



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 502.1:544.72:553.611.6:470.56

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12411

Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области

**Ольга Николаевна Каныгина, Ольга Павловна Кушнарева[✉],
Валерия Андреевна Бабичева, Татьяна Олеговна Лялюкова,
Валентина Андреевна Салавьева**

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, Воронеж, Россия, olga8-11@yandex.ru[✉]

Аннотация. Определены основные адсорбционные характеристики трех образцов природных глин Оренбургской области, отличающихся химическим и минералогическим составом. Изучены процессы сорбции ионов хрома Cr^{3+} из модельных растворов с концентрациями от 200 до 350 мг/дм³ нативных и активированных кислотной обработкой и действием СВЧ-поля.

Наиболее высокие адсорбционные свойства выявлены у образца природного полиминерального комплекса (16.49 мг/г). Монтмориллонит содержащая глина также имеет хорошую адсорбционную активность – 15.55 мг/г. Для полиминеральной глины адсорбционная активность равна 12.73 мг/г. Активация сорбционных свойств 10%-ным раствором серной кислоты и СВЧ-в течение 5 минут при мощности 450 Вт не изменяет соотношения общей картины в ряду адсорбентов: 1 – ППК, 2 – ММ, 3 – ПМ. При этом частицы ППК эффективней активируются СВЧ-полем, частицы ММ – серной кислотой, ПМ – СВЧ-полем. При проведении кислотной активации происходят структурные изменения в каркасе глинистых минералов, в раствор извлекаются обменные катионы натрия и кальция. Происходит увеличение удельной поверхности и объем пор, что вызывает рост сорбционных свойств исследуемых природных глин.

Действие СВЧ-поля приводит к быстрому разогреву образцов природных глин, в большей степени энергия поглощается молекулами воды, находящимися в структурной матрице. Происходит их десорбция как с поверхности, так и из внутренних, межслоевых участков, при этом освобождаются активные адсорбционные центры и наблюдается увеличение адсорбционных характеристик.

Полученные результаты доказывают наличие у природных глин Оренбургской области значительных сорбционных свойств по отношению к ионам хрома, а также возможность их увеличения за счет химической и физической обработки

Ключевые слова: адсорбция, степень извлечения, полиминеральная и монтмориллонит содержащая глины, частицы природного полиминерального комплекса.

Для цитирования: Каныгина О.Н., Кушнарева О.П., Бабичева В.А., Лялюкова Т.О., Салавьева В.А. Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 530-541. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12411>

Original article

Adsorption capacity of natural clays of the Orenburg Region

**Olga N. Kanygina, Olga P. Kushnareva[✉], Valeria A. Babicheva,
Tatiana O. Lyalyukova, Valentina A. Salavyeva**

Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation, olga8-11@yandex.ru[✉]

Abstract. In our study, we determined the main adsorption characteristics of three samples of natural clays obtained in the Orenburg Region. The clays had different chemical and mineralogical compositions. We analysed the sorption of chromium ions Cr^{3+} from model solutions with concentrations from 200 to 350 mg/dm³. We used both native solutions and solutions activated with acid processing and a MW field.



The best adsorption properties were demonstrated by the sample of a polymineral complex (16.49 mg/g). Montmorillonite clay also demonstrated a good adsorption capacity of 15.55 mg/g. The adsorption capacity of polymineral clay was 12.73 mg/g. Activation of sorption properties with a 10% sulphuric acid solution and MW irradiation for 5 minutes at the power of 450 W did not affect the adsorption capacity of the adsorbents: 1 – polymineral complex, 2 – montmorillonite clay, 3 – polymineral clay. At the same time, particles of the polymineral complex and polymineral clay are better activated with a MW field, while montmorillonite clay particles are better activated with sulphuric acid.

Acid activation results in changes in the structure of clay minerals, with sodium and calcium exchangeable cations being released into the solution. The specific surface and the pore volume increase, which enhances the sorption properties of the studied natural clays.

The MW field quickly heats natural clays. The energy is mostly absorbed by water particles in the structural matrix. They are desorbed both from the surface and from the interlayer spaces, releasing active adsorption centres, which enhances the adsorption properties.

The obtained results demonstrate that natural clays of the Orenburg Region have good sorption properties with regard to chromium ions, which can be further enhanced by chemical and physical processing.

Keywords: adsorption, recovery rate, polymineral and montmorillonite clay, particles of a natural polymineral complex.

For citation: Kanygina O.N., Kushnareva O.P., Babicheva V.A., Lyalyukova T.O., Salavyeva V.A. Adsorption capacity of natural clays of the Orenburg Region. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 530-541. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12411>

Введение

Уже более пятидесяти лет одной из наиболее острых проблем современного мира является защита окружающей среды от промышленных выбросов и стоков. Высокий уровень развития промышленности привел к колоссальному загрязнению почвы, водных ресурсов и воздушной среды разнообразными поллютантами – нефтепродуктами, тяжелыми металлами, фенолами, синтетическими и другими токсическими веществами [1].

Оренбургская область находится на девятом месте в рейтинге российских регионов с максимальной массой выбросов загрязняющих веществ. В 2022 году суммарные выбросы предприятий и транспорта составили почти 490 тыс. тонн, в 2021 году – свыше 521 тыс. тонн [2].

Одними из наиболее опасных веществ, попадающих в сточные воды, являются тяжелые металлы, оказывающие на организм человека серьезное интоксикационное влияние. К этой группе относятся кадмий, свинец, ртуть, никель, хром, кобальт и др. Горнодобывающая, металлургическая промышленность, машиностроение, производство цемента, транспорт – это основные техногенные источники тяжелых металлов [3, 4].

Задача извлечения тяжелых металлов из загрязненных промышленными стоками поверхностных вод не теряет своей актуальности, несмотря на огромный арсенал существующих для этого методов.

Для очистки вод от тяжелых металлов применяют электрохимический, мембранный, ионообменный, реагентный методы [5, 6]. Для большинства из этих методов требуются высокие затраты энергии, применение дорогих реагентов, при этом очистка сточных вод до допустимого уровня часто не достигается [7].

Адсорбционные методы очистки вод от загрязнения тяжелыми металлами с использованием не углеродных естественного происхождения сорбентов являются высокоэффективными и доступными. Адсорбционная способность глинистых минералов по отношению к ионам тяжелых металлов исследована в большом количестве работ [8-14]. Глины, относящиеся к группе филлосиликатов, имеющих слоистую структуру, и благодаря этому обладающих большой удельной поверхностью и высокой дисперсностью, могут быть активированы и модифицированы физическими и химическими методами, что увеличивает их адсорбционные свойства [15-19].

В Оренбургской области располагается Новотроицкий завод хромовых соединений – ведущее российское предприятие цветной металлургии, на котором вырабатывается более 15 видов хромосодержащей продукции. Экологическая политика этого завода направлена на соблюдение требований действующего природоохранного законодательства РФ, предупреждение и снижение негативного воздействия на окружающую среду путем совершенствования технологических процессов производства, реконструкции газоочистного оборудования, обеспечения безопасного обращения с отходами производства и потребления [20].

Тем не менее, как указывается в работе [21], производство хромовых соединений связано с выбросом загрязняющих веществ в атмосферный воздух (около 670 т в год), а также с образованием отходов производства шлама монохромата натрия (около 180 тыс. т год). Специфическими веществами, поступающими в атмосферу, являются выбросы соединений трехвалентного (33.32 т/год) и шестивалентного хрома (4.96 т/год).

Учитывая высокую токсичность соединений хрома для человека, а также наличие на территории Оренбургской области больших запасов минерального глинистого сырья, авторы определили в качестве цели настоящей работы изучение адсорбционной способности местных природных глин по отношению к ионам хрома.

В качестве объектов исследования были выбраны природные глинистые минералы Оренбургской области, различающиеся по химическим и фазовым составам. Пробы монтмориллонит содержащей глины (ММ) и полиминеральной глины (ПМ) были отобраны на территории месторождения в Оренбургском районе; образец природного полиминерального комплекса (ППК) привезен из Халиловского месторождения в восточной части Оренбуржья.

В соответствии с правилами работы с минеральным сырьем [22] была осуществлена пробоподготовка: просушивание на воздухе при комнатной температуре в течение трех дней, измельчение и просеивание на лабораторном сите с размерами ячеек 160 мкм. Данные о химическом и фазовом составах образцов представлены в таблицах 1 и 2. Эти результаты были определены в работах [23,24].

Для образца ППК отмечается существенное отличие в химическом составе по таким показателям как потери при прокаливании – они почти в два раза больше, чем у ММ глины. Эти данные характеризуют содержание свободной (гигроскопической) и химически связанной воды, а также термически нестойких карбонатов, сульфатов и органических компонентов. Оксиды кальция и магния находятся в количествах, значительно превосходящих их содержание в других изучаемых образцах. Соотношение оксидов алюминия, кальция и магния, а также оксидов щелочных металлов является причиной возникновения поверхностных зарядов и, следовательно, оказывает влияние на их взаимодействие с водой и другими полярными частицами. Фазовые составы изучаемых проб описаны в таблице 2 [17].

В ММ-глине трехслойные филлосиликаты (монтмориллонит и хлорит), способные к изоморфным замещениям, составляют около 30% объема; в полиминеральной глине их около 15%. В ППК объем пяти глинистых трехслойных минералов около составляет около 27%, близко к ММ-глине. Можно отметить разнообразие кристаллических решеток, способных к гетеро-и гомовалентным изоморфным замещениям.

Экспериментальная часть

Для выявления особенностей изучаемых образцов как потенциальных сорбентов необходимо провести комплексное экспериментальное исследование, ре



Таблица 1. Химический состав природных глин, масс. %

Table 1. Chemical composition of natural clays, wt.%

Глина	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
ММ	7.08	55.90	9.51	0.86	18.63	0.72	2.05	1.90	3.24
ПМ	11.2	54.74	9.7	0.53	19.13	0.78	0.63	0.76	2.35
ППК	13.3	53,4	9,6	0,6	12.8	2.6	5.0	0,5	2,2

Таблица 2. Фазовые составы ММ, ПМ и ППК

Table 2. Phase compositions of montmorillonite clay, polymineral clay, and polymineral complex

Фазовый состав	Объемная доля, %		
	ММ	ПМ	ППК
Компонент			
β – кварц, SiO ₂	54	15	52
Кристобалит, SiO ₂	9		
α-корунд, Al ₂ O ₃	7	5	3
кальцит, CaCO ₃		6	15
Монтмориллонит	21	15	5
Магнетит Fe ₃ O ₄		6	3
MgO		7	
Каолинит Al ₂ [OH] ₄ {Si ₂ O ₅ } ₂			5
Хлорит (Mg,Fe) _{6-2x} (Al,Fe) _{2x} [OH] ₈ {Si _{4-2x} Al _{2x} O ₁₀ }	9		
Клинохлор (железистый хлорит) Mg _{4,8} Fe _{0,92} Al _{0,25} {Si _{2,83} Al _{1,17} O ₁₀ }[OH] ₈		46	5
Микроклин K{AlSi ₃ O ₈ }			5
Мусковит KAl ₂ [OH] ₂ {AlSi ₃ O ₁₀ }			5
Родонит Mn ₃ [Si ₃ O ₉]			2

зультаты которого определяются сложностью описываемых процессов. рН водной суспензии определяли по ГОСТ 26423-85, с помощью лабораторного иономера И-160-М (электродная система: электрод сравнения – хлорсеребряный ЭСр-10103, индикаторный электрод – рН-стеклянный ЭС-10603) при соотношении глины к воде 1:5.

Определение полной статической емкости (СОЕ_{Н+}) глины проводили путем титрования децимолярным раствором гидроксида натрия суспензии глины после суточной экспозиции с добавлением 0.1 М раствора соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора (метилевый синий и метиловый красный 1:2).

Полную статическую емкость (СОЕ_{Н+}) (мг-экв/г) вычисляли по формуле:

$$COE_{H^+} = \frac{(k_1 \cdot V - k_2 \cdot V_1 \cdot K) \cdot C}{m}, \quad (1)$$

где V – объем рабочего раствора, см³; K – коэффициент, равный отношению

объема рабочего раствора к объему раствора, взятому на титрование; V₁ – объем раствора, израсходованный на титрование пробы после взаимодействия с глиной, см³; m – масса сорбента, г; C – заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, моль/дм³; k₁ и k₂ – коэффициенты поправки соответственно рабочего раствора и раствора для титрования.

Определение адсорбционной способности по отношению к катионам хрома из растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании на лабораторном колбовстряхивателе ПЭ-6410, для чего в пластиковые стаканы вносили навеску сорбента, раствор с определенной концентрацией сорбата – Cr₂(SO₄)₃, выдерживали при перемешивании в течение заданного времени при определенных рН и комнатной температуре. При минимальном выдерживании

Таблица 3. Значения pH для трех глин после различных способов активации
Table 3. pH of the three clays activated by various methods

Глина	Нативная глина	СВЧ - поле	$\Delta 1$ $pH_{нат} - pH_{свч}$	H ₂ SO ₄ , 10%;	$\Delta 2$ $pH_{нат} - pH_{H_2SO_4}$
ММ	8.39	8.69	0.3	2.13	-6.26
ПМ	8.45	8.80	0.35	2.42	-6.03
ППК	8.20	8.67	0.47	2.45	-6.22

образца перемешивание осуществлялось вручную [18].

Необходимое значение pH задавали введением децимолярных растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Степень извлечения и сорбционную емкость оценивали по уменьшению содержания катионов хрома в объеме раствора до и после сорбции с помощью методик количественного определения хрома, посредством фотометрического метода анализа на КФК-3-01 по реакции с хромазуролом [25].

Для химической модификации исследуемых образцов глинистых минералов использовали рекомендуемую в ряде работ [10-12] стандартную методику с использованием серной кислоты. Порошок глины погружали в 10% -ный раствор H₂SO₄ на 3 часа при постоянном перемешивании.

Для изучения влияния микроволнового излучения СВЧ на сорбционные свойства частиц глинистых минералов порошки нативной глины обрабатывали СВЧ-излучением мощностью 450 Вт с частотой 24.45 ГГц. Время СВЧ-воздействия на полидисперсную систему составляло 5 минут. Данная методика СВЧ-обработки была использована авторами ранее при изучении кислотно-основных свойств глинистых порошков [26]. В работе [27] опубликованы результаты влияния СВЧ-поля на адсорбцию паров воды.

Обсуждение результатов

Кислотно-основные свойства. Адсорбция представляет собой синергетический результат действия многих факторов, имеющий чаще всего нелинейный харак-

тер. На механизмы протекания адсорбции помимо таких факторов как природа адсорбента и адсорбата, концентрация (давление в случае адсорбции газов) и температура, оказывают влияние поверхностные заряды адсорбента, величина которых во многом обусловлена кислотностью раствора [28]. Учитывая то, что ионы избирательно адсорбируются на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул, в первую очередь была проведена оценка pH глинистых суспензий, как нативных, так и после физической (СВЧ-поле) и химической активации (10% серная кислота). Результаты измерений pH глинистых суспензий представлены в таблице 3.

Все исследуемые образцы без обработки имеют щелочной характер, это очевидно вытекает из химического состава, в них достаточно высока доля оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. СВЧ-обработка привела к увеличению pH глинистых суспензий, причем, наибольшее изменение обнаружено у ППК, почти на 0.5. Происходящее при воздействии СВЧ-поля нагревание проб глины вызывает потерю воды из кристаллической решетки, увеличение количества поверхностных зарядов [26], а также макроструктурные трансформации [18], что проявляется в повышении pH.

В СВЧ-поле наряду с дегидратацией частиц могут происходить существенные морфологические изменения: агломерация или фрагментация, образование новых пор и увеличение удельных поверхностей в целом, что ожидаемо приведет к увеличению адсорбционных свойств.

Таблица 4. Фрактальная размерность образцов
 Table 4. Fractal dimensions of the samples

Фрактальная размерность	ПМ	ММ	ППК
Нативная	1.8060±0.0173	1.8142±0.0210	1.7317±0.0126
После СВЧ-поля	1.84203±0.0247	1.8456±0.0240	1.8280±0.0152

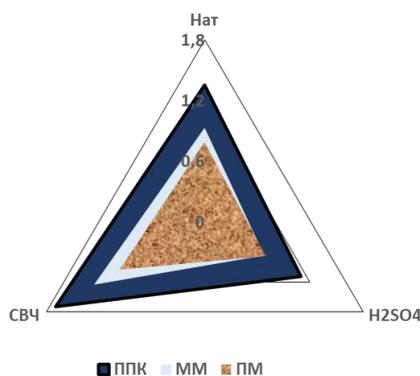


Рис. 1. Полная обменная емкость трех глин после химической и физической активации
 Fig. 1. Total exchange capacity of three clay samples after chemical and physical activation.

Кислотная активация приводит к заметному снижению рН, это связано с процессом нейтрализации кислотой основных компонентов глины. Реакция нейтрализации снижает рН среды, т.е. уменьшается общая величина отрицательных поверхностных зарядов. Эффект изменения рН при активации частиц глины серной кислотой оказался в 20 раз сильнее (уменьшение на 6 единиц), чем обработка в СВЧ-поле (увеличение на 0.3 единицы). Результаты исследований влияния способов активации частиц природных глин на обменную емкость приведены ниже.

Полная статическая обменная емкость. Показатель полной обменной емкости (ПОЕ) характеризует способность адсорбента к ионному обмену; его фактически можно рассматривать как количество функциональных групп, участвующих в ионном обмене. Обычно это значение используют при проведении технологических расчетов.

Результаты определения ПОЕ (ммоль/г) для изучаемых образцов, показаны в таблице 4 и на рисунке 1. Показатель ПОЕ рассматривается при действии различных по своей природе факторов –

кислотной обработки и воздействия СВЧ-поля. Представление результатов в виде диаграммы позволило установить некоторые закономерности. ППК обладает наибольшим показателем среди исследуемых образцов. ПОЕ нативных образцов составила для ММ – 0.926±0.047, для ПМ – 0.787±0.002; для ППК – 1.349±0.045 ммоль/г. ПОЕ неактивированной ППК оказалась в 1.71 раза выше, чем у ПМ глины и в 1.46 раза выше ММ глины.

Образец ППК выделяется более высоким содержанием оксидов кальция и магния, и более низким содержанием оксида алюминия. Как известно [20], именно эти ионы в наибольшей степени отвечают за ионный обмен. Воздействие СВЧ-поля во случаях привело к значительному увеличению ПОЕ. Так, ПОЕ ММ-глины увеличилась в 1.35 раза, для ПМ это изменение составило 1.23 раза, для ППК – 1.26 раза. Столь существенное изменение, по нашему мнению, вызвано увеличением удельной поверхности частиц, происходящим при СВЧ-обработке и, соответственно, возрастанием количества доступных и открытых обменных центров [22].



Рис. 2. Изображения поверхностей частиц глины в исходном состоянии (а), после 10 минут (б) и 20 минут (в) воздействия СВЧ-излучения
Fig. 2. Surface of clay particles in the natural state (a), and after 10 (b) and 20 minutes (c) \ under MW radiation

В работе [29] изучалось влияние СВЧ-поля на ионообменные свойства клиноптилолита (КЛТ) по отношению к ионам аммония и показано их снижение при длительной (25 мин) обработке. При кратковременном воздействии (1-5 минут) заметных изменений не обнаружено. Авторы полученные эффекты связывают с потерей влаги и ухудшением доступа обменивающегося иона аммония к части функциональных групп. Сопоставление полученных результатов по ионному обмену совместно с результатами исследования микроструктуры разных образцов КЛТ показывает, что наблюдаемые кинетические свойства определяются бидисперсной структурой сорбционного материала.

Наши результаты не согласуются с данными, полученными в работе [29], и, скорее всего, это объясняется различиями химического состава и внутренней структуры веществ. Слоистое строение глинистых минералов и трехмерные каркасы в клиноптилолите, образованные многочисленными кольцевыми фрагментами, построенными из первичных тетраэдрических блоков $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ однозначно испытывают различные трансформации при СВЧ-обработке.

В СВЧ-поле частицы исследуемых образцов агломерировали, при этом степень агломерации была пропорциональна времени облучения. На рис. 2 приведены изображения поверхностей нативных по-

рошков глины (монтмориллонит содержащей) после СВЧ-воздействия в течение 10 и 20 минут.

Морфологические изменения дисперсности образцов оценивали путем определения значений фрактальных размерностей D и проводили с использованием программы ImageJ и дополнительного модуля FracLac 2.5. Данные представлены в таблице 4. Установлены причинно-следственные связи между выявленными закономерностями изменения сорбционной активности глин и изменениями как в фазовых составах [24], так и в морфологических параметрах частиц по увеличению фрактальной размерности частиц, связанной с их агломерацией и образованием дополнительной внутричастичной пористости [31, 32].

Обработка кислотой во всех случаях ожидаемо привела к снижению ПСОЕ. Так, в наибольшей степени этот эффект выражен для ММ глины и ППК. Действие кислоты приводит к сокращению этого показателя в интервале от 27% для ММ глины до 12% для ПМ глины. При одинаковых размерах частиц (менее 160 мкм), определяющее влияние на эффективность действия физического (СВЧ-поле) и химического (кислотная обработка) факторов оказывает химический состав сорбентов.

Адсорбционная активность. Результаты оценки адсорбционной активности

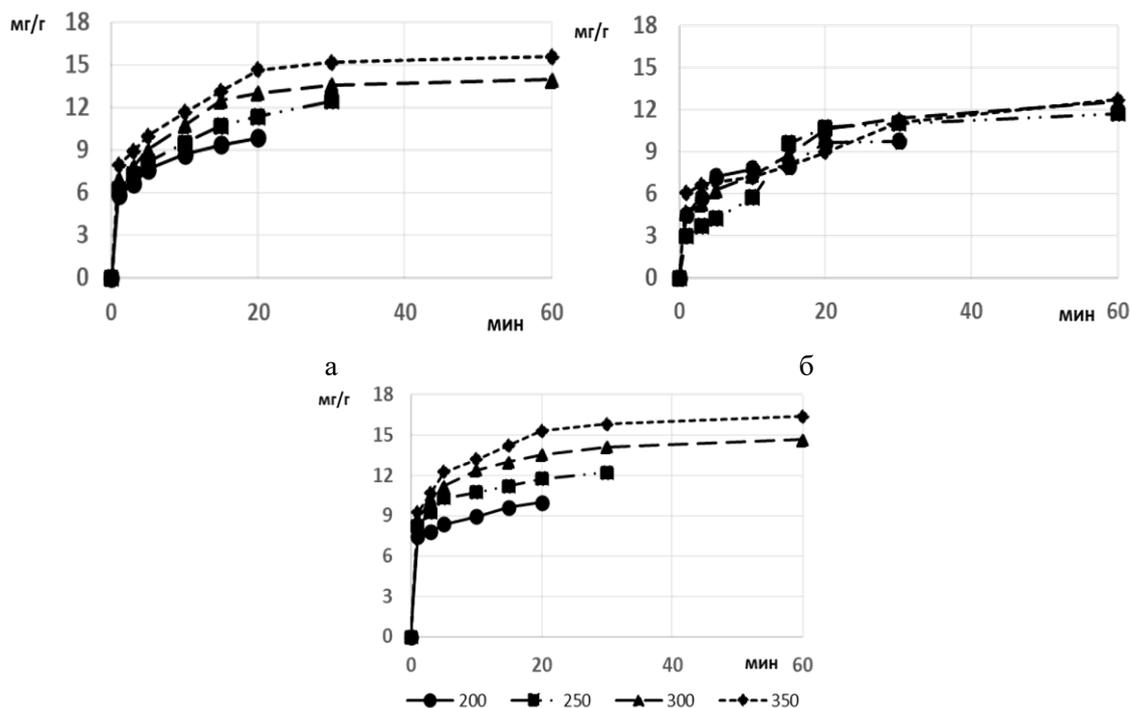


Рис. 3. Адсорбционная активность образцов нативной глины по отношению к ионам хрома: а – ММ глина, б – ПМ глина, в – ППК

Fig. 3. Adsorption capacity of native clay samples towards chromium ions: а – montmorillonite clay, б – polymineral clay, в – polymineral complex

нативных образцов каждой глины приведены на рис.3. При концентрации раствора 200 мг/дм³ адсорбционная активность образцов различается незначительно, максимальное значение обнаружено для образца ППК через 20 минут 10 мг/г. Для двух других образцов получены близкие значения, отличия имеются в скорости достижения этого порога. В случае ППК в течение первой минуты произошло основное (3/4) поглощение ионов из раствора; у ММ и ПМ глин рост адсорбционной активности более равномерный.

Сходная ситуация произошла и при концентрации раствора 250 мг/дм³. Максимальную адсорбционную активность показал ППК – 12.23 мг/г; так же на первой минуте имеет место основная адсорбция. Для ПМ глины максимальная адсорбционная активность оказалась чуть ниже. При концентрациях 300 и 350 мг/дм³ максимальную адсорбционную активность проявил образец ППК: она составила соответственно 14.68 и 16.49 мг/г

через час от начала эксперимента. Наименьший показатель адсорбции выявлен у ПМ: максимальное значение адсорбционной активности составило около 11.40 мг/г, на 30 % меньше, чем у ППК. Адсорбционная активность глины ММ не превышает 15.20 мг/г.

Влияние различных видов воздействий на адсорбционные свойства изучаемых образцов оценивали с помощью показателя степени извлечения, рассчитанному на основании полученных экспериментальных данных по формуле 2:

$$R = \frac{A \cdot m \cdot 100\%}{C_0 \cdot V}, \quad (2)$$

где А – адсорбционная активность, мг/г; m – масса сорбента, С₀ – начальная концентрация раствора, мг/дм³; V – объем раствора, взятый для адсорбции, см³.

Степень извлечения ионов хрома исследуемыми образцами глин через 10, 30 и 60 минут для концентрации 350 мг/дм³ от начала сорбции после активации приведена в таблице 5. Наиболее представительные результаты влияния активации

Таблица 5. Степени извлечения R ионов хрома из трех глин
 Table 5. Recovery rate R of chromium ions from the three clays

Глина	Степень извлечения ионов хрома, %								
	нативная			H ₂ SO ₄ , p-p 10%			СВЧ-поле		
Вид обработки	10	30	60	10	30	60	10	30	60
ММ	66.6	86.7	88.9	75.7	94.1	98.5	68.6	90.6	95.0
ПМ	41.0	63.5	72.7	78.5	92.8	96.5	60.9	75.6	77.1
ППК	70.1	88.9	91.0	75.5	90.3	93.7	77.9	93.1	99.2

на степень извлечения получены для концентрации 350 мг/дм³.

Максимальная степень извлечения ионов хрома частицами полиминерального природного комплекса (ППК) после обработки в СВЧ-поле увеличивается на 8% и составляет 99.2%. Активация серной кислотой увеличивает степень извлечения для этих образцов всего на 2%.

Активация образцов ММ глины серной кислотой привела к увеличению степени извлечения на 8-10 % до 98.5%.

После обработки образца ПМ глины 10%-ным раствором H₂SO₄ степень извлечения увеличилась на 24% в конце эксперимента. При этом значение R уже через 10 минут от начала адсорбции возросло до 92.8%. СВЧ-поле привело к повышению степени извлечения на начальном этапе адсорбции: так, через 10 минут наблюдается практически 50-ти процентное ее увеличение. Через час разница степени извлечения активированного и нативного образцов практически нивелируется, но сохраняется небольшое увеличение – около 5%.

У образца ППК при кислотной активации степень извлечения возросла на 5% в первые 10 минут, затем разница по сравнению с нативным образцом уменьшается и через 60 минут становится минимальной, равной 2.7%. СВЧ-воздействие в начале эксперимента привело к увеличению степени извлечения на 7.8%, к завершению (60 минут) значения R отличались на 9%.

Заключение

Наиболее высокие адсорбционные свойства выявлены у образца ППК, мак-

симальная адсорбционная активность которого составляет при концентрации ионов хрома 350 мг/дм³ – 16.49 мг/г. Монтмориллонит содержащая глина также показывает хорошую адсорбционную активность – 15.55 мг/г. Для ПМ глины адсорбционная активность равна 12.73 мг/г, т.е. почти на 23 % ниже, чем у образца ППК.

Активация сорбционных свойств 10%-ным раствором серной кислоты и СВЧ-в течение 5 минут при мощности 450 Вт не изменяет соотношения общей картины в ряду адсорбентов: 1 – ППК, 2 – ММ, 3 – ПМ. При этом частицы ППК эффективней активируются СВЧ-полем, частицы ММ – серной кислотой, ПМ – СВЧ-полем.

При проведении кислотной активации происходят структурные изменения в каркасе глинистых минералов, в раствор извлекаются обменные катионы натрия и кальция [30]. Происходит увеличение удельной поверхности и объем пор, что вызывает рост сорбционных свойств исследуемых природных глин.

Действие СВЧ-поля приводит к быстрому разогреву образцов природных глин, в большей степени энергия поглощается молекулами воды, находящимися в структурной матрице [27]. Происходит их десорбция как с поверхности, так и из внутренних, межслоевых участков, при этом освобождаются активные адсорбционные центры и наблюдается увеличение адсорбционных характеристик.

При исследовании СВЧ-воздействия на сорбционные свойства глин авторы рассматривали только микроволновый нагрев образцов как их активацию, не принимая во внимание специфическое



«нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкристаллитных границах, интенсивность которых существенно возрастает в высокодисперсных системах, к которым относятся и глины, которое в большей степени характерно для твердофазных реакций.

Полученные результаты доказывают наличие у природных глин Оренбургской области значительных сорбционных

свойств по отношению к ионам хрома, а также возможность их увеличения за счет химической и физической обработки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. O sostojanii i ob ohrane okruzhajushhej sredy Rossijskoj Federacii v 2021 godu. Gosudarstvennyj doklad. M., Minprirody Rossii; MGU imeni M.V.Lomonosova, 2022, 684 p. (In Russ.)

2. Federal'naja sluzhba gosudarstvennoj statistiki. Okruzhajushhaja sreda. <https://rosstat.gov.ru/folder/11194> (data obrashhenija: 8.01.2024)

3. Goldovskaja L.F. Himija okruzhajushhej sredy. 2-e izd. M., Mir, BINOM. Laboratorija znaniy, 2007. 295 p. (In Russ.)

4. Lozanovskaja I.N., Orlov D.S., Sadovnikova L.K. Jekologija i ohrana biosfery pri himicheskom zagrjaznenii. M., Vyssh.shk., 1998. 287 p. (In Russ.)

5. Aksjonov V.I., Ladygichev M.G., Nichkova I.I., Nikulin V.A., Kljajn S.Je., Aksenov E.V. Vodnoe hozjajstvo promyshlennyh predpriyatij: spravocnoe izdanie: v 2 kn. Kn. 1. pod red. V.I. Aksjonova. M., Teplotehnik, 2005, 640 p. (In Russ.)

6. Zubareva G.I. Sposoby ochistki stochnyh vod ot kationov tjazhelyh metallov. *Jekologija i promyshlennost' Rossii*. 2008; 1: 18-20. (In Russ.)

7. Shulenina Z.M., Bagrov V.V. Voda tehnogennaja. Problemy, tehnologii, resursnaja cennost'. M., MGU im. N.Je. Bauman, 2015, 401 p. (In Russ.)

8. Esmail Gamil Kasim Mohammed. Camontmorillonitovaja glina i ee modifikacii dlja ochistki vod i opredelenija tjazhelyh metallov : diss. ... him. nauk: 02.00.02. / Esmail Gamil Kasim Mohammed. Mahachkala, 2016. 110 p.

9. Vezencev A.I., Trubicyn M.A., Romanshhak A.A. Sorbcionno – aktivnyye porody Belgorodskoj oblasti. *Gornyj zhurnal*. 2004; 1: 51-52. (In Russ.)

10. Perspektivy montmorillonitovyh glin kak jekologicheski chistyh sorbentov. A.S. Varenikov, E.A. Osipova. Sbornik materialov Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Problemy jekologii Juzhnogo Urala». Orenburg, 2021: 117-120. (In Russ.)

11. Bondarenko A.V. Adsorbcionnyye svojstva aktivirovannogo montmorillonita: avtoreferat dis. ... kandidata himicheskikh nauk: Lipeck. gos. ped. un-t., Lipeck, 2002. 23 p. (In Russ.)

12. Kurtukova L.V., Somin V.A., Komarova L.F. Izmenenie svojstv bentonitovyh glin pod dejstviem razlichnyh aktivatorov. *Polzunovskij vestnik*, 2013; 1: 287-289. (In Russ.)

13. Mihajlova O.A., Lygina T.Z. Izuchenie struktury i svojstv nativnyh i aktivirovannyh prirodnyh mineral'nyh sorbentov. *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*. 2010; 46(2): 199-207.

14. Shumilova M.A., Petrov V.G. Kinetics of Nickel Ion Sorption on Soils of Udmurtia. *Sorbtsionnyye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2022; 22(2): 173-182. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9222> (In Russ.)

15. Belozerova A.A., Pechishcheva N.V., Ordinartsev D.P., Kholmanskikh I.A., Shunyaev K.Y. Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite. *Sorbtsionnyye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2023;



23(5): 858-867. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11720> (In Russ.)

16. Tyupina E.A., Pryadko A.V. Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1): 74-85. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995> (In Russ.)

17. Peregudov Y.S., Gorbunova E.M., Rami M., Niftaliev S.I. Sorption properties of modified glauconite. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2021; 21(1): 51-59. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3219> (In Russ.)

18. Vezencev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V., Sokolovskij P.V. Vlijanie kislotnoj i shhelochnoj aktivacii bentonitopodobnyh glin na sorbcionnye svojstva po otnosheniju k ionam Fe³⁺ v staticheskikh uslovijah. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2022; 96(2): 259-265. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010265> (In Russ.)

19. Tilinin M.S., Vezencev A.I. Aktivacija montmorillonit sodержashhej gliny vozdejstviem sverhvysochastotno go izlucheniya. *Vestnik Tehnologicheskogo universiteta*. 2023; 26(3): 58-62. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_3_58.

20. Jekologicheskaja politika Akcionernogo obshhestva «Novotroickij zavod hromovyh soedinenij» http://nzhs.ru/?page_id=2459 (data obrasheniya: 8.01.2024) (In Russ.)

21. Cherchincev V.D., Nefedova E.V., Kozlov A.S. Jekologicheskie aspekty vnedreniya resursosberegajushhej bezdolomitnoj tehnologii proizvodstva monohromata natrija na Novotroickom zavode hromovyh soedinenij. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2016; 14(1): 124-129. (In Russ.)

22. Sal'nikova E.V., Mursalimova M.L. Analiz mineral'nogo syr'ja: metod. Ukazaniya. M-vo obrazovanija i nauki Ros. Federacii, Feder. agentstvo po obrazovaniju, Gos.

obrazovat. uchrezhdenie vyssh. prof. obrazovanija "Orenburg. gos. un-t". Orenburg, OGU, 2005. 79 p. (In Russ.)

23. Kanygina O.N., Filjak M.M., Chetverikova A.G. Fazovye prevrashhenija v prirodnoj gline, obuslovlennye vozdejstviem mikrovolnovogo izlucheniya v vozdušnoj i vlazhnoj sredah. *Neorganicheskie materialy*. 2018; 9: 955-960. (In Russ.)

24. Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Filjak M.M. Strukturnye transformacii v oksidah, sostavljajushhih prirodnye gliny, pod vozdejstviem SVCh-polja [Tekst]: monografija. M-vo nauki i vyssh. obrazovanija Ros. Federacii, Feder. gos. buzdhet. obrazovat. uchrezhdenie vyssh. obrazovanija "Orenburg. gos. un-t"; Orenburg. OGU, 2021. 208 p. (In Russ.)

25. Umland F. Kompleksnye soedinenija v analiticheskoj himii. M., Mir, 1975. 231 p. (In Russ.)

26. Kanygina O.N., Kushnareva O.P., Sal'nikova E.V., Judin A.A. Poverhnostnye zarjady v prirodnyh glinah Orenburzhja [Jelektronnyj resurs]. *Steklo i keramika*. 2022; 95(12): 41-48. (In Russ.)

27. Bel'chinskaja L.I., Hodosova N.A., Novikova L.A. Vlijanie razlichnyh mehanizmov nagreva sloistogo aljumosilikata na sorbcionnye processy. Soobshhenie 1. Sorbcija vody pri teplovom i jelektromagnitnom (SVCh) nagreve montmorillonite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(5): 781-791. (In Russ.)

28. Essington M.E. Soil and Water Chemistry. CRC Press. Boca Raton London New York Washington D.C. 2004, 534 p.

29. Bahija T., Hamizov R.H., Bavizhev M.D., Konov M.A. Vlijanie SVCh-obrabotki klinoptilolita na ego ionoobmennye kineticheskie svojstva. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(6): 803-812. (In Russ.)

30. Hodosova N.A., Bel'chinskaja L.I., Frolov V.Ju. Vlijanie kislotnoj modifikacii na sorbcionnuju sposobnost' aljumosilikatov. *Nauchnyj vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Serija: Fiziko-himicheskie*



problemy i vysokie tehnologii stroitel'nogo materialovedeniya. 2015; 1(10): 65-71. (In Russ.)

31. Benoit B. Mandelbrot The geometry of nature: Russian translation. M., Institute of Computer Science, 2002, 656 p.

32. Filjak M.M., Chetverikova A.G., Kanygina O.N. Fraktal'nyj formalizm v primenении k analizu SVCh-modifikacii nativnoj gliny. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granicy. 2016; 18(4): 578-585. (In Russ.)*

Информация об авторах / Information about the authors

О.Н. Каныгина – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

О.П. Кушнарева – ст. преподаватель кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия.

В.А. Бабичева – студент Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

Т.О. Лялюкова – студент Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

В.А. Салавьева – студент Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

O.N. Kanygina – doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of chemistry, Orenburg State University, Orenburg, Russia, e-mail: onkan@mail.ru

O.P. Kushnareva – senior lecturer of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg, Russia. e-mail: olga8-11@yandex.ru

V.A. Babicheva – student Orenburg State University, Orenburg, Russia

T.O. Lyalyukova – student Orenburg State University, Orenburg, Russia

V.A. Salavyeva – student Orenburg State University, Orenburg, Russia

Статья поступила в редакцию 24.01.2024; одобрена после рецензирования 01.06.2024; принята к публикации 05.06.2024.

The article was submitted 24.01.2024; approved after reviewing 01.06.2024; accepted for publication 05.06.2024.