

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**РАЗРАБОТКА ЭНТЕРОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ САПОНИТОВЫХ  
ГЛИН ЛОМОНОСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия  
очной формы обучения, группы 11001740  
Болат Нуржан

Научный руководитель:  
д.т.н., профессор  
Везенцев А.И.  
к.х.н., ассоц. Профессор  
Оспанова Ж.Б.

Рецензент:  
д.т.н., профессор  
Свергузова С.В.

БЕЛГОРОД 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	8
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	10
1.1 Геологическое распространение сапонитовых глин.....	12
1.2 Структура сапонита .....	14
1.3 Химический состав и свойства сапонита .....	16
1.4 Кислотная активации сапонитовых глин.....	20
1.5 Применение сапонита в фармацевтической промышленности.....	22
1.6 Энтеросорбенты на основе глин .....	24
Выводы по литературному обзору.....	26
<b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЕ</b> .....	28
2.1 Объекты исследования.....	30
2.2 Кислотная обработка сапонитовых глин .....	32
2.3 Методика модифицирование сапонитовых глин Ломоносовского месторождения ионами железа .....	34
2.4 Методы исследования .....	36
2.4.1 Определение химического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения.....	39
2.4.2 Определение минералогического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения .....	40
2.4.3 Определение гранулометрического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения .....	42
2.4.4 Определение текстурных характеристик экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения.....	44
2.5. Определение адсорбционной способности .....	45
2.5.1 Определение поглотительной способности экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам Ni <sup>2+</sup> .....	47

2.5.2 Определение поглотительной способности экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам $Fe^{3+}$ .....	48
2.5.3 Определение поглотительной способности экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к органическому красителю метиленовому голубому .....	50
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	51
3.1 Изучение вещественного состава сапонит содержащих глин.....	52
3.1.1 Результаты определения химического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения.....	53
3.1.2 Химический состав кислотнo-обработанных, модифицированных глин КМГЛМ.....	54
3.1.3 Результаты изучения минералогического состава образцов глин Ломоносовского месторождения.....	61
3.1.4 Результаты изучения текстурных характеристик образцов глин Ломоносовского месторождения .....	62
3.1.5 Результаты определения гранулометрического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения.....	65
3.1.6 Результаты гранулометрического состава кислотнo-обработанных, модифицированных образцов КМГЛМ .....	66
3.2. Результаты кислотной обработки и модифицирования глин Ломоносовского месторождения .....	67
3.3. Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам $Ni^{2+}$ .....	17
3.3. Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам $Fe^{3+}$ .....	17
3.3. Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к органическому красителю метиленовому голубому .....	17
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	112

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....113**

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

В настоящее время одной из важнейших промышленных проблем всех стран включая Россию является расширение местной материально-сырьевой базы. В Российской Федерации геологами открыты богатые залежи природного сырья, в том числе такие как бентонит, каолин, цеолит и другие. В частности, во многих регионах России, а именно в Архангельской областях обнаружены значительные залежи сапонитовых глин. Однако указанные глины не нашли промышленного применения по разным причинам, например, из-за нехватки ресурсов, сложности добычи и технических условий использования. Основной причиной задержки использования этих глинистых материалов является отсутствие фундаментальных исследований в области физико-химических характеристик и методов повышения качества и, как следствие, расширения спектра их промышленного применения.

Хорошо известно, что глинистые материалы на основе минералов группы монтмориллонита широко используются в промышленности и технике в качестве эффективного адсорбента, ионообменников, фильтрующих материалов и т.д. Однако из-за сложной экологической и экономической ситуации в России сегодня одна из важнейшей задачей ученых и специалистов является определение путей устойчивого использования не дорогих природных минералов и горных пород для очистки воды и воздуха. По этой причине в ряде исследовательских работ ученые ищут более эффективные методы улучшения качественных характеристик глины, что открывает большие возможности для использования природных сорбентов для очистки сточных вод и питьевой воды.

Каждое глиняное поле уникально, поэтому геологические и физико-химические характеристики горных пород должны быть изучены заранее, что поможет составить список возможных областей применения таких

материалов в ближайшем будущем. Данная диссертационная работа посвящена исследованию сапонитовой глины Ломоносовского месторождения, расположенной в Архангельской области. Возможность модифицировании поверхности глинистых минералов способствует получению специфических, селективных, универсальных и высококачественных адсорбентов. Целью данного исследования является установление влияния химических и физических методов активации на вещественный (химический, минералогический, гранулометрический) состав и разработка способа получения адсорбционноактивного материала с заданными характеристиками.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### Геологическое распространение сапонитовых глин

Каждое глиняное поле уникально, поэтому геологические и физико-химические характеристики горных пород должны быть изучены заранее, что поможет составить список возможных областей применения таких материалов в ближайшем будущем

Одним из крупнейших месторождений сапонитовых глин в мире является Варваровское месторождение (Украина, Хмельницкая область,). Государственная комиссия Украины по запасам полезных ископаемых своим протоколом № 916 от 13 декабря 2004 года утвердила балансовые запасы сапонитовых глин Варваровского месторождения (Варваровский и Ташковский районы) в размере 22,664 тыс. тонн. На данный момент в данной сфере компания АООО " Велес" занимается добычей и переработкой сапонитовой глины, которая является сырьем для производства: минеральных магнийсодержащих удобрений; кормовые добавки; продукты очистки воды и пищевых продуктов; средства защиты растений; лекарственные средства; парфюмерия и косметика; керамические изделия и др.

В Российской Федерации в 2002 году в 100 км к северо-востоку от города Архангельска началась опытно-промышленная разработка Архангельской трубы, названной в честь Архангельского месторождения алмазов. М. В. Ломоносова. В процессе обогащения кимберлитовых руд песчано-глинистые пустые породы в обводненном состоянии направляются на хвостохранилище, где ежегодно складировается до 1 млн. тонн отходов. В то же время особенностью этого алмазоносного месторождения является значительное содержание в породах, образующих глинистый минерал-сапонит. По данным ФГУП ВИМС (Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского), приведенный на 2008-2010 годы, минеральный состав частиц суспензии,

составляющих твердую фазу, характеризуется наличием следующих компонентов: непосредственно сапонита 63%, кварца 10%, доломита 10%. Содержание других минералов (хлорит, гематит, кальцит, Апатит, и т. д.) не превышает 2-3% [1].

Комплексное использование сапонитовой глины позволит, в первую очередь, снизить затраты на строительство и содержание хвостохранилищ, а также значительно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду в зоне работ. В то же время специальные исследования сапонитового месторождения им. М. В. Ломоносова с точки зрения масштабов их проявления в кимберлитовых породах, генетической природы, возможности использования в виде минерала ранее не проводилось, что определяет актуальность проводимых исследований.

## 1.2. Структура сапонита

Сапонит – глинистый минерал из группы три\_октаэдрических смектитов. Общая кристаллохимическая формула сапонита имеет вид:  $M^{+}_{y-x} [(Mg, Fe^{+2})_{3-x} (Al, Fe^{3+})_x]^{+x} [(Si_{4-y} Al_y)^{-y} O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$ , где М-межслоевые обменные катионы. Теоретически сапонит – существенно магниальный минерал, однако в природе чаще встречаются железистые (с  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ ) разновидности.

Сапонит характеризуется высокой физико-химической активностью и низкой плотностью в водных средах из-за его склонности к гидратации. Находясь в водной среде, сапонит диспергируется и образует суспензию. Согласно списку Международной минералогической ассоциации (IMA) сапонитовый минерал характеризуется следующей кристаллографической формулой  $(Ca_{0.5}, Na)_{0.3} (Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] (OH)_2 \cdot 4H_2O$ ; это один из трех наиболее распространенных членов в группе смектитов, наряду с монтмориллонитом и нонтронитом. Как и все смектиты, сапонит обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые вызывают

научный и практический интерес, а именно: высокая катионообменная способность, набухание и реологические свойства, гидратация и дегидратация, высокая пластичность, связующая способность и способность химический реагировать с неорганическими и органическими веществами.

Эти свойства являются результатом следующих факторов:

-слоистая природа кристаллической структуры, содержащей в межпакетных позициях слабосвязанные катионы;

- широкий спектр вариаций химического состава;

- чрезвычайно маленький размер частиц, плоская форма и, соответственно, большая площадь поверхности.

**Кристаллическая структура.** Базовая структура минералов группы смектитов хорошо известна и проиллюстрирована во многих публикациях (один из них показан на рис 1). Кристаллическая структура минералов группы монтмориллонитов-сапонитов состоит из двух слоев ненасыщенных форм: двух тетраэдрических решеток  $\text{SiO}_2$  и одной октаэдрической решетки, расположенной между ними и которая содержит, в основном,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  по типу 2:1. Между этими тремя слоями кристаллической решетки может происходить изоморфный обмен. Поэтому минералы группы монтмориллонитов обладают высокими адсорбционными и ионообменными свойствами. Минералы группы монтмориллонитов имеют катионно-обменную способность 50-100 мг/экв. Емкость катионного обмена сапонита значительно больше, чем трепела и глауконита и составляет 0,68 мг/экв/г.

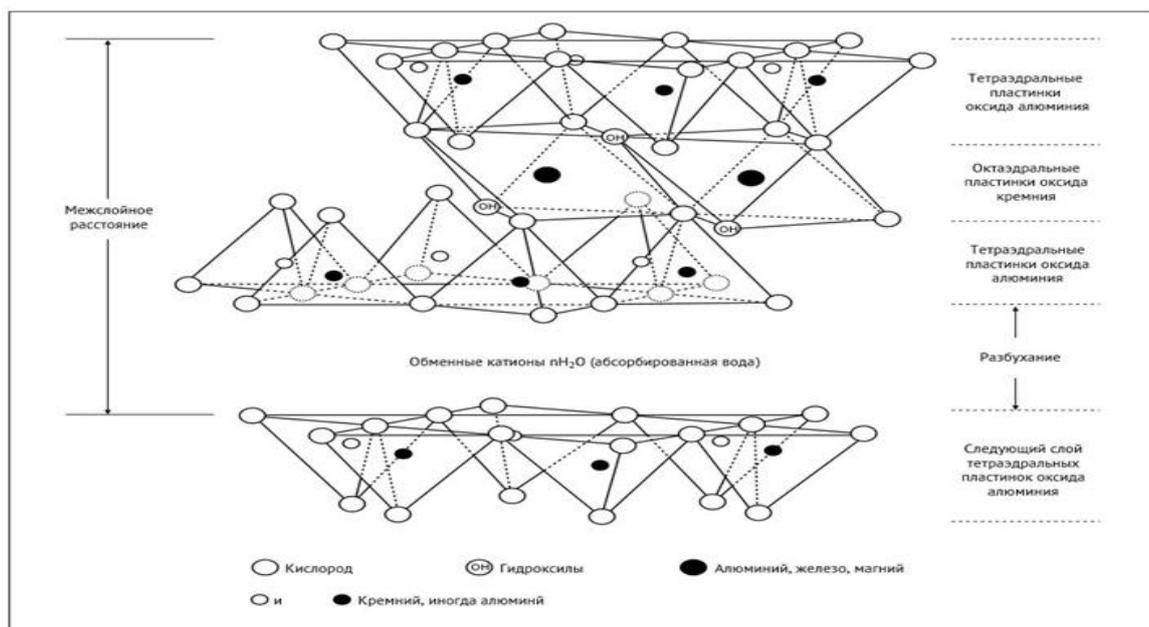


Рис 1. Принципиальная схема структуры смектита

По данным Номенклатурного комитета Международной ассоциации (AIPEA) [1], заряд слоя смектитов варьируется от 0,2 до 0,6 электронов на половину элементарной ячейки. Заряд слоя уравнивается межслоевыми катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , которые слабо связаны и способны к обмену. Межслоевое пространство также содержит молекулы воды в различных количествах, которые могут увеличиваться в зависимости от типа катиона межслоевого слоя и вызывать растяжение слоев и набухание частиц минерала. Действительно, было показано, что заряд слоя связан с коллоидными свойствами смектитов, такими как набухание. Неоднородность заряда, которая включает в себя как величину заряда, так и локализацию заряда, также связана с этими свойствами.

## 1.2. Химический состав и свойства сапонита

Химический состав встречающегося в природе сапонита сильно варьируется из-за общих замен  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  в октаэдрическом листе, которые сопровождаются частичными заменами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Si}^{4+}$  в

тетраэдрическом листе. Так, сапонит из Архангельской области содержит 5,09%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,14%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 2,56%  $\text{FeO}$ ; Кристаллохимическая формула, рассчитанная для 22 зарядов, имеет следующий вид:  $(\text{Ca}_{0,1}, \text{Na}_{0,1}, \text{K}_{0,1})_{0,3}(\text{Mg}_{2,6}, \text{Fe}^{2+}_{0,1}, \text{Fe}^{3+}_{0,2})_{2,9}(\text{Si}_{3,6}, \text{Al}_{0,4})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Среднее содержание химических элементов (Si, Al, Mg) сапонитов Ташковского месторождения колеблется в таких пределах (в составе оксидов, мас %):  $\text{SiO}_2$  – 42,90-48,50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,42-13,52;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8,81-13,30;  $\text{FeO}$  – 1,20-4,65;  $\text{MgO}$  – 8,20-10,91;  $\text{H}_2\text{O}$  – 4,70-8,47. Содержание оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\text{TiO}_2$  составляет 1–2 %. В количестве 0,1–1 % присутствуют  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ . Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  незначительно, однако изменяется в наиболее широких пределах: от 0,06 до 2,90 %.

Сапонит отличается от других смектитов тем, что часть отрицательного тетраэдрического заряда уравнивается замещением октаэдрического  $\text{Mg}^{2+}$  трехвалентными катионами  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ , то есть октаэдрический слой несет положительный заряд. Тем не менее, тетраэдрический заряд, благодаря замещению  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  намного больше и уравнивает любой возможный положительный октаэдрический заряд. Эти замещения, их количество и вид катионов существенно влияют на свойства минерала. Кроме того, свойства минерала дополнительно изменяются, когда железо, присутствующее в минерале в виде изоморфной примеси, изменяет степень своего окисления в ответ на определенные условия. Будучи слабо связанными со структурными пакетами, межслойные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  могут быть легко удалены из него или заменены другими катионами, не разрушая трехслойную упаковку.

Довольно часто состав природного сапонита неоднороден и, как и все смектиты и другие слоистые силикаты, может содержать фрагменты других слоистых силикатов, образующих иногда смешанные слоистые структуры. Сапонит обычно встречается в сочетании с монтмориллонитом или тальком. По мнению авторов [2], смешанные слоистые агрегаты этого типа имеют

большую площадь поверхности (до  $283\text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокую концентрацию мезопор, сравнимую с качественными сорбентами.

Для получения химически и фазово-однородного состава сапонит синтезируется для достижения контролируемых свойств, в первую очередь, распределения поверхностного заряда [3]. Одним из недавних примеров является использование синтетических сапонитов в качестве компонентов катализатора гидрообработки, описанных в патенте Chevron Corp [4]. Растущий интерес к методам синтеза за последнее десятилетие был вызван конкурентными преимуществами синтетического сапонита, а именно его мезопористостью, контролируемыми кислотными и основными свойствами и стабильностью [5].

Традиционно катионы удаляются кислотной обработкой. Исследования в области кислотной модификации сапонита также провоцируются возможностью изменения координации октаэдрических катионов в степени получения отдельного силикатного слоя со сверхвысокой площадью поверхности [6].

Нет данных о изучении механизма сорбции природного сапонита, но были получены некоторые результаты о сорбции сапонитсодержащих продуктов.

По термическим свойствам архангельский сапонит близок к другим смектитам. Различия можно наблюдать в области второго эндотермического эффекта, который связан с катионными заменами в октаэдрическом слое. [7].

Существует уникальное свойство кристаллов смектита, которое было широко исследовано [8]. Он заключается в увеличении или уменьшении числа молекул воды между слоями от 0 до 4, что приводит к увеличению базального расстояния с 10 до 22 Å. Набухание происходит и в полярных органических растворителях. Эффект заряда слоя, вызванный набуханием, был достаточно хорошо исследован, но исследований по набуханию сапонита пока не поступало.

Исследование смектит-водных суспензий намного сложнее. Обычно смектиты образуют мелкие кристаллы размером 0,5 мкм. При малых концентрациях суспензии обладают ньютоновскими свойствами, создаваемыми гидродинамическими силами, тогда как при увеличении концентраций межчастичные взаимодействия запускают неньютоновское поведение. Разнообразие взаимодействий, вызванных электростатическими и электрокинетическими характеристиками, представляет большой интерес в настоящее время. Сапонит является наименее изученным среди смектитов, хотя известно также, что он обладает высокими и неоднозначными значениями электрокинетического потенциала в водных суспензиях [9].

В сапонитовых глинах содержится до 50 % кремния, который является жизненно необходимым микроэлементом для организма человека. Он влияет на формирование и функционирование эпителия и соединительной ткани, обеспечивает их прочность, эластичность и непроницаемость. Соединения кремния предупреждают отложение липидов на стенках сосудов, регулируют обмен других микроэлементов в организме и принимает участие в формировании органической матрицы костной ткани, в синтезе, созревании и стабилизации коллагена.

Сапонитовая глина очень богата магнием. Катионы магния относятся к одному из главных энергетиков клетки, они активируют многие ферментативные процессы в клетке, в митохондриях активируют окислительное фосфорилирование, участвуют в реакциях цикла Кребса, стимулируют биосинтез белков и т.д. В организме магний выступает как физиологический антагонист кальция, он регулирует функциональную активность клеток, защищает нервную систему от стрессов, поддерживает клеточный и гуморальный иммунитет, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие. Благодаря способности катионов магния связывать в моче до 40 % щавелевой кислоты, они предотвращают осаждение соединений кальция и подавляют камнеобразование в почках. [10].

Особый интерес представляют соединения железа, которые входят как в структуру минерала сапонита, так и в виде примеси находятся на поверхности частиц сапонита. Железосодержащими фазами сапонита являются в основном оксиды – гидроксиды Fe и Fe-сметтит. Под электронным микроскопом в суспензионных препаратах чистого сметтита, и сметтита, содержащего примеси гидроксидов железа с размером частиц менее 0,001 мм, видны частички в виде «хлопьевидных» прозрачных и полупрозрачных скоплений, а также примеси непрозрачного гелевидного минерала. Это и есть «автономные» выделения оксидов – гидроксидов Fe, которые в глинистых породах могут находиться в виде минеральных наноструктур глобулярно-пластинчатого типа с толщиной 50-100 нм и средним размером пор 1,6-3 нм [11].

Активность кислотно активированных сапонитов относительно катионов железа может быть связана именно с тем, что сапонитовые глины содержат «автономные» включения оксидов – гидроксидов железа и железосметтита, которые выщелачиваются при обработке растворами кислот. В результате возникают дефекты микро- или макроструктуры, которые легко снова заполняются ионами Fe (III) из водной среды, что подтверждают исследования по адсорбции катионов  $Fe^{3+}$  из водных растворов сапонитами [12].

Высокое содержание железа в исследуемых сапонитовых глинах открывает перспективы использования их в качестве магнитоуправляемых наносорбентов для решения конкретных задач при детоксикации организма с различными патологическими состояниями, в том числе и онкологических заболеваниях. Другое немаловажное направление – использование таких глин как кормовой добавки. Известно, что молярная концентрация хлоридной кислоты в желудочном соке может достигать значений 0,16 моль/л, при этом показатели pH снижаются до 1,0-2,0. Под действием соляной кислоты в желудке катионы железа (II) и (III) переходят из структуры глинистого минерала в желудочный сок. Далее в

двенадцатиперстной кишке ионы Fe (III) могут восстанавливаться до Fe (II) под действием аскорбиновой кислоты, содержащейся в пище. Только в форме ионов  $Fe^{2+}$  железо переходит в клетки слизистой оболочки кишечника и дальше в кровяное русло. В организме железо входит в состав дыхательных ферментов (гемоглобина), участвует в процессах связывания и переноса кислорода в тканях, стимулирует функции кроветворения. Та часть железа, которая строит кристаллическую решетку сапонита и не способна всасываться в кишечнике, также имеет важную физиологическую роль, связанную с нормализацией микробиоциноза кишечника. В кишечнике сапониты активно адсорбируют возбудителей кишечных инфекций (бактерии, вирусы, токсины), связывают продукты метаболизма, предупреждают приживание патогенных и условно-патогенных микроорганизмов к слизистой кишечника; сапониты способны селективно выводить из организма радионуклиды. [13].

### **1.3. Кислотная активации сапонитовых глин**

Для получения информации об эффективности процесса активации и установления его оптимальных технологических условий проведут химическая активация глины. Для каталитических применений сапонита чрезвычайно важно, чтобы состав глинистого материала можно было регулировать, поскольку химический состав в значительной степени определяет кислотные свойства глины. Кроме того, сапонит не должен содержать примесей, должен иметь высокую удельную поверхность и объем пор, к которым можно легко получить доступ из объемной газовой или жидкой фазы, и должен быть доступен в достаточных количествах. Природные глинистые минералы не отвечают этим требованиям, хотя столбы сапонитов с комплексами неорганических оксидов могут в некоторой степени улучшить текстурные и кислотные свойства.

Физико-химические свойства глин могут быть изменены кислотной обработкой неорганическими кислотами. Эту обработку обычно называют «кислотной активацией», поскольку она увеличивает удельную поверхность и количество активных центров твердых веществ. В данном исследовании [14] была измерена кислотная активация сапонита из Серро-дель-Агила (Мадрид, Испания) растворами HCl. В качестве примесей в необработанном сапоните были обнаружены иллит, кварц и небольшое количество полевого шпата. Кислотные обработки проводились с различными концентрациями растворов HCl. Природный сапонит активировали кислотой при комнатной температуре или 90 ° C с различными соотношениями кислота / глина, и продукты характеризовали порошковой дифракцией, инфракрасной спектроскопией и термогравиметрией. Выщелачивание Mg из октаэдрических листов усиливается за счет увеличения соотношения кислота / глина и повышения температуры активации. Сообщается о текстурных свойствах, и, по-видимому, они сильно коррелируют с присутствием фазы некристаллического диоксида кремния, которая образуется в процессе кислотной активации. Десорбция циклогексиламина указывает на то, что для образцов, активированных при 90°C, число кислотных центров в кислотно-активированных сапонитах уменьшается после интенсивной кислотной обработки.

В работе [15]. была проведена химическая активация сапонитовой глины из Ташковского глинистого месторождения серной, соляной, щавелевой кислотой. Параметры процесса активации, а именно время активации (от 1 до 4 ч), концентрация кислоты (10 и 20%) и комбинация реагентов были изменены. Массовое соотношение твердой и жидкой фаз поддерживалось на уровне 1:3. Процесс активации проводили в тefлоновом автоклаве при температуре кипения реакционной смеси при постоянном перемешивании. Установлено что, наиболее эффективным активатором бентонитовых глин является соляная кислота, которая имеет высокий уровень селективного воздействия на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тогда как серная и

щавелевая кислота менее селективны по отношению к соединениям глины, поэтому соотношение  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  оставалось практически постоянным в время процесса активации. [15].

#### **1.4. Применение сапонита в фармацевтической промышленности**

Работы [28–30] демонстрируют возможность применения сапонита в медицине, например, при производстве лекарств и медикаментов.

Авторы [28] предложили способ производства производных - токоферола, используемых в качестве антистерильных витаминов, антихолестериновых агентов, усиливающих кровотоки, антиоксидантов и т. д. Производные токоферола могут быть коммерчески изготовлены с использованием сапонита, бентонита или монтмориллонита в качестве катализаторов, в которых подвижные катионы заменяют один из следующих металлов: скандий, иттрий, алюминий, железо, олово, медь, титан, цинк, никель, галлий или цирконий.

В работе [29] описан способ получения глинистого минерала, содержащего металл I-группы (Au, Ag, Cu), внедренный в него путем контакта водной дисперсии глины (0,5–6,0%) со катионообменной смолой, стехиометрически связанный с ионом металла I-группы. Метод предусматривает замену более 30% катионов обмена в глинистом минерале на металл группы I. Например, Ag-содержащий глинистый материал используется в качестве основного компонента или загустителя для материалов покрытия с противогрибковыми свойствами.

Авторы работы [30] предложили способ производства антимикробной наноразмерной глины, ингибирующей рост и пролиферацию микроорганизмов, заменив катионы межслоевого слоя глины на алкиламин. Глина такого типа может предотвратить неблагоприятное воздействие на здоровье микроорганизмов, таких как злокачественные бактерии и грибки. Изготовление антимикробной наноразмерной глины включает следующие

стадии: диспергирование наночастиц глинистого минерала, такого как монтмориллонит, сапонит, гекторит и т. Д., В растворах органических кислот, полученных путем добавления органического растворителя (этанол, метанол, изопропиловый спирт, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид или N-метилпирролидон) в раствор, содержащий дистиллированную воду и хлористоводородную кислоту; добавление алкиламина; фильтрация и сушка полученного продукта.

### **1.8 Энтеросорбенты на основе глин**

Среди множества факторов оздоровления человека определенное место занимает глина. Она содержит, практически, все микроэлементы и биологически активные вещества. В лечебных целях глину применяют наружно и внутрь. При внутреннем приёме, как свидетельствуют литературные данные, глина адсорбирует токсины, отравляющие вещества, радионуклиды из пищеварительного тракта, она обладает обволакивающими способностями, нормализует кислотно-щелочной баланс в организме.

### **1.9 Применение сапонита в сельском хозяйстве**

Большая часть исследований была посвящена использованию сапонита в сельском хозяйстве, животноводстве и ветеринарии в качестве активного или суспендирующего агента и минеральной добавки к корму [42–48].

Авторы [44,45,48] разработали состав для предпосевной обработки озимой пшеницы, включающий пестицид раксил - 2% смачиваемый порошок и сапонит, то есть тиксотропные водные суспензии на основе сапонита для защиты растений, и метод улучшения агрохимических характеристик аммиачной селитры, благодаря чему сапонит в качестве минерального адсорбента добавляется в 2% от массы готового продукта.

Изобретения, о которых сообщалось в [46,47], представляют способы производства корма для крупного рогатого скота, смешанного с сапонитом, а также минеральную добавку с концентрацией амида KANIR-3 на основе зерновых субпродуктов и карбамида, смешанных с сапонитом, картофельным крахмалом и сульфатом натрия.

Таким образом, украинские стандарты [42,43] устанавливают общие технические требования к качеству сапонитовой муки как мелиоранта интегрального действия - магнийсодержащего удобрения, получаемого из сапонитовой глины с высоким содержанием магния (до 12%) [41]. а также к качеству сапонитсодержащих полиминеральных препаратов, используемых в качестве добавок к кормам для цыплят-бройлеров [43].

## **2.0 Применение сапонита в косметической промышленности**

В настоящее время сапонит используется в качестве ингредиента при производстве косметики и препаратов, гигиенических, моющих и отбеливающих материалов [49–57]. В исследовательских работах [49,50] были предложены некоторые косметические композиты, содержащие глинистые минеральные порошки (тальк, каолин, сапонит, слюда и т. Д.), обработанные фтором, и практически безводный масляный компонент. Доля глинистых минералов в косметическом продукте колеблется от 0,5 до 50%.

Авторы [51–55] разработали следующие препараты: косметические средства для лица, содержащие ультрафиолетовый адсорбент с 0,001–0,005% моль на 10 г глинистого минерала, такого как сапонит; косметика композиция для ухода за кожей и волосами на основе водорастворимых производных хитина, глинистых минералов и интеркалированной глины; косметические дезодоранты, содержащие до 40 мас.% глинистых минералов (сапонит, монтмориллонит, бейделлит, каолин и др.). Эти косметические моющие средства для волос, кожи головы и / или кожи (шампуни и гели для душа) содержат до 50% моющих средств (поверхностно-активные вещества),

от 0,001 до 5% нерастворимых кондиционирующих агентов и до 15% глины [55].

Авторы [56,57] сообщают о смягчающем воду реагенте для бытовых стиральных и посудомоечных машин на основе мелкокристаллического цеолита (50–70%), глинистых минералов (2–10%), таких как сапонит, монтмориллонит и гекторит, натриевая соль полимерной карбоновой кислоты (5–15%), сульфата натрия (1–10%), органического поверхностно-активного вещества (0–3%) и воды. Способ производства отбеливателя, состоящего из активатора отбеливания; было также предложено неорганическое связующее вещество (монтмориллонит, сапонит или гекторит с ионообменной емкостью 50–100 мэкв / 100 г).

### **Выводы по литературному обзору**

Согласно литературным данным, выбор метода активации глин зависит не только от их качественного и количественного состава, но и существенно зависит от основной цели модификации. Одной из важнейших проблем современной промышленной химии является получение материалов с заданными свойствами. Особенно важной проблемой является регулирование поверхностных свойств таких материалов, как адсорбенты, носители, катализаторы, эффективное участие которых во многих производственных процессах обусловлено поверхностными свойствами, например, характером активных центров, пористостью, удельной поверхностью, площадью и т. д. Среди множества природных дисперсных материалов особое место принадлежит глинистым материалам со слоистой структурой, модификация которых приводит к увеличению адсорбционной способности. Однако сложная кристаллическая структура и полидисперсность сапонитовой глины являются причиной того факта, что были обнаружены только отдельные аспекты модификации сапонита.

Согласно литературным данным установлено, что использовать природное сырье – сапонитов позволяет их «экологическая чистота» и богатый минеральный состав. После кислотной активации сапониты имеют достаточно высокое содержание поверхностных кислотных центров, что обуславливает их катионную активность. В целом, это придаёт сапонитам из группы смектитов универсальность и открывает широкие перспективы использования их в медицине – как субстанции для изготовления лекарственных препаратов эфферентного действия; ветеринарии как минеральной добавки в корм скоту; в сельском хозяйстве как «камень плодородия»; а также для охраны окружающей среды – разработки технологий очистки и обеззараживания воды различной степени загрязнения. Более того, данные показывают, что сапонит может быть эффективно использован в пищевой промышленности, поскольку этот природный минерал технологически эффективен и безопасен для окружающей среды.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЕ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве сырьевых материалов для получения энтеросорбента использовалась сапонит содержащая глина Ломоносовского месторождения, Архангельской области, РФ. Для исследования взяты пробы сапонитовых глин Ломоносовского месторождения, которым присвоена следующая маркировка ГЛМ-1, ГЛМ-2, ГЛМ-3.

- ГЛМ-1- представляет собой коричневую суспензию сапонитового порошка.
- ГЛМ-2- имеет желтовато-красный цвет, предоставлен в виде глиноподобных масс.
- ГЛМ-3- имеет красновато-коричневый цвет, предоставлен в виде порошка. ГЛМ-3 является отходом добычи алмазов на обогатительной фабрике «Севералмаз». Его скапливается много, так как при добыче алмазов он составляет порядка 90% в породе.
- Кислотно-обработанные и модифицированные глины Ломоносовского месторождения промаркированы: КМГЛМ-1, КМГЛМ-2, КМГЛМ-3.

### 2.2 Кислотная обработка

Кислотная обработка природных сапонитовых глин проводили для повышения их удельной поверхности и адсорбционной емкости. В качестве активирующего агента использовали соляную кислоту. Опытным путем установлено оптимальные параметры обработки соляной кислотой. Кислотную активацию проводили с 20 масс.% HCl в течение 4 часов при соотношении кислота:глина = 3:1. Так как обработка соляной кислотой с концентрацией больше 20 масс.% приводит к полному разрушению

глинистых минералов. А обработка соляной кислотой с меньшей концентрацией чем 20 масс.% не позволяет достичь желаемых параметров.

*Кислотная обработка глины Ломоносовского месторождения:*

Измельченную глину заливали 20 масс .%-ной соляной кислотой при массовом соотношении кислота:глина = 3:1. Полученную смесь выдерживали на водяной бане в течение 4 часов при температуре 95-98°C и постоянном перемешивании. После окончания обработки глину промывали дистиллированной водой. Отмытый образец высушивали при 110-120°C в сушильном шкафу в течение 6-7 часов.

**2.3 Методика модифицирование сапонит содержащих глин Ломоносовского месторождения ионами железа**

Модифицирование сапонит содержащих глин ионами железа проводилось следующим методом: измельченную кислотно-обработанную глину, поместили в стакан, заливали дистиллированной водой при массовом соотношении глина:вода = 1:10. Полученную суспензию перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, после одного часа перемешивания в приготовленную суспензию добавили по каплям 0,1 М раствор FeSO<sub>4</sub> (массовое соотношение модифицирующий агент : глина: = 1:20). После окончания обработки твердую фазу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, фильтровали и высушивали при 110-120°C в сушильном шкафу в течение 6-7 часов. После полученный образец измельчали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния.

## 2.4 Методы исследования

### 2.4.1 Определение химического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения

Для определения элементного и оксидного состава исследуемых образцов глин анализ энергодисперсии на анализаторе EDAX в сочетании с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D. В электронном микроскопе электроны первичного пучка выбиваются из атомов связанных электронов образца, переводя эти атомы в возбужденное состояние. Электроны могут быть выбиты из атома из любой электронной оболочки. Получающиеся вакансии заполнены электронами, которые прошли с более высоких энергетических уровней. В этом случае атом переходит в основное состояние, а избыточная энергия выделяется в виде кванта электромагнитного излучения, в том числе и в рентгеновском диапазоне. Рентгеновский спектр возникает при электронных переходах между внутренними оболочками атомов, энергетический статус которых не зависит от типа и количества связей атома с окружающими атомами. Таким образом, рентгеновский спектр является «паспортом» элемента и используется для анализа химических элементов на поверхности образца. Дисперсионный энергодисперсионный детектор регистрирует фотоны рентгеновского энергетического диапазона, генерируемые в микрообласти, облучаемые (сканируемые) электронным пучком. Из набора зарегистрированных энергий рентгеновских фотонов формируется спектр, который отображает эти энергии и их соответствующую интенсивность (скорость квантового счета). Численные значения энергетических линий можно судить о наличии в облучаемой области определенных элементов. Можно сканировать заданную область, линию или точку. Соответственно, можно получить соответствующие элементы карты распределения. Количественный анализ возможен при сравнении интенсивности линий рентгеновского спектра с линиями контрольных образцов.

#### **2.4.2 Определение минералогического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения**

Минералогический состав нативных, обработанных кислотой и модифицированных глин Ломоносовского месторождения определяли с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D / teX Ultra. Параметры съемки: угловой интервал  $2\theta = 5 - 620$ , шаг  $2\theta - 0,020$ , скорость записи спектров  $20 / \text{мин}$ .

На аппарате Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) дифрактограммы снимались с использованием высокочастотного преобразователя, максимальная мощность 3 кВт, напряжение на трубке 20-60 кВ, ток трубки 2-60 мА, Материал анода Cu, размер фокуса 0,4 x 12 мм. Порошковые рентгенограммы образцов глины Ломоносовского месторождения были сняты инженером Япрынцевым Максимом Николаевичем в Центре коллективного пользования (ЦКП) «Технологии и материалы Нью Белга» «. Рентгеновские файлы были использованы для расшифровки рентгеновских дифрактограмм.

#### **2.4.3 Определение текстурных характеристик экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения**

Удельная поверхность образцов глины Ломоносовского месторождения определялась с помощью газоадсорбционного анализатора удельной поверхности TriStar II 3020 методом низкотемпературной адсорбции и десорбции азота. Количество поглощенного азота на 1 г твердого вещества зависит от температуры T, равновесного давления P, а также от природы газа и твердого вещества.

Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод бруннера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) или Бэт. Удельная поверхность рассчитывается по уравнению влажности (1, 2):

$$\frac{1}{\frac{P_0}{P} - 1} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C-1}{W_m \times C} \times \frac{P_0}{P}, \quad (1)$$

где  $P_0$  – давление насыщения газа адсорбата;

$W$  – вес газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_0$ ;

$W_m$  – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой;

$C$  – константа ВЕТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение является показателем магнитуды взаимодействия адсорбент/адсорбат.

Средний размер частиц сферической формы определяют по следующей формуле:

$$D = \frac{6}{\rho \times S} \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность,  $S$  – удельная поверхность.

## 2.5 Определение адсорбционной способности

### 2.5.1 Определение поглотительной способности

#### экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам $Ni^{2+}$

Как известно, многие предприятия не могут работать без образования отходов и стоков. С развитием промышленного сектора проблема очистки промышленных сточных вод и удаления отходов становится все более распространенной. Эта проблема существует во всех промышленных регионах Казахстана, России и других стран. Наиболее опасным

загрязнителям окружающей среды относятся ионы тяжелых металлов (ТМ). Основными источниками загрязнения окружающей среды ионами ТМ являются металлургическая, машиностроительная, металлообрабатывающая промышленность, сточные воды которой содержат ионы железа, меди, кадмия, свинца, ртути, цинка и др. , мутагенные, тератогенные эффекты и имеют кумулятивный эффект. Таким образом, очистка сточных вод от тяжелых металлов сегодня является актуальной темой исследований.

Определению поглотительной способности экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$  проводили по следующей методике:

### ***1. Приготовление растворов и реактивов***

#### ***1.1. Раствор аммиака (1:1)***

К 100 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака приливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают.

#### ***1.2 Раствор соляной кислоты (1:1)***

К 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды приливают 100 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

#### ***1.3 Йодная вода***

В стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 0,64 г кристаллического йода, приливают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при интенсивном перемешивании добавляют небольшими порциями йодид калия до полного растворения йода; затем приливают еще 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают.

#### ***1.4 Раствор диметилглиоксима***

К 1,0 г диметилглиоксима приливают 100 см<sup>3</sup> 99% этилового спирта и перемешивают до полного растворения.

#### ***1.5 Рабочий раствор.***

Концентрация рабочего раствора равна 1г/л ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### ***1.6 Приготовление серии эталонных растворов.***

В мерные колбы на 50 мл последовательно внести 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; мл рабочего раствора 1, концентрации растворов будут соответственно равны 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; мг/л  $Ni^{2+}$ . Добавить в каждую колбу 0,5мл соляной кислоты (1:1) и 1 мл йодной воды и 2мл раствор аммиака (1:1) и раствор диметилглиоксима и довести дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность приготовленных растворов определить при длине волны 450 нм в кювете с  $l=1$  см. Раствор сравнения приготовить также как и эталонные растворы, только без добавления  $Ni^{2+}$  раствора.

### **3. Определение сорбции ионов $Ni^{2+}$**

Из рабочего раствора приготовить раствор с концентрацией ионов  $Ni^{2+}$  4 мг/л. Для этого 2 мл рабочего раствора перенести в мерную колбу на 1 л и довести до метки дистиллированной водой. Взвесить по 1 г сорбента и перенести в каждую из 5 конических колб, добавить по 100 мл рабочего раствора и зафиксировать продолжительность сорбции ионов никеля в течение 1, 5, 10, 15, 30, 60 мин. После прошествия заданного времени растворы перемешать и отфильтровать с помощью воронок и фильтра «белая лента» в чистые конические колбы. Затем отобрать пипеткой по 40 мл полученных фильтратов и внести в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавить 0,5мл соляной кислоты (1:1) и 1 мл йодной воды и 2мл раствор аммиака (1:1) и раствор диметилглиоксима и довести дистиллированной водой до метки. Перемешать и измерить оптическую плотность каждого раствора при длине волны 450 нм в кювете с  $l=1$  см.

## **2.5.2 Определение поглотительной способности**

**экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения  
по отношению к ионам  $Fe^{3+}$**

### *1. Построение градуировочного графика*

Приготовили серию стандартных растворов в колбах вместимостью 25 мл железоммонийных квасцов (х.ч.) с концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,5 мг/л. В каждую колбу содержащую растворы железоммонийных квасцов добавили 1-2 капли концентрированной азотной кислоты и 2,5 мл тиоционата калия (10%), довели до метки дистиллированной водой.

Оптическую плотность серии стандартных растворов определили на приборе Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG (Германия) при длине волны  $\lambda=480$  нм в стеклянной кювете  $l=1$  см. Раствор сравнения готовили так же, как и эталонный раствор, только без добавления железоммонийных квасцов. С использованием полученных результатов построили градуировочный график.

### *2. Определение адсорбции ионов $Fe^{3+}$*

Адсорбционную способность  $Fe^{3+}$  на образцах сапонитов определяли при следующих условиях: сапонитовую глину сушили при температуре 105-110°C на протяжении 4 часов. Брали несколько навесок сухой сапонитовой глины массой 0,5 г помещали в конические колбы (на 50мл) и в каждую колбу добавили раствор железоммонийных квасцов с концентрацией 5 мг/л. Время контакта глина – раствор варьировалось от 1 до 60 мин. После прохождения данного времени, растворы отфильтровали через фильтр «синяя лента». В мерные колбы вместимостью 25 мл отобрали по 20 мл полученных фильтратов, в каждую колбу добавили 1-2 капли азотной кислоты и 2,5 мл 10% тиоционата калия, довели дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность растворов определили при длине волны  $\lambda=480$  нм в стеклянной кювете  $l=1$  см. Адсорбционную способность ионов  $Fe^{3+}$  определяли с помощью прибора Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG (Германия).

### **2.5.3 Определение поглотительной способности**

**экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к органическому красителю метиленовому голубому**

Методом спектрофотометрии определена поглощательная способность экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения, оптическая плотность экспериментальных растворов определена на приборе Specord 50 PLUS Analytik Jena AG (Германия). В данной работе в качестве органического сорбата использовался метиленовый синий. Концентрацию метиленового синего рассчитывали по градуировочному графику. Для определения равновесной концентрации красителя необходимо выбрать аналитическую длину волны, по которой можно проследить максимальное поглощение исследуемых растворов ( $\lambda = 450-750$  Нм).

*Этапы эксперимента:*

### *1. Построение градуировочного графика.*

Навески 200 мг метиленового голубого взвесили, растворили в колбе вместимостью 1000 мл, доводили до метки. Концентрация раствора 200 мг/л.

Для построения градуировочного графика готовили растворы сравнения. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой вводили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора метиленового голубого и доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Наливали эталонный раствор в стеклянную кювету (толщина слоя 1 см) и измеряли оптическую плотность в интервале  $\lambda=450-750$  нм. Определили рабочую длину и построили спектр поглощения. Рабочая длина волны  $\lambda=661$  нм. Равновесную концентрацию красителя определяли по графику. В качестве контрольного раствора применяли дистиллированную воду.

### *2. Проведение анализа.*

Навески глины  $0,1 \pm 0,003$  г, предварительно высушенные при  $105-110^{\circ}$  с в течение 2 часов, взвешивали, затем их помещали в пронумерованные стаканы емкостью 50 мл, добавляли 25 мл раствора метиленового синего, перемешивали и оставляли на определенное время от 1 минуты до 60 мин. Затем суспензию фильтровали через голубую ленточную бумагу. Осветленный раствор помещали в кювету и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре при выбранной длине волны. Остаточную

концентрацию метиленового синего в осветленном растворе определяли по полученному значению его оптической плотности с помощью калибровочной кривой.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1 Изучение вещественного состава сапонит содержащих глин

##### 3.1.1 Результаты определения химического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения

Для исследования вещественного состава были взяты пробы глин Ломоносовского месторождения с маркировкой ГЛМ-1, ГЛМ-2, ГЛМ-3. Образцы тщательно измельчали в фарфоровой ступке в соответствии с требованиями рентгенофлуоресцентного и Рентгенофазового анализа. Результаты определения материала: оксидного и элементного составов исследуемых сапонитсодержащих глин представлены в таблицах 3.1 и 3.2 соответственно.

Элементный химический состав образцов глин Ломоносовского месторождения представлен в таблице. 3.2. Представленные образцы содержат оксиды магния, кремния и железа ( $MgO$ ,  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$ ), характерные для сапонитовых глин на основе минералов сапонитовой группы. Высокое содержание оксида магния характерно для сапонитовых глин. Также в представленных образцах присутствует высокое содержание оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) от 8,18 до 9,73 мас.%. В образце ГЛМ - 2 наблюдается высокое содержание оксида железа ( $Fe_2O_3$ ) и оксида кальция ( $CaO$ ) - 9,89 мас.% и 4,50 мас.%, а в ГЛМ - 1 - наибольшее содержание оксида магния ( $MgO$ ) - 20,87 мас. % соответственно.

Таблица 3.1.

##### Оксидный химический состав образцов глин

Оксиды	Содержание оксидов, масс. %			Погрешность, %		
	ГЛМ-1	ГЛМ-2	ГЛМ-3	ГЛМ-1	ГЛМ-2	ГЛМ-3

SiO <sub>2</sub>	53,85	52,32	54,11	0,1135	0,1089	0,1146
MgO	20,87	20,74	18,03	0,0444	0,0431	0,0378
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,77	9,89	8,48	0,0543	0,0613	0,0525
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,18	8,22	9,73	0,0155	0,0153	0,0189
CaO	3,95	4,50	4,09	0,0229	0,0262	0,0236
K <sub>2</sub> O	1,65	1,50	2,01	0,0101	0,0093	0,0124
TiO <sub>2</sub>	1,10	1,02	1,11	0,0054	0,0050	0,0054
Na <sub>2</sub> O	0,56	0,71	0,92	0,0010	0,0012	0,0016
CuO	-	0,33	0,43	-	0,0023	0,0030
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,54	0,29	0,47	0,0008	0,0005	0,0007
NiO	0,27	0,18	0,19	0,0019	0,0013	0,0014
MnO	0,27	0,16	0,20	0,0018	0,0010	0,0013
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,13	0,22	-	0,0008	0,0013
Всего	100,00	100,00	100,00			

ГЛМ- нативная глина Ломоносовского месторождения

Элементный химический состав образцов глин Ломоносовского месторождения представлен в таблице. 3.2. Установлено, что максимальное содержание кремния и магния имеет образец ГЛМ-1, который составляет 30,13 мас.% И 14,07 мас.%, соответственно. Максимальное содержание алюминия и натрия имеет образец ГЛМ - 3-5,57 мас.% И 0,73 мас.%, соответственно.

Таблица 3.2.

Элементный химический состав образцов глин

Химический элемент	Содержание оксидов, масс. %			Погрешность, %		
	ГЛМ-1	ГЛМ-2	ГЛМ-3	ГЛМ-1	ГЛМ-2	ГЛМ-3
С	1,65	2,78	3,28	0,0020	0,0036	0,0042
О	34,52	35,24	35,43	0,0800	0,0821	0,0810
Na	0,46	0,57	0,73	0,0012	0,0014	0,0018

Mg	14,07	13,62	11,78	0,0529	0,0495	0,0433
Al	5,08	4,92	5,77	0,0184	0,0176	0,0216
Si	30,13	28,09	28,87	0,1352	0,1251	0,1314
P	0,30	0,16	0,25	0,0010	0,0005	0,0009
K	1,68	1,46	1,95	0,0121	0,0106	0,0142
Ca	3,45	3,76	3,42	0,0272	0,0300	0,0271
Ti	0,80	0,71	0,77	0,0064	0,0057	0,0062
Cr	-	0,11	0,18	-	0,0009	0,0015
Mn	0,25	0,14	0,18	0,0021	0,0012	0,0015
Fe	7,34	7,97	6,82	0,0646	0,0704	0,0601
Ni	0,25	0,17	0,17	0,0023	0,0015	0,0016
Cu	-	0,31	0,40	-	0,0026	0,0034
Всего	100,00	100,00	100,00			

ГЛМ- нативная глина Ломоносовского месторождения

### 3.1.2 Химический состав кислотно-обработанных, модифицированных глин КМГЛМ

На основе энергодисперсионного анализа установлен химический состав кислотно-обработанных и модифицированных глин. В таблице 3.3. приведены данные влияния обработки соляной кислотой и модифицирования.

Таблица 3.3.

Оксидный химический состав модифицированных глин

Оксиды	Содержание оксидов, масс. %			Погрешность, %		
	КМГЛМ	КМГЛМ	КМГЛМ	КМГЛМ	КМГЛМ	КМГЛМ
	-1	-2	-3	-1	-2	-3
MgO	1,54	1,68	1,50	0,0041	0,0039	0,0035

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,45	5,47	6,85	0,0162	0,0147	0,0186
SiO <sub>2</sub>	86,65	87,54	86,58	0,2496	0,2508	0,2462
K <sub>2</sub> O	1,95	1,70	2,12	0,0115	0,0100	0,0125
TiO <sub>2</sub>	1,64	1,65	1,38	0,0076	0,0080	0,0067
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,35	1,56	1,12	0,0070	0,0096	0,0069
CuO	0,42	0,40	0,45	0,0032	0,0028	0,0031
Всего	100,00	100,00	100,00			

КМГЛМ–глина кислотно-обработанная модифицированная ионами (Fe<sup>3+</sup>)

Анализируя результаты рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 3, 3) выявлено, что после модифицирования произошло уменьшение содержания щелочных и щелочноземельных элементов и увеличение содержания оксида алюминия, что подтверждает образование алюминий-оксидных столбцов. Однако содержание оксида магния идёт на убыль, что можно объяснить разрушением структуры сапонита, входящего в состав нативных глин.

Анализируя результаты рентгеновского флуоресцентного анализа (табл. 3, 3) было выявлено, что после модифицирования изменений было уменьшение содержания щелочных и щелочноземельных элементов, а также увеличение содержания оксида алюминия, что подтверждает формирование на основе оксида алюминия столбцы. Однако содержание оксида магния снижается, что можно объяснить разрушением структуры сапонита, входящего в состав нативных глин.

### **3.1.3 Результаты изучения минералогического состава образцов глин Ломоносовского месторождения**

С целью определения минералогического состава образцов глин Ломоносовского месторождения был проведен анализ, полученный методом рентгенофазового анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм. Порошковые рентгеновские дифрактограммы для образцов ГЛМ-1, ГЛМ-2,

ГЛМ - 3 представлены в приложении D-P, соответственно. Результаты анализа минералогического состава образцов глин представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Минералогический состав образцов глин Ломоносовского  
месторождения

Минерал	Содержание, масс. %		
	ГЛМ-1	ГЛМ-2	ГЛМ-3
Сапонит	61,2	60,9	62,3
Монтмориллонит	17,3	18,1	16,6
Кварц	9,9	9,7	10,4
Доломит	5,5	5,1	4,8
Пальгорскит	3,0	3,9	3,7
Пумпеллиит	3,1	2,3	2,2

ГЛМ- нативная глина Ломоносовского месторождения

Установлено, что образцы ГЛМ-1, ГЛМ-2, ГЛМ-3 имеют высокое содержание сапонита – 61,2 60,9 и 62,3 масс. % соответственно, но малое содержание монтмориллонита, которое составляет 17,3 18,1 16,6 масс. % соответственно. Сопутствующие минералы: кварц, доломит, пальгорскит, пумпеллиит. В образце ГЛМ-1 наблюдается высокое содержание кварца и доломита, которое составляет 9,9 и 5,5 масс. % соответственно. В глине ГЛМ-3 также содержатся 10,4 масс.% кварц, 4,8 масс.% доломит и в меньших количествах пальгорскит (3,7 масс.%) и пумпеллиит (2,2 масс.%).

### 3.1.4 Результаты изучения текстурных характеристик образцов глин Ломоносовского месторождения

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

методом низкотемпературной адсорбции и десорбции азота. Для определения величины удельной поверхности изучаемых глин взяты навески образцов ГЛМ-1 ( $m = 1,1246$  г.), ГЛМ-2 ( $m = 1,1617$  г.), ГЛМ-3 ( $m = 1,1261$  г.), предварительно высушенная до постоянной массы. Результаты низкотемпературной адсорбции азота для образца НГ представлены на рисунках 3.1 – 3.4.

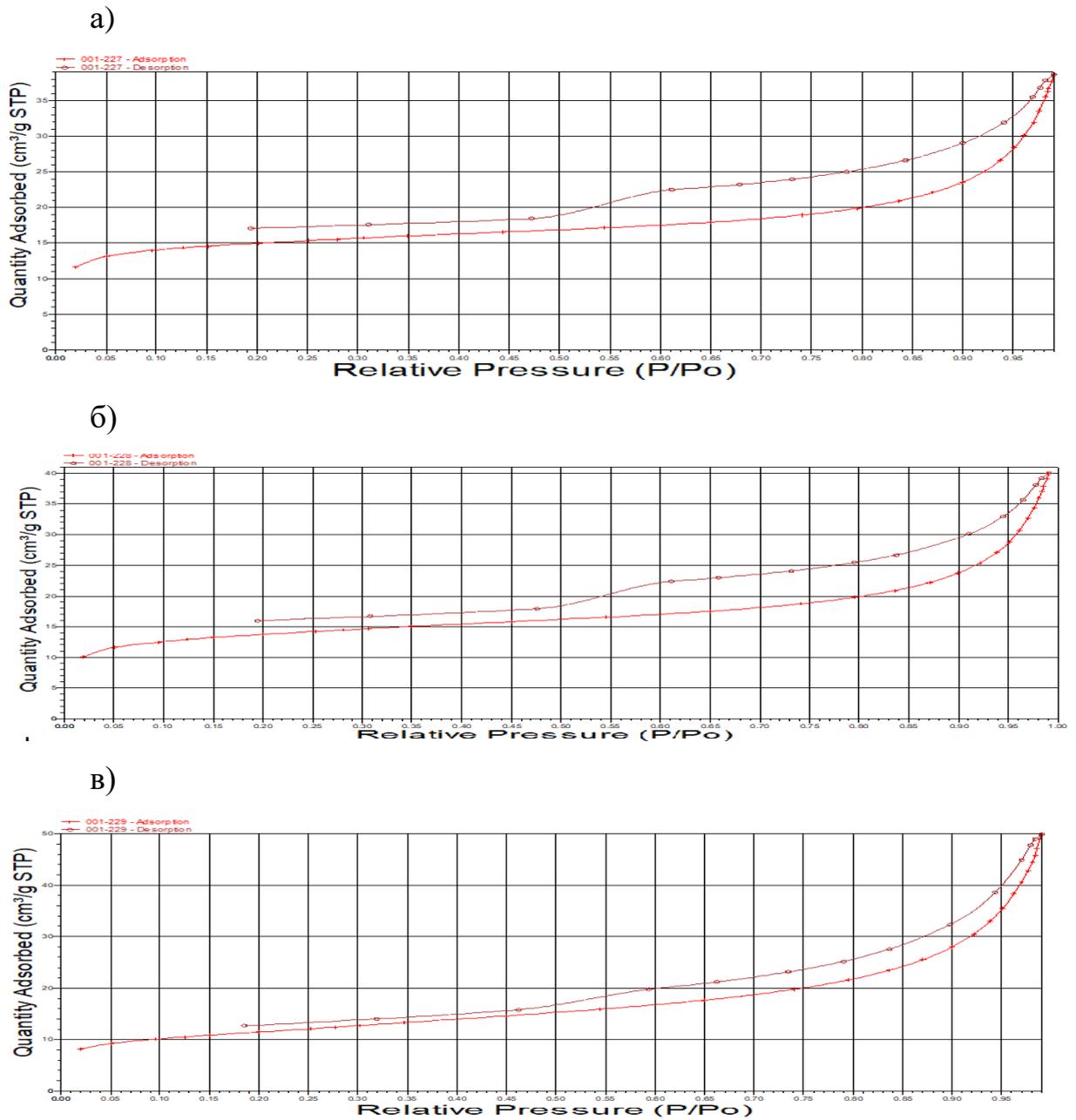
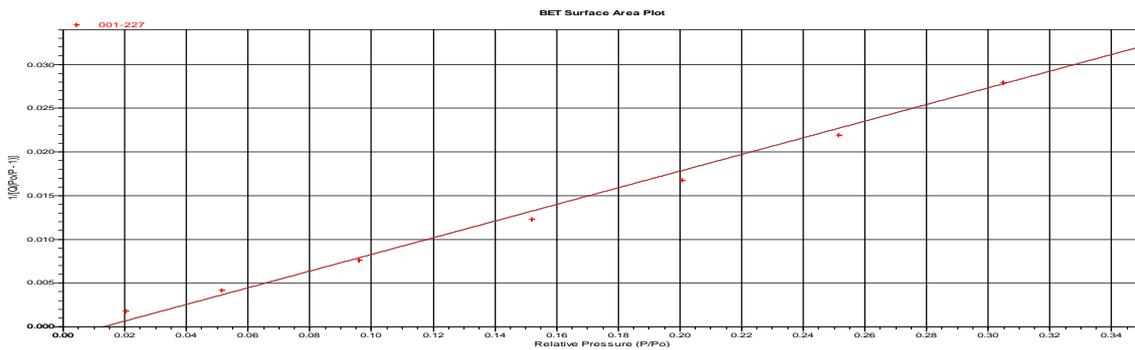


Рис 3.1. Кривые изотермы адсорбции и десорбции азота для исследуемых образцов глин Ломоносовского месторождения : а) ГЛМ-1 б)

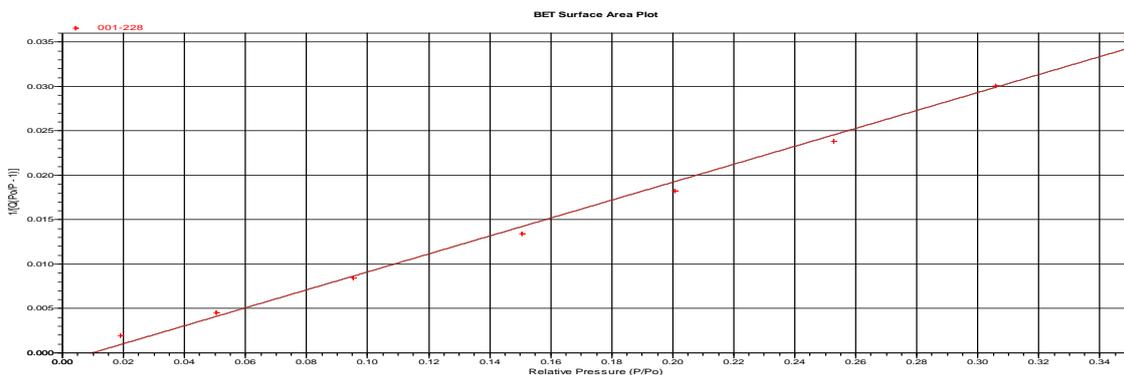
ГЛМ-2 в) ГЛМ-3 (Ось «Х» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «У» - количество адсорбированного газа).

У всех образцов глин Ломоносовского месторождения изотермы адсорбции и десорбции азота (рис 3.1.) имеют вид гистерезиса, характерных для слоистых силикатов. Полученные изотермы (рис 3.1.) по форме петли гистерезиса относятся к типу НЗ по классификации ИЮПАК, это указывает на наличие щелевидных пор, образованных как пространство между плоскопараллельными слоями кристаллической решетки сапонита. По классификации Де Бэра петли гистерезиса для образцов глин Ломоносовского месторождения относятся к типу А, т.е. низкотемпературная адсорбция азота происходит в порах цилиндрической формы.

а)



б)



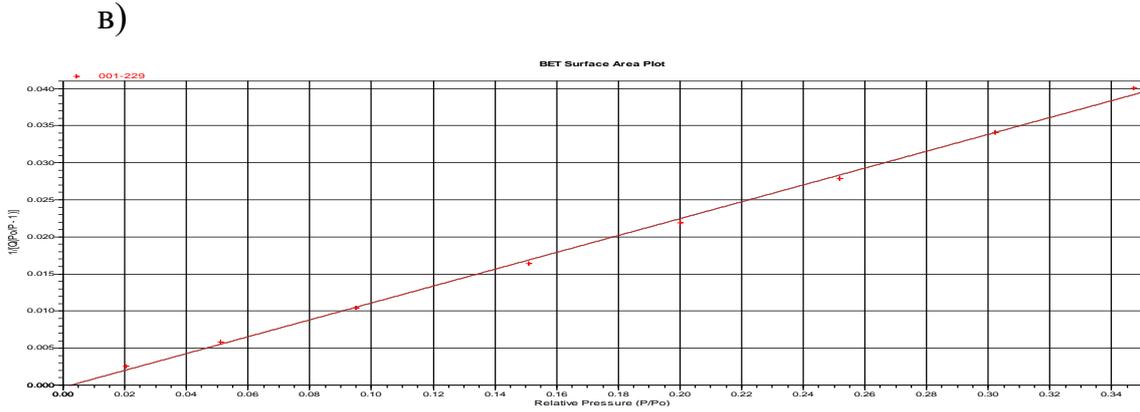
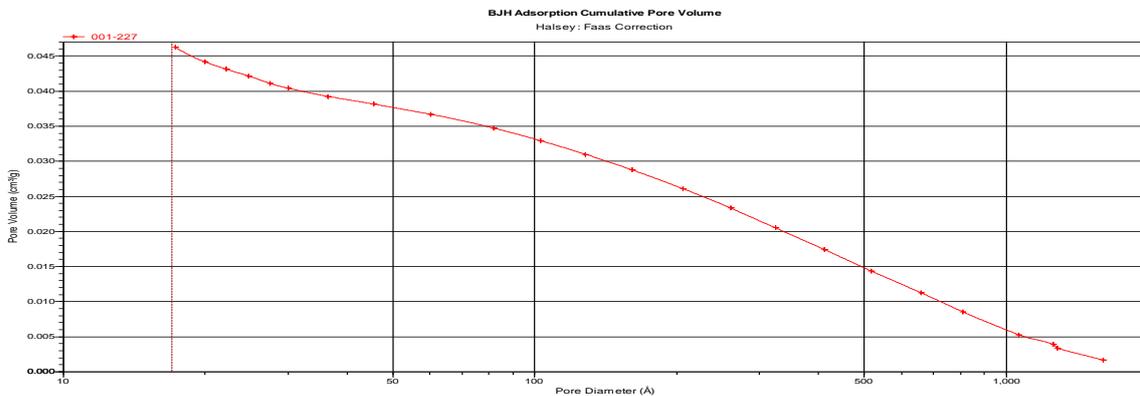


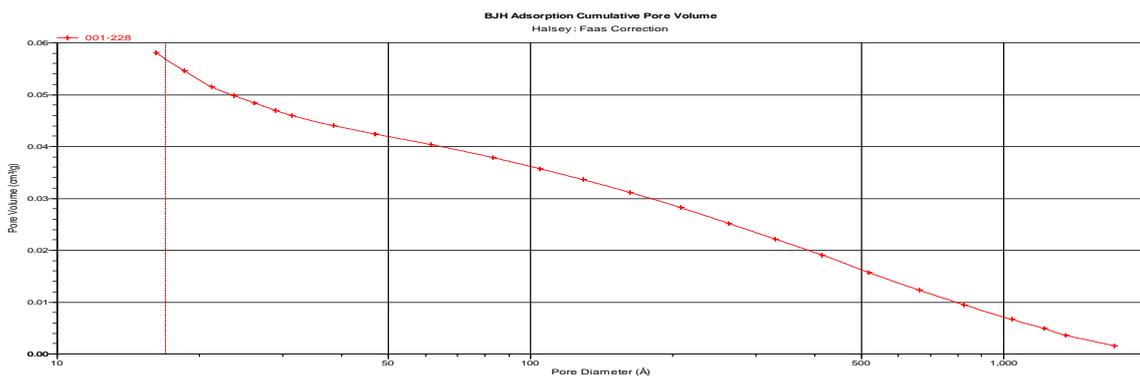
Рис 3.2. Кривые удельной поверхности по пятиточечному методу БЭТ для исследуемых образцов глин Ломоносовского месторождения : а) ГЛМ-1 б) ГЛМ-2 в) ГЛМ-3. (Ось «X» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «Y» - калибровочный коэффициент  $(1/Q(P_0/P - 1))$ )

Согласно рисунку 3.2. метод низкотемпературной адсорбции азота по пятиточечному методу БЭТ хорошо применимы для исследуемых образцов глин, так как все экспериментальные точки укладываются на теоретическую прямую.

а)



б)



В)

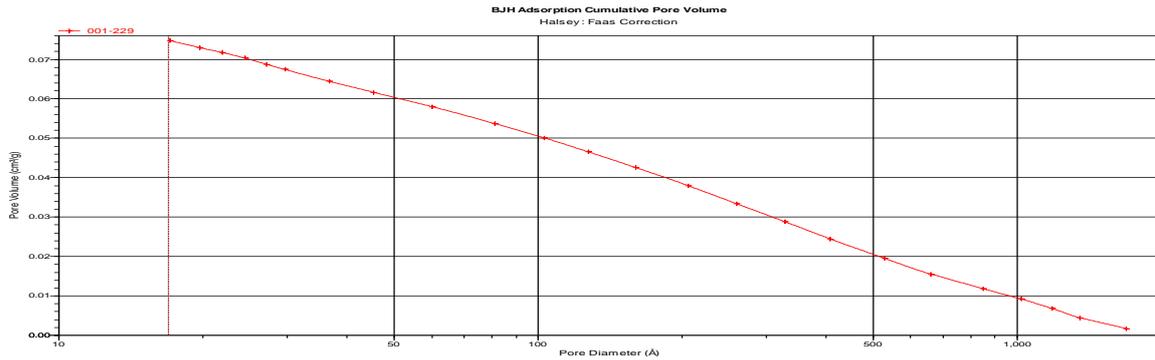
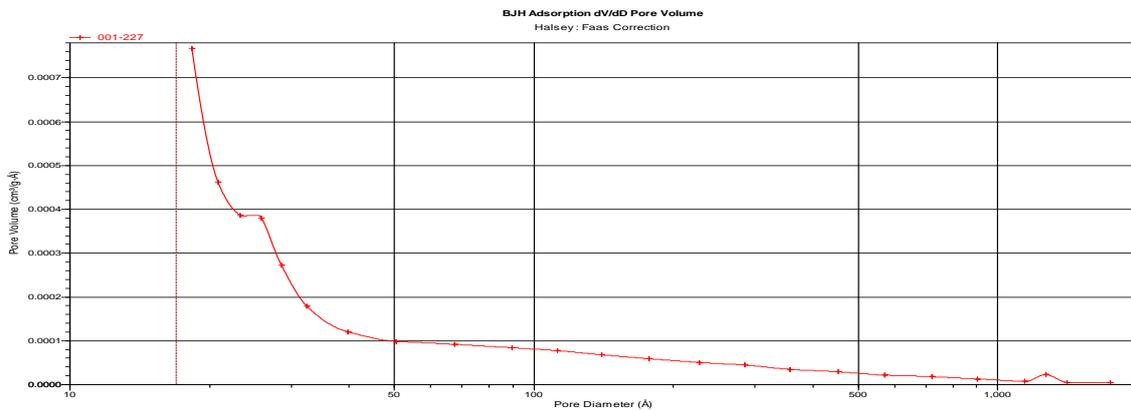


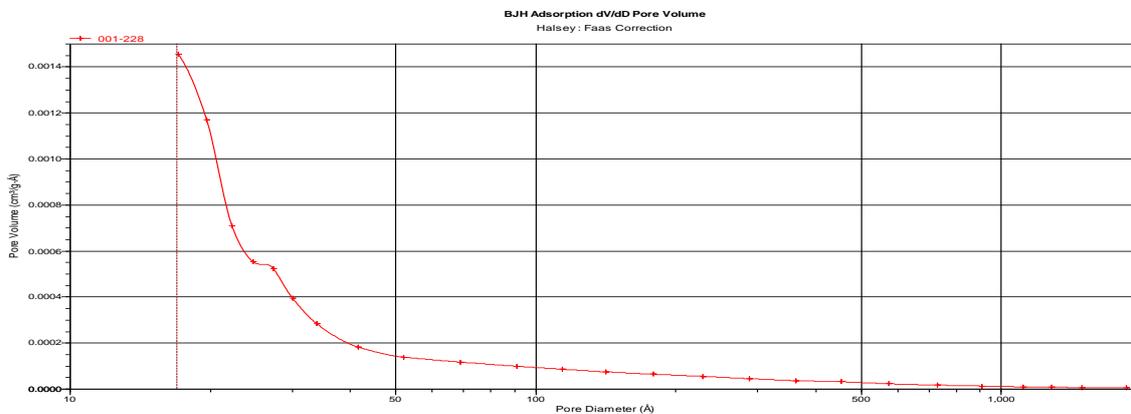
Рис 3.3. – Зависимости удельного объема пор от диаметра пор для исследуемых образцов глин Ломоносовского месторождения : а) ГЛМ-1 б) ГЛМ-2 в) ГЛМ-3. (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – удельный объем пор (см³/г))

Установлено, поры всех образцов глин Ломоносовского месторождения имеют диаметр 45 - 75 Å (рис. 3.3).

а)



б)



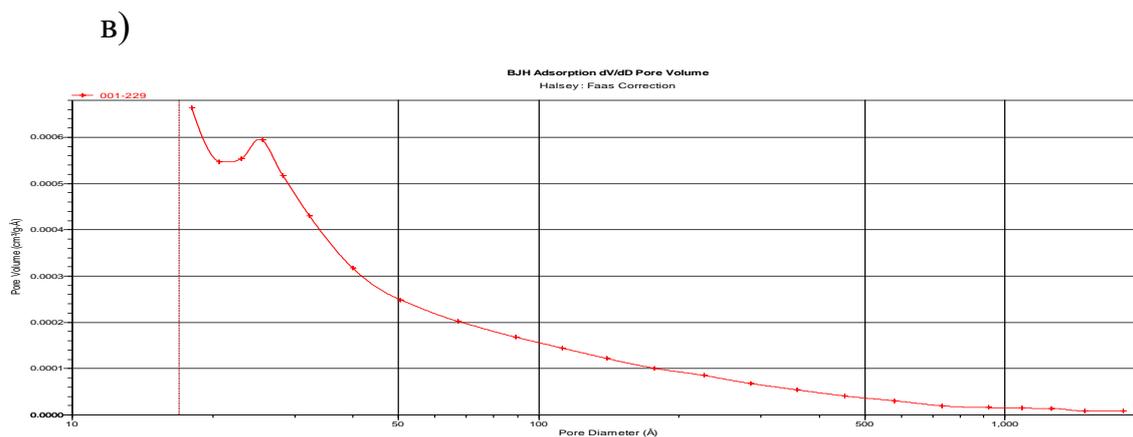


Рис 3.4. Дифференциальные зависимости распределения пор по размерам для исследуемых образцов глин Ломоносовского месторождения : а) ГЛМ-1 б) ГЛМ-2 в) ГЛМ-3. (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – удельный объем пор (см<sup>3</sup>/г Å))

Результаты экспериментального определения текстурных характеристик глин Ломоносовского месторождения сведены в таблицу 3.5.

Таблица 3.5.

Текстурные характеристики образцов глин Ломоносовского месторождения

Параметр	ГЛМ-1	ГЛМ-2	ГЛМ-3
Масса образца:	1,125 г	1,162 г	1,126 г
Удельная поверхность исследуемого образца по одноточному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0.302324619$ :	47.54 м <sup>2</sup> /г	44.35 м <sup>2</sup> /г	38.60 м <sup>2</sup> /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	46.26 м <sup>2</sup> /г	43.52 м <sup>2</sup> /г	38.39 м <sup>2</sup> /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0.983379328$ :	0.056 см <sup>3</sup> /г	0.057 см <sup>3</sup> /г	0.071 см <sup>3</sup> /г
Средний размер пор в образце:	48.56 Å	52.72 Å	73.87 Å

Установлено, что максимальную удельную поверхность по одноточному методу БЭТ имеет образец ГЛМ-1, которая составляет 47,54 м<sup>2</sup>/г, минимальную – образец ГЛМ-3, которая составляет 38,60 м<sup>2</sup>/г.

Минимальные значения удельного объема пор имеют образцы ГЛМ-1, ГЛМ-2- 0,056 см<sup>3</sup>/г, 0,057 см<sup>3</sup>/г соответственно. Высокое значение удельного объема пор имеет образец ГЛМ-3, которое составляет 0,071 см<sup>3</sup>/г. Средний размер пор в исследуемых образцах составляет 48,56 – 73,87 Å.

### 3.1.5 Результаты определения гранулометрического состава экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения

Проведено исследование гранулометрического состава образцов глин Ломоносовского месторождения ГЛМ-1, ГЛМ-2, ГЛМ-3. Результаты измерения размера частиц представлены на рисунке 3.4.

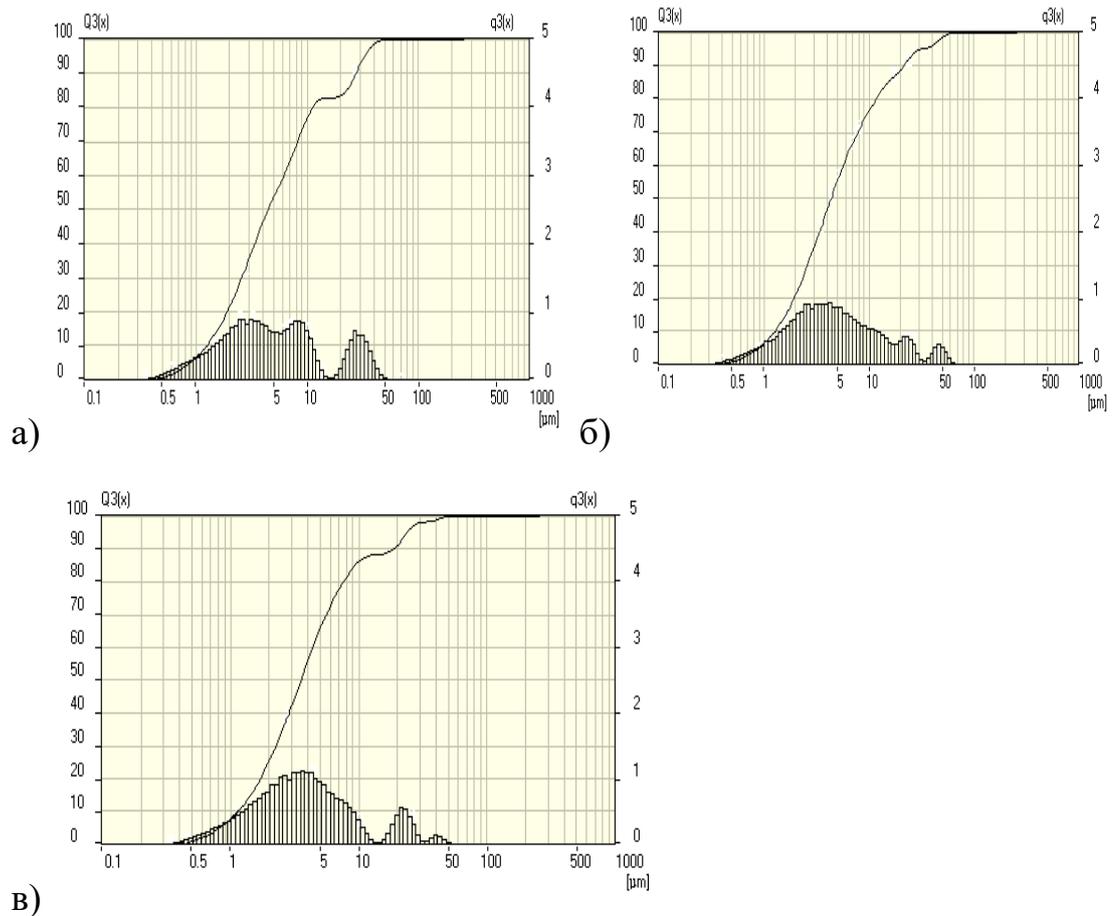


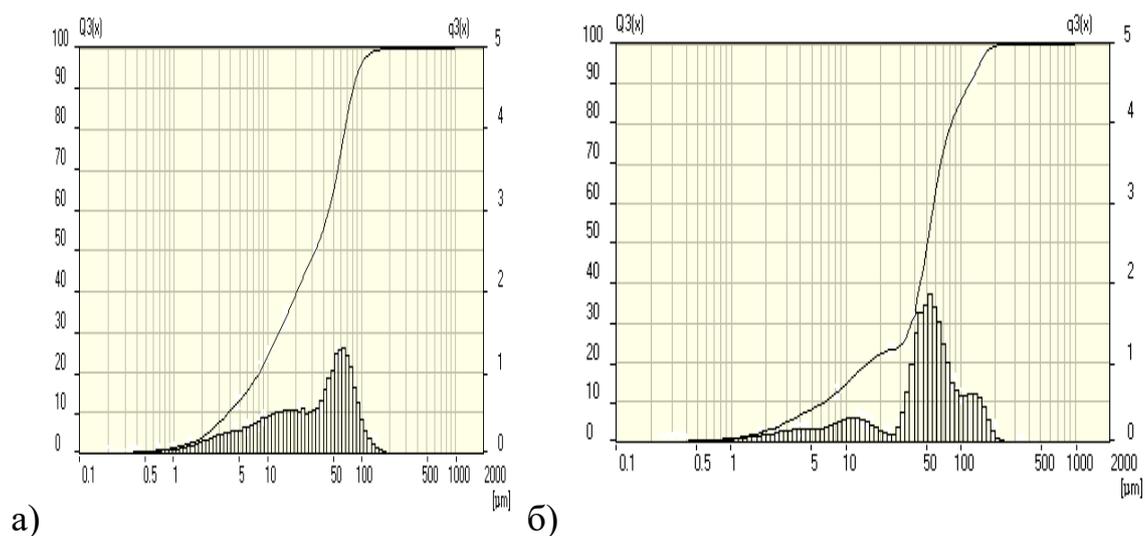
Рис 3.4. Распределения по размерам микрочастиц для исследуемых образцов глин Ломоносовского месторождения : а) ГЛМ-1 б) ГЛМ-2 в) ГЛМ-3.

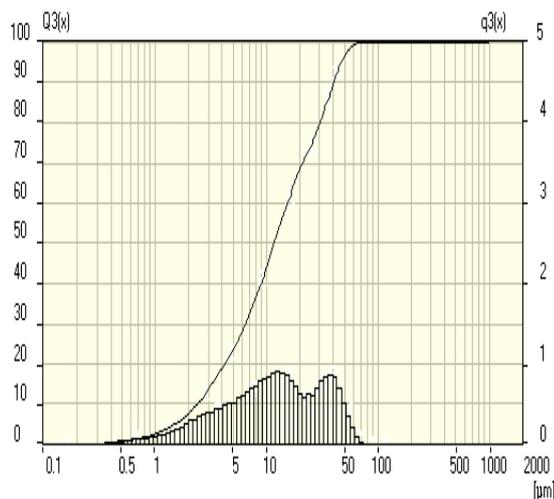
Интегральные кривые и гистограммы: интегральная кривая в координатах  $Q_3(x)=f(\mu\text{м})$  (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данному. Гистограмма в координатах  $q_3(x)=f(\mu\text{м})$  (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.

Средний размер частиц образцов глин Ломоносовского месторождения ГЛМ-1, ГЛМ-2, ГЛМ-3 составляют 8,8 мкм, 8,42 мкм, 6,24 мкм. Высокое значение удельной площади поверхности имеет образец ГЛМ-3, которое составляет  $24033,06 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . Минимальные значения удельной площади поверхности имеют образцы ГЛМ-1, ГЛМ-2-  $20671,25 \text{ см}^2/\text{см}^3$ ,  $20872,69 \text{ см}^2/\text{см}^3$  соответственно.

### 3.1.6 Результаты гранулометрического состава кислотнo-обработанных, модифицированных образцов КМГЛМ

Проведено исследование гранулометрического состава кислотнo-обработанных, модифицированных образцов глин Ломоносовского месторождения КМГЛМ-1, КМГЛМ-2, КМГЛМ-3. Результаты измерения размера частиц представлены на рисунке 3.5.





в)

Рис 3.5. Распределения по размерам микрочастиц для кислотно-обработанных, модифицированных образцов глин Ломоносовского месторождения : а) КМГЛМ-1 б) КМГЛМ-2 в) КМГЛМ-3.

Интегральные кривые и гистограммы: интегральная кривая в координатах  $Q3(x)=f(\mu\text{m})$  (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данного. Гистограмма в координатах  $q3(x)=f(\mu\text{m})$  (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.

Средний размер частиц кислотно-обработанных, модифицированных образцов глин Ломоносовского месторождения КМГЛМ-1, КМГЛМ-2, КМГЛМ-3 составляют 38,44 мкм, 59,64 мкм, 16,82 мкм соответственно. Высокое значение удельной площади поверхности имеет образец КМГЛМ-3, которое составляет  $10874,03 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . Минимальные значения удельной площади поверхности имеют образцы КМГЛМ-1, КМГЛМ-2-  $6535,13 \text{ см}^2/\text{см}^3$ ,  $4370,25 \text{ см}^2/\text{см}^3$  соответственно.

### 3.2 Результаты кислотной обработки и модифицирования глин Ломоносовского месторождения

Кислотная обработка глин Ломоносовского месторождения проводилась с целью повышения сорбционной емкости. Концентрация кислоты и время обработки влияют на структурные и ионообменные свойства глин. Кислотную обработку глин Ломоносовского месторождения ГЛМ-1, ГЛМ-2, ГЛМ-3 проводили 20 мас.% HCl при температуре 95-98<sup>0</sup>С в течение 4 часов. Массовое соотношение кислота: глина = 3: 1.

В результате кислотной обработки цвет образцов глины изменился на желтовато-серый и образцы потеряли свою первоначальную прочность. Кусочки высушенной глины самопроизвольно распадаются в порошок. Этот эффект объясняется тем, что при обработке сапонитовых глин кислотой удаляются обменные катионы и, вследствие растворения полуторных оксидов, разрушается кристаллическая структура сапонита, а следовательно, снижаются связующие свойства. После кислотной обработки раствор модифицировали 0,1 м FeSO<sub>4</sub> при комнатной температуре в течение 2 часов.

### 3.7 Адсорбционные свойства экспериментальных образцов глин Ломоносовского месторождения по отношению к ионам Ni<sup>2+</sup>

Для определения адсорбционной способности экспериментальных глин сначала построили калибровочный график (рис 3.6). Адсорбцию по отношению к ионам Ni<sup>2+</sup> проводили из модельного раствора с начальной концентрацией ионов Ni<sup>2+</sup> 4,0мг/л с расходом 50 мл раствора на 1,0 г глины. Измерения оптической плотности растворов Ni<sup>2+</sup> при длине волны λ=450 нм представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6.

Зависимость оптической плотности раствора от концентрации Ni<sup>2+</sup>

№	С (Ni <sup>2+</sup> ), мг/л	D	№	С (Ni <sup>2+</sup> ), мг/л	D
1	0	0	6	2	0,459

<b>2</b>	0,4	0,083	<b>7</b>	2,4	0,545
<b>3</b>	0,8	0,176	<b>8</b>	3,2	0,728
<b>4</b>	1,2	0,264	<b>9</b>	4	0,922
<b>5</b>	1,6	0,356			

График и уравнение зависимости оптической плотности от концентрации представлены в рисунке 3.6.

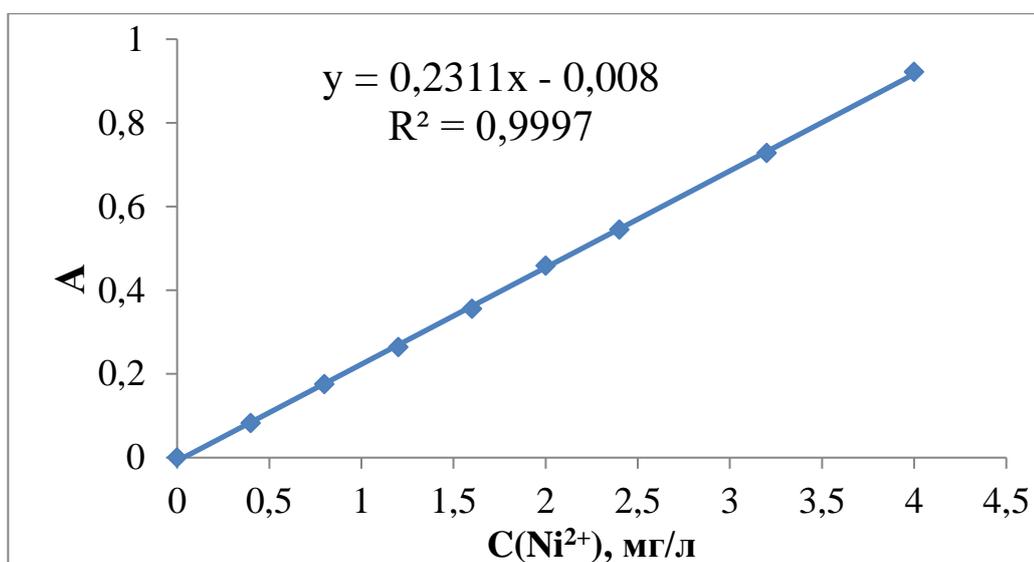


Рис. 3.6. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов Ni<sup>2+</sup>

Из градуировочного графика 3.6. получаем формулу (3.1) для расчета концентрации растворов в следующих этапах:

$$C = \frac{D + 0,008}{0,2311}, \quad (3.1)$$

где D - оптическая плотность.

### **Исследование адсорбции ионов Ni<sup>2+</sup> экспериментальными образцами**

В таблице 3.7. представлены экспериментальные данные зависимости оптической плотности, равновесной концентрации от времени, снятые при

длине волны  $\lambda=450\text{nm}$  образцов нативных (ГЛМ-3), кислотно-обработанных и модифицированных глин (КМГЛМ-3). А также для сравнения были взяты всеми известные препараты «Смекта» и «Энтеросгель».

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  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе, мг/л;

$C_{\text{р}}$  – равновесная концентрация катионов  $\text{Ni}^{2+}$ , мг/л.

$C_{\text{исх}} = 4,0$  мг/л

Изменение концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в модельных растворах по времени приведено в таблице 3.7.

Таблица 3.7.

Изменение концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в модельных растворах по времени

t, мин	ГЛМ		КМГЛМ		Энтеросгель		Смекта	
	D	C, мг/л	D	C, мг/л	D	C, мг/л	D	C, мг/л
1	0,04	0,208	0,0214	0,127	0,085	0,402	0,045	0,229
15	0,0315	0,171	0,0205	0,123	0,074	0,355	0,032	0,173
30	0,0289	0,16	0,0185	0,115	0,07	0,338	0,028	0,156
60	0,0225	0,132	0,0176	0,111	0,065	0,316	0,025	0,143
90	0,0195	0,119	0,0165	0,106	0,063	0,307	0,024	0,138
120	0,0194	0,119	0,0152	0,1	0,06	0,294	0,022	0,13

ГЛМ- нативная глина Ломоносовского месторождения

КМГЛМ–глина кислотно-обработанная модифицированная ионами ( $\text{Fe}^{3+}$ )

«Смекта», «Энтеросгель»- энтеросорбенты.

Адсорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  образцами глины ГЛМ начинается с 6 мин. В течение 60 мин образцы ГЛМ, КМГЛМ, Энтеросгель, Смекта, снижают концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  до 0,132; 0,111; 0,316; 0,143 мг/л соответственно.

Кинетические кривые после 60 мин выходят на плато, что показывает адсорбционное равновесие.

Исследование показало, что все образцы имеют близкие значения адсорбционной способности по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$ , наибольшее значение имеет образец КМГЛМ, наименьшее значение «Энтеросгель».

КМГЛМ не уступает по адсорбционной способности готовому лекарственному препарату «Смекта», что соответствует предъявляемым требованиям к энтеросорбентам по адсорбционной способности к ионам  $\text{Ni}^{2+}$ . Данный образец за 120 мин позволяет снизить концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (4 мг/л) в модельном растворе на 97,5 % (до 0,1 мг/л). Модифицирование позволило улучшить адсорбционную способность кислотно-обработанной глины на 0,5%.

Изотермы адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  экспериментальными образцами представлены на рисунках 3.7., 3.8. и 3.9.

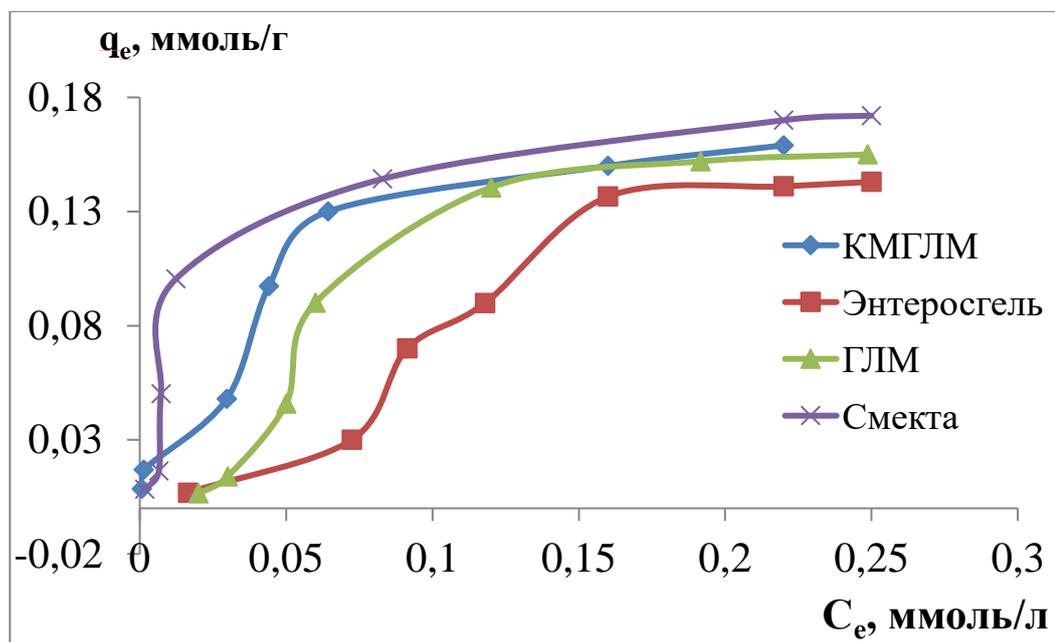


Рис. 3.7. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в координатах  $C_e$ - $q_e$

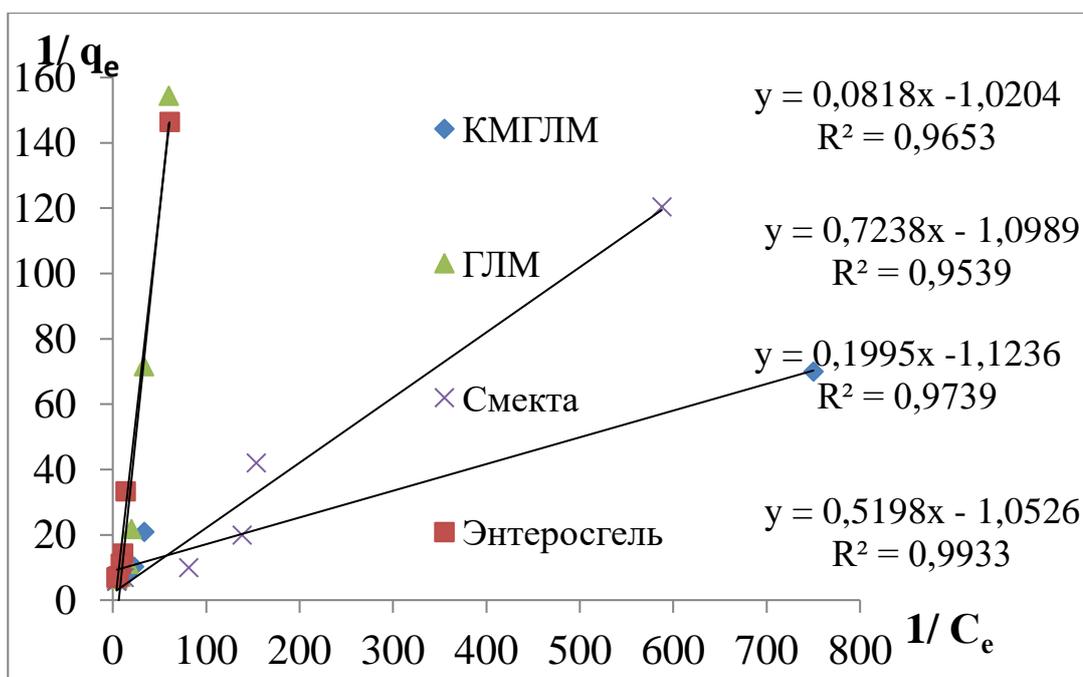


Рис. 3.8. Линейризованные формы изотерм по уравнению Ленгмюра

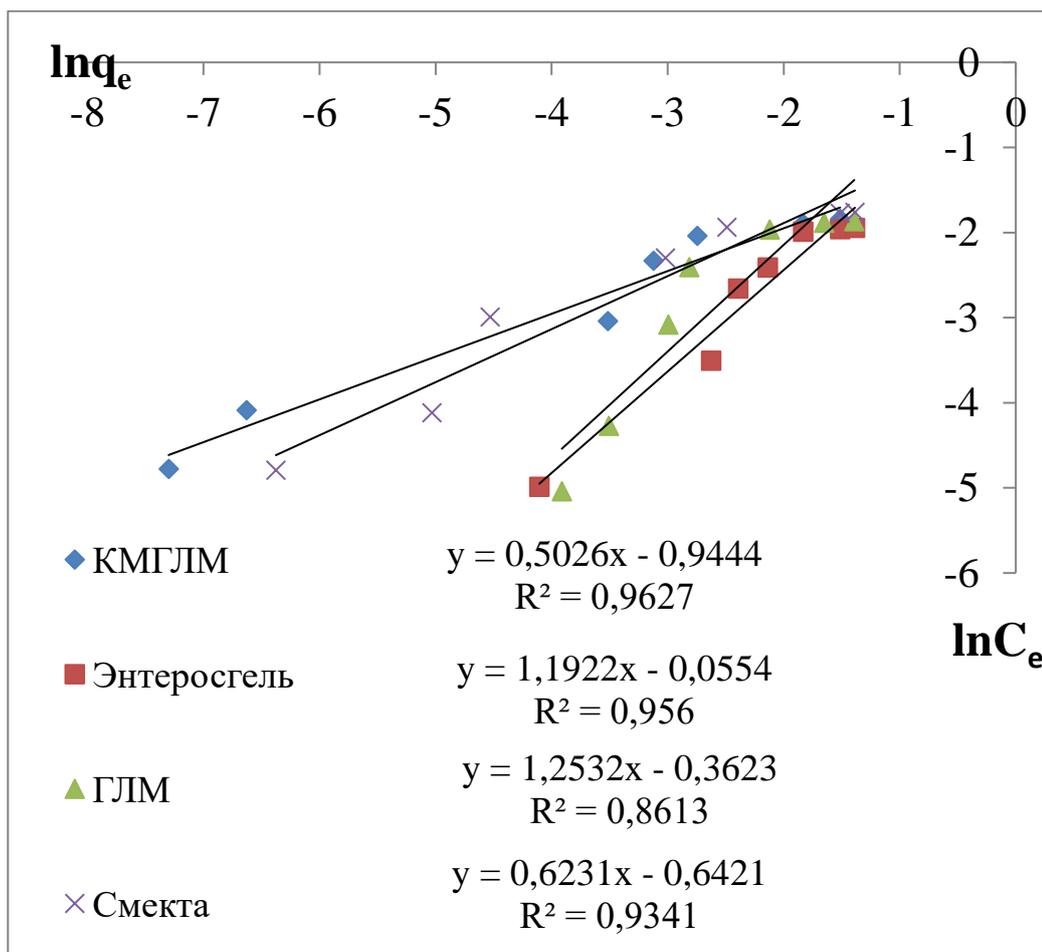


Рис. 3.9. Линейризованные формы изотерм по уравнению Фрейндлиха

Путем графического решения уравнений Ленгмюра (3.3) и Фрейндлиха (3.4), определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.8. Высокое значение коэффициента корреляции  $R^2$  утверждает, что адсорбция ионов  $Ni^{2+}$  на экспериментальных образцах хорошо описывается теорией Ленгмюра.

Таблица 3.8.

Параметры изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Ион	Тип адсорбента	Параметры модели							
		Ленгмюра				Фрейндлиха			
		$R^2$	k	b, дм <sup>3</sup> / ммоль	q <sub>m</sub> , ммоль /г	$R^2$	k	b, дм <sup>3</sup> / ммоль	n
$Ni^{2+}$	КМГЛМ	0,97	0,08	1,02	0,98	0,96	0,5	0,94	2,00
	Энтеросгель	0,99	0,52	1,09	0,91	0,95	1,19	0,05	0,84
	ГЛМ	0,95	0,72	1,12	0,89	0,86	1,25	0,36	0,80
	Смекта	0,97	0,19	1,05	0,95	0,93	0,62	0,64	1,61

ГЛМ- нативная глина Ломоносовского месторождения

КМГЛМ–глина кислотно-обработанная модифицированная ионами ( $Fe^{3+}$ )

«Смекта», «Энтеросгель»- энтеросорбенты.

Форма всех изотерм адсорбции имеет характер, соответствующий изотермам адсорбции Ленгмюра. Адсорбционная способность экспериментальных образцов по отношению к ионам  $Ni^{2+}$  возрастает в последовательности: ГЛМ < Энтеросгель < Смекта < КМГЛМ.

Максимальную адсорбционную емкость из экспериментальных образцов показывает образец КМГЛМ (0,98 ммоль/г). В результате

кислотной-обработки в структуре появляется нескомпенсированный отрицательный заряд, в результате чего увеличивается адсорбционная емкость.

### Эффективность очистки модельных растворов от ионов $\text{Ni}^{2+}$

Адсорбенты	Содержание ионов $\text{Ni}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>		Эффективность адсорбции, %	ПДК (РФ), мг/дм <sup>3</sup>	ПДК (Европейский Союз), мг/дм <sup>3</sup>
	До очистки	После очистки			
ГЛМ	10	0,72	92,8	< 0,1	0,5-3
КМГЛМ		0,043	99,57	< 0,1	0,5-3
Смекта		0,078	99,22	< 0,1	0,5-3
Энтеросгель		0,56	94,4	< 0,1	0,5-3

Адсорбционная способность по отношению к никелю для всех образцов находится в пределах близких значений, что доказывает сходство всех адсорбентов. Доказано, что глина КМГЛМ проявила более выраженное адсорбционное действие по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$ , чем исходный ГЛМ.

Очистку модельных растворов проводили при следующих параметрах: температура  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; продолжительность адсорбции 1 час; навеска адсорбента  $1,0 \pm 0,01$  г; объем модельного раствора  $100,0$  см<sup>3</sup>.

Определение содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в модельных растворах проводили в соответствии с Федеральной природоохранной нормативной документацией. Использовали следующую методику: «Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. - Р.Д. 52.24.494 – 2006».

Концентрация ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в технологической воде ООО «ГД «ВладМиВа» -  $167 \text{ г/дм}^3$ . Технологическую воду предварительно разбавили дистиллированной водой до содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$  -  $10 \text{ мг/дм}^3$

Анализ результатов, приведенных в табл. позволяет констатировать, что при используемом соотношении сорбат : сорбент ГЛМ и Смекта снижают содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в модельных растворах до требований ПДК РФ.

Из проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Доказано, что глина Ломоносовского месторождения проявила более выраженное адсорбционное действие по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$ , чем исходный КМГЛМ и Смекта.

2. Показано, что применение  $1,0 \pm 0,01 \text{ г}$  экспериментальных образцов ГЛМ и Смекта в процессах очистки  $100,0 \text{ см}^3$  модельных растворов от ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , позволяет снизить концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  до значений, не превышающих предельно допустимые концентрации, действующие на территории России и Европейского Союза.

3. Установлено, что КМГЛМ проявил менее выраженное очищающее действие, чем другие экспериментальные адсорбенты.

4. Доказано, что результаты испытаний вышеуказанных адсорбентов, свидетельствуют о возможности их практического использования для очистки технологических и сточных вод от ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Экспериментальный образец ГЛМ, можно рекомендовать в качестве адсорбента при очистке технологических и сточных вод от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на различных предприятиях.

5. Показано, что для очистки технологической воды ООО «ГД «ВладМиВа» следует изменить соотношение сорбат:сорбент в сторону увеличения последнего.

#### **Экономическая эффективность**

Для очистки  $100 \text{ дм}^3$  модельных растворов с содержанием ионов  $\text{Ni}^{2+}$   $10 \text{ мг/дм}^3$  до значения ПДК РФ нужно использовать  $1 \text{ кг}$  ГЛМ, которая

предоставляется бесплатно, при условии самовывоза из ОАО "Севералмаз",  
Архангельская область, Россия.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены вещественный (химический, минералогический, гранулометрический) состав, коллоидно-химические в частности адсорбционные характеристики сапонитовой глины Ломоносовского месторождения Архангельской области.

2. Изучена адсорбционная способность сапонитовой глины Ломоносовского месторождения при очистке модельных растворов от ионов железа (III) и никеля (II) .

3. Эффективность использования сапонитовой глины для очистки модельных растворов доказана экспериментальными исследованиями. Разработанные сорбционные материалы могут быть использованы для адсорбции ионов железа и никеля из природных и сточных вод, а также водных технологических растворов.

4. Разработана методика получения железосодержащего сапонита с заблокированными активными центрами отвечающими за адсорбцию ионов железа.

5. Полученный энтеросорбент имеет высокую адсорбционную способность по отношению ионам никеля (эффективность адсорбции 99,57 %) и по метиленовому голубому (эффективность адсорбции 82,57 %).