

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАТИВНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЯМ

А. В. Танеева, А. В. Дмитриева, В. Ф. Новиков

*ФГБОУ ВО «Казанский государственный
энергетический университет», Казань, Россия*

Ключевые слова: бентонитовая глина; жидкостная колоночная хроматография; модификация; сорбент; сорбционные свойства.

Аннотация: Проведена модификация бентонитовой глины гидрокарбонатом натрия методом сухой активации. С помощью колоночной хроматографии в восходящем режиме исследованы сорбционные способности нативной и модифицированной бентонитовых глин по отношению к органическим растворителям – гексану, метилэтилкетону и дихлорэтану. Установлено, что модифицированная бентонитовая глина характеризуется более высокими значениями сорбционной емкости по сравнению с немодифицированной по всем исследуемым органическим растворителям. При этом наиболее высокой сорбционной емкостью бентонитовая глина показывает к дихлорэтану. Показано, что модифицированный бентонит обладает преимуществами по его сорбционным свойствам по сравнению с немодифицированным.

Введение

Загрязненные сточные воды, поступающие в водоемы через очистные сооружения предприятий, представляют угрозу для экологического состояния водных объектов. Наиболее часто для очистки сточных вод используют сорбционные методы, которые характеризуются достаточно высокой эффективностью и относительной простотой в технологическом исполнении [1].

Танеева Алина Вячеславовна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», e-mail: alinataneeva@mail.ru; Дмитриева Александра Витальевна – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений»; Новиков Вячеслав Федорович – доктор химических наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия.

Для улучшения сорбционных характеристик бентонитовых глин часто их модифицируют, активируют и обогащают, что дает возможность получить сорбент с улучшенными свойствами. При модификации различными органическими соединениями наблюдается изменение их микроструктуры. За счет этого возможно увеличение сорбционной емкости исследуемых глин. В настоящее время широко изучаются возможности модифицирования сорбционных материалов, в результате чего увеличатся поровые пространства, удельная поверхность, ионный обмен, при этом улучшатся такие характеристики, как сорбционная емкость и время сорбции [2].

Модифицирование, как физическое, так и химическое, дает возможность получить сорбент с улучшенными свойствами, отвечающий поставленным задачам [3].

Для получения оптимального по селективности сорбента применяли кислотно-солевою модификацию. В результате модификации поглотительная способность бентонита увеличивается по отношению к ионам магния, кальция, хлорид- и сульфат-ионам, ионам железа и меди. В результате кислотной и кислотно-солевой модификаций происходит улучшение сорбционных характеристик бентонитов [4].

Установлено, что в результате модифицирования глины ее удельная поверхность увеличивается в 2 раза, а емкость обмена – в 1,4 раза. При обработке бентонита мочевиной обнаружено, что после модификации глина сорбирует в 1,5 раз больше ионов кадмия по сравнению с нативной глиной [5].

В Республике Татарстан находится четыре месторождения бентонитовых глин – Биклянское, Верхне-Нурлатское, Тарн-Варнское и Березовское. Бентониты Татарстана обладают такими свойствами, как высокая пластичность, низкая набухаемость, низкая коллоидальность, а также высокими адсорбционными свойствами. Данные глины используются как сырье для производства глинопорошков для буровых растворов и как формовочное сырье. Они также пригодны в качестве сорбционных материалов для очистки питьевой воды от ионов железа Fe^{3+} , сточных вод, для очистки мазута от сероорганических соединений. Бентониты Татарстана возможно также использовать для получения органобентонита, который используется для приготовления буровых растворов на углеводородной основе, в производстве смазок, красок, лаков, пластических масс и т.д. [6].

Бентонитовые глины республики Татарстан относятся к щелочноземельным минералам. Их обменный комплекс состоит из катионов кальция и магния [6]. Они имеют ленточную пористую структуру, за счет пористости – высокую набухаемость, что и определяет их оптимальные сорбционные характеристики. Механизм сорбции бентонитовых глин заключается в том, что сорбаты внедряются между плоскостями, при этом строение самих слоев не изменяется [7].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования применяли нативную глину Биклянского месторождения, как природную (нативную), так и активированную (модифицированную) кальцинированной содой. Сравнительная характеристика химического состава бентонитовых глин Республики Татарстан приведена в табл. 1.

Химический состав бентонитовых глин Республики Татарстан [6]

Компонент	Содержание компонентов, %			
	Биклянское	Верхне-Нурлатское	Тарн-Варнское	Березовское
SiO ₂	54,04	56,34	56,33	59,43
TiO ₂	0,90	0,85	0,95	0,92
Al ₂ O ₃	19,64	17,80	18,54	18,53
Fe ₂ O ₃	5,50	7,56	6,10	6,54
FeO	2,14	1,09	1,95	0,88
CaO	2,31	1,24	1,25	1,31
MgO	2,02	2,60	2,44	2,28
MnO	0,08	0,04	0,05	0,06
R ₂ O	1,94	2,13	2,46	2,42
Na ₂ O	0,48	0,37	0,52	0,55
SO ₃	0,32	0,41	0,39	0,17
SiO ₂	9,34	5,31	7,16	13,41
H ₂ O	5,63	7,18	6,26	4,61

Сорбционные характеристики глины определяли с использованием органических растворителей (гексана, метилэтилкетона (МЭК), дихлорэтана) с различными физико-химическими свойствами.

Модификацию бентонитов проводили методом сухой активации с помощью гидрокарбоната натрия. Бентонитовую глину смешивали с гидрокарбонатом натрия (содой) в соотношении 50:50. Сбрызгивали полученную смесь водой, тщательно перемешивали и оставляли настаиваться на 7 дней. После выдержки смесь высушивали в сушильном шкафу при температуре 70 °С, измельчали в истирателе и просеивали через сито «сухим» способом до фракции 0,5 мм. На рисунке 1 приведена микрофотография поверхности нативной и модифицированной бентонитовых глин.

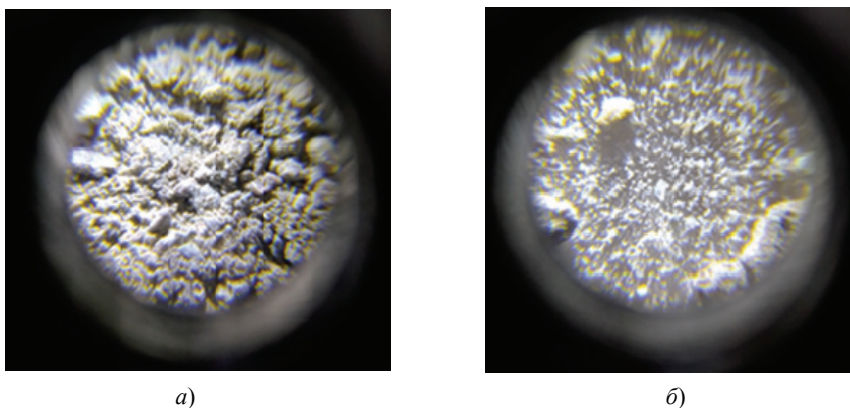


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей исследуемых образцов нативной (а) и модифицированной (активированной) содой (б) бентонитовых глин

Определение сорбционной способности исследуемых образцов осуществляли по известным методикам [8]. Трубки взвешивали на аналитических весах, наполняли бентонитовой глиной (нативной и модифицированной), предварительно утрамбовав и закрыв их с обоих концов с помощью стеклоткани. Затем заполненные трубочки также взвешивали на аналитических весах. Для оценки сорбционных свойств модифицированного и нативного бентонитов использовали метод восходящих колоночной жидкостной хроматографии. Для этого через хроматографические колонки длиной 100 мм и внутренним диаметром 3 мм органический растворитель из виалы поднимался за счет капиллярных сил сорбента. Каждые 10 мм фиксировалось время сорбции. После определения сорбционной способности трубочки также подвергали взвешиванию на аналитических весах.

Сорбционная трубка для колоночной хроматографии в восходящем режиме представлена на рис. 2. Она представляет собой разъемную капсулу, состоящую из боросиликатного стекла, двух фильтрующих дисков 2 и 6 из пористого полимерного материала и заглушки 1, которая предохраняет от попадания внутрь загрязняющих веществ из воздуха и внешних воздействий. Сорбционная трубка герметически соединяется с виалой 11, в которую заливается определенный объем исследуемого растворителя. При проведении эксперимента проба растворителя за счет капиллярных полостей сорбента поднимается по длине сорбционной трубки.

Сорбционную емкость сорбентов A , %, определяли по формуле

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100 \%,$$

где m_1 , m_2 – массы соответственно исходного и насыщенного материала, г.

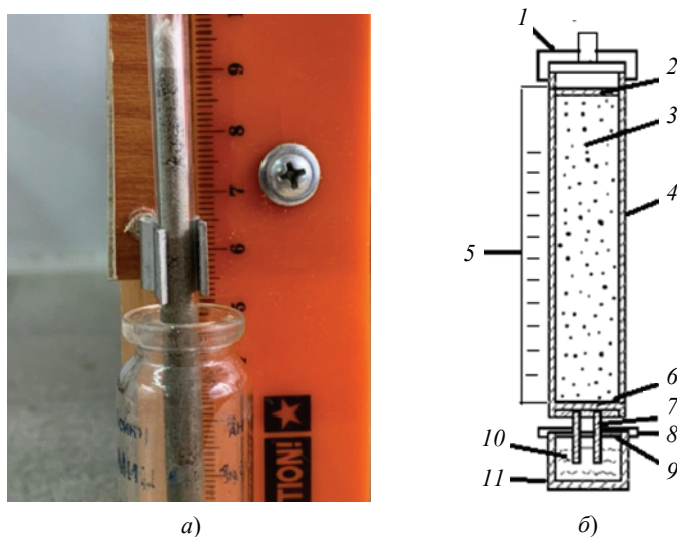


Рис. 2. Сорбционная трубка для восходящей жидкостной колоночной хроматографии органических соединений:

a – общий вид; b – схема: 1 – заглушка с отверстием; 2, 6 – соответственно верхний и нижний фильтры; 3 – сорбент; 4 – корпус; 5 – шкала с делениями; 7 – выходной патрубок; 8 – крышка виалы; 9 – резиновое уплотнение; 10 – растворитель; 11 – виала

Результаты и их обсуждение

В таблице 2, где нативная и модифицированная бентонитовые глины обозначены соответственно Н и М, приведены физико-химические свойства органических растворителей: температура кипения $T_{\text{кип}}$, °С; молекулярная масса M , г/моль; дипольный момент μ_{20} , Д; время удерживания органических растворителей (МЭК, дихлорэтана и гексана) t_g по длине сорбционного слоя 8 см, мин; сорбционная емкость бентонитовой глины A , %; разность сорбционной емкости бентонитовой глины ΔA , %.

Как видно из табл. 2, исследуемые органические растворители характеризуются относительно близкими величинами температур кипения и молекулярной массы, но сильно отличаются по полярным свойствам, которые характеризуются дипольным моментом. Гексан относится к неполярным веществам, поскольку дипольный момент его молекулы приближается к нулю. В этой связи он характеризуется также относительно небольшим временем удерживания бентонитовой глиной, не превышающим значения 190 мин для модифицированного сорбента. Полярный МЭК, с помощью которого, как правило, характеризуют ориентационное межмолекулярное взаимодействие в системе «сорбат – сорбент», обладает уже более высокими значениями времени удерживания, которое для модифицированной бентонитовой глины составляет около 700 мин.

Очевидно, это связано с тем, что в процессе сорбции МЭК происходит влияние, помимо дисперсионной составляющей, также и ориентационных сил. Более низкое значение времен удерживания по отношению к МЭК характерно для дихлорэтана, который характеризуется также и меньшим дипольным моментом ($\mu = 1,75$ Д). При этом коэффициенты селективности разделения МЭК и дихлорэтана (1,89) и дихлорэтана и гексана (1,91) являются близкими.

Что касается сорбционной емкости исследуемых бентонитовых глин, то она имеет относительно низкие значения для гексана (6,34 %) и МЭК (5,74 %), а наиболее высокие для дихлорэтана (58,98 %). При этом разность между модифицированной бентонитовой глиной и нативной составляет более 16 %, что свидетельствует о перспективности модификации содой и использовании данного материала в технологии очистки технологических потоков от примесей хлорорганических соединений.

Таблица 2

Физико-химические свойства органических растворителей и сорбционные характеристики бентонитовой глины Биклянского месторождения

Растворитель	Формула	$T_{\text{кип}}$, °С	M , г/моль	μ_{20}	t_g , мин		A , %		ΔA , %
					Н	М	Н	М	
МЭК	C_4H_8O	79,6	72,1	2,84	555	682	32,36	37,70	5,74
Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	83,6	99,0	1,75	282	363	42,62	58,98	16,36
Гексан	C_6H_{14}	68,0	86,2	0,05	150	190	21,22	27,56	6,34

По всем исследуемым органическим растворителям модифицированная бентонитовая глина характеризуется более высокими значениями сорбционной емкости по сравнению с нативной (рис. 3). При этом, как было показано ранее, наиболее высокой сорбционной емкостью бентонитовая глина обладает к дихлорэтану.

Кинетические кривые влияния времени удерживания различных растворителей от длины сорбционного слоя немодифицированного бентонита имеют вид параболы (рис. 4, а).

При этом наиболее высокие времена удерживания характерны для МЭК, что свидетельствует об определенной вкладе ориентационных сил в общую величину сорбции бентонитовой глиной. Аналогичные зависимости

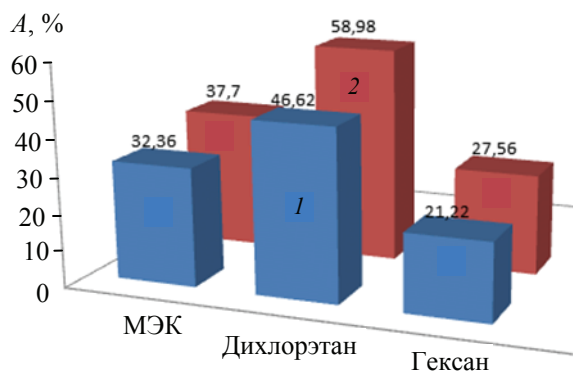


Рис. 3. Зависимости сорбционной емкости нативной (1) и модифицированной (2) бентонитовых глин от природы органических растворителей

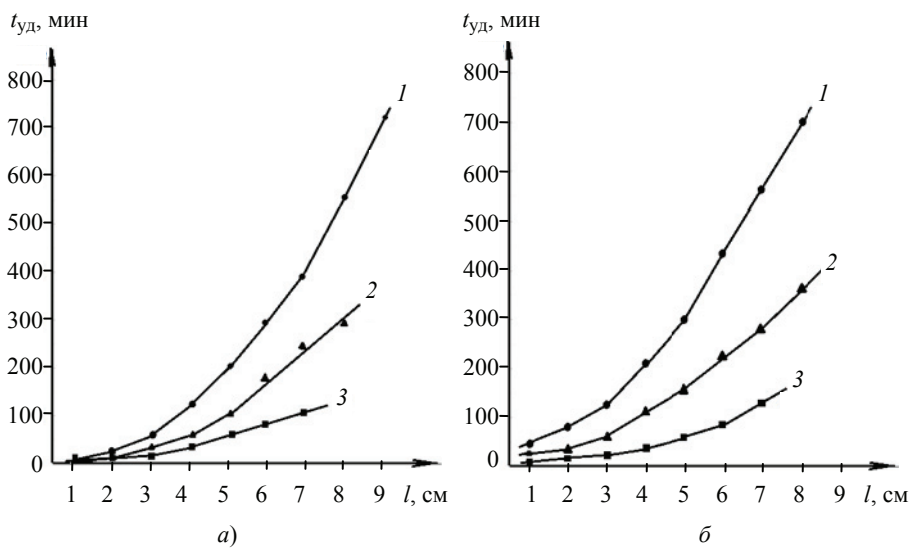


Рис. 4. Графики кинетических кривых влияния времени удерживания органических растворителей от длины сорбционного слоя нативной (а) и модифицированной (б) бентонитовых глин:

1 – МЭК; 2 – дихлорэтан; 3 – гексан

Таблица 3

**Статистические расчеты для исследуемых сорбентов
по отношению к различным растворителям**

Растворитель	Показатель		
	\bar{x}	S	$\Delta\bar{x}$
<i>Модифицированный бентонит</i>			
МЭК	37,70	0,7921	$37,70 \pm 0,4428$
Дихлорэтан	58,98	0,8121	$58,98 \pm 0,4516$
Гексан	27,56	0,7206	$27,56 \pm 0,4025$
<i>Бентонит</i>			
МЭК	32,36	0,6401	$32,36 \pm 0,3578$
Дихлорэтан	46,62	0,9300	$46,62 \pm 0,5199$
Гексан	27,56	0,7622	$27,56 \pm 0,4261$

характерны и для модифицированной бентонитовой глины (рис. 4, б). Отличие заключается только в более высоких временах удерживания органических растворителей модифицированной бентонитовой глиной.

Оценку воспроизводимости экспериментальных результатов определения сорбционной емкости сорбентов проводили с помощью среднего арифметического результатов \bar{x} , стандартного средне-квадратичного отклонения S , доверительного интервала (погрешности серии многократных измерений) среднего значения $\Delta\bar{x}$ (табл. 3).

Выводы

Проведена модификация бентонитовой глины Биклянского месторождения (Татарстан) гидрокарбонатом натрия Е500. Определены сорбционные характеристики нативной и модифицированной глин. Показано, что при модифицировании бентонита повышаются его сорбционные свойства. Сорбционная емкость модифицированных бентонитов выше, чем нативных, что может найти практическое применение в технологии очистки сточных вод промышленных предприятий от токсичных примесей органических соединений.

Список литературы

1. Куасси, Б. Г. Исследование применения новых сорбентов в практике очистки сточных вод машиностроительных заводов / Б. Г. Куасси, А. С. Смоляниченко, Е. В. Яковлева // Молодой исследователь Дона. – 2017. – № 6 (9). – С. 67 – 72.
2. Ульянова, В. В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных отходов керамического производства и сельхозпереработки : дис. ... канд. техн. наук : 03.02.08 / Ульянова Виктория Валерьевна. – Саратов, 2015. – 142 с.

3. Кормош, Е. В. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.11 / Кормош Екатерина Викторовна. – Белгород, 2009. – 184 с.
4. Харитонов, М. Н. Модификация глин различных месторождений / М. Н. Харитонов, А. И. Везенцев, Н. Г. Габрук // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов : материалы Междунар. молодежной науч. конф., 12 – 14 ноября 2013 г., Белгород. – Белгород, 2013. – Ч. 2. – С. 191 – 193.
5. Adsorption of Organic Pollutants by Natural and Modified Clays: A Comprehensive Review / A. M. Awad, S. M. R. Shaikh, R. Jalab [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 228. – P. 115719. doi: 10.1016/j.seppur.2019.115719
6. Сабитов, А. А. Месторождения бентонитов Республики Татарстан: геология и генезис, направления использования сырья / А. А. Сабитов // Георесурсы. – 2015. – № 4-1 (63). – С. 38 – 43.
7. Ежкова, А. М. Технология использования бентонитовых глин в качестве сорбентов солей тяжелых металлов из организма животных в регионах техногенной нагрузки Республики Татарстан : монография / А. М. Ежкова, А. Х. Яппаров, В. О. Ежков. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 80 с.
8. Комиссаренков, А. А. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов : учеб.-метод. пособие / А. А. Комиссаренков, О. В. Федорова. – СПб. : СПбГТУРП, 2015. – 44 с.

References

1. Kuassi B.G., Smolyanichenko A.S., Yakovleva Ye.V. [Study of the use of new sorbents in the practice of wastewater treatment of machine-building plants], *Molodoy issledovatel' Dona* [Young researcher of the Don], 2017, no. 6 (9), pp. 67-72. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Ulyanova V.V. *PhD Dissertation (Technical)*, Saratov, 2015, 142 p. (In Russ.)
3. Kormosh Ye.V. *PhD Dissertation (Technical)*, Belgorod, 2009, 184 p. (In Russ.)
4. Kharitonova M.N., Vezentsev A.I., Gabruk N.G. *Ekologiya i ratsional'noye prirodopol'zovaniye agropromyshlennykh regionov* [Ecology and rational environmental management of agro-industrial regions], Proceedings of the International Youth Scientific Conference, 12 - 14 November, 2013, Belgorod, 2013, part 2, pp. 191-193. (In Russ.)
5. Awad A.M., Shaikh S.M.R., Jalab R. [et al.] Adsorption of Organic Pollutants by Natural and Modified Clays: A Comprehensive Review, *Separation and Purification Technology*, 2019, vol. 228, p. 115719, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115719
6. Sabitov A.A. [Bentonite deposits of the Republic of Tatarstan: geology and genesis, directions for the use of raw materials], *Georesursy* [Georesources], 2015, no. 4-1 (63), pp. 38-43. (In Russ., abstract in Eng.)
7. Yezhkova A.M., Yapparov A.Kh., Yezhkov V.O. *Tekhnologiya ispol'zovaniya bentonitovykh glin v kachestve sorbentov soley tyazhelykh metallov iz organizma zhivotnykh v regionakh tekhnogennoy nagruzki Respubliki Tatarstan: monografiya* [Technology of using bentonite clays as sorbents for heavy metal salts from animals in the regions of technogenic load of the Republic of Tatarstan: monograph], Kazan: Izdatel'stvo KNITU, 2013, 80 p. (In Russ.)
8. Komissarenkov A.A., Fedorova O.V. *Sorbtsionnyye tekhnologii. Opredeleniye svoystv sorbentov: uchebno-metodicheskoye posobiye* [Sorptions technologies. Determination of the properties of sorbents: a teaching aid], St. Petersburg: SPbGTURP, 2015, 44 p. (In Russ.)

Comparative Characteristics of Sorption Properties of Native and Modified Bentonite Clays in Relation to Organic Solvents

A. V. Taneeva, A. V. Dmitrieva, V. F. Novikov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

Keywords: bentonite clay; liquid column chromatography; modification; sorbent; sorption properties.

Abstract: Modification of bentonite clay with sodium bicarbonate was carried out by the method of dry activation. The sorption capacity of native and modified bentonite clays with respect to organic solvents, hexane, methyl ethyl ketone, and dichloroethane, was studied using column chromatography in ascending mode. It has been established that the modified bentonite clay is characterized by higher values of sorption capacity compared to the unmodified clay for all organic solvents under study. At the same time, bentonite clay shows the highest sorption capacity for dichloroethane. It is shown that the modified bentonite has advantages in terms of its sorption properties compared to the unmodified one.

© A. V. Танеева, А. В. Дмитриева, В. Ф. Новиков, 2022