

УДК 66.081 : 553.611.6

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА© 2023 О.В. Атаманова<sup>1</sup>, Е.И. Тихомирова<sup>1</sup>, А.С. Глубокая<sup>1</sup>, А.В. Кошелев<sup>2</sup><sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, г. Саратов, Россия<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии,  
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию: 15.09.2023

В статье приводятся результаты сравнения структуры и химического состава двух модификаций бентонита (модифицированный углеродными нанотрубками, гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гидрофобизированный). В работе использовался бентонит с размером гранул 0,1...1,0 мм. Результаты растровой электронной микроскопии поверхности гранул бентонитов обеих исследованных модификаций изучались до и после адсорбции ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . После пропускания через сорбенты модельных растворов  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  при значительном увеличении наблюдалось, что поверхность гранул частично покрыта посторонними включениями (включениями), которые отчетливо просматриваются и выглядят достаточно контрастными по отношению к поверхности гранул сорбентов. Химический состав образцов изучаемых сорбционных материалов был получен с помощью энергодисперсионного спектрометра, встроенного в растровый электронный микроскоп. Сравнительный анализ химического состава поверхностей частиц обеих модификаций бентонита показал, что до пропускания через них модельных растворов бентонит с углеродными нанотрубками включает большее количество углерода, а гидрофобизированный бентонит содержит большее количество кислорода. В обоих образцах преобладающим элементом в структуре является кремний, меньшую долю составляют алюминий, углерод и кислород, еще меньшую – кальций. Незначительную долю составляют металлы – магний, натрий, кальций, железо, калий. Анализ химического состава поверхностей образцов бентонита обеих модификаций, подвергшихся сорбции, показал наличие на поверхности сорбентов значительного количества химических элементов: железа и меди, что подтверждает способность к адсорбции у данных материалов. Лабораторными исследованиями установлены основные механические и физические свойства бентонитов обеих модификаций. Экспериментально установленные наиболее высокие значения адсорбции ионов тяжелых металлов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на бентоните гранулированном, обожженном при температуре 550 °С и гидрофобизированном, отличающемся достаточно высокой удельной поверхностью, позволяют рекомендовать эту модификацию бентонита в качестве эффективного сорбционного материала для очистки воды от ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

*Ключевые слова:* сорбционный материал, бентонит, углеродные нанотрубки, гидрофобизатор, кремнийорганические соединения, растровая электронная микроскопия, структурно-механические свойства, физико-химические свойства, адсорбция, ионы  $Fe^{2+}$ , ионов  $Cu^{2+}$ .

DOI: 10.37313/1990-5378-2023-25-6-155-164

EDN: AQPXHL

## ВВЕДЕНИЕ

Еще в 2013 г. на научной конференции ООН «Всемирная неделя воды» в Стокгольме было отмечено, что 80 % мировых сточных вод сбрасываются в экосистему иногда без очистки или с

*Атаманова Ольга Викторовна, доктор технических наук, профессор кафедры экологии и техносферной безопасности. E-mail: O\_V\_Atamanova@mail.ru*

*Тихомирова Елена Ивановна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой экологии и техносферной безопасности. E-mail: tichomirova\_ei@mail.ru*

*Глубокая Александра Сергеевна, аспирант кафедры экологии и техносферной безопасности. E-mail: aleksagl20@gmail.com*

*Кошелев Алексей Васильевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: koshelevsaratov@gmail.com*

некоторой очисткой. За истекшие 10 лет в этом направлении изменилось совсем не многое. Природные водоемы по-прежнему загрязняются недостаточно очищенными сточными водами, в составе которых большая часть концентраций тяжелых металлов не соответствует установленным стандартам.

Хотя тяжелые металлы, такие как Cd, Zn, Pb, Fe, Cu, Hg, Ni, Mn, Co и др., обычно присутствуют в природных водах в небольших количествах, они считаются наиболее токсичными и широко распространенными компонентами сточных вод. Поступая в живой организм эти тяжелые металлы не метаболизируются, что приводит к накоплению их в мягких тканях, вызывающему опасность для здоровья человека.

Для эффективного удаления тяжелых металлов из водных сред разработаны и в настоящее время используются различные методы, такие как экстракция растворителем, коагуляция, ионный обмен, химическое осаждение, мембранная фильтрация, электрохимические технологии и др. Выбор используемых подходов обычно основывается на расчетах и анализе следующих показателей: затратах, эффективности, надежности, технологичности реализации, воздействии на окружающую среду, практичности и трудоемкости в эксплуатации [1].

Среди применяемых методов очистки водных сред от тяжелых металлов в последнее время наиболее популярным считается метод адсорбции благодаря его «гибкости в работе», возможности применения достаточно простых конструкций фильтрующих систем, возможности снижения токсичности очищаемой водной среды, биологической доступности и эффективности извлечения тяжелых металлов из состава сточных вод. Три основных этапа адсорбции на твердом сорбенте включают: 1) перенос загрязняющего вещества из водного раствора на поверхность сорбционного материала, 2) адсорбцию на твердой поверхности, 3) перенос внутри частицы сорбента [2]. Заряженные загрязнения имеют тенденцию адсорбироваться на противоположно заряженных адсорбентах за счет электростатической силы притяжения. Тяжелые металлы проявляют сильное сродство к поверхностным гидроксильным или другим функциональным группам. Поскольку адсорбция часто является обратимой, так как она сопровождается процессом десорбции (процесс, обратный адсорбции, при котором ионы адсорбата переносятся с поверхности адсорбента), адсорбенты можно регенерировать для многократного использования, что делает этот процесс экономически выгодным и высокоэффективным для получения высококачественного очищения стоков.

Для получения сорбентов, способных извлекать из водных растворов различные загрязняющие вещества, применяют много различных материалов, включая активированные угли, смолы, гели, материалы растительного происхождения. В настоящее время особенно популярными становятся природные сорбционные материалы на основе монтмориллонита. Глинистые породы с большим содержанием монтмориллонита обладают высокой адсорбционной способностью за счет значительной удельной поверхности частиц и микропористой структуры [3-5]. В системах очистки водных сред от ионов тяжелых металлов в последнее время стали достаточно широко применять модифицированные разными способами бентониты, которые являются дешевыми и доступными материалами. Обработка бентонитов различными способами позволяет установить их модификации, обладающие наибольшей эффек-

тивностью извлечения по отношению к различным загрязняющим веществам, в том числе и к ионам тяжелых металлов [6-8].

Целью исследований являлось установление структурно-механических и физико-химических свойств модифицированных бентонитов для обоснования возможности их применения в качестве сорбционных материалов при извлечении из водных растворов ионов тяжелых металлов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся сорбционный материал, изготовленный на основе бентонита Саригюхского месторождения (Республика Армения), следующих модификаций:

- бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками (УНТ), гранулированный и обожженный при температуре 550 °С;

- бентонит гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гидрофобизированный.

Размер бентонитовых гранул обеих модификаций составлял – 0,1÷1,0 мм.

Сорбционный материал, представляющий собой бентонит, модифицированный УНТ, гранулированный и обожженный при температуре 550 °С изготавливался в соответствии с авторской технологией [9] на базе ООО «НПП ЛИС-СКОН» (г. Саратов).

Для гидрофобизации бентонитовых гранул использовалась гидрофобизирующая пропитка производства ООО «НПП Рогнеда» (г. Ст. Купавна), состоящий из смеси кремнийорганических соединений, антисептических добавок и воды. Технология гидрофобизации сорбционного материала состояла в нанесении гидрофобизирующей пропитки на поверхность гранул бентонита. После чего бентонитовые гранулы высушивались в течение 24 часов.

Объектами исследования также являлись модельные растворы медного купороса ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) и железного купороса ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), содержащие ионы  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в концентрациях от 10 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

В качестве основного метода исследования был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) [10]. Была изучена структура образцов бентонита до и после сорбции. Изображения поверхностей гранул бентонита получены в режиме вторичных электронов, эмиссия которых образуется в результате ионизации атомов сорбционного материала изучаемого образца. Поэтому вторичные электроны являются в РЭМ главным источником информации при изучении изображения поверхности. Результаты РЭМ гранул сорбционных материалов получены в нескольких масштабах увеличения.

Показатели механической прочности сорбционных материалов определялась по ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зерни-

стые. Общие технические условия» [11]. Плотность, влажность, пористость и пластичность сорбционных материалов были установлены в соответствии с ГОСТ 22733-2002 «Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности» [12] и ГОСТ 5180-2015 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик» [13]. Площадь удельной поверхности сорбционных материалов определялась на анализаторе газовой сорбции Quantachrome NOVA 4200e (производитель «Anton Paar», США) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Для установления величины адсорбции бентонитовыми сорбентами был применен метод фотометрии с использованием спектрофотометра ПЭ-6100УФ производства Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd, Китай.

Содержание ионов  $Fe^{2+}$  в модельных растворах определяли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.50-96 [14] и ГОСТ 4011-72 [15]. В основу метода положено взаимодействие ионов  $Fe^{2+}$  в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой ( $C_7H_6O_6S$ ) с образованием желтой окраски соединения. Интенсивность окрашивания, пропорциональная массовой концентрации ионов  $Fe^{2+}$ , измерялась при длине волны 430 нм.

Содержание ионов  $Cu^{2+}$  в модельных растворах определяли в соответствии с ПНД 14.1:2.45-96 [16]. Метод основан на взаимодействии кадмия с дитизоном с образованием малиново-розового окрашивания раствора. Оптическая плотность раствора измерялась при длине волны 515 нм.

Статистическая обработка лабораторных экспериментов выполнена на основе пакета программ Statisticafor Windows 6.0 с учетом критериев Стьюдента и Фишера.

Экспериментальные исследования были выполнены в Научно-образовательном центре «Промышленная экология» кафедры экологии и техносферной безопасности, а также в Научно-исследовательском и образовательном центре коллективного пользования в области изучения физико-химических и механических свойств специальных материалов в СГТУ имени Гагарина Ю.А.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты РЭМ в разных масштабах увеличения и химический состав поверхности гранул бентонита, модифицированного УНТ до сорбции показаны на рис. 1 и 2.

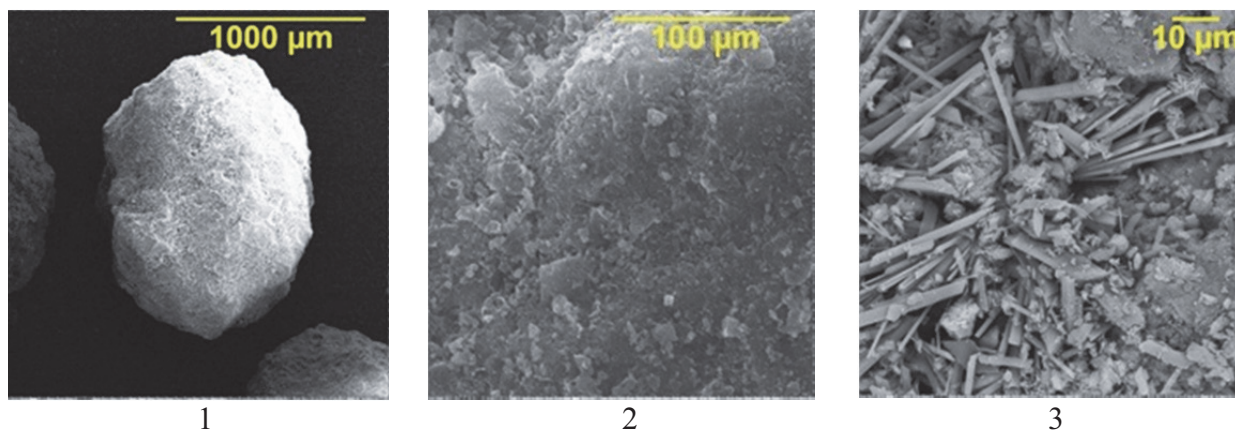


Рис. 1. Морфология поверхности бентонита, модифицированного УНТ, гранулированного и обожженного при температуре 550 °С до сорбции:

1 – увеличение в 100 раз; 2 – увеличение в 500 раз; 3 – увеличение в 2500 раз (режим отраженных электронов)

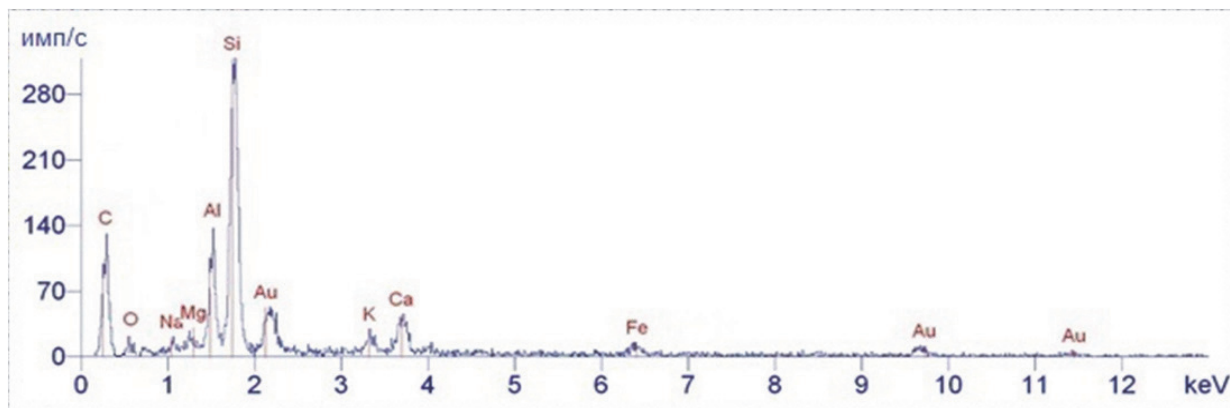
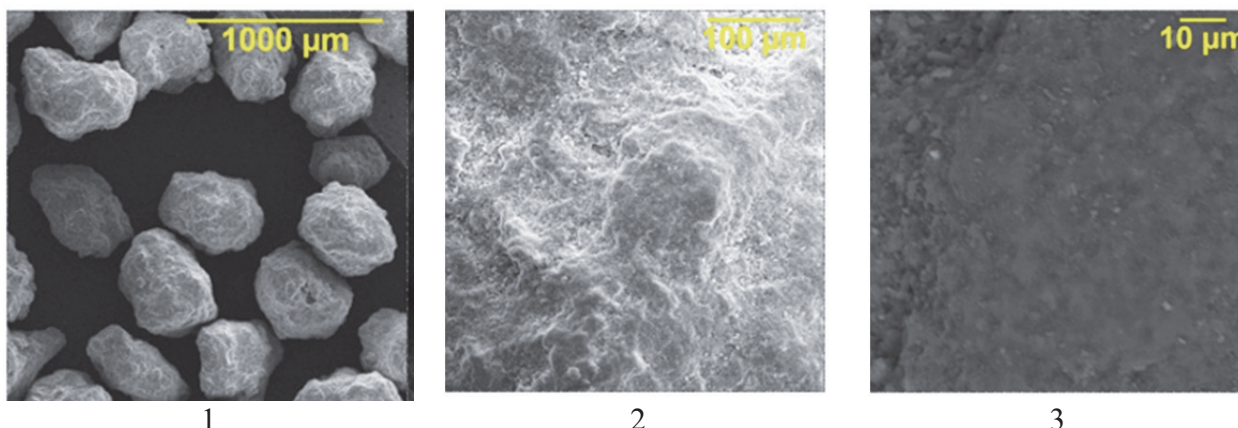


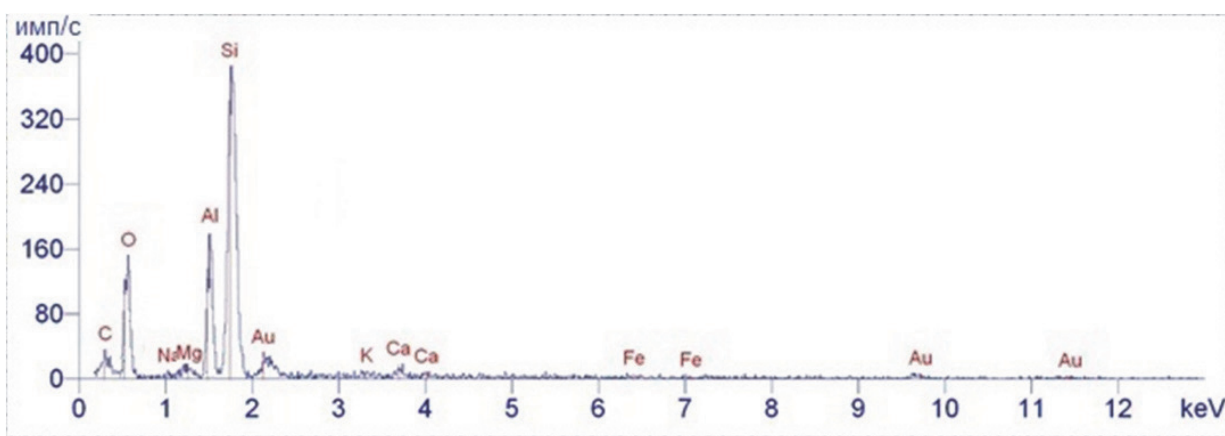
Рис. 2. Химический состав поверхности частиц бентонита, модифицированного УНТ, гранулированного и обожженного при температуре 550 °С до сорбции



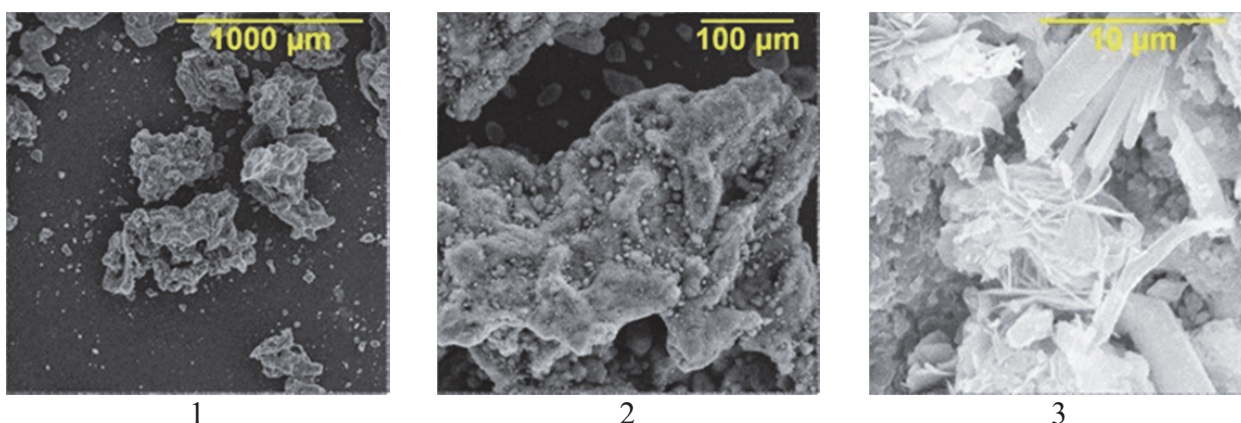


**Рис. 3.** Морфология поверхности гранул обожженного при температуре 550 °С и гидрофобизированного бентонита, до сорбции:

1 – увеличение в 100 раз; 2 – увеличение в 500 раз; 3 – режим отраженных электронов, увеличение в 2500 раз



**Рис. 4.** Химический состав поверхности частиц обожженного при температуре 550 °С и гидрофобизированного бентонита, до сорбции



**Рис. 5.** Морфология поверхности бентонита, модифицированного УНТ после сорбции ионов  $Fe^{2+}$ :

1 – увеличение в 100 раз (режим отраженных электронов);  
2 – увеличение в 500 раз (режим отраженных электронов); 3 – увеличение в 2500 раз

Результаты РЭМ в нескольких масштабах увеличения бентонита гранулированного и гидрофобизированного, и химический состав поверхности гранул бентонита до сорбции показаны на рис. 3 и 4.

Результаты РЭМ в нескольких масштабах увеличения и химический состав поверхности гранул бентонита, модифицированного УНТ, после сорбции ионов  $Fe^{2+}$  показаны на рис. 5 и 6.

Результаты РЭМ в нескольких масштабах увеличения и химический состав поверхности гранул бентонита, модифицированного УНТ после сорбции ионов  $Cu^{2+}$  показаны на рис. 7 и 8.

Результаты РЭМ в нескольких масштабах увеличения и химический состав поверхности гранул гидрофобизированного бентонита после сорбции ионов  $Fe^{2+}$  показаны на рис. 9 и 10.

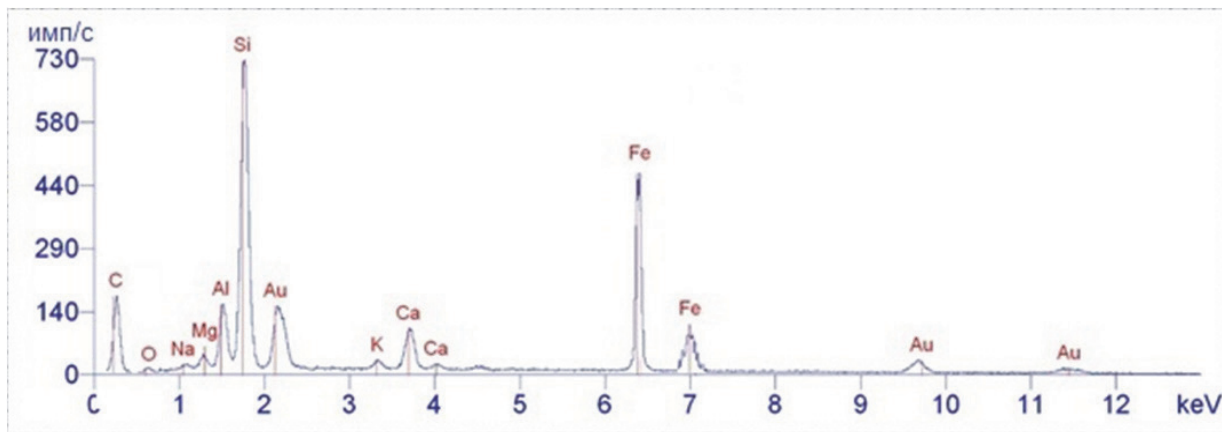


Рис. 6. Химический состав поверхности бентонита, модифицированного УНТ после сорбции ионов Fe<sup>2+</sup>

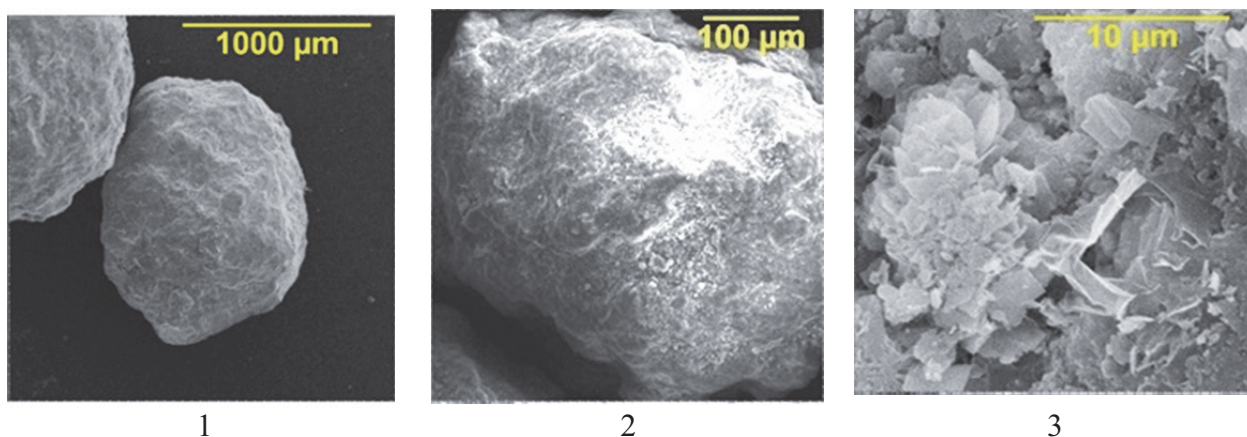


Рис. 7. Морфология поверхности бентонита, модифицированного УНТ после сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>: 1 – режим отраженных электронов, увеличение в 100 раз; 2 – увеличение в 500 раз; 3 – увеличение в 2500 раз

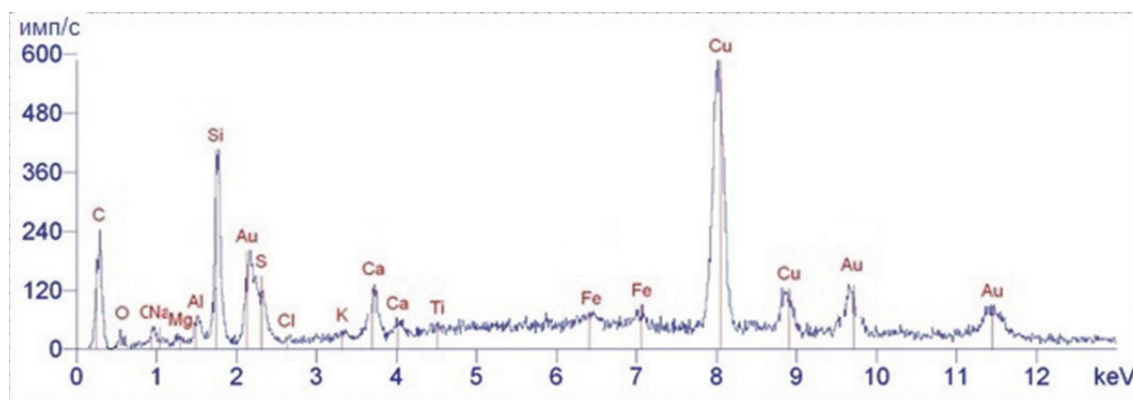


Рис. 8. Химический состав поверхности частиц бентонита, модифицированного УНТ после сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>

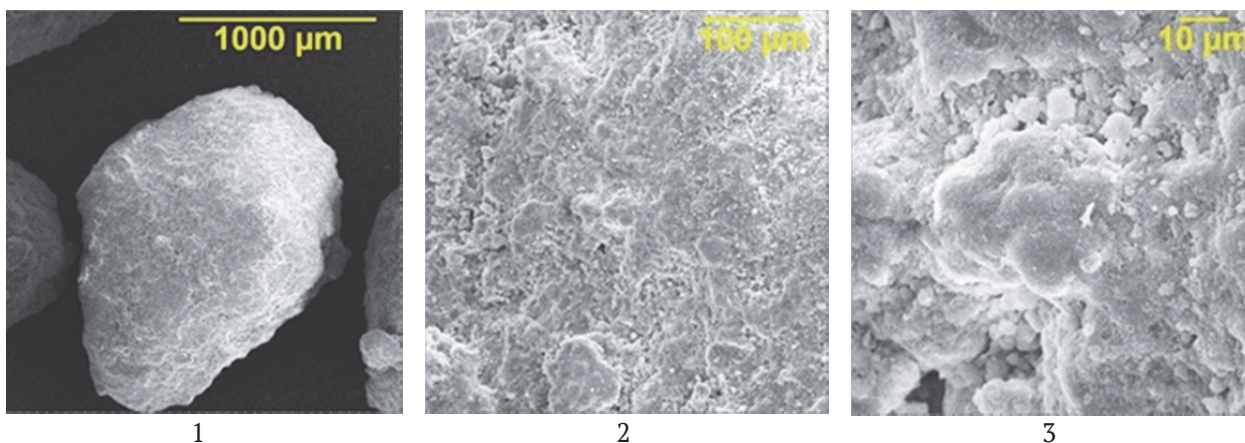
Результаты РЭМ в нескольких масштабах увеличения и химический состав поверхности гранул гидрофобизированного бентонита после сорбции ионов Cu<sup>2+</sup> показаны на рис.11 и 12.

Сравнительный анализ снимков структуры поверхности бентонита, модифицированного УНТ, и гидрофобизированного бентонита после адсорбции показал, что поверхность гранул частично покрыта посторонними вкраплениями

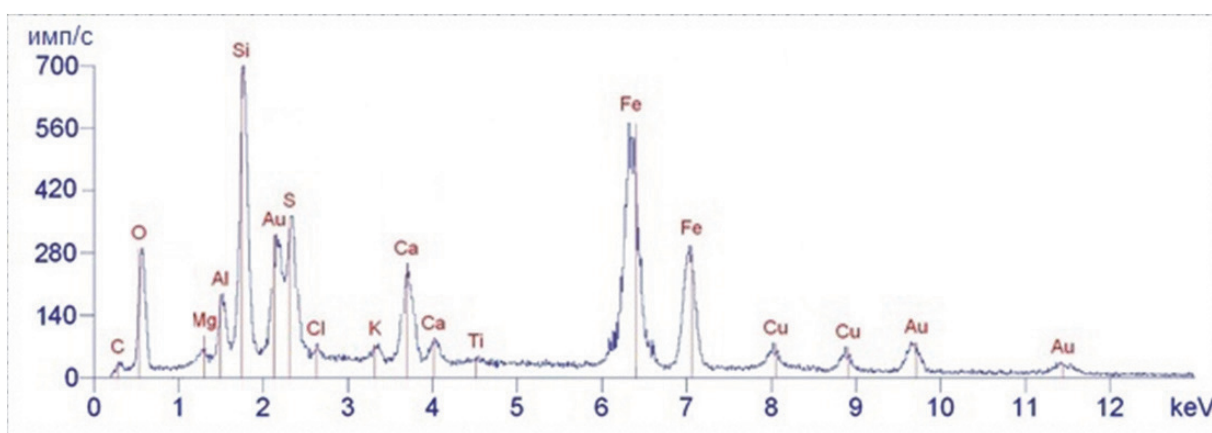
(включениями), которые просматриваются на снимках визуально и выглядят достаточно контрастными по отношению к поверхности гранул сорбента.

Химический состав образцов изучаемых сорбционных материалов был получен с помощью энергодисперсионного спектрометра, встроенного в растровый электронный микроскоп. Данная функция осуществляет-

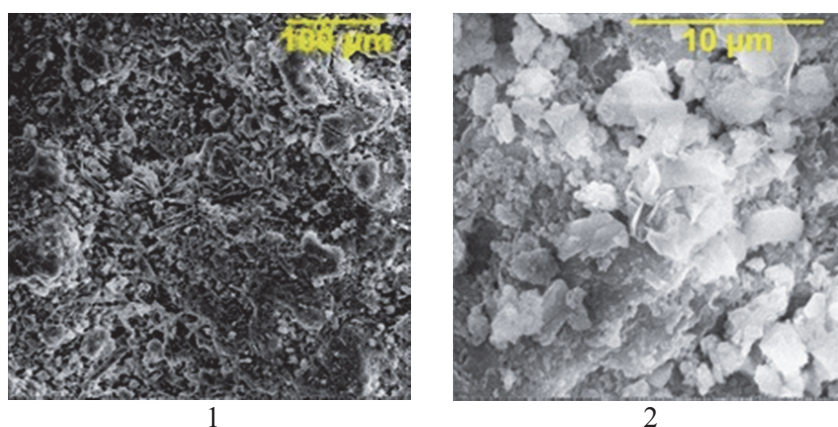




**Рис. 9.** Морфология поверхности гидрофобизированного бентонита после сорбции ионов  $Fe^{2+}$ : 1 – режим отраженных электронов, увеличение в 100 раз; 2 – увеличение в 500 раз; 3 – увеличение в 2500 раз



**Рис. 10.** Химический состав поверхности частиц гидрофобизированного бентонита после сорбции ионов  $Fe^{2+}$

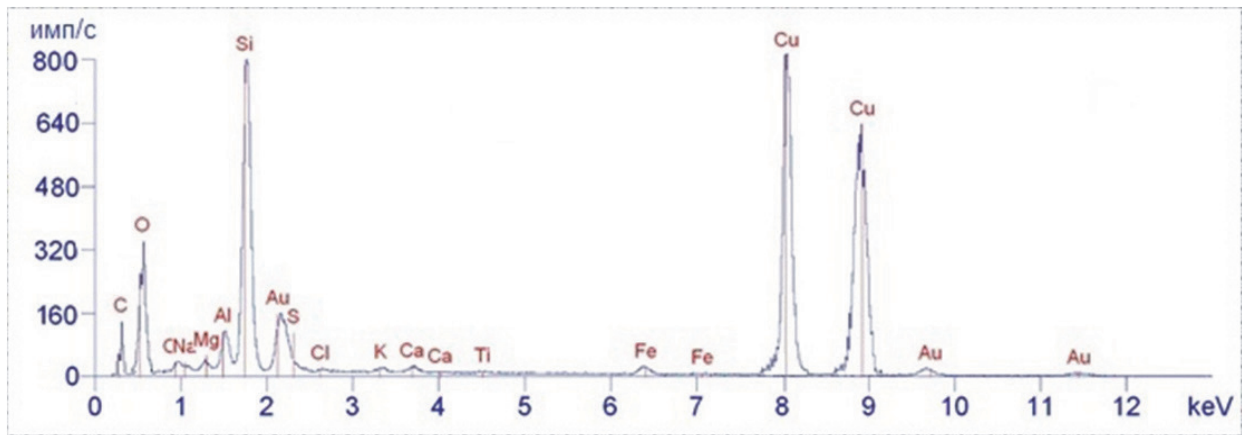


**Рис. 11.** Морфология поверхности гидрофобизированного бентонита после сорбции ионов  $Cu^{2+}$ : 1 – увеличение в 500 раз (режим отраженных электронов); 3 – увеличение в 2500 раз

ся за счет регистрации характеристического рентгеновского излучения, испускаемого поверхностью образца. Химические элементы, входящие в состав поверхностей образцов сорбентов показаны на диаграммах (рис. 2, 4, 6, 8, 10 и 12).

Измеряя положение пиков на полученных диаграммах в спектре характеристического рентгеновского излучения, были установлены

химические элементы, присутствующие в области облучения поверхности образца высокоэнергетическим пучком электронов. На диаграммах химического состава образцов изучаемых сорбционных материалов по оси абсцисс откладывались значения энергии характеристического излучения в килоэлектронвольтах, по оси ординат – интенсивность, пропорциональная счету импульсов в секунду.



**Рис. 12.** Химический состав поверхности частиц гидрофобизированного бентонита после сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$

Сравнительный анализ химического состава поверхности частиц бентонита, модифицированного УНТ, и гидрофобизированного бентонита (рис. 2 и 4) показал основное различие в том, что бентонит с УНТ включает большее количество углерода, в то время, как гидрофобизированный бентонит содержит большее количество кислорода. В обоих образцах преобладающим элементом в структуре является кремний, меньшую долю составляют алюминий, углерод и кислород, еще меньшую – кальций. Незначительную долю составляют металлы – магний, натрий, кальций, железо, калий.

Анализ химического состава поверхностей образцов бентонита обеих модификаций, подвергшихся сорбции, показал наличие на поверхности сорбентов значительного количества химических элементов: железа (рис. 6 и 10) и меди (рис. 8 и 12). Это подтверждает, что данные вещества являются адсорбатами в проведенном эксперименте.

Наличие золота в химическом составе образцов бентонита обеих модификаций, вероятнее всего, обусловлено процедурой напыления его перед анализом для выполнения эксперимента.

Проведенные далее экспериментальные исследования механических и физических свойств бентонита, модифицированного УНТ, и гидрофобизированного бентонита позволили устано-

вить ряд их прочностных характеристик и показали следующие результаты (табл. 1).

Сравнительный анализ показателей структурно-механических свойств модифицированных бентонитов позволяет предположить более эффективную адсорбцию бентонитом, гранулированным, обожженным при температуре 550 °С и гидрофобизированным, несколько менее эффективную – бентонитом, модифицированным УНТ, гранулированным и обожженным при температуре 550 °С.

Установленный энергодисперсионным спектрометрированием химический состав бентонитов подтверждает возможность взаимодействия химических элементов обеих модифицированных бентонитов с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в процессе адсорбции. Проведенная спектрометрия гранул модифицированных бентонитов после адсорбции ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  наглядно показала результат процесса адсорбции в виде включений на поверхности гранул, которые хорошо видны при 2500-кратном увеличении. Проведенные эксперименты позволяют предположить, что при гидрофобизации гранулированного бентонита происходит заполнение гидрофобизатором, главным образом, макропор с размерами более 50 нм. При этом микро- и мезопоры остаются свободными, а также их число возрастает, что способствует

**Таблица 1.** Показатели механической прочности

Показатели	Бентонит модифицированный УНТ	Бентонит гидрофобизированный
Измельчаемость, %	1,00±0,09	0,80±0,06
Истираемость, %	0,17±0,04	0,16±0,05
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,00±0,05	3,30± 0,20
Влажность, %	12,00±0,02	9,00 ± 0,02
Пористость, %	51,00±0,25	48,00±0,20
Число пластичности, %	39,0±0,3	48,5±0,2
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	45,0± 2,8	56,1±3,2

улучшению адсорбционных свойств бентонита по отношению к ионам тяжелых металлов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . Кроме того гидрофобные поверхности обладают системой капилляров, по которым под действием атмосферного давления растворы, содержащие ионы  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  поднимаются выше их начального уровня за счет капиллярного эффекта [17].

Для подтверждения сорбционной способности бентонитов, модифицированных описанными способами, и установления численной величины адсорбции, были дополнительно проведены лабораторные исследования сорбции из водных растворов  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  с повторностью экспериментов до 5 раз.

Результаты исследований (см. табл. 2) показали, что наибольшей величиной адсорбции, а значит и количеством микро- и мезопор из исследованных сорбентов обладает гидрофобизированный гранулированный бентонит.

Подробные исследования адсорбционных свойств бентонита, модифицированного УНТ, по отношению к ионам тяжелых металлов исследованы ранее [18, 19].

Более высокие значения адсорбции ионов тяжелых металлов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на гидрофобизированном бентоните, предварительно гранулированном и обожженном при температуре 550 °С, характеризующемся достаточно высокой удельной поверхностью, позволяют рекомендовать его в качестве эффективного сорбционного материала для очистки воды от ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . Бентонит, модифицированный УНТ, гранулированный и обожженный

## ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить основные структурно-механические показатели сорбционных материалов: бентонита, модифицированного углеродными нанотрубками, гранулированного и обожженного при температуре 550 °С, и бентонита, гранулированного, обожженного при температуре 550 °С и гидрофобизированного.

Анализ структуры поверхностей образцов изучаемых сорбционных материалов и диаграмм химического состава поверхностей сорбентов, выполненных при помощи РЭМ, показал, что оба сорбционных материала адсорбируют на своих поверхностях ионы тяжелых металлов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

Наилучшую адсорбционную способность из исследованных сорбционных материалов показал бентонит, гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гидрофобизированный. Это позволяет предположить образование большего количества микро-, мезопор и капилляров у гидрофобной поверхности, что объясняет увеличение удельной поверхности гидрофобизированного бентонита по сравнению с аналогом.

Сравнительный анализ значений адсорбции ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на исследованных сорбционных материалах (табл. 2) позволяет рекомендовать в качестве наиболее эффективного сорбента для очистки воды от указанных ионов тяжелых металлов бентонит, гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гидрофобизированный.

**Таблица 2.** Адсорбция ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на бентонитовых сорбентах

Сорбционный материал	Адсорбция Г, мг/г	
	ионов $Fe^{2+}$	ионов $Cu^{2+}$
Бентонит, модифицированный УНТ, гранулированный и обожженный при температуре 550 °С	14,00	11,28
Бентонит гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гидрофобизированный	35,64	29,92

при температуре 550 °С, обладающий меньшей удельной поверхностью, сорбирует в 2,6 раза меньше ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  по сравнению с микропористым гидрофобизированным бентонитом. Таким образом, наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам изученных тяжелых металлов обладает бентонит, гранулированный, обожженный при температуре 550 °С и гидрофобизированный, характеризующийся не только достаточно высокой удельной поверхностью, но и наличием развитой микро- и мезопористой структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
2. Шумяцкий, Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие / Ю.И. Шумяцкий. – М.: РХТУ, 2005. – 164 с.
3. Луканин, А.В. Инженерная экология: процессы и аппараты очистки сточных вод и переработки осадков. Учебное пособие / А.В. Луканин. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 205 с.
4. Максимович, Н.Г. Инновационная составляющая природоохранных технологий на основе геохимических барьеров / Н.Г. Максимович //



- Инновационный потенциал естественных наук: в 2 т.: труды междунар. науч. конф. / Перм. ун-т; Естественно-науч. ин – т. Пермь, 2006. Т. II. Экология и рациональное природопользование. Управление инновационной деятельностью. – С. 54 – 59.
5. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана гидросферы при химическом загрязнении: Учеб. Пособие / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М.: Высшая школа, 2012. – 167 с.
  6. Pandey S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. 241(9). Pp. 1091 - 1113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>.
  7. Kurnosov D., Burakov A., Burakova I. Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. *Materialstoday: Proceedings*, 2019. 11(1), 398 - 403. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.003>.
  8. Атаманова, О.В. Повышение сорбционной способности модифицированного бентонита при очистке сточных вод путем его активации / О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, Ж.К. Касымбеков, А.А. Подоксенов // Вода и экология: проблемы и решения. – 2020. – № 1(81). – С. 3. – 12. DOI: 10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12.
  9. Кошелев А.В., Атаманова О.В., Тихомирова Е.И., Скиданов Е.В., Подоксенов А.А. Способ адсорбционной очистки сточных вод, содержащих ароматические соединения бензольного ряда: Пат. 2747540 (РФ). 2021. Заявка № 2020129510; заявлено 07.09.2020 ; опублик. 06.05.2021, Бюл. № 13, 2021.
  10. Masingova E., Luptakova A. Recovery of Metals from Acid Mine Drainage // *Chemical Engineering Transactions*. 2012. vol. 28. Pp. 109 – 114.
  11. ГОСТ Р 51641-2000 Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. – М.: Госстандарт России, 2000. – 13 с.
  12. ГОСТ 22733-2002 Грунты. Метод лабораторного определения максимальной плотности. – М.: Госстандарт России, 2003. – 8 с.
  13. ГОСТ 5180-2015 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. – М.: Госстандарт России, 2016. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200126371>.
  14. ПНД Ф 14.1:2.50-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. – М.: ГУАК, 2004. – 18 с.
  15. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – М.: Издательство стандартов, 2008. – 8 с.
  16. ПНД Ф 14.1:2.4.48-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. – М.: – ФБУ «ФЦАО», 2011. 20 с.
  17. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф.А., Каменщиков Е.И. Богомольный. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
  18. Атаманова, О.В. Исследование механизмов адсорбции ионов Fe(II) и Cu(II) бентонитом, модифицированным углеродными нанотрубками / О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, А.С. Глубокая, А.А. Подоксенов // *Химическая безопасность - Chemicalsafetyscience*. – 2020. – № 4(2). – С. 147 – 159.
  19. Атаманова, О.В. Адсорбция ионов тяжелых металлов бентонитом, модифицированным углеродными нанотрубками, после кислотной активации / О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, Н.В. Веденеева, А.С. Глубокая, А.А. Подоксенов // *Химический бюллетень - Chemical Bulletin*. – 2021. – Т. 4. – № 3. – С. 56-66.

## STUDYING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SORPTION MATERIALS MADE ON THE BASIS OF MODIFIED BENTONITE

© 2023 O.V. Atamanova<sup>1</sup>, E.I. Tikhomirova<sup>1</sup>, A.S. Glubokaya<sup>1</sup>, A.V. Koshelev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

<sup>2</sup>State Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Moscow, Russia

The results of comparing the structure and chemical composition of two modifications of bentonite (modified with carbon nanotubes, granulated and fired at a temperature of 550 °C and granulated, fired at a temperature of 550 °C and hydrophobized) are given in the article. In the work, bentonite with a granule size of 0.1 ... 1.0 mm was used. The results of scanning electron microscopy of the surface of bentonite granules of both studied modifications were studied before and after the adsorption of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions. After passing model solutions of CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O and FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O through the sorbents at a significant magnification, it was observed that the surface of the granules is partially covered with foreign inclusions (inclusions), which are visible at a significant magnification and look quite contrasting with respect to the surface of the sorbent granules. The chemical composition of the samples of the studied sorption materials was obtained using an energy-dispersive spectrometer built into a scanning electron microscope. A comparative analysis of the chemical composition of the surfaces of particles of both modifications of bentonite showed that before passing through them model solutions, bentonite with carbon nanotubes contains a larger amount of carbon, and hydrophobized bentonite contains a larger amount of oxygen. In both samples, silicon is the predominant element in the structure, aluminum, carbon, and oxygen make up a smaller proportion, and even less is calcium. A small proportion are metals - magnesium, sodium,

calcium, iron, potassium. An analysis of the chemical composition of the surfaces of bentonite samples of both modifications subjected to sorption showed the presence on the surface of the sorbents of a significant amount of chemical elements: iron and copper, which confirms the adsorption capacity of these materials. Laboratory studies have established the basic mechanical and physical properties of bentonites of both modifications. The experimentally established highest adsorption values of heavy metal ions  $Fe^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  on granular bentonite, fired at a temperature of 550 °C and hydrophobized, characterized by a sufficiently high specific surface area, make it possible to recommend this modification of bentonite as an effective sorption material for water purification from  $Fe^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions.

**Keywords:** sorption material, bentonite, carbon nanotubes, water repellent, organosilicon compounds, scanning electron microscopy, structural and mechanical properties, physicochemical properties, adsorption,  $Fe^{2+}$  ions,  $Cu^{2+}$  ions.

DOI: 10.37313/1990-5378-2023-25-6-155-164

EDN: AQPXHL

## REFERENCES

1. Koganovskij, A.M. Ochistka i ispol'zovanie stochnyh vod v promyshlennom vodosnabzhenii / A.M. Koganovskij [i dr.]. – M.: Himiya, 1983. – 288 s.
2. Shumyackij, Yu.I. Adsorbcionnye processy: uchebnoe posobie / Yu.I. SHumyackij. – M.: RHTU, 2005. – 164 s.
3. Lukanin, A.V. Inzhenernaya ekologiya: processy i apparaty ochistki stochnyh vod i pererabotki osadkov. Uchebnoe posobie / A.V. Lukanin. – M.: INFRA-M, 2017. – 205 s.
4. Maksimovich, N.G. Innovacionnaya sostavlyayushchaya prirodoohrannyhtekhnologii'naosnovegeohimicheskikh bar'erov / N.G. Maksimovich // Innovacionnyi' potencial estestvennyh nauk: v 2 t.: trudy mezhdunar. nauch. konf. / Perm. un-t; Estestvenno-nauch. in - t. Perm', 2006. T.II. Ekologiya i racional'noe prirodopol'zovanie. Upravlenie innovacionnoi? deyatel'nost'yu. – S. 54 – 59.
5. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N. Ekologiya i ohrana gidrosfery pri himicheskom zagryaznenii: Ucheb. Posobie / D.S. Orlov, L.K. Sadovnikova, I.N. Lozanovskaya. – M.: Vysshaya shkola, 2012. – 167 s.
6. Pandey S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. Journal of Molecular Liquids. 2017. 241(9). Rr. 1091 - 1113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>.
7. Kurnosov D., Burakov A., Burakova I. Development of a bentonite clay/carbon nanotubes composite for liquid-phase adsorption. Materialstoday: Proceedings, 2019. 11(1), 398 - 403. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.01.003>.
8. Povyshenie sorbicionnoi? sposobnosti modifitsirovannogo bentonita pri ochistke stochnyh vod putem ego aktivacii / O.V. Atamanova, E.I. Tihomirova, ZH.K. Kasymbekov, A.A. Podoksenov // Voda i ekologiya: problemy i resheniya. – 2020. – № 1(81). – S. 3. – 12. DOI: 10.23968/2305-3488.2020.25.1.3-12.
9. Koshelev A.V., Atamanova O.V., Tihomirova E.I., Skidanov E.V., Podoksenov A.A. Sposob adsorbicionnoj ochistki stochnyh vod, soderzhashchih aromatische skedineniya benzol'nogo ryada: Pat. 2747540 (RF). 2021. Zayavka № 2020129510; zayavleno 07.09.2020 ; opubl. 06.05.2021, Byul. № 13, 2021.
10. Macingova E., Luptakova A. Recovery of Metals from Acid Mine Drainage // Chemical Engineering Transactions. 2012. vol. 28.Rp. 109 – 114.
11. GOST R 51641-2000 Materialy fil'truyushchie zernisty. Obshchie tekhnicheskie usloviya. – M.: Gosstandart Rossii, 2000. – 13 s.
12. GOST 22733-2002 Grunty. Metod laboratornogo opredeleniya maksimal'noj plotnosti. – M.: Gosstandart Rossii, 2003. – 8 s.
13. GOST 5180-2015 Grunty. Metody laboratornogo opredeleniya fizicheskikh harakteristik. M.: Gosstandart Rossii, 2016. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200126371>.
14. PND F 14.1:2.50-96. Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj koncentracii obshchego zheleza v prirodnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s sul'fosalicilovoj kislotoj. – M.: GUAK, 2004. – 18 s.
15. GOST 4011-72. Voda pit'evaya. Metody izmereniya massovoj koncentracii obshchego zheleza. – M.: Izdatel'stvo standartov, 2008. – 8 s.
16. PND F 14.1:2:4.48-96. Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika izmerenij massovoj koncentracii ionov medi v pit'evykh, poverhnostnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s dietilditiokarbamatom svinca. – M.: – FBU «FCAO», 2011. 20 s.
17. Kamenshchikov F.A., Bogomol'nyj E.I. Udalenie nefteproduktov s vodnoj poverhnosti i grunta / F.A., Kamenshchikov E.I. Bogomol'nyj. – M.- Izhevsk: Institut komp'yuternyh issledovanij, 2006. – 528 s.
18. Atamanova, O.V. Issledovanie mekhanizmov adsorbicii ionov Fe(II) i Cu(II) bentonitom, modifitsirovannym uglerodnymi nanotrubkami / O.V. Atamanova, E.I. Tihomirova, A.S. Glubokaya, A.A. Podoksenov // Himicheskaya bezopasnost' - Chemicalsafetyscience. – 2020. – № 4(2). – S. 147 – 159.
19. Atamanova, O.V. Adsorbiciya ionov tyazhelyh metallov bentonitom, modifitsirovannym uglerodnymi nanotrubkami, posle kislotnoj aktivacii / O.V. Atamanova, E.I. Tihomirova, N.V. Vedeneeva, A.S. Glubokaya, A.A. Podoksenov // Himicheskij byulleten' – Chemical Bulletin. – 2021. – T. 4. – № 3. – S. 56-66.

Olga Atamanova, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Ecology and Technosphere Safety. E-mail: [o.v.atamanova@mail.ru](mailto:o.v.atamanova@mail.ru)  
Elena Tikhomirova, Doctor of Biology Sciences, Professor, Head of Department of Ecology and Technosphere Safety. E-mail: [tichomirova\\_ei@mail.ru](mailto:tichomirova_ei@mail.ru)

Alexandra Glubokaya, Post-Graduate Student of the Department of Ecology and Technosphere Safety 3 Years of Study. E-mail: [aleksag120@gmail.com](mailto:aleksag120@gmail.com)  
Aleksy Koshelev, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher of State Research Institute of Organic Chemistry and Technology. E-mail: [koshelevsarotov@gmail.com](mailto:koshelevsarotov@gmail.com)