
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОЙ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДАШ-САЛАХЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2022 г. Д. Б. Тагиев¹, О. Ю. Голубева^{2, *}, С. А. Мамедова¹, У. А. Мамедова¹, Н. А. Зейналов¹, Ю. А. Аликина², Е. Ю. Бразовская²

¹*Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, 1143 Азербайджан*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: olga_isc@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств природной бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики и синтетического монтмориллонита $\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, полученного в гидротермальных условиях. Проведено сравнение химического и фазового состава образцов, изучены пористо-текстурные и сорбционные характеристики, исследовано распределение кислотных центров на поверхности образцов, представлены результаты исследования методом ИК-спектроскопии поглощения. Проведено сравнение сорбционной способности образцов в отношении органического катионного красителя метиленового голубого и в отношении ионов тяжелых металлов из модельных растворов, одновременно содержащих ионы свинца и меди. На основании полученных результатов сделаны выводы о перспективных направлениях применения природного и синтетического монтмориллонитов.

Ключевые слова: монтмориллонит, бентонитовая глина, сорбенты, катализаторы

DOI: 10.31857/S013266512202010X

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие нефтехимической, химической, лакокрасочной, текстильной и других отраслей промышленности требует эффективных и дешевых сорбентов и катализаторов. С этой точки зрения, одним из перспективных и востребованных материалов являются природные алюмосиликаты, в частности глинистые минералы. Разнообразие областей применения этих минералов обусловлено уникальностью их физико-химических свойств, проявляющихся в высокой адсорбционной, каталитической и ионообменной активности, а также развитой удельной поверхности и высокой дисперсности (например, [1–6]).

Бентонит Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики, являющийся общепризнанным эталоном среди бентонитов, содержит до 70–85 мас. % монтмориллонита (МТ) [7]. Именно МТ обуславливает наличие уникального и практического важного комплекса свойств у бентонитовой глины – способности к набуханию и интеркаляции, а также значительной сорбционной емкости [8, 9]. Высокое со-

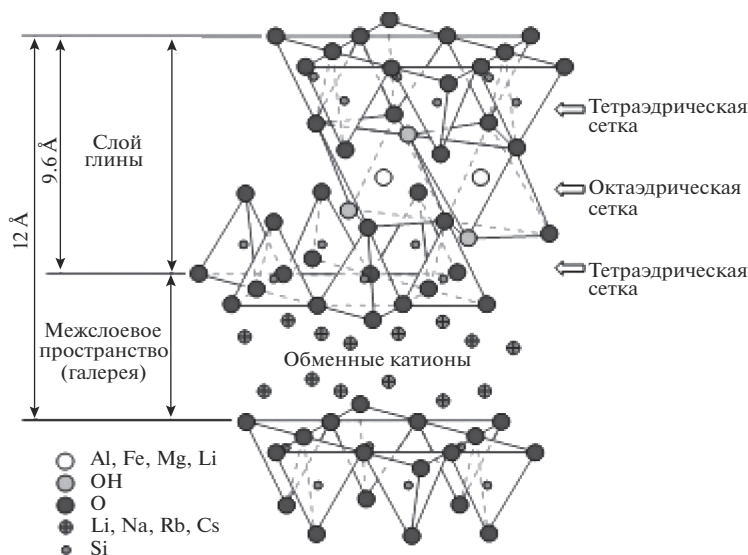


Рис. 1. Кристаллическая структура монтмориллонита [13].

держание МТ в бентоните свидетельствует о перспективности его использовании для решения целого круга практически важных задач.

Природный МТ имеет химическую формулу $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{x+y}(\text{Si}_{y-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $x = 0.05-0.45$, $y = 0.05-0.65$, моноклинную или ромбическую сингонию, параметры кристаллической решетки $a = 5.29 \text{ \AA}$, $b = 9.19 \text{ \AA}$, $c = 15.49 \text{ \AA}$ [10–12]. Кристаллическая структура МТ представляет собой трехслойный (2 : 1) пакет, состоящий из двух слоев кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу, между которыми находится слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 1) [13]. В этих слоях могут иметь место различные изоморфные замещения [10, 13, 14], приводящие к возникновению отрицательного заряда на поверхности, которые компенсируются катионами (кальция, натрия, калия или других металлов), находящимися в межслоевом пространстве. Пакеты МТ имеют симметричную структуру и обращены друг к другу одноименно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные слои и алюмо(магниево)-кислородно-гидроксильные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Связь между пакетами слаба, и в него легко могут попадать молекулы воды, из-за чего минерал при смачивании сильно набухает. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до $600-800 \text{ м}^2/\text{г}$) и легкость проникновения ионов в межпакетное пространство обуславливают значительную емкость катионного обмена ($80-150 \text{ ммоль-экв}/100 \text{ г}$) [15, 16].

Природные минералы являются дешевым и удобным сырьем для решения целого ряда практических задач, связанных с сорбцией, очисткой воды и газов, наполнения полимеров [17–19]. Однако применение природных минералов в ряде случаев может быть ограничено в связи с невозможностью контроля их характеристик, зависящих от их месторождения. К таким характеристикам относятся непостоянство фазового и

Таблица 1. Минералогический состав бентонита Даш-Салахлинского месторождения

№	Фазовый состав, мас. %						
	SiO ₂ (α-кварц)	полевоы шпат	SiO ₂ (кristобалит)	монтмориллонит	иллит	гейландит	CaCO ₃ (кальцит)
1	—	23.7	12.1	61.8	0	0	2.4
2	—	10.4	9.3	75.6	1.2	1.6	1.9
3	—	8.5	6.9	78.4	1.4	2.7	2.1

1, 2, 3 – пробы глины из разных участков месторождения.

Таблица 2. Химический состав бентонита Даш-Салахлинского месторождения

Химическое соединение	Содержание, мас. %	Химическое соединение	Содержание, мас. %
SiO ₂	58.60	MgO	2.30
Al ₂ O ₃	13.40	P ₂ O ₅	0.11
Fe ₂ O ₃	4.70	SO ₃	0.25
FeO	0.18	K ₂ O	0.39
TiO ₂	0.39	Na ₂ O	2.30
CaO	2.05	ППП	15.33
	Всего		100

минералогического состава, присутствие примесных фаз, неконтролируемый размер частиц, наличие цитотоксичности. Это приводит к развитию работ по направленному синтезу аналогов природных минералов, в частности с использованием природоподобных технологий [20, 21].

В работе проводится сравнение физико-химических свойств бентонита Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики и синтетического МТ, синтезированного в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природный бентонит (ПБ). В качестве объекта исследования был использован бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджанская республика), минералогический и химический состав которого приведен в табл. 1 и 2 раздела Результаты и обсуждение.

Синтетический монтмориллонит (МТ). МТ был синтезирован в гидротермальных условиях из высушенного геля. Состав геля рассчитывали, исходя из идеальной формулы конечного продукта, имеющей следующий вид $Na_{1,0}Al_{1,0}Mg_{1,0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$. Исходный гель готовили с использованием тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ (“ос. ч.”), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“х. ч.”), HNO_3 (“х. ч.”, 65 мас. %), NH_4OH (“ос. ч.”) и этилового спирта. Нитраты алюминия, магния и натрия в необходимых количествах растворяли в азотной кислоте с добавлением этилового спирта, в полученную смесь вливали тетраэтоксисилан и проводили осаждение раствором NH_4OH до величины рН равной 5.9–6.1. Полученный гель сушили при температуре 100°C в течение 30 ч, а затем прокаливали при 500°C в течение 1 ч с целью разложения нитратов, удаления воды, органических соединений и образования геля на основе соответствующих оксидов. Высушенные гели подвергали гидротермальной обработке при 350°C,

автогенном давлении 70 МПа в течение 72 ч. Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C в течение 12 ч.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки 40 кВ/40 мА, позиционно-чувствительный счетчик Vantec-1, θ - θ геометрия, диапазон 2θ : 5°–110° (шаг $2\theta = 0.0224^\circ$), интенсивность максимального пика составляла ~283000 имп.

Морфологию природных и синтезированных образцов исследовали методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии. Исследования методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-125, $U_{\text{уск}} = 75$ кВ. Образцы готовили с использованием метода углеродных реплик. Исследования методом СЭМ проводили с использованием прибора FEI QuantaInspect и Tescan MIRA3 LMU (США) с помощью стандартного метода подготовки образцов.

Исследования методом ИК-спектроскопии поглощения проводили на Фурье спектрофотометре ФСМ 1202 в спектральном диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Образцы для измерений были изготовлены путем прессования исследуемых порошков с KBr под вакуумом. Для удаления сорбированной воды исходные образцы предварительно прокаливали при 120°C в течение 24 ч.

Химический анализ образцов МТ на содержание Si, Mg и Al был проведен гравиметрическим методом с использованием хинолята кремнемолибденового комплекса и методом комплексонометрического титрования. Общее содержание калия, натрия, цезия и серебра в образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000.

Определение химического и минералогического состава ПБ проводили на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-18 (производство ФРГ). Режим измерения: Pd – анод, напряжение 25 кВт, сила тока 70 МА, время экспозиции 100 с, предел чувствительности – 10^{-2} . Для проведения анализа образцы сплавляли с флюсом $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (соотношение 1 : 10) при температуре 1250°C, затем измельчали и прессовали под давлением 20 т/см² с выдержкой 1 мин.

Величину катионно-обменной емкости ПБ (КОЕ) определяли методом адсорбции катионного красителя метиленового голубого согласно ГОСТ 21283-93. Величину КОЕ образцов МТ проводили по обменной реакции с ионами гексаамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [22]. Образцы МТ массой 250 мг диспергировали в 15 мл 0.05 М раствора хлорида гексаамминакобальта. Суспензию перемешивали в течение 2 ч и затем центрифугировали. КОЕ рассчитывали через разность концентраций исходного и равновесных растворов. Концентрации определяли с использованием УФ-спектрофотометра LEKISS2109UV по полосе поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 473$ нм. Значение КОЕ каждого образца определялось как среднее арифметическое из пяти независимых измерений.

Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной сорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию проводили при температуре 300°C в течении 12 ч. Удельную поверхность образцов ПБ и МТ рассчитывали по методу Бранауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [23]. Распределение пор по размерам рассчитывали методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВНН) по кривой десорбции [24]. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения NOVAVin-2.1 (Quantachrome Inst.).

Влажность ПБ определяли по разнице масс исходного образца и высушенного при 110°C в течение 6 ч. Затем бюксы выдерживали в эксикаторе в течение 1 ч. Затем бюксы взвешивали и определяли влажность бентонита по следующей формуле:

$$W = \frac{b - b_1}{c} \times 100, \quad (1)$$

где b , b_1 – массы бюкса с бентонитом до и после сушки соответственно, г; $c = (b - a)$ – масса бентонита, г; a – масса пустого бюкса, г.

Удельный вес ПБ определяли пикнометрическим методом. Свободную пористость, т.е. часть порового пространства, незанятую дисперсионной средой, определяли по формуле:

$$\Pi = 1 - \frac{G_0(W + \gamma_1)}{V_0\gamma_2} \times 100, \quad (2)$$

где G_0 – масса образца, г; W – влагосодержание системы, %; $\gamma_1 = \frac{100\gamma_B}{\gamma_G - \gamma_B}$ (γ_G – удельный вес дисперсионной фазы, г/см³; γ_B – удельный вес дисперсионной среды, г/см³); V_0 – объем образца, г/см³; $\gamma_2 = \frac{\gamma_G\gamma_B}{\gamma_G - \gamma_B}$.

Функциональный состав поверхности образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхности активных центров с соответствующими значениями рКа, по методике, описанной в [25, 26]. Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности водных растворов индикаторов с использованием метода УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV).

Исследование сорбционной способности образцов по отношению к ионам свинца и меди проводили с использованием сорбционно-фильтрационного метода в модельных растворах нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99%, Sigma-Aldrich) и нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Alfa Aesar) заданной концентрации с использованием модифицированной методики, описанной в [28]. Образцы для исследований предварительно сушили при 110°C в течение 2 ч. Концентрация ионов свинца и меди в модельном растворе составляла 50 и 100 мг/л соответственно, навеска сорбента составляла 2 г/л, время контакта раствора с сорбентом составляло 10 мин при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Растворы готовили с использованием деионизированной воды. Содержание ионов свинца и меди в растворах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000. Степень извлечения ионов свинца и меди q_e , мг/г, определяли, используя следующую формулу:

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m}, \quad (3)$$

где C_0 (мг/л) и C_t (мг/л) концентрации $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ до и после сорбции, произошедшей за время t , m (г) – количество адсорбента, взятое на 1 л раствора.

Для изучения адсорбции метиленового голубого (МГ) исследуемыми образцами был использован $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (“х. ч.”), ЗАО “Вектон” (Россия). Для проведения исследования 20 мг образца диспергировали в водном растворе МГ с концентрацией 0.1 г/л в течение двух часов. Каждую пробу фильтровали и определяли концентрацию МГ в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений. Концентрацию МГ определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 245 нм [28].

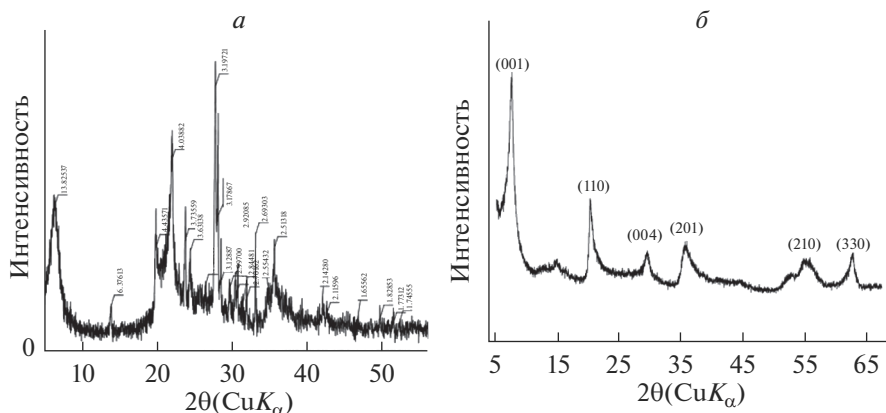


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы природного бентонита (а) и синтетического монтмориллонита (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифракции исследуемых образцов природного бентонита (ПБ) и синтетического монтмориллонита (МТ).

Из результатов исследования образца синтетического МТ следует, что получен однофазный образец со структурой монтмориллонита, о чем свидетельствует положение характерных рефлексов отражений hkl на 7° – 9° (001), 19° (110), 28° (004), 35° (201), 62° (330) [29]. Наличие рефлекса (330) свидетельствует о триоктаэдрической структуре образцов и отсутствии вакансий в октаэдрических слоях [30].¹

Как видно из рис. 2, образец ПБ не является однофазным и содержит ряд примесных фаз, при этом наличие рефлекса на 62° (330) на дифрактограмме ПБ свидетельствует о том, что его структура, как и структура МТ, является триоктаэдрической.

В табл. 1 и 2 приведен минералогический и химический составы исследуемого бентонита. Исследуемый бентонит помимо фазы монтмориллонита содержит полевой шпат, кристобалит и примесь кальцита. Содержание всех фаз варьируется в зависимости от места забора пробы. Так, содержание монтмориллонита в исследуемом бентоните находится в диапазоне от 60.8 до 78 мас. %.

Образцы ПБ помимо основных компонентов монтмориллонита – оксидов кремния, алюминия, магния, а также оксидов щелочных металлов, могут содержать оксиды железа, титана, кальция, фосфора и серы.

Синтетический МТ представляет собой однофазный продукт, содержащий по данным химического анализа 53 мас. % SiO_2 , 22.82 мас. % Al_2O_3 , 8.04 мас. % MgO и 2.69 мас. % Na_2O , п.п.п. – 13.45%.

На рис. 3 представлены результаты исследования образцов методами электронной микроскопии. Из микрофотографий видно, что микрочастицы бентонита (рис. 3а, б) представляют собой агрегаты частиц различной морфологии, преимущественно слоистой. Образец МТ (рис. 3в, г) имеет исключительно слоистую морфологию.

На рис. 4 ИК-спектры поглощения исследуемых образцов. Образцы имеют схожие картины спектров в ИК-области. В спектрах исследуемых образцов присутствует интенсивная полоса, находящаяся в интервале частот 1000 – 1100 см^{-1} и вызванная коле-

¹ Монтмориллониты (сметиты) могут быть диоктаэдрическими если две трети позиций в октаэдрических слоях заняты трехвалентными катионами, и триоктаэдрическими если все позиции заняты двухвалентными катионами.

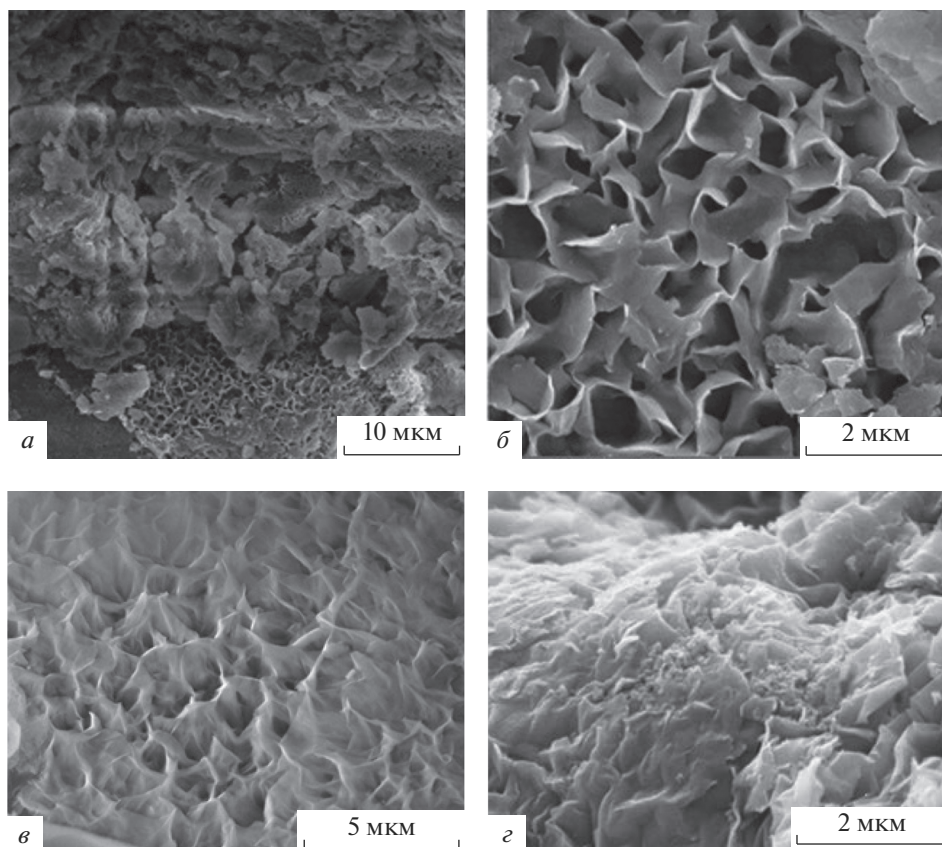


Рис. 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии исследуемых образцов: *a, б* – природный бентонит, *в, г* – синтетический монтмориллонит.

баниями связи Si–O в тетраэдре SiO₄ [31]. Полосы поглощения с максимумами в области 460–480 см⁻¹ также относятся к колебаниям связи Si–O. Полоса с максимумом поглощения в области 700–800 см⁻¹ связана с колебаниями группы Si–O–Al. В области частот 670 см⁻¹ для ряда образцов наблюдается полоса поглощения, связанная с деформационными колебаниями связи Si–O.

Важной составляющей слоистых силикатных структур является кристаллизационная вода и гидроксильные группы, обуславливающие появление в ИК-спектре поглощения двух областей в интервале частот 2500–3700 см⁻¹ и около 1300–1800 см⁻¹. Полосу поглощения при 3630 см⁻¹ приписывают структурным гидроксильным группам, направленным к вакантным октаэдрическим положениям [31]. Широкая полоса поглощения при 3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям, а полоса при 1640 см⁻¹ деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Сравнение спектров исследуемых образцов указывает на различие в формах присутствия в них воды, а значит, на изменение соотношения между различными активными центрами на их поверхности.

По составу ионообменных катионов бентониты можно подразделить на щелочные, где основным компонентом обменного комплекса являются катионы натрия, и ще-

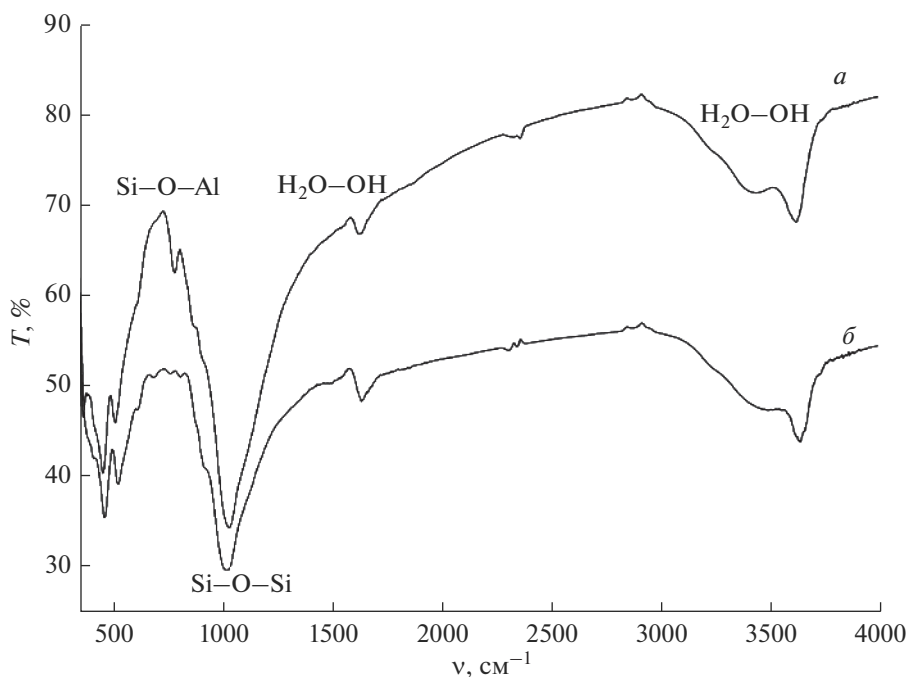


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов природного бентонита (а) и синтетического монтмориллонита (б).

лочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины обменных катионов принадлежат кальцию и магнию. Щелочные бентониты характеризуются высокой набухаемостью (до 8–19 раз) и пластичностью. Они относятся в основном к категории высококачественного сырья, которое используется во многих отраслях промышленности. Величина отрицательного заряда глины во много определяет емкость катионного обмена.

Из табл. 3. видно, что по общей емкости и химическому составу обменного комплекса Даш-Салахлинский бентонит относится к натриево-калиевым глинистым минералам.

По своему составу синтетический МТ $\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является натриевым, величина катионно-обменной емкости которого составляет 60 мг-экв/100 г.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции–десорбции азота исследуемыми образцами. Полученные результаты показывают сходство пористо-текстурных характеристик природного и синтетического образцов. Обе кривые можно отнести к IV типу изотерм по классификации IUPAC [32], так как для них характерно наличие гистерезиса, свидетельствующего о капиллярной конденсации в мезопорах. Указанный тип изотерм также свидетельствует об одновременном присутствии как мезо- так и мик-

Таблица 3. Состав катионно-обменного комплекса бентонита

Даш-Салахлинский бентонит	Химический состав комплекса, мг-экв/100 г		Общая емкость, мг-экв/100г
	$\text{Na}^+(\text{K}^+)$	$\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$	
	49.8	43.2	93.0

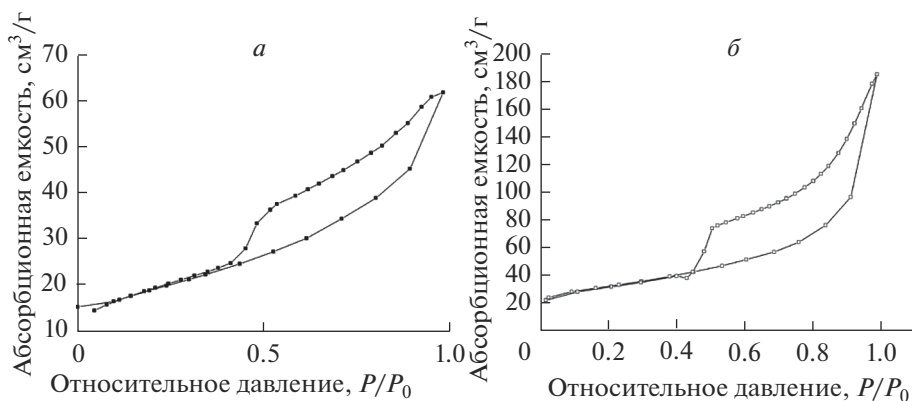


Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции азота образцами: *а* – природный бентонит, *б* – синтетический монтмориллонит.

ропор [33, 34]. Формы петель гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции относятся к типу *H2* [35]. Тип *H2* свидетельствует о мезопористых структурах с распределением пор по форме [32]. На кривых десорбции обоих образцов наблюдается “колесо” в области 0.45–0.50 P/P_0 , что характерно для многих соединений со слоистой структурой.

Величины удельной поверхности $S_{уд}$ составляют для образцов ПБ и МТ 63.7 и 190 m^2/g соответственно. При этом следует иметь в виду, что для синтетических МТ величина удельной поверхности сильно зависит от продолжительности их синтеза. С увеличением продолжительности синтеза величина удельной поверхности будет уменьшаться. Средний диаметр пор для образцов ПБ и МТ приблизительно одинаковый и составляет 3.7 и 3.9 нм.

Анализ поверхности исследуемых образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (рис. 6) свидетельствует о том, что на поверхности всех образцов присутствуют слабокислые Бренstedовские кислотные центры (БКЦ) с pK_a 5. Для обоих образцов характерно практически полное отсутствие Льюисовских основных центров (ЛОЦ) с pK_a –4. Для образца ПБ характерно значительное количество Льюисовских кислотных центров, в несколько раз превышающее их количество в синтетическом МТ. Данный результат свидетельствует о перспективности использования синтетического МТ в качестве катализатора в реакциях, требующих присутствия Бренstedовских кислотных центров на поверхности и отсутствия либо присутствия малого количества Льюисовских кислотных центров, например в реакциях алкилирования парафинов или реакциях полимеризации олефинов [36, 37].

На поверхности монтмориллонита имеется большой набор активных центров адсорбции различной природы [38]. Этим и обусловлена возможность использования глин в разнообразных технологических процессах. При изменении соотношения активных центров на поверхности создаются благоприятные условия для максимальной реализации активности одних и подавления активности других. С этой целью глины подвергают дополнительной активации и модифицированию. Адсорбционными центрами слоистых силикатов являются обменные катионы, координационно-ненасыщенные ионы алюминия и магния, гидроксильные группы кислотно-основного характера и атомы кислорода. Содержание обменных катионов в синтезированных образцах по результатам химического анализа является приблизительно одинаковым, поэтому, вероятно, основной вклад в различие распределения кислотных центров на

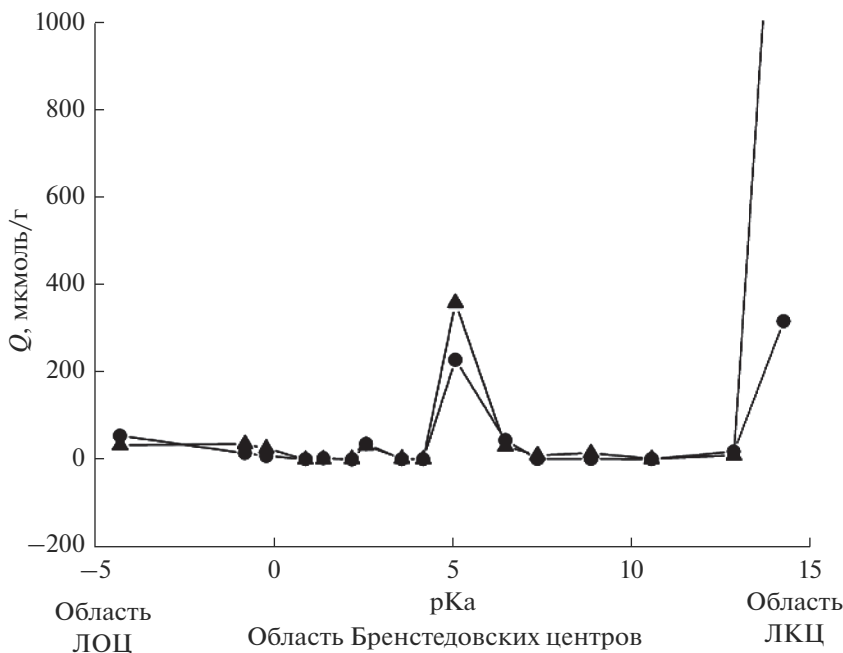


Рис. 6. Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых образцов: ▲ – природный бентонит; ● – синтетический монтмориллонит.

поверхности ПБ и МТ вносят координационно-ненасыщенные ионы и гидроксильные группы.

Результаты исследования сорбционной емкости образцов по отношению к катионному красителю МГ, представленные в табл. 4, показывают, что по своим сорбционным характеристикам образцы ПБ и синтетического МТ достаточно близки. Несколько большая сорбционная емкость ПБ может быть связана с большим значением катионно-обменной емкости.

Важнейшим направлением использования глинистых минералов и их аналогов является очистка воды от загрязнений промышленных предприятий. Известно, что бентонитовые глины и монтмориллонит являются хорошими сорбентами тяжелых металлов, таких как свинец, медь, хром, марганец, железо и т.д. [39]. При наличии в растворе, контактирующем с ионообменным материалом, помимо удаляемого иона, других ионов, схожих по химической природе, например, ионов нескольких различных тяжелых металлов, имеет место процесс конкурентного связывания [40], что может приводить к снижению эффективности сорбента. В табл. 5 представлены результаты исследования сорбционной емкости образцов по отношению к ионам свинца и меди из

Таблица 4. Сорбционная емкость исследуемых образцов по отношению к красителю метиленовому голубому

Образец	Сорбционная емкость, мг/г
Природный бентонит	90.74 ± 0.47
Синтетический монтмориллонит	97.01 ± 1.45

Таблица 5. Сорбционная емкость образцов по отношению к ионам свинца и меди из смешанного модельного раствора нитратов свинца и меди

Образец	Сорбционная емкость по Pb^{2+} , мг/г	Степень извлечения Pb^{2+} , %	Сорбционная емкость по Cu^{2+} , мг/г	Степень извлечения Cu^{2+} , %
Природный бентонит	20.7	97.7	18.1	87.2
Синтетический монтмориллонит	21.2	100	20.7	99.9

Таблица 6. Результаты определения влажности, удельного веса и пористости исходных и модифицированных форм Даш-Салахлинского бентонита

Бентонит и его катионообменные формы	Влажность, W, %	Удельный вес, ξ , г/см ³	Пористость, П, %
Природный бентонит	7.69	2.12	54.59
H^+ -бентонит	5.86	2.31	54.98
Na^+ -бентонит	9.97	2.22	50.03
K^+ -бентонит	11.92	2.52	65.52
Mg^{2+} -бентонит	6.67	2.40	56.43
Ba^{2+} -бентонит	6.98	2.53	58.65
Al^{3+} -бентонит	11.80	2.74	49.66
Fe^{3+} -бентонит	10.11	2.87	51.40

смешанных модельных растворов нитратов соответствующих металлов, обладающих различным механизмом связывания.

Полученные результаты демонстрируют значительную эффективность как ПБ, так и МТ в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. При этом степень извлечения ионов свинца и меди образцом МТ за 10 мин достигла 100%, а ПБ показал несколько меньшую степень извлечения по иону меди (87.2%). Различия в степени извлечения ионов свинца и меди при их одновременном присутствии в растворах у исследуемых образцов может быть связано с различиями в распределении активных центров на их поверхности, т.к. они определяют не только способность к ионному обмену, но и склонность к комплексообразованию, что является определяющих при адсорбции тяжелых ионов металлов [40].

Одним из преимуществ глинистых минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и адсорбционных характеристик [41, 42]. Повышение адсорбционных характеристик природных алюмосиликатов возможно путем ионного обмена, обработкой их кислотами, щелочами и солями различных металлов и методом термодинамики, которые приводят к увеличению концентрации кислотных и основных центров, изменению энергии переноса заряда, облегчению электронных переходов и подвижности ионов [42].

Были получены катионзамещенные формы (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) бентонита и исследованы их физико-химические свойства. Результаты некоторых свойств: влажность (W, %), удельный вес (г/см³) и свободная пористость исходных и модифицированных форм (П, %) бентонита представлены в табл. 6.

Среди исследованных образцов калий-замещенная форма характеризуется более высокой пористостью (65.52%), что связано с проникновением гидратированных ионов калия в межпакетное пространство монтмориллонита. Наименьшей свободной

пористостью (50.03%) обладает высокодисперсный натрий-бентонит, что связано с отсутствием склонности свободных гидратированных ионов натрия к удерживанию в межпакетном пространстве. С увеличением ионного радиуса двухзарядных обменных катионов, т.е. в ряду Mg^{2+} , Sr^{2+} наблюдается заметное повышение их пористости (от 56.43 до 57.65%). Уменьшение пористости исходного бентонита (54.59%) при переходе в Al^{3+} , Fe^{3+} формы, по всей вероятности, связано с изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} и Fe^{3+} . Избыток отрицательного заряда при этом, очевидно, компенсируется свободными обменными катионами. Адсорбенты, полученные на основе модифицирования алюмосиликатов разнообразны и позволяют качественно и количественно регулировать поверхностные свойства с целью увеличения их активности и селективности в процессах очистки сточных вод от химических загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного анализа ряда физико-химических характеристик образцов природной бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения и синтетического монтмориллонита состава $Na_{1.0}Al_{1.0}Mg_{1.0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ можно сделать вывод о том, что образцы обладают сопоставимыми характеристиками – пористо-текстурными характеристиками, свидетельствующими о слоистой морфологии частиц, наличию мезо-и микро-пор, наличию одинакового распределения кислотно-основных центров на поверхности (Бренстедовских кислотных центров с рКа 5 и Льюисовских кислотных центров с рКа 15). Оба материала обладают значительной сорбционной емкостью в отношении органического катионного красителя метиленового голубого, а также характеризуются высокой степенью извлечения ионов свинца и меди из смешанных модельных растворов. При этом природный бентонит вследствие несколько большего значения катионно-обменной емкости смешанного натриево-калиево типа (93 мг-экв/100 г) обладает и большей сорбционной емкостью по отношению к катионному красителю метиленовому голубому (97 мг/г) по сравнению с теми же характеристиками для синтетического МТ (60 мг-экв/100 г и 90 мг/г соответственно). Однако, в качестве сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов, одновременно содержащих ионы свинца и меди и имеющих склонность к конкурентному связыванию, образец МТ показал себя как более эффективный (за 10 мин была достигнуто практически 100% извлечение обоих катионов, в то время как природный бентонит показал 97 и 87% извлечение ионов свинца и меди соответственно за то же время).

Анализ результатов исследования показывает значительную перспективность использования природного бентонита Даш-Салахлинского месторождения для разработки эффективных сорбентов для очистки сточных вод от химических загрязнений, так как он характеризуется дешевой и высокими сорбционными показателями. При этом синтетический монтмориллонит как обладающий значительной сорбционной емкостью, а также характеризующийся фазовой и химической чистотой, а также постоянством химического состава и физико-химических характеристик, может быть рекомендован к использованию в областях, где отсутствие примесей и воспроизводимость характеристик являются определяющими при принятии решения о применении данных материалов. В частности, синтетический монтмориллонит может быть использован для разработки медицинских сорбентов (энтеросорбентов, материалов для раневой и ожоговой хирургии, носителей лекарственных препаратов), а также катализаторов.

Работа выполнена в рамках соглашения о международном научно-исследовательском сотрудничестве между Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Россия, и Институтом Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева НАНА (ИКНХ НАНА), Азербайджан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Везенцев А.И., Корольков С.В., Буханов В.Д.* Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2010. Т. 80. № 9. Вып. 11. С. 119–123.
2. *Паничев А.М., Богомолов Н.И., Бзатова Н.П., Силкин С.Н., Гульков А.Н.* Цеолиты в хирургии. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. 120 с.
3. *Николаев А.И., Маслова М.А., Герасимова Л.Г.* Ионообменные материалы для очистки сточных вод от цветных тяжелых металлов и радионуклидов // Журн. Титан. 2012. № 3. С. 33–41.
4. *Шилина А.С., Милинчук В.К.* Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 237–245.
5. *Челищев Н.Ф., Володин Н.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
6. *Golubeva O. Yu., Yakovlev A. V., Shatova O. V., Zharkova M. S.* Synthesis and study of the biologically active lysozyme-silver nanoparticles-montmorillonite K10 complexes // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 1. P. 84–91
7. *Мамедова С.А.* Физико-химическая характеристика природных и модифицированных форм бентонита // Вестник БГУ. Серия Природные науки. 2018. № 4. С. 19–24.
8. *Горюшкин В.В.* Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения // Вестник Воронежского университета. Геология. 2005. № 1. С. 166–176.
9. *Park J. H., Shin H. J., Kim M. H. et al.* Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems // J. Pharmaceutical Investigation. 2016. V. 46. P. 363–375.
10. Handbook of Clay Science / Ed. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly – Second Edition – Amsterdam: Elsevier, 2013. 1246 с.
11. *Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наук. Думка, 1996. 130 с.
12. *Соколовский П.В., Ресснер Ф., Везенцев А.И., Конькова Т.В., Алехина М.Б., Манохин С.С., Грейш А.А.* Изменение параметров кристаллической решетки монтмориллонита при его модифицировании катионами кобальта и алюминия // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. Т. 10. С. 1575–1581.
13. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, 2005. 592 с.
14. *Golubeva O. Yu., Pavlova S. V.* Adsorption of methylen blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 2. P. 207–213.
15. *Белюсов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М.* Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования. 2015. № 4. С. 94–101.
16. *Grygar T., Hradil D., Bezdieka P., Dousova B., Eapek L., Schneeweiss O.* Fe(III)-modified montmorillonite and bentonite: synthesis, chemical and UV-Vis spectral characterization, arsenic sorption, and catalysis of oxidative dehydrogenation of propane // Clays and Clay Minerals. 2007. V. 55. № 2. P. 165–176.
17. *Язубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н.* Очистка сточных вод от красителей с использованием монокоатионозамещенных форм бентонита и флокоагулянта // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 421–424.
18. *Помогайло А.Д.* Гибридные полимер-неорганические наноккомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 60–89.
19. *Golubeva O. Yu., Yakovlev A. V., Shatova O. V., Zharkova M. S.* Synthesis and study of the biologically active lysozyme-silver nanoparticles-montmorillonite K10 complexes // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 84–91.
20. *Golubeva O. Yu., Ul'yanova, Kostyreva T. G., Drozdova I. A., Mokeev M. V.* Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: preparation, structure and physico-chemical properties // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 5. P. 533–539.
21. *Golubeva O. Yu., Brazovskaya E. Yu., Shatova O. V.* Biological activity and sorption ability of synthetic montmorillonite modified by silver/lysozyme nanoparticles // Applied Clay Science. 2018. V. 163. P. 56–62.
22. *Thomas F., Michot L. J., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., Delon J. F.* Layer charge and electrophoretic mobility of smectites / F. Thomas // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 159. 351–358.
23. *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309–319.
24. *Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373–380.

25. *Лавренев А.В., Финевиц В.П., Кирилов В.Л.* О механизме реакции алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43. № 5. С. 361–365.
26. *Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В.* Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 1. С. 56–62.
27. *Zhang S.Q., Hou W.G.* Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite // *Colloids and Surfaces A*. 2008. V. 320. P. 92–97.
28. *Ghosh D., Bhattacharyya K.G.* Adsorption of methylene blue on kaolinite // *Applied Clay Science*. 2002. V. 20. P. 295–300.
29. *Le Forstier L., Muller F., Villieras F., Pelletier M.* Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue // *Applied Clay Science*. 2010. V. 48. № 1–2. P. 18–25.
30. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 224. P. 271–276.
31. *Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 198 с.
32. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure&Appl. Chem*. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
33. *Michot L.J., Villieras F.* Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge // *Clay Miner*. 2002. V. 37. P. 39–57.
34. *Neaman A., Pelletier M., Villieras F.* The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite // *Applied Clay Science*. 2003. V. 22. P. 53–168.
35. *Carrado P., Csencsits R., Thiyagarajan P., Seifert S., Macha S.M., Harwood J.S.* Crystallization and textural porosity of synthetic clay // *J. Materials Chemistry*. 2002. V. 12. P. 3228–3237.
36. *Гурко Н.С., Кузичкин Н.В., Сладковский Д.А., Семикин К.В., Сладковская Е.В., Смирнова Д.А., Осипенко У.Ю.* Способ получения катализатора для осуществления процесса алкилирования парафинов олефинами. Патент РФ RU 2700792. Дата охранного документа 23.09.2019.
37. *Ионе К.Г., Вострикова Л.А.* Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов // *Успехи химии*. 1987. Т. IV. Вып. 3. С. 393–494.
38. *Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А.* Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: ФАН, 1983. 164 с.
39. *Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В.* Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb(II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807–811.
40. *Байгозин Д.В., Калинкина Л.М., Митилинеос А.Г., Кынин А.Т.* Конкурентная сорбция катионов меди(II) и свинца(II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 502–510.
41. *Якубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н.* Очистка сточных вод от красителей с использованием монокатионозамещенных форм бентонита и флокоагулянта // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 421–424.
42. *Mammadova S.A., Teymurova E.M., Muradova N.M., Yaqubov A.I., Heydarzade G.M.* Adsorption and colloidal chemical characteristics of Dash-Salakhly natural bentonite and its some monocation substituted forms at thermal treatment // *European J. Analytical and Applied Chemistry*. 2016. № 1. P. 23–27.