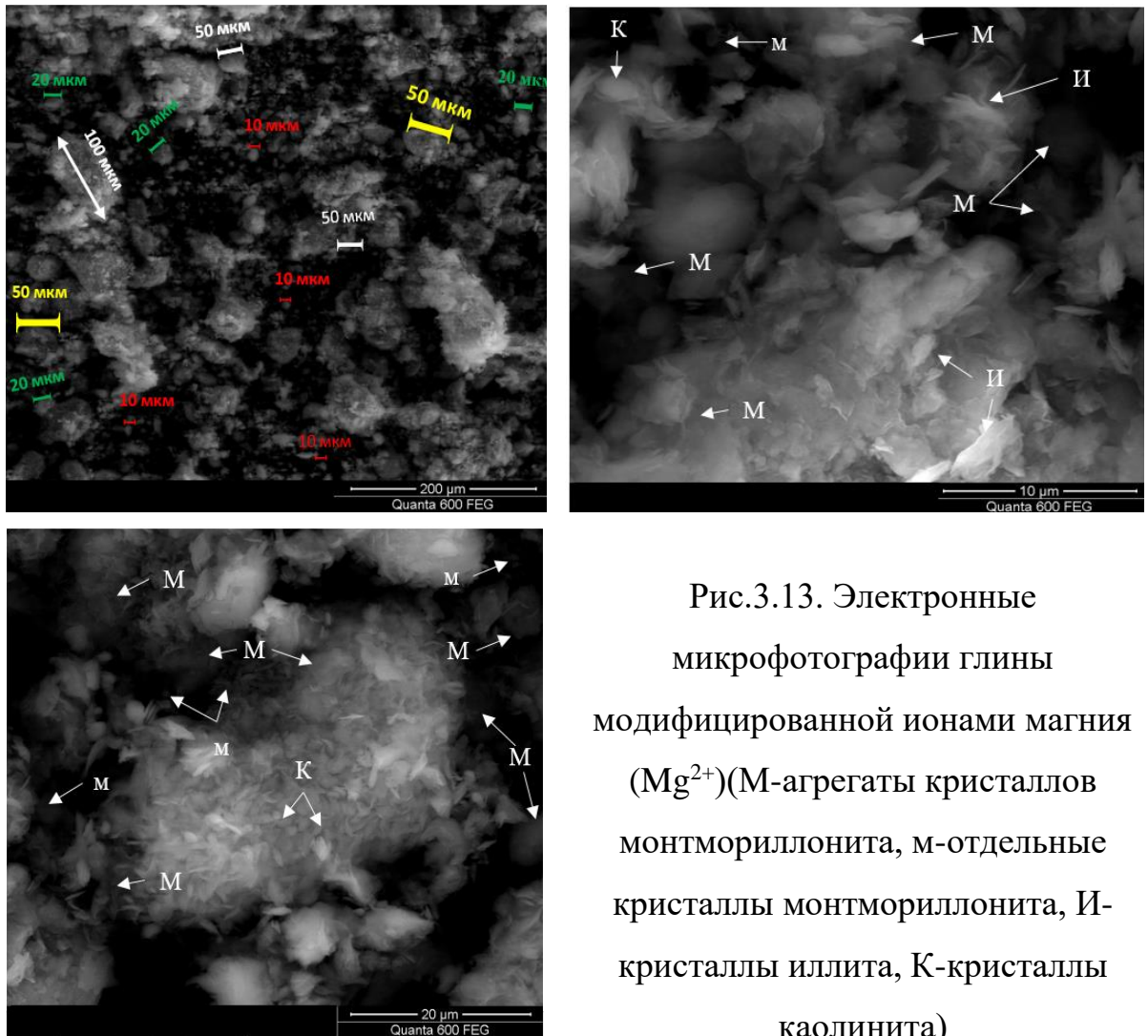


Рис.3.13. Электронные микрофотографии глины модифицированной ионами магния (Mg^{2+})(М-агрегаты кристаллов монтмориллонита, м-отдельные кристаллы монтмориллонита, И- кристаллы иллита, К-кристаллы каолинита)

Выявлено, что размер агломератов глины модифицированной ионами магния составляет 2 – 50 мкм. Кристаллы монтмориллонита представлены на рисунке 3.13. в виде чешуйки с диффузно размытыми краями, неправильной формы. Наблюдаются как отдельные кристаллы монтмориллонита (отмечены на рис.3.13. буквами «м»), так и их агрегаты (отмечены на рис.3.13. буквами «М»). на рисунке можно увидеть и кристаллы иллита в виде щепковидных чешуек отмеченные буквой «И», а также кристаллы калинита «К».

3.4 Результаты изучения текстурных характеристик образцов глин

Величина удельной поверхности образцов определена с помощью анализатора удельной площади поверхности TriStar II 3020 методом

низкотемпературной адсорбции азота. Для исследования взяты навески образцов №1 (отмытая глина) ($m = 0,9245$ г.), №2 (кисотно-обработанная глина) ($m = 0,9115$ г.), №3 (глина модифицированная ионами магния) ($m = 0,3215$ г.), предварительно высушенные до постоянной массы. Результаты низкотемпературной адсорбции азота представлены на рисунках 3.14.-3.25.

Образец № 1(отмытая глина)

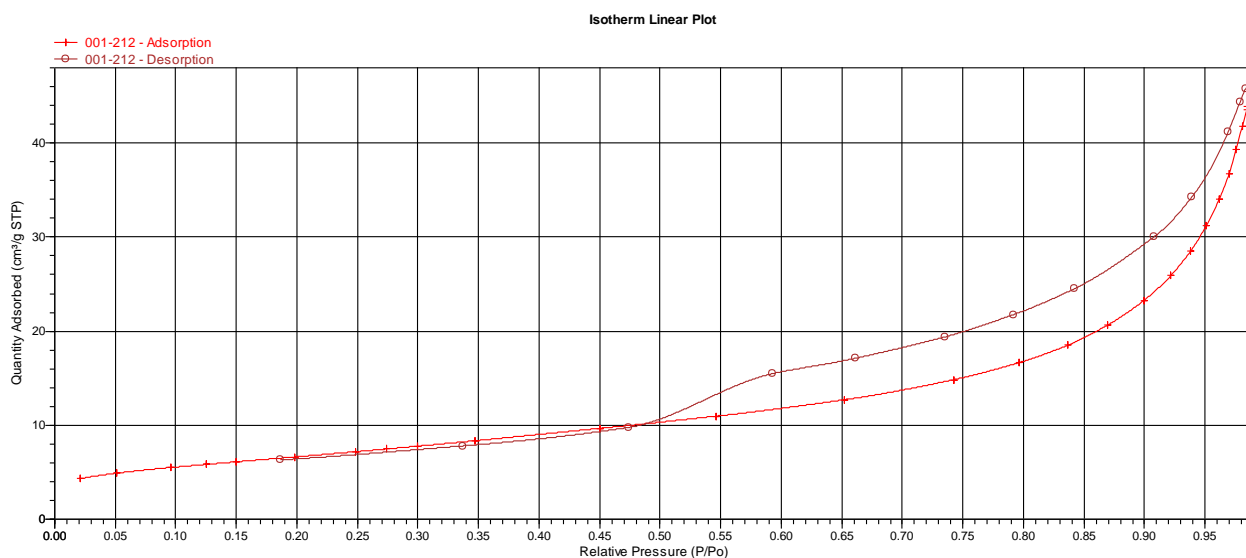


Рис. 3.14. Изотерма адсорбции и десорбции азота образца №1. (Ось «X» - относительное давление P/P_0 , где P - измеряемое давление, P_0 - давление насыщения; ось «Y» - количество поглощенного газа одним граммом адсорбента)

Изотерма адсорбции и десорбции азота (рисунок 3.14) имеет вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. Полученная изотерма (рисунок 3.14) по классификации ИЮПАК относится к типу H2, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам [105]. По классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера [105] изотермы адсорбции и десорбции для образца №1 соответствует IV типу, то есть адсорбции в мезопористых твердых телах. Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли гистерезиса. По классификации Де Бэра [104-106] петля гистерезиса для образца №1 (рисунок 3.14.) относится к типу А, т.е.

низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах щелевидной формы. Характерно, что петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца №1 смыкается при относительном давлении 0,18, что свидетельствует о наличии микропор. Максимальное значение адсорбции составляет 48 см^3 газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента. В начальной части изотермы в интервале относительного давления от 0 до 0,47 адсорбция характеризуется образованием тонкого слоя на стенках пор, то есть происходит мономолекулярная адсорбция. Значение 0,47 соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом, что соответствует случаю полимолекулярной адсорбции. В интервале относительного давления от 0,47 до 0,59 происходит резкое увеличение скорости сорбции азота.

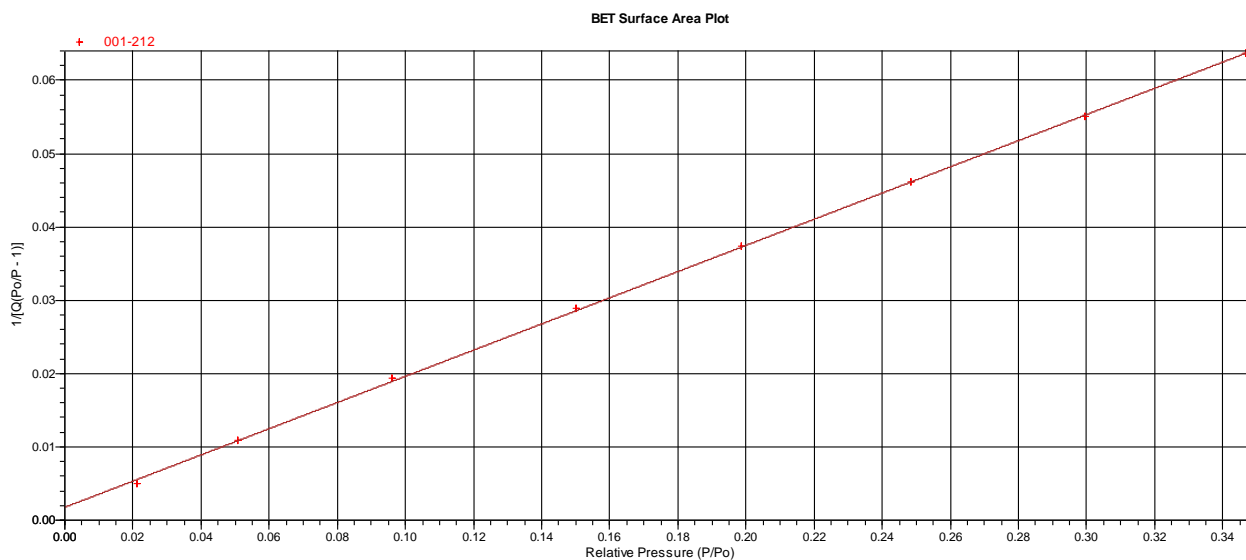


Рис. 3.15. Зависимость калибровочного коэффициента ($1/Q(P_0/P - 1)$) от относительного давления для образца №1

Согласно рисунку 3.15. метод низкотемпературной адсорбции азота по пятиточечному методу БЭТ хорошо применим для данного материала, так как все экспериментальные точки укладываются на теоретическую прямую.

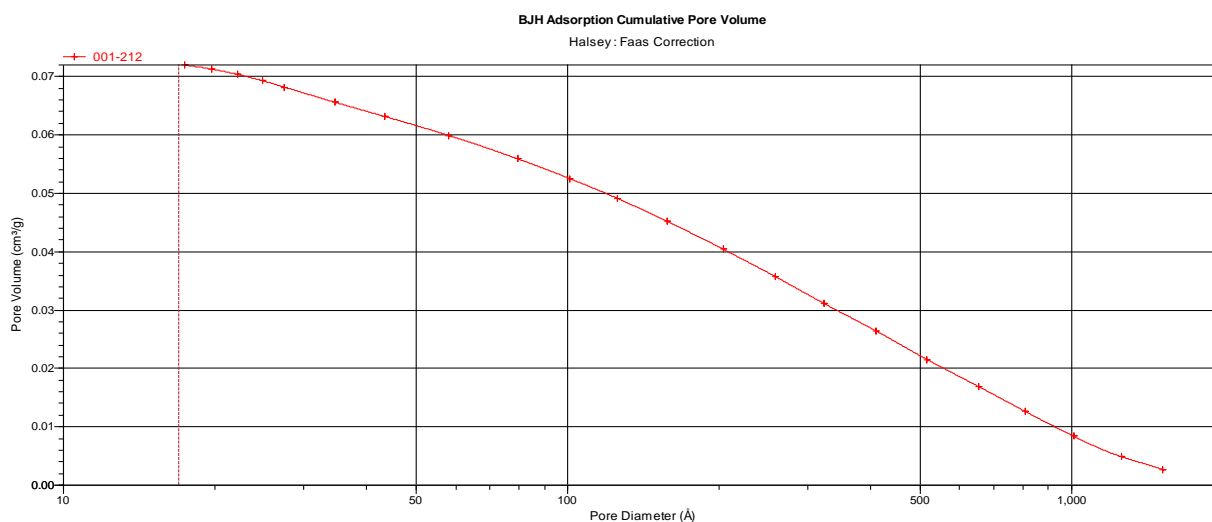


Рис. 3.16. Зависимость удельного объема пор от диаметра пор в образце №1 (по оси X диаметр пор (Å), по оси Y – удельный объем пор (см³/г))

Установлено, что большинство (50 - 60 %) пор в образце отмытая глина имеют диаметр 20-40 Å (рисунок 3.16.).

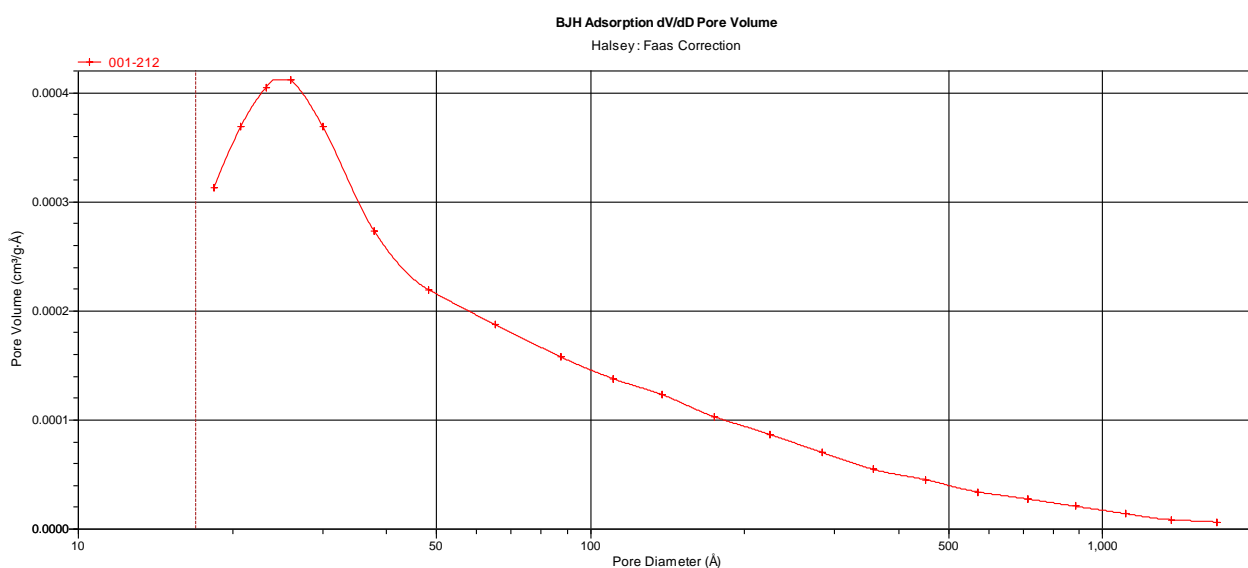


Рис. 3.17. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам в образце №1

Установлено, что положения максимума распределения мезопор в образце №1 лежит в диапазоне 25 - 30 Å (рисунок 3.17).

При анализе полученных данных установлены следующие текстурные характеристики:

Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0,299604323$:	23,68 м ² /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	24,13 м ² /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0.984584884$:	0,0673 см ³ /г
Средний размер пор в образце:	111,67 Å

Образец №2 (кислотно-обработанная глина)

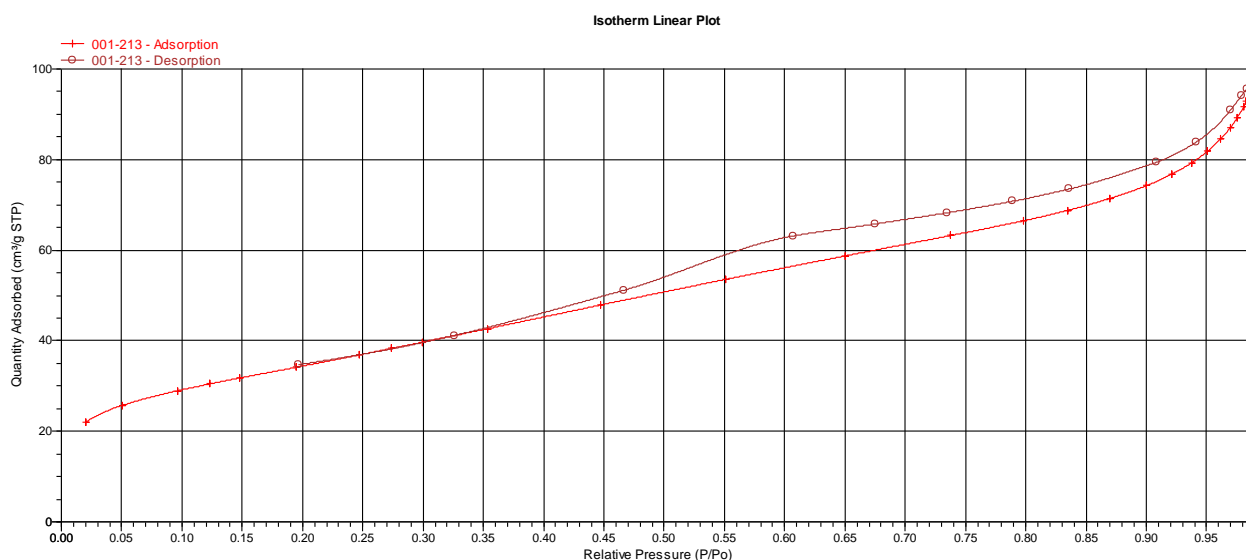


Рис.3.18. Изотерма адсорбции и десорбции азота для образца №2
(Ось «Х» - относительное давление P/P_0 , где P - измеряемое давление,
 P_0 - давление насыщения; ось «У» - количество поглощенного газа одним
граммом адсорбента)

Изотерма адсорбции и десорбции азота (рисунок 3.18.) имеет вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. Полученная изотерма (рисунок 3.18) по классификации ИЮПАК относится к типу H2, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам [105]. По классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера [105] изотермы адсорбции и десорбции для образца №2 соответствует IV типу, то есть адсорбции в мезопористых твердых телах. Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли гистерезиса. По классификации Де Бэра [104-106] петля

гистерезиса для образца №2 (рисунок 3.18) относится к типу А, т.е. низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах щелевидной формы. Характерно, что петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца №2 смыкается при относительном давлении 0,19, что свидетельствует о наличии микропор. Максимальное значение адсорбции составляет 98 см^3 газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента. В начальной части изотермы в интервале относительного давления от 0 до 0,36 адсорбция характеризуется образованием тонкого слоя на стенках пор, то есть происходит мономолекулярная адсорбция. Значение 0,36 соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом, что соответствует случаю полимолекулярной адсорбции. В интервале относительного давления от 0,36 до 0,61 происходит увеличение скорости сорбции азота.

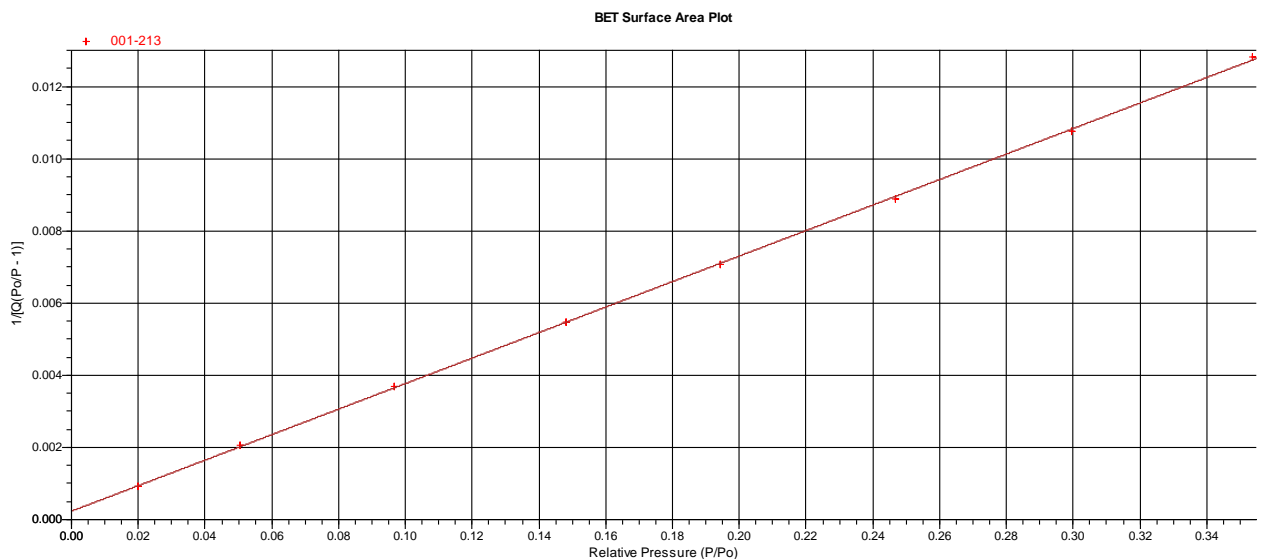


Рис. 3.19. Зависимость калибровочного коэффициента ($1/Q(P_0/P - 1)$) от относительного давления для образца №2

Согласно рисунку 3.19. метод низкотемпературной адсорбции азота по пятиточечному методу БЭТ хорошо применим для данного материала, так как все экспериментальные точки укладываются на теоретическую прямую.

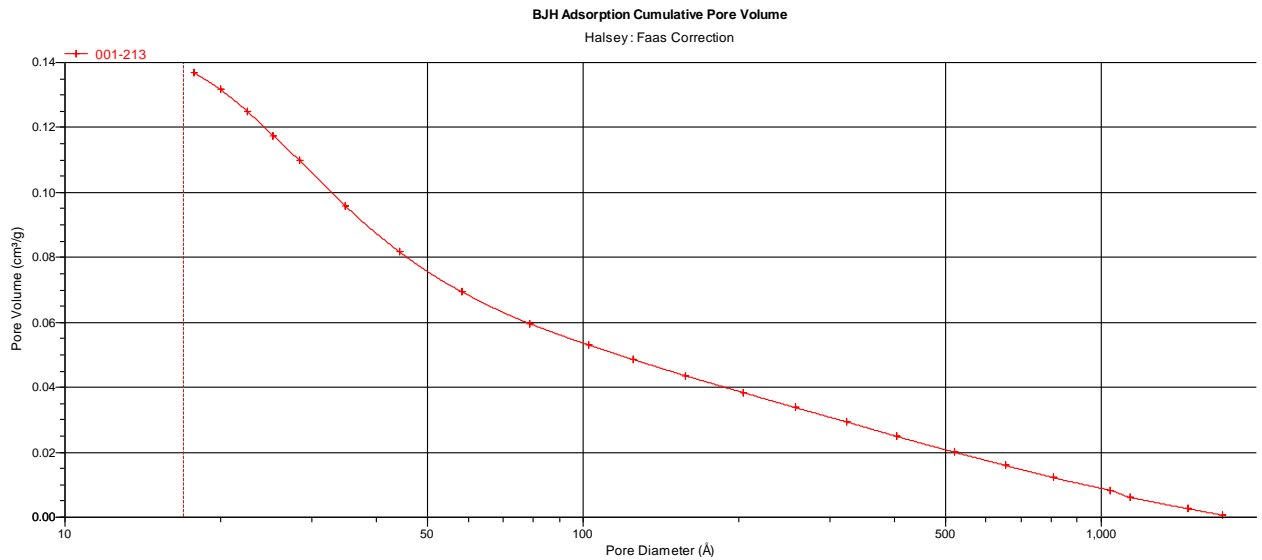


Рис.3.20. Зависимость удельного объема пор от диаметра пор в образце №2 (по оси X диаметр пор (Å), по оси Y – удельный объем пор (см³/г))

Установлено, что большинство (50- 60 %) пор в образце отмытая глина имеют диаметр 20-40 Å (рисунок 3.20.).

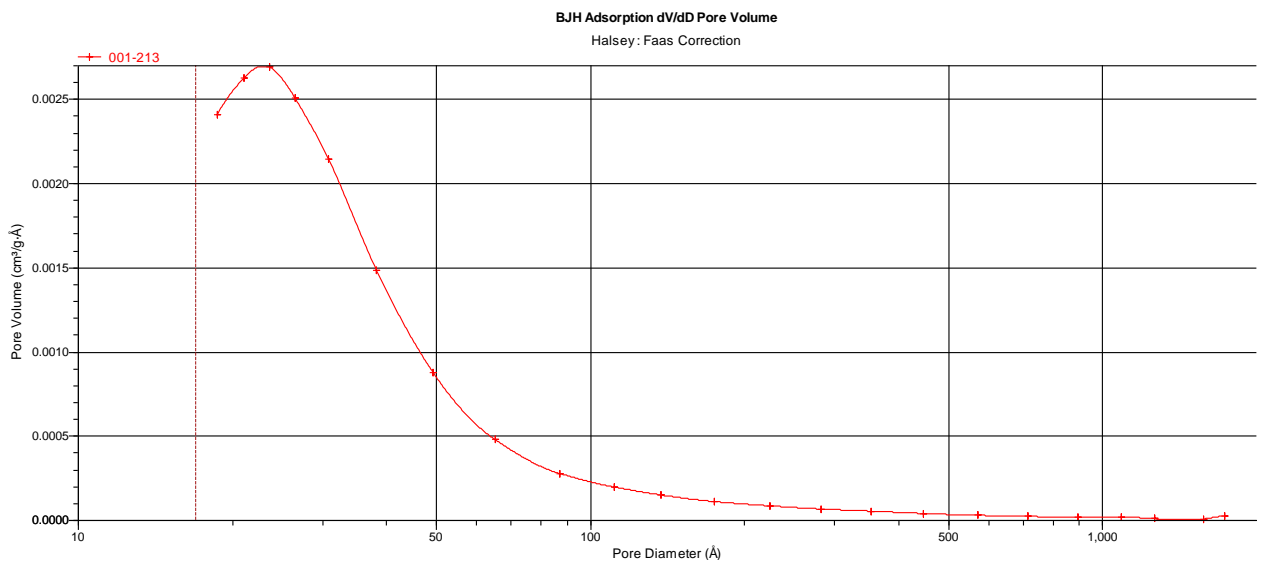


Рис. 3.21. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам в образце №2

Установлено, что положения максимума распределения мезопор в образце №2 лежит в диапазоне 20 - 30 Å (рисунок 3.21.).

При анализе полученных данных установлены следующие текстурные характеристики:

Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0,299434440$:	121,02 м ² /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	122,36 м ² /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0,982708688$:	0,143 см ³ /г
Средний размер пор в образце:	46,96 Å

Образец №3 (глина модифицированная ионами магния)

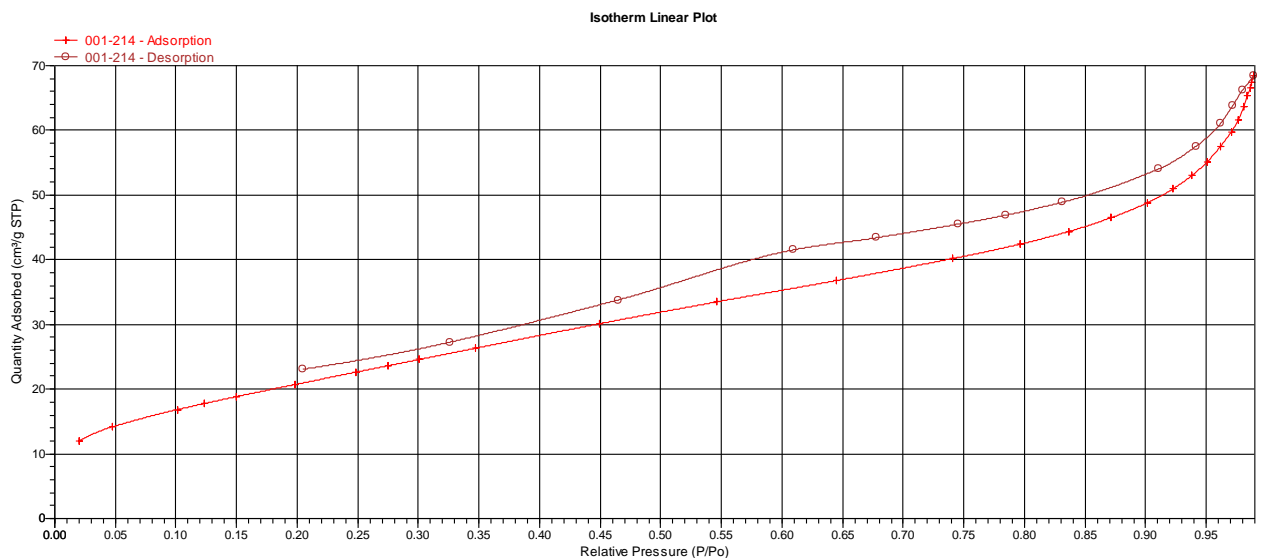


Рис. 3.22. Изотерма адсорбции и десорбции азота для образца №3. (Ось «X» - относительное давление P/P_0 , где P - измеряемое давление, P_0 - давление насыщения; ось «Y» - количество поглощенного газа одним граммом адсорбента)

Изотерма адсорбции и десорбции азота (рисунок 3.22.) имеет вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. Полученная изотерма (рисунок 3.22) по классификации ИЮПАК относится к типу H2, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам [105]. По

классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера [105] изотермы адсорбции и десорбции для образца №3 соответствует IV типу, то есть адсорбции в мезопористых твердых телах. Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли гистерезиса. По классификации Де Бэра [104-106] петля гистерезиса для образца №3 (рисунок 3.22.) относится к типу А, т.е. низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах щелевидной формы. Характерно, что петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца №3 смыкается при относительном давлении 0,20, что свидетельствует о наличии микропор. Максимальное значение адсорбции составляет 69 см^3 газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента. В начальной части изотермы в интервале относительного давления от 0 до 0,20 адсорбция характеризуется образованием тонкого слоя на стенках пор, то есть происходит мономолекулярная адсорбция. Значение 0,20 соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом, что соответствует случаю полимолекулярной адсорбции. В интервале относительного давления от 0,20 до 0,61 происходит увеличение скорости сорбции азота.

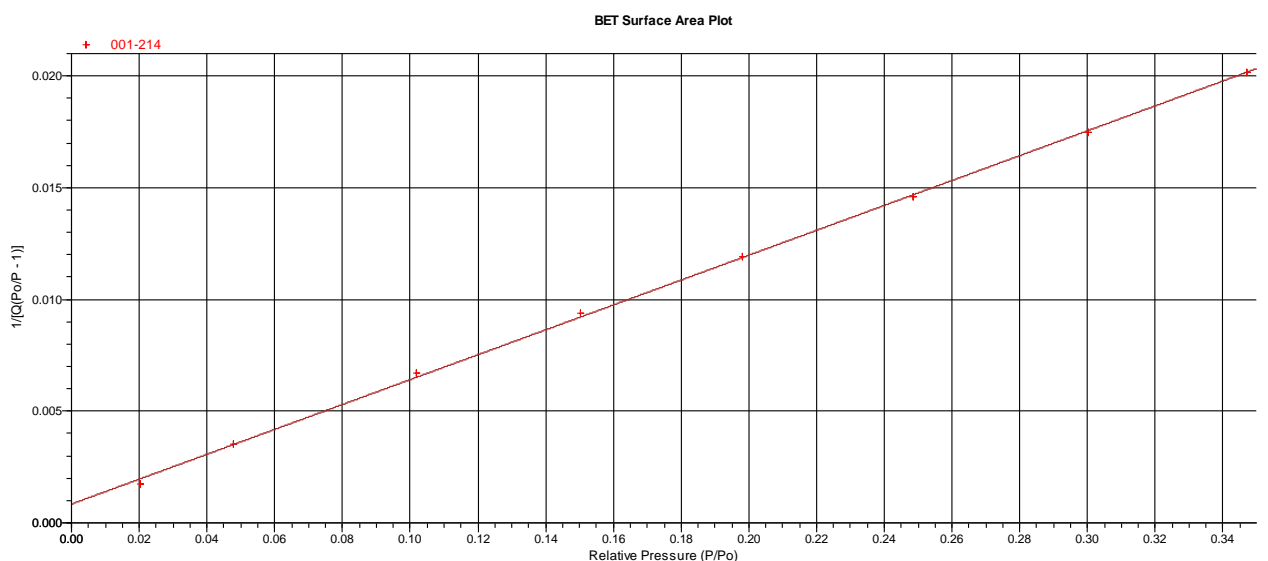


Рис. 3.23. Зависимость калибровочного коэффициента ($1/Q(P_0/P - 1)$) от относительного давления для образца №3

Согласно рисунку 3.23. метод низкотемпературной адсорбции азота по пятиточечному методу БЭТ хорошо применим для данного материала, так как все экспериментальные точки укладываются на теоретическую прямую.

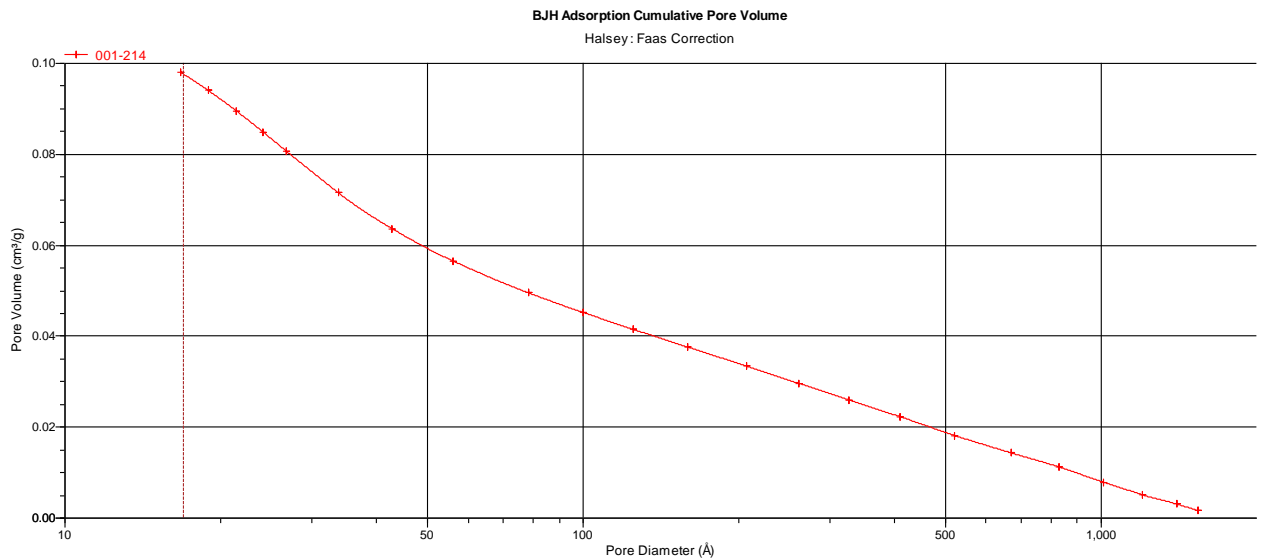


Рис. 3.24. Зависимость удельного объема пор от диаметра пор в образце №3 (по оси X диаметр пор (Å), по оси Y – удельный объем пор (см³/г))

Установлено, что большинство (65- 70 %) пор в образце отмытая глина имеют диаметр 20-30 Å (рисунок 3.24.).

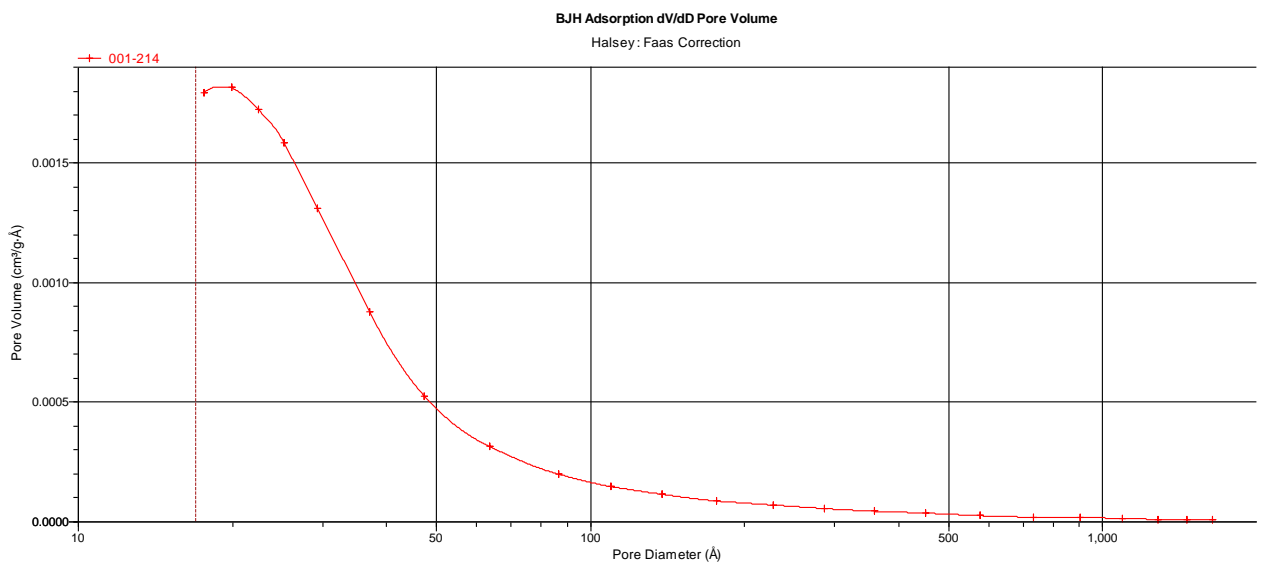


Рис. 3.25. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам в образце №3

Установлено, что положения максимума распределения мезопор в образце №3 лежит в диапазоне 15 - 20 Å (рисунок 3.25.).

При анализе полученных данных установлены следующие текстурные характеристики:

Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0,300184608$:	74,87 м ² /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	76,99 м ² /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0,983645311$:	0,101 см ³ /г
Средний размер пор в образце:	52,50 Å

Таблица 3.12.

Текстурные характеристики экспериментальных образцов

№	Образец	Удельная поверхность исследуемого образца по одноточечному методу БЭТ, м ² /г	Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ, м ² /г	Удельный объем пор в образце при давлении, см ³ /г	Средний размер пор в образце, Å
1	Отмытая глина	23,68	24,13	0,0673	111,67
2	Кислотно-обработанная глина	121,02	122,36	0,1436	46,96
3	Глина модифицированная ионами магния	74,87	76,99	0,1010	52,50

Установлено, что максимальную удельную поверхность по одноточечному методу БЭТ имеет образец №2 (Кислотно-обработанная глина), которая составляет 121,0291 м²/г, минимальную – образец № 1 (Отмытая глина), которая составляет 23,68 м²/г. Высокие значения удельного объема пор имеют образцы №2(Кислотно-обработанная глина) и №3 (Глина модифицированная ионами магния) - 0,1436 см³/г и 0,1010 см³/г соответственно. Минимальное значение удельного объема пор имеет образец

№ 1 (Отмытая глина), которое составляет $0,0673 \text{ см}^3/\text{г}$. Средний размер пор в исследуемых образцах составляет $46,96 - 52,50 \text{ \AA}$, за исключением образца № 1 (Отмытая глина), который имеет средний размер пор $111,67 \text{ \AA}$, что в 2 раза выше, чем у других исследованных образцов.

3.5 Определения десорбции ионов магния

Целью исследования было заблокировать активные центры, отвечающие за адсорбцию магния. То есть адсорбент не должен адсорбировать магний, но в то же время он должен отдавать магний. Для подтверждения цели мы провели десорбцию ионов магния полученным нами адсорбентом. А для сравнения брали всеми известный препарат «Кардиомагнил» содержащийся в составе гидроксид магния.

Таблетированный препарат Кардиомагнил, польза и вред которого хорошо изучены благодаря многочисленным исследованиям и клиническим испытаниям, является жизненно необходимым препаратом для пациентов с повышенной склонностью к тромбообразованию. Благодаря регулярному приему этого лекарства сокращается риск развития серьезных сердечно-сосудистых заболеваний. Зная о негативном влиянии ацетилсалициловой кислоты на стенки желудка, многие пациенты задумываются о том, можно ли принимать Кардиомагнил при заболеваниях органов пищеварения. Основное активное вещество данных таблеток вызывает диспепсические нарушения и эрозивно-язвенные поражения желудочных тканей, но в сочетании с гидроксидом магния отрицательные явления минимизируются.

Результаты анализа десорбции ионов магния зависимости от времени в системе дисстилизованная вода глина приведены в таблице 3.13.

Концентрации ионов магния от времени в системе дисстилизованная вода-глина

№	τ , мин	Масса навески, г	C, мг/л
1	1	0,1005	30
2	15	0,1003	60
3	60	0,1006	75
4	180	0,1007	75
5	1440	0,1006	75

По данным таблицы 3.13 построила график зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени (рис. 3.26.).

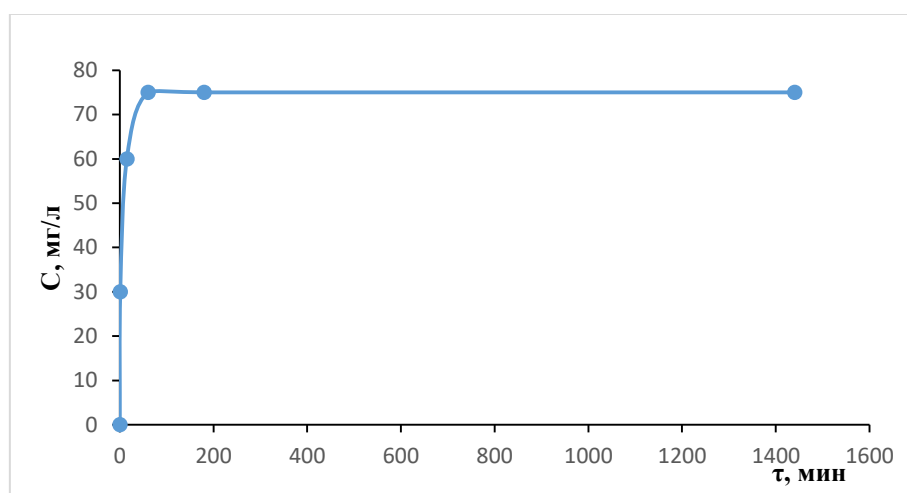


Рис.3.26. Зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени в системе глина-дисстилизованная вода

Из рисунка 3.26. установлено что при $\tau=180$ минут наблюдается самая высокая значение концентрации ионов магния, равное 75 мг/л, и при 24 ч. это значение не меняется.

В таблице 3.14. приведены результаты десорбции ионов магния зависимости от времени в системе глина-вода, подкисленной соляной кислотой.

Таблица 3.14.

Концентрации ионов магния от времени в системе глина-дисстилизованная вода, подкисленной соляной кислотой

№	τ , мин	Масса навески, г	C, мг/л
1	1	0,1004	120
2	15	0,1006	180
3	60	0,1002	195
4	180	0,1008	210
5	1440	0,1003	210

По данным таблицы 3.14. построила график зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени (рис. 3.27.).

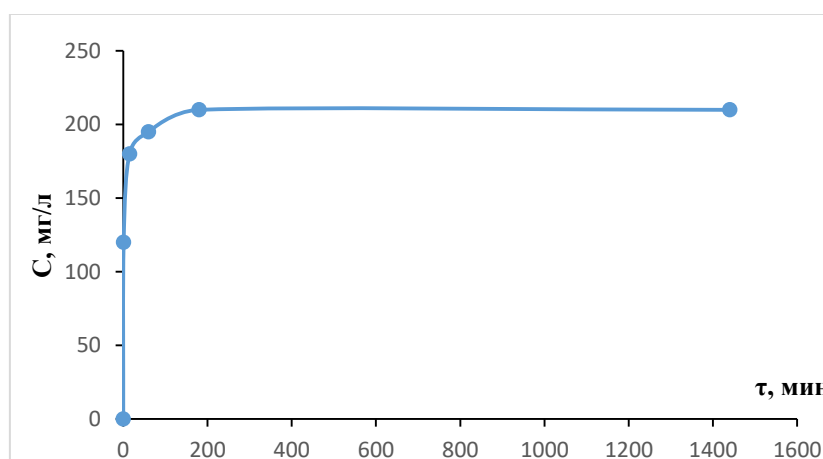


Рис.3.27. Зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени в системе глина- дисстилизованная вода, подкисленной соляной кислотой

Из рисунка 3.27. видно, что самое максимальное значение концентрации ионов магния выделяется при 180 минут. В системе глина-дисстилизованная вода переход катиона Mg^{2+} намного меньше, чем в подкисленной системе. В системе глина-дисстилизованная вода $C(Mg^{2+}) = 75$ мг/л, а в подкисляной $C(Mg^{2+}) = 210$ мг/л при 180 минут. Таким образом, в обеих системах видно, что при увеличении времени увеличивается переход катиона Mg^{2+} в раствор.

Для сравнения исследуемого энтеросорбента исследовала также переход катиона Mg^{2+} в раствор в известном препарате «Кардиомагнил».

Результаты анализа десорбции ионов магния зависимости от времени в системе дисстилизованная вода - кардиомагнил приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15.

Концентрации ионов магния от времени в системе кардиомагнил-дисстилизованная вода

№	τ , мин	Масса навески, г	C, мг/л
1	1	0,1101	150
2	15	0,1105	180
3	60	0,1103	240
4	180	0,1105	345

По данным таблицы 3.15. построила график зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени (рис. 3.28.).

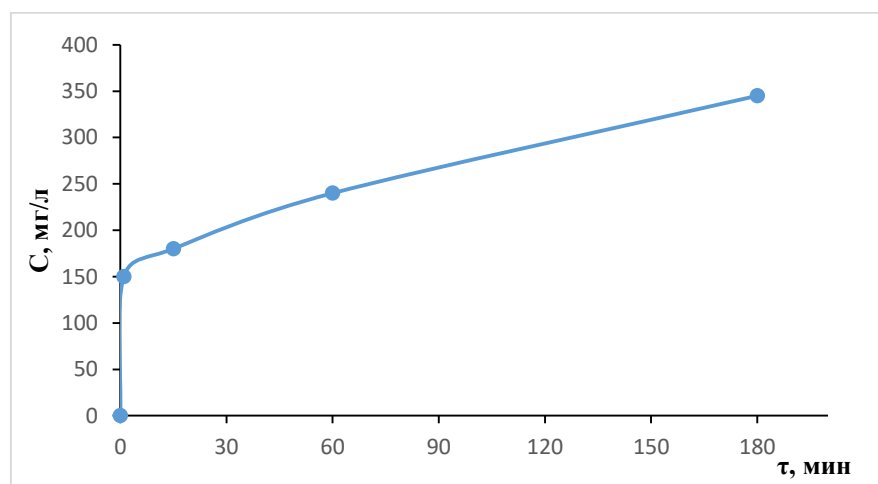


Рис.3.28. Зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени в системе таблетки кардиомагнил- дисстилизованная вода

Результаты анализа десорбции ионов магния зависимости от времени в системе кардиомагнил - дисстилизованная вода, подкисленной соляной кислотой приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16.

Концентрации ионов магния от времени в системе кардиомагнил-дисстилизованная вода, подкисленной соляной кислотой

№	τ , мин	Масса навески, г	C, мг/л
1	1	0,1105	615
2	15	0,1104	690
3	60	0,1103	690
4	180	0,1104	705
5	1440	0,1002	705

По данным таблицы 3.16. построила график зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени (рис. 3.29.).

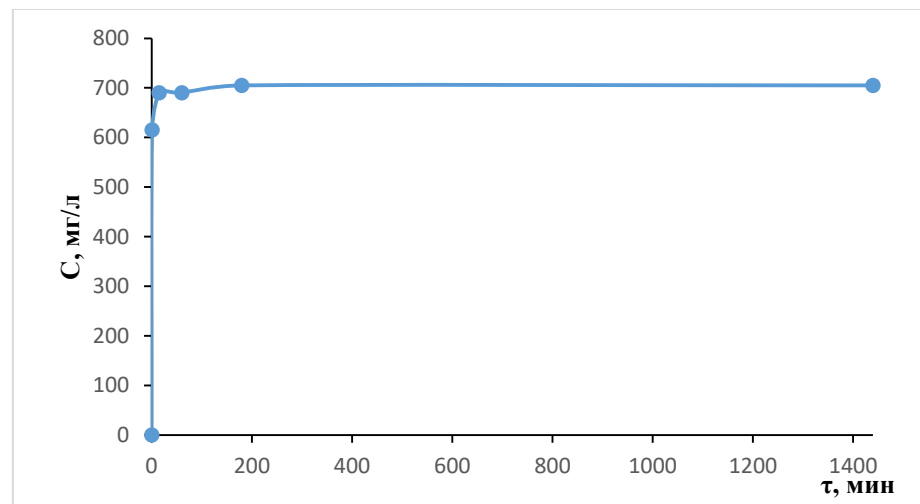


Рис.3.29. Зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени в системе кардиомагнил-дисстилизованная вода, подкисленной соляной кислотой

Из рисунка 3.29. видно, что самое максимальное значение концентрации ионов магния выделяется при 180 минут. В системе кардиомагнил - дисстилизованная вода переход катиона Mg^{2+} намного меньше, чем в подкисленной системе. В системе таблетки кардиомагнил-дисстилизованная вода $C(Mg^{2+})=345$ мг/л, а в подкисляной $C(Mg^{2+})=705$ мг/л при 180 минут. Таким образом, в обеих системах видно, что при увеличении времени

увеличивается переход катиона Mg^{2+} в раствор. Рисунке 3.30. показано зависимость концентрации десорбированных ионов магния от времени.

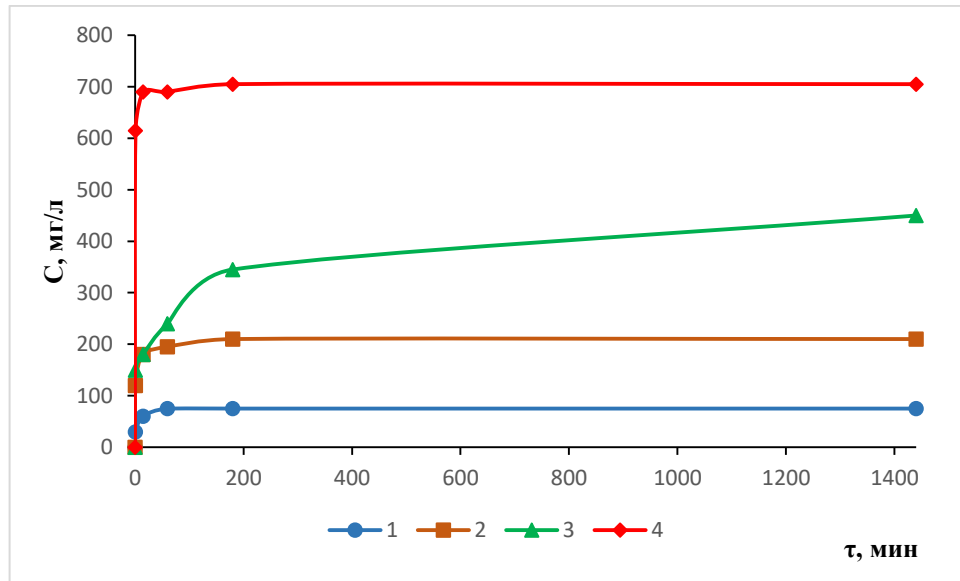


Рис.3.30. Зависимости концентрации десорбированных ионов магния от времени: 1 – глина – дистиллированная вода, 2 – глина - дистиллированная вода, подкисленный соляной кислотой, 3 – кардиомагнил - дистиллированная вода, 4 – кардиомагнил - дистиллированная вода, подкисленный соляной кислотой

Установлено, что энтеросорбент на основе магнийсодержащего монтмориллонита десорбирует в 3 раза меньше чем таблетки кардиомагнил. В обеих системах видно, что при увеличении времени увеличивается переход катиона Mg^{2+} в раствор.

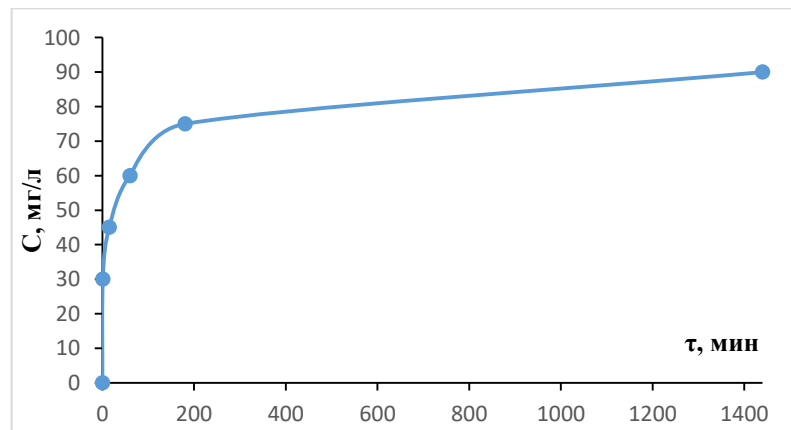


Рис. 3.31. Кинетика изменения концентрации ионов Mg^{2+}

Из рисунка 3.31. установлено, что полученный нами энтеросорбент не адсорбирует ионы магния, а наоборот десорбирует. Это доказывает то что активные центры отвечающие за адсорбцию магния заблокированы. И энтеросорбент способен отдавать ионы магния.

3.6 Изучение антибактериальной активности глины модифицированной ионами магния

Установленные опытным путём данные о чувствительности условно-патогенных микроорганизмов к наноструктурным сорбционно-активным материалам (Mg-ММТ), полученным из обогащённых глин и унифицированным ионами Mg²⁺ представлены в таблицах 3.17 и 3.18

В таблице 3.17. приведены показатели денситометра и стандартов мутности МакФарланда опытных и контрольных пробирок с двукратными разведениями сорбентов, свидетельствующие о наличии или отсутствии роста исследуемых микроорганизмов.

Таблица 3.17.

Результаты наличия или отсутствия роста микроорганизмов в опытных и контрольных пробирках с идентичной концентрацией сорбционно-активного материала без инокулюма.

№ п/п	Сорбент	Микро-организм	Концентрация сорбента в МПБ, мг/мл							Контроль	
			200	100	50	25	12,5	6,25	3,125	МПБ	МПБ + микроор-м
1	Mg-ММТ	Escherichia coli ATCC 25922	2,0	2,1	2,2	2,6	2,6	2,0	1,8	0	1,8
1	Mg-ММТ	Staphylococcus aureus ATCC 25923	1,1	1,0	0,9	1,0	1,0	0,8	0,6	0	2,4
Контроль без культуры											
1	Mg-ММТ		1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,5	0,3		

Примечание: - отсутствие пробирки с концентрацией КБГ 200 мг/мл МПБ.

Данные таблицы 3.17. демонстрируют не всегда, казалось бы, обоснованную закономерность показателей денситометра и стандартов мутности МакФарланда (высокая концентрация сорбента должна соответствовать повышению цифровых значений денситометра, стандартов мутности МакФарланда и наоборот) в контрольных пробирках с двукратными разведениями исследуемых сорбентов в МПБ. Зафиксированные данные, "противоречащие смыслу", ярко проявились при двукратных разведениях Mg-ММТ. Объяснением выявленной особенности можно считать тот факт, что чем меньше концентрация коллоидной системы, тем минимальное влияние частицы оказывают друг на друга (не соударяют, не слипаются). За счет этого частицы оседают почти свободно под действием силы тяжести. Чем меньше размер частиц, тем меньше скорость оседания, поэтому такие коллоидные системы являются более устойчивыми и долго сохраняются во взвешенном состоянии. Соответственно, чем больше концентрация частиц, тем быстрее они оседают, за счет агрегации, слипания и как следствие увеличения массы способствует менее агрегативно устойчивому состоянию.

Анализ сведений таблицы 3.18. неоспоримо свидетельствует, что ингибирующее действие даже высоких концентраций (100-200 мг/мл МПБ) наноструктурных сорбционно-активных материалов (Mg-ММТ) на кишечную палочку отсутствует. В то же время при содержании высоких концентраций Mg-ММТ в диапазоне от 100 до 200 мг/мл МПБ не способствует бурному росту эшерихий, так как количество кишечных палочек в 4-15 раза ниже, чем при содержании комплексных сорбентов 3,125 мг/мл.

Mg-ММТ обладал аналогичным эффектом по отношению к стафилококку. Кроме того, количество КОЕ кишечной палочки в четвертой и пятой пробирках с разведениями Mg-ММТ способствовало увеличению их численности. По-видимому, повышенное содержание магния и других

минералов, содержащихся в монтмориллонит содержащей глине, содействовало интенсивному размножению *Escherichia coli*.

Таблица 3.18.

Чувствительность микроорганизмов к модифицированным сорбционно-активным монтмориллонит содержащим глинам

№ п/п	Сорбент	Микроорганизм	Концентрация сорбента в МПБ, мг/мл							Контроль	
			200	100	50	25	12,5	6,25	3,125	МПБ	МПБ + микроор-м
			количество КОЕ/мл МПБ								
1	Mg-ММТ	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	$3 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^8$	$5,4 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^8$	0	$5,4 \cdot 10^8$
1	Mg-ММТ	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	$0,3 \cdot 10^8$	$0,3 \cdot 10^8$	$0,6 \cdot 10^8$	$0,6 \cdot 10^8$	$0,9 \cdot 10^8$	$0,9 \cdot 10^8$	$0,9 \cdot 10^8$	0	$7,2 \cdot 10^8$

Руководствуясь полученными данными, можно вполне определённо сказать – антимикробная активность Mg-ММТ в отношении золотистого стафилококка отсутствует.

3.7 Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин месторождения «Озерное» по отношению к ионам меди (II)

Построение калибровочного графика

Для определения адсорбционной способности экспериментальных глин сначала построили калибровочный график (рисунок 3.15). Измерения оптической плотности растворов Cu^{2+} при длине волны $\lambda=610$ нм представлены в таблице 3.19.

Зависимость оптической плотности раствора от концентрации Cu^{2+}

№	$C (\text{Cu}^{2+})$, моль/л	D
1	0,0044	0,2348
2	0,0050	0,2756
3	0,0056	0,3036
4	0,0062	0,3381
5	0,0069	0,3797
6	0,0075	0,4104
7	0,0078	0,4412

График и уравнение зависимости оптической плотности от концентрации представлены в рисунке 3.32.

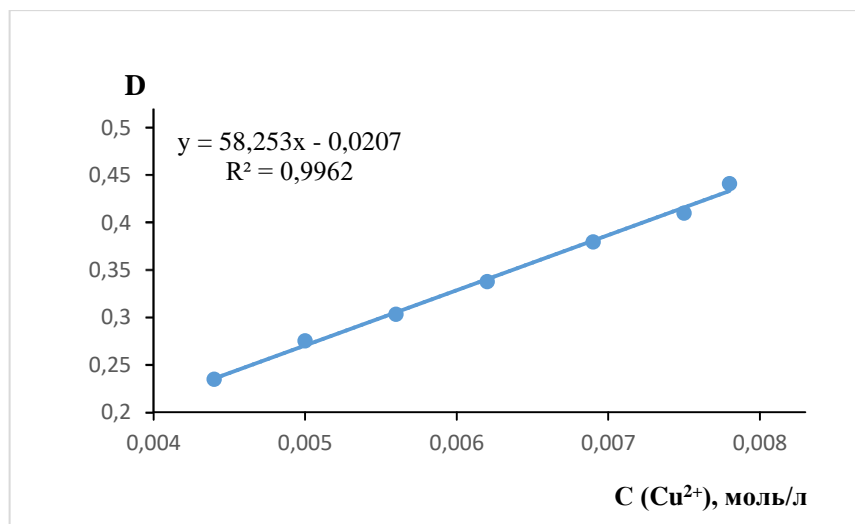


Рис. 3.32. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов меди (Cu^{2+})

Из графика 3.32. получаем формулу (3.1) для расчета концентрации растворов в следующих этапах:

$$C = \frac{D + 0,0207}{58,253}, \quad (3.1)$$

где D - оптическая плотность.

Исследование адсорбции ионов меди (II) экспериментальными образцами

В таблицах 3.20., 3.21. и 3.22. представлены экспериментальные данные зависимости оптической плотности, равновесной концентрации и скорости адсорбции ионов Cu^{2+} от времени, снятые при длине волны $\lambda=610$ нм образцов обогатенных, кислотнo-активированных и модифицированных глин.

Эффективность адсорбции рассчитывали по формуле (3.2):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{р}}}{C_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (3.2)$$

где, $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация катионов меди (Cu^{2+}) в растворе, моль/л;

$C_{\text{р}}$ – равновесная концентрация катионов меди (Cu^{2+}), моль/л.

$C_{\text{исх}} = 0,02$ моль/л

Проводили адсорбцию ионов меди (II) на отмытой глине, в массовых соотношениях отмытой глины к раствору 0,02 моль/л сульфата меди (II) 0,1:25 (объем). Результаты приведены на таблице 3.20.

Таблица 3.20.

Зависимость равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции ионов Cu^{2+} от продолжительности процесса адсорбции отмытой глиной

№	τ , мин	D	$C_{\text{р}}$, моль/л	Эффективность адсорбции α , %	ν , моль/л*мин
1	1	0,1712	0,016471	17,64	0,003529
2	5	0,1531	0,014918	25,41	0,001016
3	15	0,1365	0,013493	32,53	0,000434
4	30	0,1211	0,012171	39,14	0,000261
5	45	0,1132	0,011493	42,53	0,000189
6	60	0,1102	0,011235	43,82	0,000146
7	90	0,1092	0,01115	44,25	0,000098
8	120	0,1086	0,011098	44,50	0,000074
9	180	0,1082	0,011064	44,68	0,000049

По данным таблицы 3.20. установлено, что при увеличении времени соответственно увеличивается эффективность сорбции, максимальная эффективность показала при 180 минут $\alpha=44,68$ %. Установлено оптимальное время экспозиции 60 минут.

Проводили адсорбцию ионов меди (II) на кислотно – обработанной глине, в массовых соотношениях кислотно – обработанной глины к раствору 0,02 моль/л сульфата меди (II) 0,1:25 (объем). Результаты приведены на таблице 3.21.

Таблица 3.21.

Зависимость равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции ионов Cu^{2+} от продолжительности процесса адсорбции кислотно – обработанной глиной

№	τ , мин	D	C_p , моль/л	Эффективность адсорбции α , %	v , моль/л*мин
1	1	0,1653	0,015965	20,17	0,004035
2	5	0,1479	0,014471	27,64	0,001106
3	15	0,1224	0,012283	38,58	0,000514
4	30	0,1106	0,01127	43,65	0,000291
5	45	0,1002	0,010377	48,11	0,000214
6	60	0,0953	0,009957	50,26	0,000167
7	90	0,0935	0,009802	50,98	0,000113
8	120	0,0931	0,009768	51,16	0,000085
9	180	0,0929	0,009751	51,24	0,000056

По данным таблицы 3.21 установлено, что при увеличении времени соответственно увеличивается эффективность сорбции, максимальная эффективность показала при 180 минут $\alpha=51,24$ %. Установлено оптимальное время экспозиции 60 минут. Эффективность адсорбции кислотно-обработанной глины увеличилось на 87,20 % по сравнению с отмытой глиной.

Проводили адсорбцию ионов меди (II) на глине модифицированной ионами магния, в массовых соотношениях глины модифицированной ионами магния к раствору 0,02 моль/л сульфата меди (II) 0,1:25 (объем). Результаты приведены на таблице 3.22.

Таблица 3.22.

Зависимость равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции ионов Cu^{2+} от продолжительности процесса адсорбции модифицированной глиной

№	τ , мин	D	C_p , моль/л	Эффективность адсорбции α , %	v , моль/л*мин
1	1	0,1321	0,013115	34,42	0,006885
2	5	0,1042	0,01072	46,39	0,001856
3	15	0,0716	0,007922	60,38	0,000805
4	30	0,0354	0,004815	75,92	0,000506
5	45	0,0246	0,003888	80,55	0,000358
6	60	0,0218	0,003648	81,76	0,000273
7	90	0,0217	0,003639	81,80	0,000182
8	120	0,0213	0,003605	81,97	0,000137
9	180	0,0203	0,003519	82,40	0.000091

По данным таблицы 3.22 установлено, что при увеличении времени соответственно увеличивается эффективность сорбции, максимальная эффективность показала при 180 минут $\alpha=82,40$ %. Установлено оптимальное время экспозиции 60 минут. Эффективность адсорбции модифицированной глины увеличилось на 160,81 % по сравнению с кислотно-обработанной глиной.

Кинетика изменения концентрации ионов меди (Cu^{2+}) в модельных растворах представлена на рисунке 3.33.

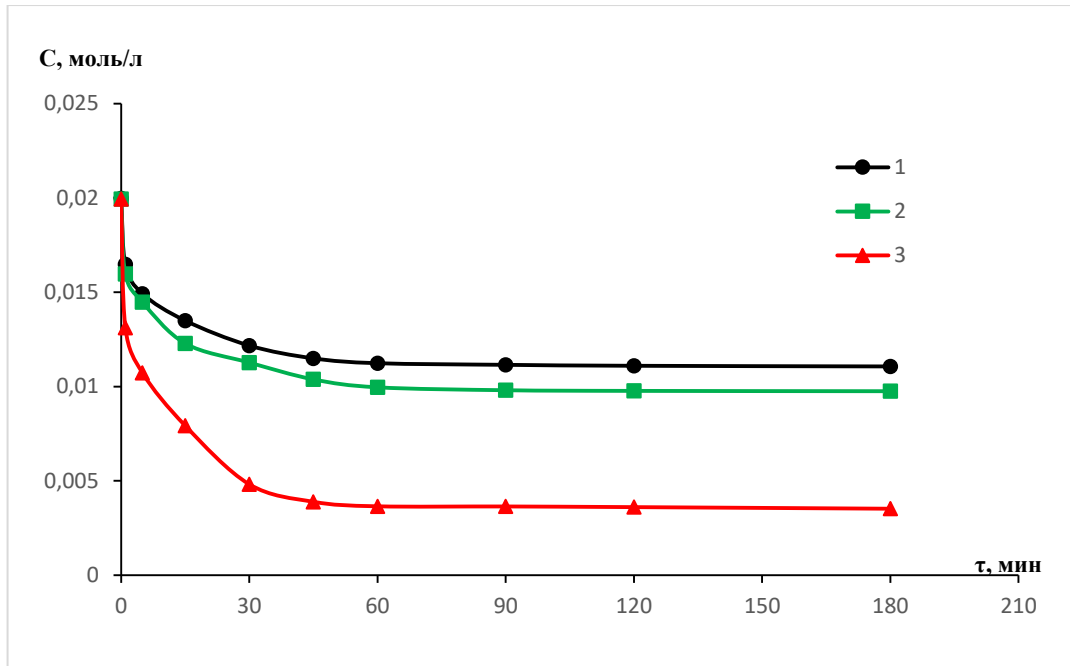


Рис. 3.33. Кинетика изменения концентрации ионов меди (Cu^{2+}) в модельных растворах: 1 – обогащенная глина; 2 – кислотно-обработанная глина; 3 – глина модифицированная ионами магния (Mg^{2+})

Из рисунка 3.33 установлено, что с первой минуты происходит адсорбция ионов меди, для обогащенной глины первоначальная концентрация ионов Cu^{2+} в модельных растворах (0,02 моль/л) снижается до 0,016 моль/л. Для кислотно-обработанной глины и глины модифицированной ионами магния снижается до 0,015 и 0,013 моль/л соответственно. Затем наблюдается выход кинетических кривых на плато после 45-ой минуте адсорбции, концентрация ионов Cu^{2+} для обогащенной, кислотно-обработанной глины и глины модифицированной ионами магния составляет 0,011, 0,010 и 0,0038 моль/л соответственно.

Изменение скорости адсорбции ионов меди (Cu^{2+}) в модельных растворах представлено на рисунке 3.34.

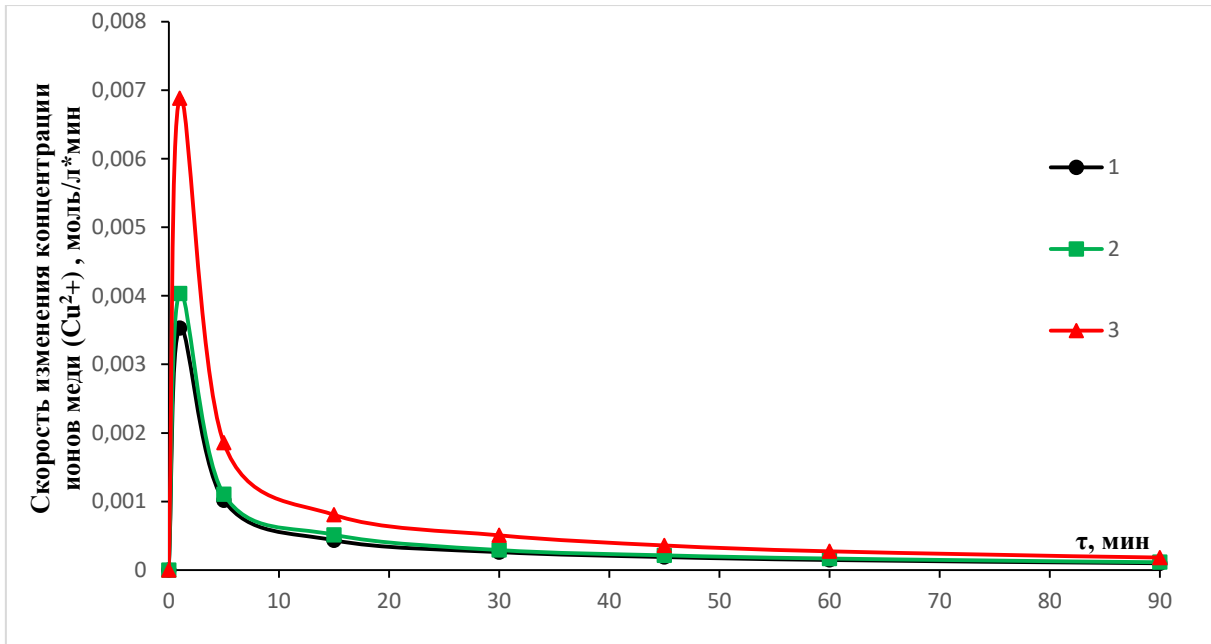


Рис. 3.34. Изменение скорости изменения концентрации ионов меди (Cu^{2+}) в модельных растворах: 1 – обогащенная глина; 2 – кислотно-активированная глина; 3 – глина модифицированная ионами магния (Mg^{2+})

Установлено, что с увеличением времени, концентрация ионов меди (II) уменьшается и выходит на постоянное значение. Выявлено, что в первой же минуте процесса скорость адсорбции достигает максимального значения, далее скорость уменьшается.

Установлено, что максимальную эффективность адсорбции по отношению к ионам меди (Cu^{2+}) при используемых концентрациях модельных растворов и соотношении сорбат-адсорбент имеет образец глины модифицированной ионами магния (Mg^{2+}) – 82,40 масс. % соответственно.

При анализе приведенных зависимостей установлено, что максимальную скорость адсорбции по отношению к ионам меди (Cu^{2+}) в модельных растворах имеет образец глины модифицированной ионами магния (Mg^{2+}), которая составляет 0,0068 моль/л*мин. Минимальную скорость адсорбции ионов меди (Cu^{2+}) в модельных растворах имеет образец обогащенной глины, которая составляет 0,0035 моль/л*мин.

Адсорбционная емкость рассчитана по формуле (3.3):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}, \quad (3.3)$$

где: q_e – адсорбционная емкость, ммоль/г; C_i, C_e – исходная и равновесная концентрация ионов тяжелых металлов, ммоль/дм³; V – объем раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, дм³; m – масса сорбента, г.

Уравнение экспериментальной изотермы адсорбции Ленгмюра в линеаризованной форме и Фрейндлиха определено в соответствии с формулой (3.4) и (3.5) [107]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m}, \quad (3.4)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3.5)$$

где: q_m – максимальная адсорбционная емкость, ммоль/г; b – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра, дм³/ммоль; k_f, n – константы уравнения Фрейндлиха.

Для объяснения экспериментальных данных применены уравнения изотерм Ленгмюра в линейной форме (3.4) и Фрейндлиха (3.5).

На рис. 3.35. представлены изотермы адсорбции иона Cu^{2+} на исследуемых сорбентах. Форма всех изотерм адсорбции имеет характер, соответствующий изотермам адсорбции Ленгмюра. Адсорбционная способность экспериментальных сорбентов по отношению к иону Cu^{2+} возрастает в такой же последовательности, как и скорость адсорбции «отмытая глина < кислотно-обработанная глина < глина модифицированная ионами магния».

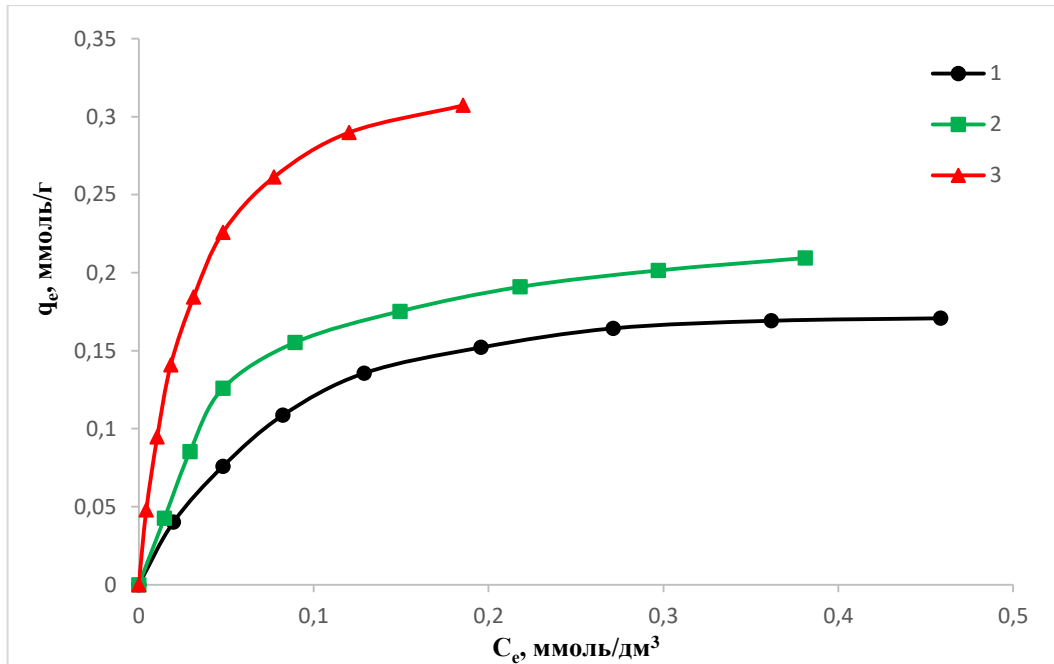


Рис.3.35. Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} в координатах C_e - q_e . 1 – отмытая глина; 2 – кислотнo-активированная глина; 3 – глина модифицированная ионами магния (Mg^{2+})

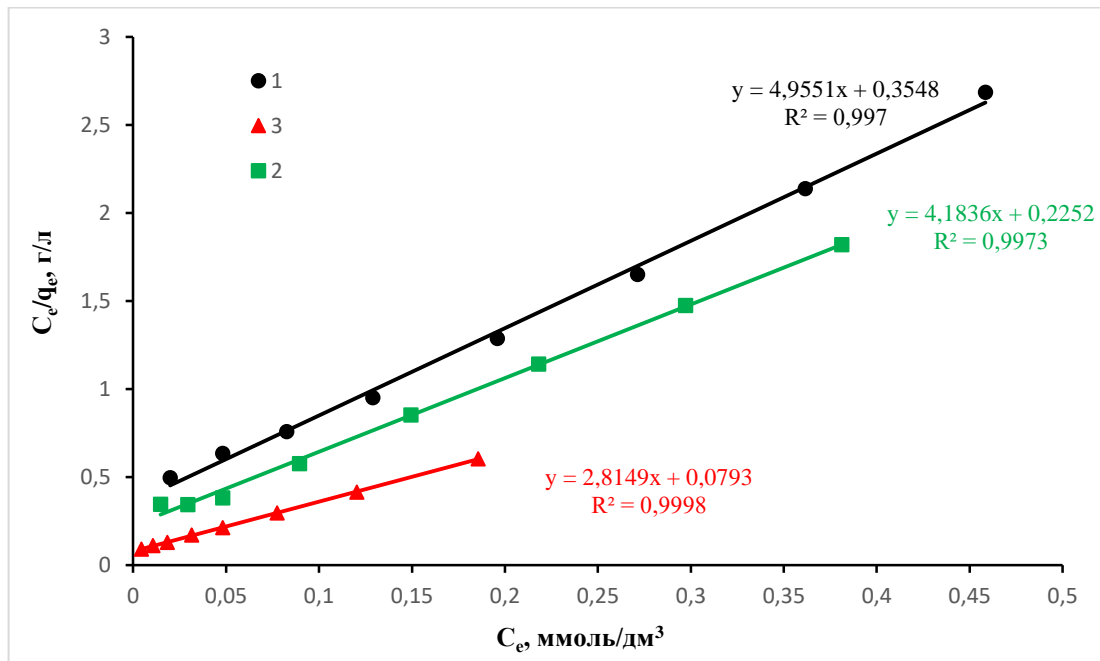


Рис. 3.36. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} и в координатах C_e - C_e/q_e , 1 – отмытая глина; 2 – кислотнo-активированная глина; 3 – глина модифицированная ионами магния (Mg^{2+})

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (3.4) и Фрейндлиха (3.5), определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.23.

Таблица 3.23.

Параметры изотермы сорбции иона Cu^{2+} , рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Ионы	Тип адсорбента	Параметры модели					
		Ленгмюра			Фрейндлиха		
		q_m , ммоль/г	b дм ³ /ммоль	R^2	$\lg k_f$	$1/n$	R^2
Cu^{2+}	Отмытая глина	0,20	14,08	0,99	-0,53	0,45	0,92
	Кислотно-обработанная глина	0,24	18,50	0,99	-0,42	0,44	0,88
	Глина модифицированная ионами магния	0,36	35,52	0,99	-0,059	0,49	0,94

Из данных таблицы 3.23. установлено, что для описания адсорбции ионов Cu^{2+} на отмытой глине, кислотно-обработанной глине и глине модифицированная ионами магния наиболее предпочтительна изотерма Ленгмюра.

Установлено, что максимальная адсорбционная емкость ионов Cu^{2+} принадлежит глине модифицированная ионами магния, она равна 0,36 ммоль/г соответственно, что больше, чем у кислотно-обработанной глины в 1,5 раз и 1,8 раз больше, чем у отмытой глины.

3.8 Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин месторождения «Озерное» по отношению к метиленовому голубому

Построение калибровочного графика

В таблице 3.24. представлены экспериментальные данные зависимости оптической плотности, равновесной концентрации и скорости адсорбции метиленового голубого от времени, снятые при длине волны $\lambda=661$ нм

образцов обогащенных, кислотнo-активированных и модифицированных глин.

Таблица 3.24.

Зависимость оптической плотности модельного раствора от концентрации метиленового голубого

№	C, мг/мл	D
1	0,002	0,314
2	0,004	0,7332
3	0,006	1,0936
4	0,008	1,4109
5	0,010	1,6443
6	0,012	2,0449
7	0,016	2,5414
8	0,020	2,9703

График и уравнение зависимости оптической плотности модельного раствора от концентрации метиленового голубого представлены на рисунке 3.37.

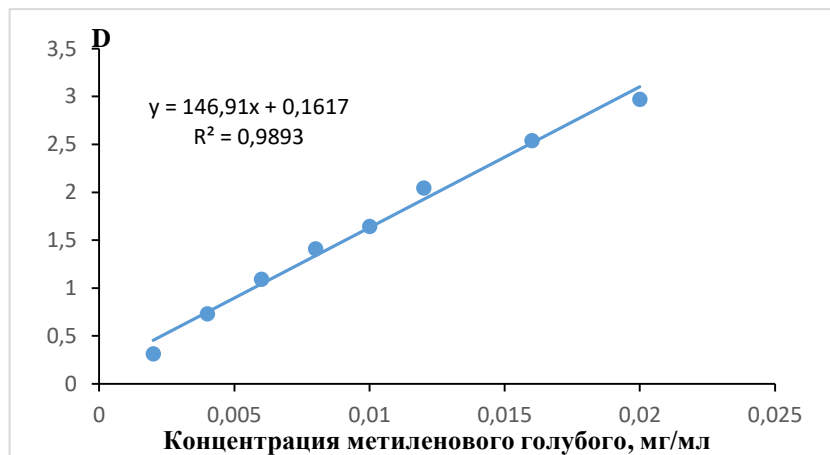


Рис.3.37. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации метиленового голубого

В следующих этапах, концентрацию растворов рассчитывали по формуле 3.6:

$$C = \frac{D + 0,1617}{146,91}, \quad (3.6)$$

где D - оптическая плотность.

Исследование адсорбции метиленового голубого экспериментальными адсорбентами

В таблицах 3.25, 3.26 и 3.27 представлены экспериментальные данные образцов глин (обогащенных, кислотно-активированных и модифицированных) зависимости оптической плотности, равновесной концентрации и скорости адсорбции раствора от времени, снятые при длине волны $\lambda=661$ нм.

Эффективность адсорбции рассчитывали по формуле (3.7):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C}{C_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (3.7)$$

где, $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация метиленового голубого в растворе, мг/мл;

C – концентрация метиленового голубого в растворах после процесса адсорбции, мг/мл

$$C_{\text{исх}} = 0,13 \text{ мг/мл}$$

Проводили адсорбцию метиленового голубого на глине модифицированной ионами магния, в массовых соотношениях глины модифицированной ионами магния к раствору 0,13 мг/мл метиленового голубого 0,1:20 (объем). Результаты приведены на таблице 3.25.

Таблица 3.25.

Зависимость равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции метиленового голубого от продолжительности процесса адсорбции отмытой глиной

№	τ , мин	C , мг/мл	Эффективность адсорбции α , %	v , мг/мл*мин
1	1	0,073601	43,38	0,056399
2	5	0,043685	66,39	0,017263
3	15	0,023891	81,62	0,007074
4	30	0,012318	90,52	0,003923
5	45	0,006902	94,69	0,002736
6	60	0,005296	95,92	0,002078
7	90	0,004514	96,52	0,001394
8	120	0,004249	96,73	0,001048
9	180	0,004045	96,88	0,000700
10	1440	0,003835	97,05	0,000087

По данным таблицы 3.25. установлено, что адсорбция метиленового голубого отмытой глиной, в массовых соотношениях отмытой глины к раствору 0,13 мг/мл метиленового голубого 0,1:20 (объем), при увеличении времени соответственно увеличивается эффективность сорбции, максимальная эффективность показала при 1440 минут (24 часа) $\alpha=97,05$ %. Установлено оптимальное время экспозиции 60 минут.

Проводили адсорбцию метиленового голубого на кислотнo-обработанной глине, в массовых соотношениях кислотнo-обработанной глины к раствору 0,13 мг/мл метиленового голубого 0,1:20 (объем). Результаты приведены на таблице 3.26.

Зависимость равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции метиленового голубого от продолжительности процесса адсорбции кислотной-обработанной глиной

№	τ , мин	C , мг/мл	Эффективность адсорбции α , %	ν , мг/мл*мин
1	1	0,06309	51,46	0,06691
2	5	0,039812	69,37	0,018038
3	15	0,015759	87,87	0,007616
4	30	0,005352	95,88	0,004155
5	45	0,002994	97,69	0,002822
6	60	0,002179	98,32	0,002130
7	90	0,001638	98,74	0,001426
8	120	0,001474	98,86	0,001071
9	180	0,001406	98,91	0,000714
10	1440	0,001207	99,07	0,000089

По данным таблицы 3.26 установлено, что адсорбция метиленового голубого кислотной-обработанной глиной, в массовых соотношениях кислотной-обработанной глины к раствору 0,13 мг/мл метиленового голубого 0,1:20 (объем), при увеличении времени соответственно увеличивается эффективность сорбции, максимальная эффективность показала при 1440 минут (24 часа) $\alpha=99,07$ %. Установлено оптимальное время экспозиции 60 минут.

Проводили адсорбцию метиленового голубого на глине модифицированной ионами магния, в массовых соотношениях глины модифицированной ионами магния к раствору 0,13 мг/мл метиленового голубого 0,1:20 (объем). Результаты приведены на таблице 3.27.

Таблица 3.27.

Зависимость равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции метиленового голубого от продолжительности процесса адсорбции глиной модифицированной ионами магния

№	τ , мин	C, мг/мл	Эффективность адсорбции α , %	ν , мг/мл*мин
1	1	0,058461	55,03	0,071539
2	5	0,033474	74,25	0,019305
3	15	0,012387	90,47	0,007841
4	30	0,00293	97,74	0,004236
5	45	0,001799	98,61	0,002849
6	60	0,001449	98,88	0,002143
7	90	0,001322	98,98	0,001430
8	120	0,00125	99,04	0,001073
9	180	0,001158	99,11	0,000716
10	1440	0,001113	99,14	0,000089

По данным таблицы 3.27. установлено, что адсорбция метиленового голубого на глине модифицированной ионами магния, в массовых соотношениях глины модифицированной ионами магния к раствору 0,13 мг/мл метиленового голубого 0,1:20 (объем), при увеличении времени соответственно увеличивается эффективность сорбции, максимальная эффективность показала при 1440 минут (24 часа) $\alpha=99,14$ %. Установлено оптимальное время экспозиции 60 минут.

По данным таблицы построила график зависимости концентрации метиленового голубого во времени рисунок 3.38.

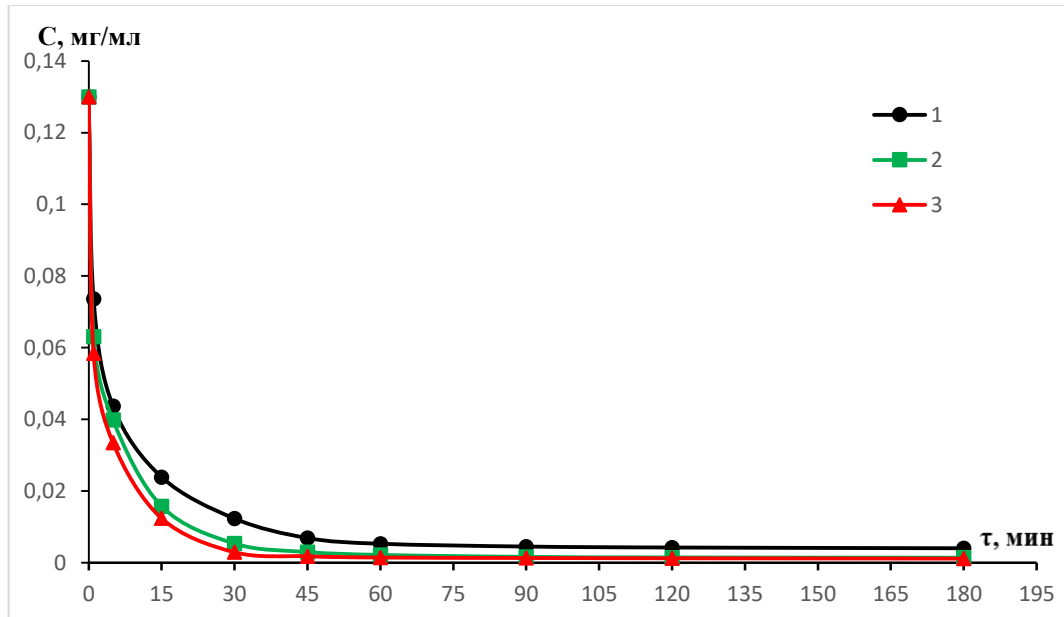


Рис. 3.38. Кинетика изменения концентрации ионов меди (Cu^{2+}) в модельных растворах: 1 – обогащенная глина; 2 – кислотно-активированная глина; 3 – глина модифицированная ионами магния (Mg^{2+})

Из рисунка 3.38. установлено, что с первой минуты происходит адсорбция метиленового голубого, для обогащенной глины первоначальная концентрация метиленового голубого в модельных растворах (0,13 мг/мл) снижается до 0,073 мг/мл. Для кислотно-обработанной глины и глины модифицированной ионами магния снижается до 0,063 и 0,058 мг/мл соответственно. Затем наблюдается выход кинетических кривых на плато после 45-ой минуте адсорбции, концентрация метиленового голубого для обогащенной, кислотно-обработанной глины и глины модифицированной ионами магния составляет 0,0069, 0,0029 и 0,0018 мг/мл соответственно. Установлено, что разработанные образцы имеют высокую адсорбционную способность по отношению к метиленовому голубому от 97,05% до 99,14%. Это связано с тем, что суммарная поверхность минералов, слагающих монтмориллонитовые глины имеет отрицательный заряд, в то время как метиленовый голубой положительный.

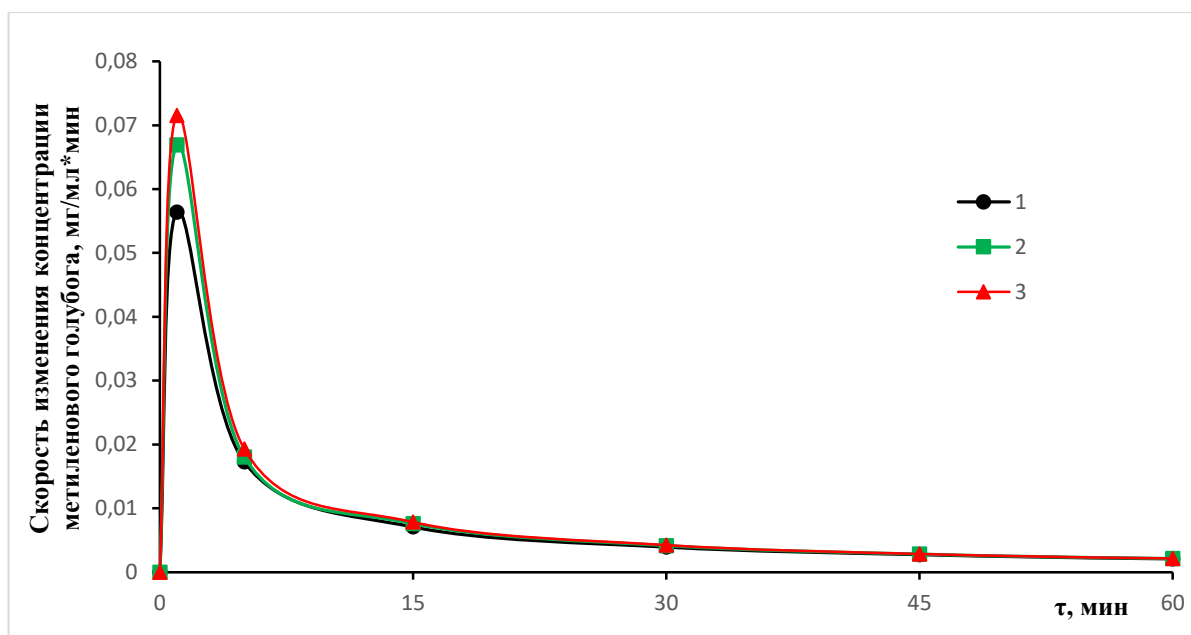


Рис. 3.39. Изменение скорости концентрации метиленового голубого в модельных растворах: 1 – обогащенная глина; 2 – кислотно-активированная глина; 3 – глина модифицированная ионами магния (Mg^{2+})

При анализе приведенных зависимостей (рис 3.39.) установлено, что максимальную скорость адсорбции метиленового голубого в модельных растворах имеет образец глины модифицированной ионами магния (Mg^{2+}), которая составляет 0,071 мг/мл*мин. Минимальную скорость адсорбции метиленового голубого в модельных растворах имеет образец обогащенной глины, которая составляет 0,056 мг/мл*мин.

ВЫВОДЫ

1. При отмывке водопроводной водой, за счет высокого содержания кальция в водопроводной воде Белгородского района, в структуре монтмориллонита идет замещение ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} образуя Са-монтмориллонит.
2. Для практически полного удаления обменных катионов кальция и натрия из межслоевого пространства исследуемой бентонитовой глины месторождения «Озерное» рекомендуется активация 15 масс % H_3PO_4 (при массовом соотношении кислоты к глине = 1:1) в течение 4 часов при температуре 80-90°C.
3. Установлено, что при кислотной обработке глина отмываемая водопроводной и дистиллированной водой имеет одинаковый состав.
4. Установлено, что максимальную удельную поверхность по одноточному методу БЭТ имеет образец кислотно-обработанная глина, которая составляет 121,0,291 м²/г.
5. Разработана методика получения магнийсодержащего монтмориллонита с заблокированными активными центрами, отвечающими за адсорбцию ионов магния.
6. Полученный энтеросорбент имеет высокую адсорбционную способность по отношению ионам меди (эффективность адсорбции 82,40 %) и по метиленовому голубому (эффективность адсорбции 99,14 %).
7. Высокие концентрации Mg-ММТ в диапазоне от 100 до 200 мг/мл МПБ не способствует бурному росту эшерихий, так как количество кишечных палочек в 4-15 раза ниже, чем при содержании комплексных сорбентов 3,125 мг/мл. Mg-ММТ обладает аналогичным эффектом по отношению к стафилококку.
8. Разработанный препарат Mg-ММТ в перспективе можно употреблять как антацидное средство, а также в качестве слабительного, успокаивающего, спазмолитического для ЖКТ, регулирующего рост костной ткани и работу сердца.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Либова Л.Т. Применение препаратов магния в практике врача-кардиолога с целью антигипертензивной и антиаритмической терапии// Ліки України, серія Кардіоневрологія. 2014. № 7–8. С. 183–184
2. Grigus Y.I., Mikhaylova O.D., Gorbunov A.Y., Vakhrushev Y.M. Significance of magnesium in physiology and pathology of the digestive system // SBEI HPE «Izhevsk State Medical Academy». 2015. № 6. P. 89–94.
3. Sales C.H., Pedrosa L.F., Lima J.G., Lemos T.M., Colli C. Influence of magnesium status and magnesium intake on the blood glucose control in patients with type 2 diabetes// Clin Nutr. 2011.
4. Larsson S.C., Wolk A. Magnesium intake and risk of type 2 diabetes: a meta-analysis // J. Intern. Med. 2007. № 262. P. 208–214.
5. Rodriguez-Moran M., Simental Mendia L.E., Zambrano Galvan G., Guerrero-Romero F. The role of magnesium in type 2 diabetes: a brief based-clinical Review // Magnes. Res. 2011. №24. P 156–162.
6. Rude R.K. Magnesium. In: Coates P.M., Betz J.M., Blackman M.R., Cragg G.M., Levine M., Moss J., White J.D., eds. Encyclopedia of Dietary Supplements. 2nd ed. New York, NY: Informa Healthcare. 2010. P 527–537.
7. Rude R.K. Magnesium. In: Ross A.C., Caballero B., Cousins R.J., Tucker K.L., Ziegler T.R., eds. Modern Nutrition in Health and Disease. 11th ed. Baltimore, Mass: Lippincott Williams & Wilkins. 2012. P. 159–175.
8. Ranade V.V., Somberg J.C. Bioavailability and pharmacokinetics of magnesium after administration of magnesium salts to humans. // Am. J. Ther. 2001. №8. P.345–357.
9. Firoz M., Graber M. Bioavailability of US commercial magnesium preparations // Magnes Res. 2001. №14. P. 257–262.
10. Mühlbauer B., Schwenk M., Coram W.M., Antonin K.H., Etienne P., Bieck P.R., Douglas F.L. Magnesium-L-aspartate-HCl and magnesium-oxide:

bioavailability in healthy volunteers // *Eur. J. Clin Pharmacol.* 1991. №40. P. 437–438.

11. Walker A.F., Marakis G., Christie S., Byng M. Mg citrate found more bioavailable than other Mg preparations in a randomized, double-blind study // *Mag. Res.* 2003. № 16. P. 183–191.

12. Koizumi M. Synthetic montmorillonite with variable exchange capacity / M. Koizumi, R. Roy // *Amer. Mineral.* 1950. V. 44. P. 788–805.

13. Yamada H., Nakazawa H., Yoshioka K., Fujita T. Smectites in the montmorillonite-beidellite series // *Clay minerals.* 1991. V. 26. P. 359–369.

14. Sand L.B., Crowley M.S Comparison of a natural bentonite (Wyoming) with its synthetic analogue // *Clays and clay minerals.* 1956. V. 4. P. 96–100.

15. Carrado K., Csencsits R., Thiyagarajan P., Seifert S., Macha S.M., Harwood J.S., Carrado K.A. Crystallization and textural porosity of synthetic clay minerals // *J. of Materials Chemistry.* 2002. V. 12. P. 3228–3237.

16. Shao H., Pinnavaia T.J. Synthesis and properties of nanoparticles forms saponites clay, cancrinite zeolit and phase mixture thereof // *Microporous and mesoporous materials.* 2010. V. 133. P. 10–17.

17. Henk van Koningsveld Compendium of zeolite framework types // London: Elzevier. 2007. 418 p.

18. Nakazawa H., Toshioka K., Yamada H., Adachi M., Fujita T. Montmorillonite crystallization from glass // *Clay Sci.* 1991. V. 8. P. 59–68.

19. Nagase T., Iwasaki T., Ebina T., Hayashi H., Onodera Chandra Y., Dutta D. Hydrothermal synthesis of Fe-montmorillonite in Si-Fe-Mg system // *Chem. Lett.* 1999. V. 4. P. 303–304.

20. Романщак А.А., Горшков А.И., Везенцев А.И., Козленко Т.А. Модифицирование монтмориллонита в гидротермальных условиях // XIV Международное совещание по рентгенографии минералов: Тез. докл. - Санкт-Петербург, 1999. – С. 235–237.

21. Везенцев А.И., Смоликов А.А., Солодовников Д.Н. Влияние среды гидротермальных растворов природы и соотношения исходных компонентов

на серпентинообразование. Теория и методология минералогии. Сыктывкар, 1985. Т. 2. 172 с.

22. Везенцев А.И., Скрипниченко В.А. Экспериментальное моделирование процесса гидротермальной сапонизации // Доклады Академии наук СССР. 1988. Т. 300. № 6. С. 1441–1444.

23. Karsulin M., Stubičan V. Über die Structur and die Eigenschafte synthetischer montmorillonite // Monatsheft für Chemie. 1954. V. 85. P. 343–358.

24. Stubičan V. Clay mineral research at the Institute for Silicate chemistry, Zagreb // Clay and clay minerals. 1959. V. 7. P. 295–302.

25. Harder H. The role of magnesium in the formation of smectite minerals // Chem. Geol. 1972. V. 10. P. 31–39.

26. Kennedy G.C. The hydrothermal solubility of silica // Econ. Geol. 1944. V. 39. № 1. P. 25–36.

27. Lantenois S., Champalier R., Beny J.M., Muller F. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: a montmorillonites series // Applied Clay Science. 2008. V. 38. P. 165–178.

28. Reinholdt M., Mieke Brendle J., Delmotte L., Tuolier M.H., Dred R.E., Cortes R., Flank A.M. Fluorine route synthesis of montmorillonite containing Mg or Zn and characterization by XRD, thermal analysis, MAS NMR, and EXAFS spectroscopy // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. V. 15. P. 2831–2841.

29. Olga Y. Golubeva Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 224. P. 271–276.

30. Pekov I.V. Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Publisher: Vneshtorgizdat, 2000. 480 p.

31. Аполлонов В.Н., Вержак В.В., Гаранин К.В., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Шлыков В.Г. Сапонит из месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова // Геология и разведка. Архангельская обл., Россия. 2003. № 3. С. 20–37.

32. Тутьгин А.С. Осветление сапонит-содержащей суспензии методом электролитной коагуляции // Вода: Химия и Экология. 2013. № 5. С. 93–99.
33. Абдимуталип Н.А., Саинова Г.А., Тойчибекова Г.Б. Сорбционный метод очистки сточных вод предприятий железнодорожного транспорта // Современные наукоемкие технологии: Тез. межв. научн. конф – Алматы, 2012. № 11. – С. 63–65.
34. Джетимов М.А. Эффективность применения природных минеральных адсорбентов при очистке воды // Наука среди нас: Тез. научн. конф. - Талдыкорган. 2017. № 1. – С. 1–8.
35. Швецов В.Н., Морозова К.М., Мясников И.Н., Белевцов А.Н., Двинских Е.В. Классификатор технологий очистки сточных вод // Вода: экология и технология: Тез. VI Международный конгресс. – М., 2004.- С. 644.
36. Ковалев С.В., Лазарев С.И., Чепеняк П.А. Исследование сорбционной способности обратноосмотических мембран в водных растворах сульфатов железа, цинка и натрия // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 1. С. 47–51.
37. Сентил Кумар П., Сатя В., Сельва Бала, Рамакришнан К., Вийаялакшми П., Сиванесан С. Кинетика и адсорбционные равновесие в системе водный раствор меди-активный уголь // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010. № 10. С. 1809–1814.
38. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Стрекаловская А.Д., Варламова О.В. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной // Вестник Оренбургского государственного университета. 2014. № 9. С. 160–163.
39. Оразова С.С., Белов В.М., Евстигнеев В.В. Эффективность использования природных сорбентов Восточного Казахстана в очистке воды от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. №2. С. 150–152.

40. Жалгасулы Н., Черний Т.М., Аралбекова М.А., Иманбаева Д.М. Сорбционный способ реабилитации подземных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2013. С. 203–206.
41. Нгуен Динь Тьен, Соколова М.О., Везенцев А.И., Габрук Н.Г. Сорбция меди на нативной бентонитовой глине месторождения Там Бо (Вьетнам) // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. 2013. С. 166–167.
42. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} нативными и магний – замещенными формами монтмориллонитовых глин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 115–120.
43. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Филистеев О.В., Бухтояров О.И. Особенности сорбции ионов никеля и меди на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2009. Вып. 1, №12. С. 37–41.
44. Швецов В.Н., Морозова К.М., Мясников И.Н., Белевцов А.Н., Двинских Е.В. Классификатор технологий очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2004. № 5. С. 40–42.
45. Mahne E.I., Pinfeld T.A. Separation of various chemical components from wastewater // J. Chem. Ind. 1966. P. 229–232.
46. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Оценка структурных и сорбционных характеристик активированного бентонита // Коллоидный журнал. – Алматы. 2007. Т. 69. № 4. С. 437–443.
47. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. К вопросу об адсорбции катионных ПАВ твердыми адсорбентами // Журнал прикладной химии. 1989. № 7. С. 1493–1497.
48. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: «Химия», 1983. 295 с.

49. Меркушина К.В., Родионов А.И. Применение модифицированной бентонитовой глины для удаления нефтепродуктов из сточной воды // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. XXIII. № 10. С. 88–91.
50. Grim R. E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company, INC, New York. 1953. 384 p.
51. Robertson R.H.S. Fuller's Earth – A History of Calcium Montmorillonite. Volturna Press, Hythe Kent, UK, 1986. 421 p.
52. Reinbacher, W.R. Healing Earths: The Third Leg of Medicine. 1stBooks, USA, 2003. 244 p.
53. Eisenhour D.D., Reisch F.J. Bentonite. / In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds) Industrial Minerals & Rocks, 7th Edition. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. P. 357–368.
54. Wan K.W. Bentonite bound for success // Industrial Minerals. 2008. P. 32–39.
55. Johnstone M., Johnstone S. Minerals for the chemical and allied industries. Chapman and Hall. Second edition. London. 1961. P. 69–75.
56. Sinha R.K., Balkema A.A. Industrial Minerals, Publisher: Rotterdam, 1982. P. 96–110.
57. Бакенов М.М. Неметаллические ископаемые Казахстана. Алматы.: КазПТИ, 1990. 109 с.
58. Кравченко М.М., Сапаргалиев Е.М. Исследование свойств природных цеолитов и бентонитов с целью применения в качестве сорбентов, катализаторов и для изготовления материалов с антикоррозийными свойствам // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета. 1996. №2. С. 85–93.
59. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка 1975. 351 с.
60. Кварченко М.М. Химическое и горнорудное сырье Казахстана. Алматы: Наука, 1968. 256 с.

61. Пянзин А.А., Ковалева А.С. Bentonit как сорбент для высокотехнологичной очистки воды // «Студенческий научный форум»: Тез. науч.конф. 2016. С. 25–30.
62. Вакалов Т.В., Ревва И.Б. Расчет структурной формулы глинистых минералов. Томск, 2007. С. 9-12.
63. Chivrac F., Pollet E., Avérous L. Progress in nano biocomposites based on polysaccharides and nanoclays // Materials Science and Engineering R. 2009. V. 67. P. 1–17.
64. Suédina M.L. Silva, Carla R.C. Braga, Marcus V.L. Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan / Clay Nanocomposites // Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology. 2012. V. 1. P. 44–62.
65. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
66. Касанов К.Н., Попов В.А., Успенская М.В., Соловьев В.С., Макин Д.Н., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф., Мухин В.М. Разработка монтмориллонит содержащей матрицы биоактивного сорбирующего раневого покрытия // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. 2011. Т. 14. №3. С. 168– 173.
67. Яппаров А.Х., Ежков В.О., Яппаров И.А., Мотина Т.Ю., Ежкова А.М. Влияние бентопорошка и наноразмерного бентонита на общее поведение и состояние некоторых органов белых мышей // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. 2012. Т. 212. С. 230– 235.
68. Haydel S.E., Remenih C.M., Williams L.B. Broad-spectrum in vitro antibacterial activities of clay minerals against antibiotic-susceptible and antibiotic-resistant bacterial pathogens // J. Antimicrob Chemother. V. 61. 2008. P. 353– 361.
69. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Королькова С.В., Пономарева Н.Ф., Козубова А.Л., Воловичева Н.А., Перистый В.А. Антибактериальные свойства монтмориллонит содержащей сорбентов // Научные ведомости

Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. 2011. Т. 17. №21. С. 57– 63.

70. Везенцев А.И., Буханов В.Д., Перистый В.А., Добродомова Е.В., Перистая Л.Ф., Фролов Г.В., Богданов В.Н., Шапошников А.А. Технология получения антибактериального препарата на основе монтмориллонитсодержащей глины и его ингибирующая активность по отношению к патогенным микроорганизмам // Журнал Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. 2014. Вып. 26. С. 279– 283.

71. Placha D., Rosenbergova K., Slabotinsky J. Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection // J. Hazard Mater. 2014. V. 271. P. 65– 72.

72. Shameli K., Ahmad MB, Yunus WM Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity // J. Nanomedicine. 2010. V. 5. P. 875– 887.

73. Shameli K., Bin Ahmad M, Zargar M Synthesis and characterization of silver/ montmorillonite/ chitosan bionanocomposites by chemical reduction method and their antibacterial activity // J. Nanomedicine. 2011. V. 6. P. 71– 84.

74. Williams L.B. Bentonite, Band-aids, and Borborygmi / Williams LB, Haydel SE, Ferrell RE // Elements (Que). 2009. V.5 (2) P. 99– 104

75. Hoffeld JT Inhibition of lymphocyte proliferation and antibody production in vitro by silica, talc, bentonite or *Corynebacterium parvum*: involvement of peroxidative processes // Eur J Immunol. 1983. V.13(5) P. 364-369.

76. Чанг Т.М. Искусственные клетки. Киев: Наукова думка, 1979. 204 с.

77. Артеменко П.Д., Посохова А.В., Тарасенко Г.А. Современные медико-биологические проблемы использования минеральных и органических энтеросорбентов в качестве компонентов биологически

активных добавок к пище // Тихоокеанский медицинский журнал. 2009. № 1. С. 29–32.

78. Голубев Н.Н., Маев И.В., Самсонов А.А. Аспекты клинического применения энтеросорбента Неосмектин // Болезни органов пищеварения. 2008. №2(10). С.62–65.

79. Горелов А.В., Урсова Н.И. Современный взгляд на проблему энтеросорбции // РЖМ. 2006. № 19. 1391 с.

80. Патент № 76112 Україна (корисна модель) А 61 К 35/74, А 23 С 9/12, С 12 N 1/20 Спосіб одержання дієтичної добавки «Смектовіт омега» / Ширококов В.П., Янковський Д.С., Димент Г.С. – Заявл. 31.05.2012

81. Christidis G.E. Scott P.W., Dunham A.C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece // Appl. Clay Sci. 1997.V. 12. № 4. P. 329–347.

82. Eloussaief M., Benzina M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions // J. of Hazard. Mat. 2010. V. 178. № 1–3. P. 753–757.

83. Hart M.P., Brown D.R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 212. № 1–2. P. 315–321.

84. Elfadly A.M., Zeid I.F., Yehia F.Z., Abouelela M.M., Rabie A.M. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay // Fuel Processing Technology. 2017. V. 163. P. 1–7.

85. Surendra B.S., Veerabhadraswamy M., Anil kumar H.G., Kendagannaswamy B.K., Nagaswarupa H.P., Prashanth S.C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity // J. Materialstoday: Proceedings. 2017. V. 4, Issue 11, Part 3. P. 11727–11736.

86. Tatjana Novaković, Ljiljana Rožić, Srđan Petrović, Aleksandra Rosić Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by

statistically designed experiments // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 137. P. 436-442.

87. Везенцев А.И., Королькова С.В., Буханов В.Д. Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки*. 2010. № 9 (80). Вып. 11. С. 119–123.

88. Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // *Физическая химия*. 2012. № 24. С. 57–61.

89. Дудина С.Н. Модифицирование сорбентов на основе природных глинистых материалов // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки*. 2013. № 24 (167). Вып. 25. С. 131-134.

90. Ali Tlili, Wafa Trabelsi Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia) // *Journal of African Earth Sciences*. 2017. V. 129. P. 647–658.

91. Temuujin, J., Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) // *Ceramics International*. 2004. V. 30(2). P. 251–255.

92. Пушняк А.Н., Тутован Е. И., Зеленцов*В.И., Стрелков Е.М., Покатилов В. П., Белевский С.С. Возможности применения молдавских природных сорбентов в народном хозяйстве республики // *Электрическая обработка биологических объектов и пищевых продуктов*. 2006. № 5. С. 62–71.

93. Стрельникова О.Ю., Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А. Адсорбция формальдегида из водного раствора на природных и модифицированных минеральных сорбентах // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки*. 2011. № 15 (110). Вып. 16. С.103–108.

94. Bel'chinskaya L. I., Kozlov K. A., Chitechan S. S., Bondarenko A. V., Petukhova G. A., and Gubkina M. L. Adsorption Characteristics of Nanoporous

Montmorillonite Activated with Orthophosphoric Acid // *Protection of Metals*. 2008. V. 44, № 3. P. 295–299.

95. Баталова Ш. Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука, 1986. 163 с.

96. Арипов Э. А., Абдулаев Н.Ф., Гафуров Р.Г. Кислотная обработка алюмосиликатов с целью улучшения их адсорбционных свойств // *Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья на глинозем*. Ташкент: ФАН, 1974. С. 69–88.

97. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов // *Успехи химии*. 1977. Т. 46. Вып. 8. С. 1488–1511.

98. Tsing-Hai Wang, Tsung-Ying Liu, Ding-Chiang Wu, Ming-Hsu Li, Jiann-Ruey Chen, Shi-Ping Teng Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 173, Issues 1–3. P. 335–342.

99. Leandro Zatta, Luiz Pereira Ramos, Fernando Wypych Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol // *Applied Clay Science*. 2013. V. 80–81. P. 236–244.

100. Saitanya K. Bharadwaj, Purna K. Boruah, Pradip K. Gogoi Phosphoric Acid modified Montmorillonite clay: A new Heterogeneous Catalyst for Nitration of Arenes // *Catalysis Communications*. 2014. V. 57. P. 1–17.

101. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Локтаев Е.С., Лунин В.В. Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глин отечественных месторождений // *Вестн. Моск. Ун-та. Химия*. 2010. Т. 51. № 2. С. 75–80.

102. Victoria V. Krupskaya, Sergey V. Zakusin, Ekaterina A. Tyurina, Olga V. Dorzhieva, Anatoliy P. Zhukhlistov, Maria N. Timofeeva, Petr E. Belousov Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of its Properties under the Treatment of Inorganic Acid Solutions // *Minerals*. 2017. V. 7(4). P. 1–15

103. Samira Bendou, Moussa Amrani, Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2014. №2. P. 404–413.

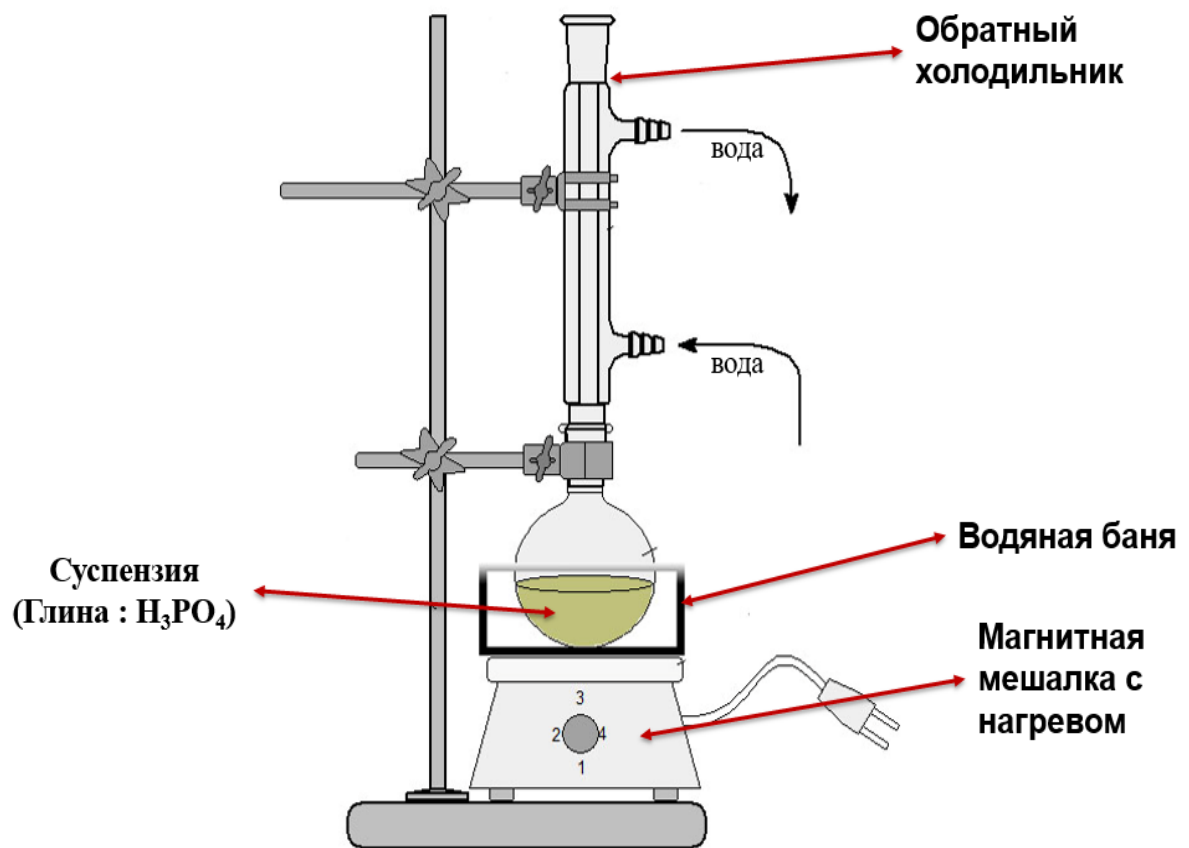
104. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 624 с.

105. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методические рекомендации. Москва, 2006 г. 55с.

106. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. 2-е изд. Москва: «МИР», 1984. 300с.

107. Hou H., Zhou R., Wu P., Wu L. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite // Chemical engineering journal. 2012. V. 211. С. 336–342

УСТАНОВКА ДЛЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ



УДК 553.611.6

Анарбекова Ж.К.^{1,2} магистрант,
Везенцев А.И.¹ д-р техн. наук, проф.

¹Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет, г. Белгород, Россия

²Казахский Национальный
Университет имени аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан

e-mail: bota8028@mail.ru

ОБРАБОТКА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ОРТОФOSФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Проведена активация бентонитовой глины растворами 5, 10, 15, 20, 80 масс.% ортофосфорной кислоты. Методами энергодисперсионного и рентгенофазовых анализов установлен химический и минералогический составы экспериментальных образцов. Выяснено, что основным компонентом исследуемой бентонитовой глины является монтмориллонит. В результате активации бентонитовой глины 15 масс. % раствором H_3PO_4 (при массовом соотношении кислоты и глины = 1:1) приводит к максимальному снижению концентрации ионов кальция на 87,5 масс. %, удалению ионов натрия на 46,7 масс. % и калия на 19,8 масс. % с сохранением основных структурных ионов монтмориллонита. Установлено, что экспериментально выбранный адсорбент имеет высокую адсорбционную эффективность по отношению к метиленовому голубому, которая достигает 99,07 %.

Ключевые слова: бентонитовая глина, монтмориллонит, обогащение, кислотная активация, адсорбция, очистка воды.

Введение

Среди экологических проблем СНГ, в частности Российской Федерации и Республики Казахстан особое значение имеет загрязненность растениеводческих и животноводческих продуктов тяжелыми, а в некоторых районах и радиоактивными металлами [1].

Проблема загрязненности окружающей среды может быть успешно решена на базе природного сырья, обладающего хорошими адсорбционными свойствами. Глины являются природными эффективными адсорбентами, способными противостоять загрязнению почвы, поверхностных и подземных вод различными поллютантами, в том числе тяжелыми металлами [2]. Глины применяются в различных отраслях промышленности и техники. Они используются в производстве керамики, красок, бумаги, резины и ряде других продуктов. Кроме того, глины широко применяются в качестве реагентов во многих технологических процессах, например, при очистке воды. Одним из методов очистки сточных вод является сорбционный. В качестве адсорбентов эффективны бентонитовые глины на основе монтмориллонита как слоистого силиката структурного типа 2:1 с набухающей кристаллической решеткой [3].

Бентонит - природный глинистый материал, который обладает высокой связующей способностью, и набухая при гидратации может увеличиваться в объеме в 15-25 раз. Он является уникальным и не дорогим адсорбентом ионов тяжелых металлов и органических красителей. Адсорбция поллютантов происходит благодаря наличию в составе глин слоистых силикатов (филлосиликатов, смектитов) [4]. Кислотная активация бентонитовой глины является распространенным способом получения пористых адсорбентов органических и неорганических веществ [5-6], кислотных катализаторов [7]. Кислотная активация с сохранением слоистой структуры необходима как начальный этап химического модифицирования филлосиликатов.

Кислотная обработка природных алюмосиликатов (глин) направлена на повышение их адсорбционной емкости и развития удельной поверхности. В качестве активирующего

агента большинстве случаев используют серную и реже соляную кислоту [8-9]. В процессе активации происходит растворение как примесных минералов глин, так и компонентов ее кристаллической решетки. При этом потеря глинистого вещества в процессе активации составляет 25 – 27 масс. %, что существенно сказывается на экономичности процесса и создает проблему с утилизацией отходов.

С целью исключения указанных недостатков кислотной активации глин и увеличения ее эффективности предложено использовать в качестве активирующего агента ортофосфорную кислоту. Во-первых, это увеличивает выход активного компонента за счет образования фосфатов алюминия, железа, кальция и т.д. Во-вторых, жидкий послеактивационный раствор, содержащий фосфорнокислую соль натрия или алюминия может быть использован в сельском хозяйстве в качестве жидкого удобрения [10].

Цель работы: Повышение адсорбционной способности бентонитовых глин при использовании их в комплексной очистке сточных вод от органических веществ за счет кислотного модифицирования.

Экспериментальная часть

Материалы: в качестве сырьевых материалов для получения адсорбента применяли следующие материалы: бентонитовая глина месторождения «Озерное» Южно-Казахстанской области Сузакского района Республики Казахстан и ортофосфорная кислота марки «ч.д.а.» по ГОСТу 6552-80, метиленовый голубой ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), марки «ч.д.а.», ТУ 2463-044-05015207-97.

Обогащение природной глины: природную глину в количестве 300 г помещали в цилиндр и наносили две черты: первая на отметке верхней части воды, а вторая на 10 см ниже. Суспензию доливали водой до верхней отметки (1 л) и выдерживали 24 часа. Затем суспензию взмучивали и оставляли на 20 минут. После 20-ти минутного отстаивания сливали верхние 10 см суспензии в большой стеклянный стакан, предназначенный для сбора фракций <0,01 мм. Затем вновь в цилиндр наливали воду и взмучивали суспензию. Операция по сливанию верхних 10 см продолжалась до тех пор, пока сливаемый столб воды, после 20-ти минутного отстаивания, не будет совершенно прозрачным. Глиняная суспензия с размером частиц <0,01 мм отстаивалась, далее сливали осветленную воду, и в сушильном шкафу высушивали осадок до постоянной массы при температуре 105 – 115 °С. Выход обогащенной глины был равен 72,7 масс. %. Полученную обогащенную глину использовали в дальнейшей экспериментальной работе.

Кислотная активация: Активация проведена по следующей методике: навеску обогащенной глины, просеяли через сито с размером ячеек 0,16 мм, заливали раствором H_3PO_4 (с концентрацией 5, 10, 15, 20, 80 масс. %) и перемешивали 4 часа при температуре 80-90°С. Затем твердую фазу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 5–6 и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-115°С. Полученный образец измельчали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. Активация проводилась в зависимости от концентрации ортофосфорной кислоты и соотношения массы кислоты к массе глинистого вещества.

Методы исследования и аппаратура: минералогический состав сырьевых материалов и продуктов синтеза установлен методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Параметры съемки: интервал углов $2\theta = 5 - 60^\circ$, шаг по $2\theta - 0.02^\circ$, скорость регистрации спектров $3^\circ/\text{мин}$. Химический состав исследуемых образцов определяли методом энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионноэлектронным микроскопом Quanta 200 3D (США)). Определения адсорбционной способности метиленового голубого проводилась спектрофотометрическим методом (Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG, Германия) при длине волны $\lambda=661$ нм.

Определение адсорбционных свойств экспериментальных адсорбентов по отношению к

метиленовому голубому

Проведены испытания поглотительной способности экспериментальных образцов по отношению к метиленовому голубому. Параметры эксперимента: масса навески глины- 0,1 г, объем рабочего раствора- 20 мл, время контакта - 30 минут, 1; 1,5; 2; 2,5; 24 часа, концентрация метиленового голубого - 0,13 г/дм³.

Результаты и их обсуждение

В эксперименте участвовали 13 экспериментальных образцов полученных из глины месторождения «Озерное». Образцы пронумерованы от числа № 0 до № 12, условия их получения показаны в таблице 1 и таблице 2. По данным АО «Волковгеология» РК (Республика Казахстан, г. Алматы) нативная глина (экспериментальный образец № 0) месторождения «Озерное» имеет следующий минералогический состав: глинистые минералы (монтмориллонит, иллит и каолинит) - 77%, кварц и полево шпат - 9%, гипс - 3%, кальцит- 3%, железосодержащие - 7%, амфиболы - 1%. Обогащение природного сырья проводили с целью выделения глинистой фракции частиц размером менее 10 мкм. После обогащения, по данным рентгенофазового анализа, установлено что высокодисперсная фракция бентонитовой глины состоит из следующий минералов: монтмориллонит, иллит, кварц и каолинит.

Данные энергодисперсионного анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Из указанных таблиц выявлено, что при обработке ортофосфорной кислотой разных концентрацией при разных соотношениях происходит вымывание ионов по-разному. При увеличении концентрации ортофосфорной кислоты увеличивается удаления катионов Fe³⁺ и Mg²⁺. Но это закономерность не повлияла на обменные катионы Ca²⁺, Na⁺, K⁺. В экспериментальном образце № 8, обработанной 15 масс. % H₃PO₄ (при массовом соотношении кислоты к глине = 1:1), идет большее снижения содержания Ca²⁺, Na⁺, K⁺ по сравнению с другими экспериментальными образцами. В образце №8 снижения концентрации ионов кальция происходит на 87,5 масс. %, ионов натрия на 46,7 масс. %. Одновременно на 19,8 масс. % уменьшается количество ионов калия. Также происходит удаления структурных катионов магния на 22,4 масс. % и ионов железа на 14,6 масс. %. Обработка более концентрированной ортофосфорной кислотой (образцы №11-12) приводит к разрушению кристаллической решетки глинистых минералов.

Таблица 1. Оксидный состав бентонитовой глины месторождения «Озерное» и экспериментальных образцов № 0-5

Оксид	Содержание, масс. %					
	Нативная глина	Обогащенная глина	5 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*	10 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*	15 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*	20 % H ₃ PO ₄ (0,5:1)*
№	0	1	2	3	4	5
Na ₂ O	1,44	0,15	0,07	0,08	0,13	0,10
MgO	2,08	2,27	1,89	1,89	1,84	1,73
Al ₂ O ₃	24,16	23,79	22,90	16,54	22,58	22,41
SiO ₂	59,18	58,06	58,00	61,61	58,90	62,90
SO ₃	0,51	0,35	-	0,03	-	-
P ₂ O ₅	-	-	2,62	0,23	2,25	1,20
K ₂ O	2,88	2,53	2,34	2,43	2,32	2,23
CaO	0,87	1,60	0,51	0,35	0,37	0,23
TiO ₂	0,97	1,10	1,10	1,10	1,16	1,07
Fe ₂ O ₃	7,90	10,16	10,56	8,77	10,45	8,12
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*0,5:1 – массовое соотношение кислоты и глины

Таблица 2. Оксидный состав экспериментальных образцов № 6-12

Оксид	Содержание, масс. %						
	5 % H ₃ PO ₄ (1:1)*	10 % H ₃ PO ₄ (1:1)	15 % H ₃ PO ₄ (1:1)	20 % H ₃ PO ₄ (1:1)	15 % H ₃ PO ₄ (3:1)*	20 % H ₃ PO ₄ (3:1)	80 % H ₃ PO ₄ (3:1)
№	6	7	8	9	10	11	12
Na ₂ O	0,09	0,13	0,08	0,11	0,15	0,08	0,12
MgO	1,83	1,97	1,76	1,76	1,47	1,23	0,54
Al ₂ O ₃	22,80	23,13	23,46	22,60	21,12	19,47	9,22
SiO ₂	58,56	62,62	61,89	64,65	68,13	71,68	84,87
SO ₃	-	-	0,09	-	-	-	-
P ₂ O ₅	2,41	0,26	0,95	0,71	0,36	0,16	0,72
K ₂ O	2,30	2,37	2,03	2,26	2,24	2,10	1,77
CaO	0,36	0,31	0,20	0,29	0,24	0,12	0,14
TiO ₂	1,19	1,07	0,94	1,06	1,24	1,23	1,38
Fe ₂ O ₃	10,45	8,14	8,62	6,55	5,04	3,92	1,25
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*1:1 и 3:1 – массовое соотношение кислоты и глины

При проверке адсорбционных свойств по отношению к метиленовому голубому экспериментальный образец № 8 показал высокую эффективность, позволил снизить концентрацию поллютанта на 99,07 %. Это дает нам возможность в дальнейшем использовать активированную глину для адсорбции органических веществ.

Заключение

Для практически полного удаления обменных катионов кальция и натрия из межслоевого пространства исследуемой бентонитовой глины месторождения «Озерное» рекомендуется активация 15 масс % H₃PO₄ (при массовом соотношении кислоты к глине = 1:1) в течение 4 часов при температуре 80-90°C. В результате активации сохраняется слоистая структура бентонитовых глин, что очень важно для дальнейшего модифицирования поверхности полученных образцов. Обработка глины более концентрированной ортофосфорной кислотой, как в экспериментальных образцах №11-12, сопровождается разрушением кристаллической решетки глинистых минералов.

Активация бентонитовой глины 15 масс. % раствором H₃PO₄ (при массовом соотношении кислоты и глины = 1:1) приводит к максимальному снижению содержания ионов кальция на 87,5 масс. %, удалению ионов натрия на 46,7 масс. % и калия на 19,8 масс. %.

Установлено, что экспериментальный адсорбент № 8 имеет высокую адсорбционную эффективность по отношению к метиленовому голубому, которая достигает 99,07 %.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность и признательность сотрудникам Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» инженеру Япрынцеву М.Н. за помощь проведения рентгенофазового анализа, также инженеру Новикову В.Ю. за помощь проведения энергодисперсионного анализа.

Литературы

1. Абдимуталип Н.А. Саинова Г.А. Тойчибекова Г.Б. Сорбционный метод очистки сточных вод предприятий железнодорожного транспорта // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 11. – С. 63-65.
2. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Стрекаловская А.Д., Варламова О.В. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной // ВЕСТНИК ОГУ. – 2014. - №9. – С. 160-163.
3. А.И. Везенцев С.В. Королькова В.Д. Буханов, Текстуальные характеристики и сорбционные свойства природной и магниев-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости Белгородского государственного университета. – 2010. - № 9. – С. 119-123.
4. Johnstone S., Johnstone, M. Minerals for the chemical and allied industries // Chapman and Hall. Second edition. London. – 1961. – P. 69-75.
5. G.E.Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece / // Appl. Clay Sci. – 1997.– Vol. 12, № 4. – P. 329–347.
6. M. Eloussaief, M. Benzina Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions // J. of Hazard. Mat. – 2010. – Vol. 178, № 1–3. – P. 753–757.
7. Leandro Zatta, Luiz Pereira Ramos, Fernando Wypych. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol // Applied Clay Science. – 2013. – Vol. 80–81. – P. 236-244.
8. Samira Bendou, Moussa Amrani. Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2014. – Vol. 2. – P. 404-413.
9. B.S.Surendra, M.Veerabhadraswamy, B.K. Kendagannaswamy, H.P. Nagaswarupa, S.C.Prashanth. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity // J. Materialstoday: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – P. 11727-11736.
10. Комаров В.С. Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов // Б.: Белорусское издательское Товарищество «Хата», 2003. – 275 с.