

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Рысев Антон Петрович

**Разработка метода регулирования адсорбционной способности
природного монтмориллонита для извлечения анионных примесей
из водных растворов**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент Конькова Татьяна Владимировна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
Гордина Наталья Евгеньевна

профессор кафедры технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

доктор химических наук
Голубева Ольга Юрьевна

ведущий научный сотрудник ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

кандидат технических наук
Нистратов Алексей Викторович

доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2021 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 ауд. 443, конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01

Кандидат технических наук Стоянова А.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы обусловлена высоким промышленным спросом на многофункциональные и экологически безопасные адсорбенты для жидкофазных процессов. Среди перспективных материалов, отвечающих указанным требованиям, следует указать монтмориллонит (ММТ) – слоистый алюмосиликат группы смектитов являющийся одним из самых распространённых в природе амфотерных ионообменников. Возможность регулирования пористости в широких пределах, а также наличие в структуре монтмориллонита различных по химической активности центров, которые могут служить центрами адсорбции как катионов, так и анионов, обуславливают неослабевающий интерес к исследованиям в области поиска новых способов его модифицирования.

Степень разработанности: в периодической российской и зарубежной научной литературе представлен широкий спектр исследований возможности улучшения адсорбционной способности монтмориллонита за счёт модифицирования его поверхности, в частности для увеличения ёмкости в отношении анионов. Однако, акцент в объяснении механизма изменения адсорбционной способности делается исключительно на свойствах вводимого в структуру минерала модификатора; свойствами и ёмкостью самого монтмориллонита пренебрегают, рассматривая его в качестве инертного носителя. Не разработано единого научного подхода к выбору модификатора и объяснению его влияния на адсорбционную способность монтмориллонита, в результате чего существующие методы модифицирования носят несистемный характер.

Цель работы: разработка метода регулирования адсорбционной способности монтмориллонита и получение адсорбентов для извлечения анионных примесей из водных растворов.

Основные задачи:

1. Исследование механизма инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными поверхностно-активными веществами.
2. Исследование зависимости между степенью деламинации слоистого каркаса монтмориллонита в воде и изменениями в двойном электрическом слое его частиц.
3. Исследование зависимости между знаком заряда адсорбируемых ионов и типом доступной для адсорбции поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита.
4. Исследование механизма адсорбции анионных азокрасителей на монтмориллоните, модифицированном раствором метасиликата натрия.
5. Разработка технологии модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия.

Научная новизна:

1. Расширены представления о механизме инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными ПАВ, адсорбция анионов на котором включает две последовательные стадии: адсорбцию на поверхности рёбер и анионообменную адсорбцию на поверхности граней.
2. Установлена зависимость между знаком адсорбируемого монтмориллонитом иона и степенью деламинации его каркаса в водной среде. Знак адсорбируемого иона зависит от типа

доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита в воде, что в целом определяет знак и величину ζ -потенциала поверхности частиц адсорбента.

3. Установлен хемосорбционный механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия.

Практическая значимость:

Разработана технология модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия позволяющая получить экологически безопасный, хорошо фильтруемый материал, обладающий адсорбционной способностью в отношении анионов. Техническая новизна изобретения подтверждена патентом RU 2 714 077 C1 от 11.02.2020. Полученный материал также обладает каталитической активностью в реакции окислительной деструкции органических веществ в водной фазе по механизму Фентона-Раффа.

Методология и методы исследования: для определения состава, структуры, текстурных и поверхностных свойств адсорбентов использовались методы рентгенфлуорисцентной спектроскопии, рентгенофазовой дифрактометрии, ИК-спектроскопии, волюмометрического анализа, сканирующей электронной и оптической микроскопии, методы электрофореза и динамического рассеяния света и др. Состав рабочих растворов исследовался методом электронной спектроскопии с применением стандартных аналитических методик. Механизм адсорбции анионов оценивался по критериям, рассчитанным на основании моделей, применяемых для описания процессов жидкофазной адсорбции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ зависимости между изменениями в структуре и характере поверхности монтмориллонита, модифицированного катионными ПАВ и его адсорбционной способностью в отношении анионов.

2. Результаты исследования адсорбции меди на образцах монтмориллонита с различной склонностью к деламации каркаса в водной среде.

3. Анализ зависимости между типом доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита в водной среде и видом адсорбируемого иона.

4. Анализ зависимости между изменениями в структуре и характере поверхности монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия и его адсорбционной способностью в отношении анионов (хроматов, азокрасителей).

5. Технологическая схема модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия.

Степень достоверности и апробация результатов:

Результаты исследования обсуждались на: IV Всероссийской конференции по химической технологии, Москва, 2012; III Международной научной конференции "Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья", 2012, Белгород; III Всероссийской молодёжной конференции с элементами научной школы "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", 2012, Москва; XV–XVI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ 2019–2020", Москва; XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", 2019, Москва; – 9-й Международной научно-практической конференции "Экологические проблемы промышленных городов:", 2019 Саратов; IV Всероссийском научном симпозиуме (с международным участием)

«Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», 2019 Иваново-Суздаль; VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», 2020, Чебоксары; II Международном симпозиуме «Innovations in Life Sciences», 2020, Белгород; «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Костромская обл., 2021.

Публикации по теме исследования.

Опубликовано 17 работ, из них 1 статья в рецензируемом научном журнале; 4 публикации в изданиях, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science, 11 тезисов докладов на конференциях, 1 патент на изобретение.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов исследования и их обсуждения, технологической части, выводов и списка литературных источников. Диссертация изложена на 153 страницах, включает 33 таблицы и 60 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** актуализирована тема диссертации, обоснованы цели и задачи исследования, а также представлены доводы в пользу новизны и практической значимости выполненной работы.

В **литературном обзоре** проанализированы достоинства и недостатки различных способов водоочистки, среди которых адсорбция может быть признана оптимальным методом для удаления из промышленных сточных вод истинно растворимых примесей, концентрация которых не превышает 50 мг/л. Обоснован выбор природного слоистого алюмосиликата монтмориллонита в качестве экологически безопасного и многофункционального адсорбента. Описаны строение минерала, типы поверхностных адсорбционных центров в его структуре, а также коллоидные свойства его частиц в водной среде, препятствующие использованию необработанного монтмориллонита в качестве адсорбента для анионных примесей. Представлен обзор методов модифицирования адсорбционных свойств монтмориллонита, наиболее часто встречающихся в периодической научной литературе с указанием на отсутствие единого подхода к объяснению механизма их воздействия на минерал.

Во **второй главе** представлено описание объектов и методов исследования, а также адсорбционных и кинетических моделей, применявшихся для математической обработки полученных экспериментальных данных, статистических критериев для оценки надёжности полученных результатов.

Третья глава содержит результаты научных исследований и включает в себя три части.

Первая посвящена уточнению механизма инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ). Считается, что адсорбция анионов на таких материалах происходит за счёт анионообмена между раствором и молекулами КПАВ в межслоевом пространстве ММТ.

Объекты исследования: образцы глины Таганского месторождения с содержанием ММТ ≥ 95 масс. %, модифицированные двумя КПАВ – бромидом тетрабутиламмония (ТБАБ) $(C_4H_9)_4NBr$ (образцы А и Б) и хлоридом дидецилдиметиламмония (ДДАХ) $C_{22}H_{48}NCl$ (образцы В и Г), взятыми в количестве, равном удвоенному значению удельной катионообменной ёмкости

ММТ. Модифицирование проводилось растворами КПАВ с концентрациями выше (образцы Б и Г) и ниже (образцы А и В) их критических концентраций мицеллообразования (ККМ). Завершение катионообменной реакции, а также образование двойного слоя модификатора было подтверждено данными ИК-спектроскопии (появление полос $\nu_{\text{CH}_3}^s=2965\text{--}2960\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_3}^{as}=2875\text{--}2870\text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{CH}_3}=1490\text{--}1450\text{ см}^{-1}$) и элементного анализа (таблица 1). Адсорбционная способность образцов исследована на примере $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и NO_3^- .

Таблица 1 – Элементный состав образцов

м. %	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
ММТ	4,88	56,73	0,52	1,53	7,86	24,21	0,89	3,39
м. %	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Br	
А	19,21	44,36	1,43	7,12	22,07	2,53	2,98	
Б	20,26	41,12	1,36	7,01	24,56	2,48	3,21	
В	27,02	43,52	1,05	6,18	18,87	2,22	1,14	
Г	27,94	42,86	0,96	6,09	18,58	2,17	1,40	

Адсорбционная способность в отношении анионов у образцов коррелировала с изменением знака ζ -потенциала поверхности их частиц. У обр. А и Б произошло смещение ζ -потенциала в положительную область по сравнению с исходным ММТ, однако он остался отрицательным ($\zeta_{\text{ММТ}}=-23,8\text{ мВ}$; $\zeta_{\text{А}}=-4,2\text{ мВ}$; $\zeta_{\text{Б}}=-2,8\text{ мВ}$). Анионы данные образцы не адсорбировали. У обр. В и Г произошла перезарядка поверхности ($\zeta_{\text{В}}=+2,6\text{ мВ}$; $\zeta_{\text{Г}}=+4,3\text{ мВ}$) и появилась адсорбционная способность в отношении анионов (рисунок 1).

Высокая скорость адсорбции хромат-анионов (рисунок 2), зависимость адсорбции от знака и величины ζ -потенциала, корреляция экспериментальных изотерм адсорбции с моделью Редлиха-Петерсона при 20°C (при $i=0,6$, $R^2=0,999$) и Ленгмюра при 60°C ($R^2=0,998$ для В и $R^2=0,990$ для Г), а также кинетических кривых адсорбции с моделью псевдо-второго порядка ($R^2>0,992$ для В и Г) в совокупности со значительным уменьшением текстурных свойств образцов (таблица 2) свидетельствуют, что адсорбция протекает на наружной поверхности частиц, а не в межслоевом пространстве. Об этом же говорит незначительный вклад внутренней диффузии в общую скорость процесса (по результатам аппроксимации моделью Вебера-Морриса и Бойда). Увеличение адсорбции при понижении pH как в случае хроматов (рисунок 4), форма которых в растворе зависит от pH, так и в случае pH-независимых нитрат-анионов (В: $q_{\text{pH}=7}=1,08\text{ мг }(\text{NO}_3^-)/\text{г}$; $q_{\text{pH}=2}=1,76\text{ мг }(\text{NO}_3^-)/\text{г}$. Г: $q_{\text{pH}=7}=1,94\text{ мг }(\text{NO}_3^-)/\text{г}$; $q_{\text{pH}=2}=2,42\text{ мг }(\text{NO}_3^-)/\text{г}$), свидетельствует, что адсорбционными центрами являются алюмоиольные и силаноиольные группы - единственные pH-зависимые структуры ММТ, расположенные на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв. Против анионообмена с молекулами КПАВ, также говорит постоянство соотношения Si/Cl в составе образцов до и после адсорбции хромат-анионов (таблица 1).

Сдвиг значений ζ -потенциала поверхности частиц в положительную область обусловлен: **а.** уменьшением доступа к внутренней отрицательно заряженной поверхности алюмосиликатных слоёв ММТ, о чём свидетельствует многократное уменьшение значений его текстурных свойств в результате блокирования межслоевого пространства молекулами КПАВ; **б.** предотвращением расслаивания структуры минерала в воде (рисунок 3) вследствие изменения характера поверхности с гидрофильного на гидрофобный, что подтверждается сравнением изотерм адсорбции паров воды (рисунок 5).

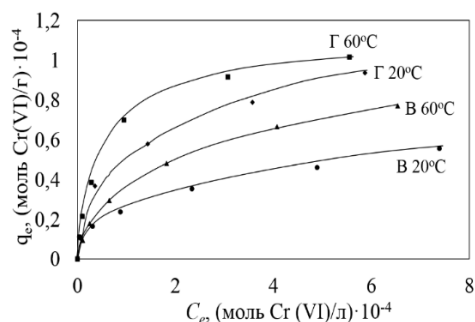


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

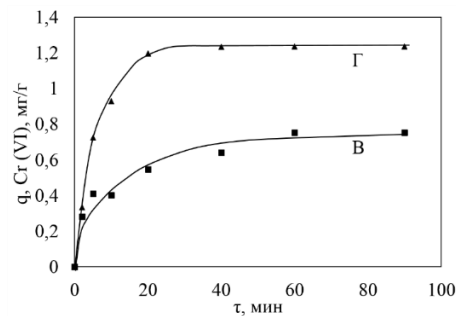


Рисунок 2 – Кинетика адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 20°C

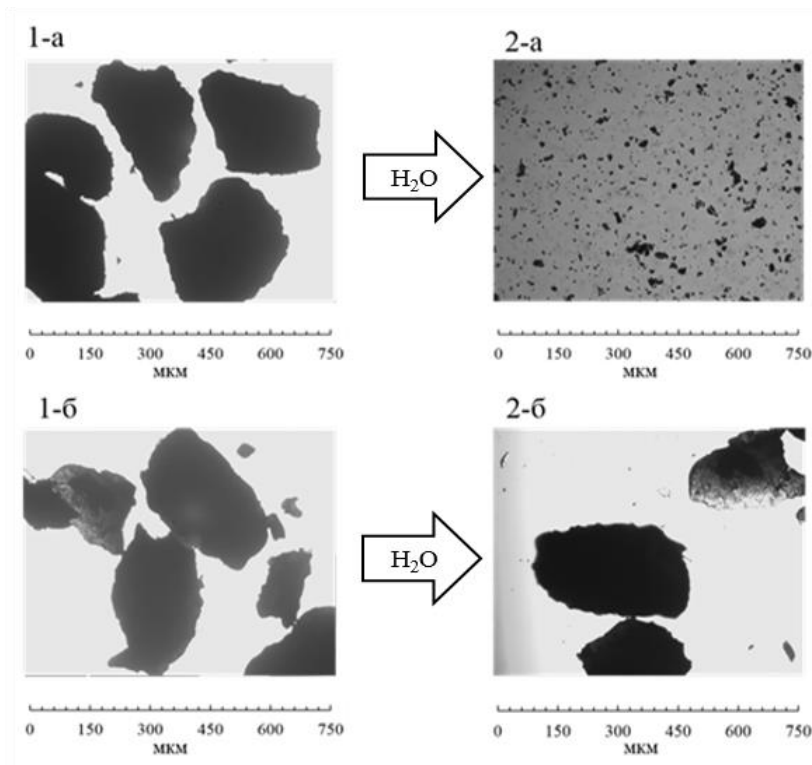


Рисунок 3 – Оптическая микроскопия частиц исх. ММТ в сухом состоянии (1-а) и в воде (2-а); частиц образца В - в сухом состоянии (1-б) и в воде (2-б)

Таким образом, для адсорбтива в растворе остаётся доступной лишь поверхность рёбер алюмосиликатных слоёв монтмориллонита с расположенными на них группами Si/Al-OH_2^+ . Доступ к поверхности граней, несущей перманентный отрицательный заряд, практически полностью ограничен молекулами КПАВ.

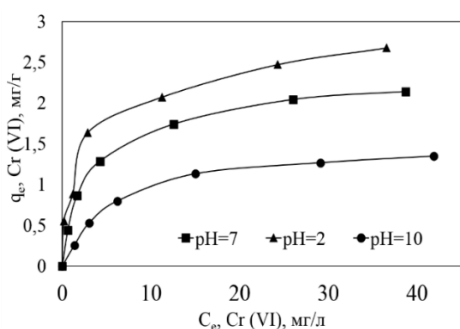


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при различных значениях pH (обр. В)

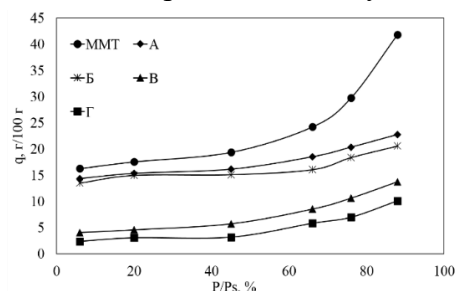


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции паров воды

Таблица 2 – Текстульные свойства образцов

Образец	ММТ	А	Б	В	Г
$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	73,60	3,76	2,25	1,91	1,82
$V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$	0,075	0,007	0,003	0,010	0,004
$V_{мт}, \text{см}^3/\text{г}$	0,035	0,001	0,001	0,001	0,001

Установлено, что модифицирующий эффект КПАВ зависит от длины его углеводородного радикала и определялся силой соответствующего четвертичного аммониевого основания. ТБАБ и ДДАХ подвергаются гидролизу по катиону. Чем длиннее углеводородный радикал КПАВ, тем слабее органическое основание и, соответственно, ниже рН раствора модификатора: $\text{pH}_{\text{ТБАБ}} = 5,9$, $\text{pH}_{\text{ДДАХ}} = 2,8$ (для 0,05 М р-ов). Следовательно, при модифицировании ММТ происходит также протонирование терминальных алюмоиольных/силаноиольных групп. Этим объясняется отсутствие адсорбционной способности у образцов модифицированных ТБАБ – их поверхностные группы были протонированы в недостаточной степени (присутствует положительный сдвиг ζ -потенциала, но перезарядка поверхности не происходит), т.к. значение рН р-ра модификатора близко по значению к точке нулевого заряда ММТ ($\text{pZ}=0 \sim 5,5-6,5$).

Наличие в растворе противоионов КПАВ в количестве, примерно эквивалентном величине адсорбции удаляемых анионов, на котором основано предположение об анионообменном механизме процесса, приводимого в литературных источниках, объясняется постепенным разрушением структуры адсорбента в воде и вымыванием в раствор молекул модификатора, что подтверждается данными УФ-спектроскопии (рисунок 6). На УФ-спектрах жидкой фазы, отделенной от суспензии образцов модифицированного ММТ в воде по истечении 2-4 часов, регистрировалось появление полосы поглощения с максимумом при 190 нм, соответствующей запрещённому $n \rightarrow \sigma^*$ переходу аминов.

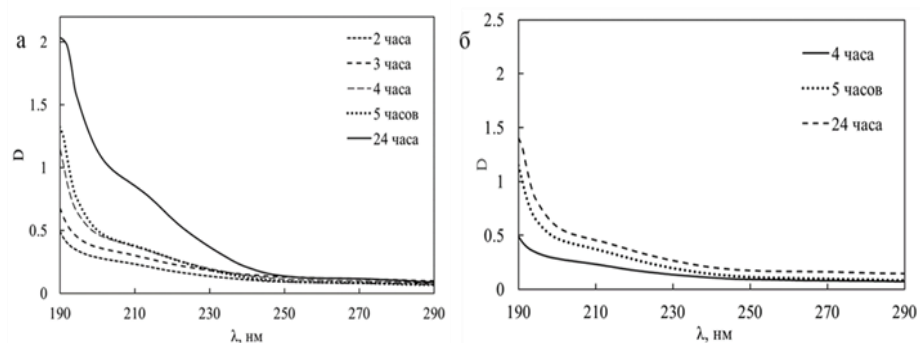


Рисунок 6 – УФ-спектры жидкой фазы суспензий образцов модиф. ДДАХ: а – $c < \text{KKM}$; б – $c > \text{KKM}$

Таким образом, адсорбция анионов на модифицированном КПАВ монтмориллоните происходит в два последовательных этапа. На первом этапе, когда структура адсорбента ещё стабильна (1-4 ч) адсорбция происходит на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв и обусловлена взаимодействием анионов с Si/Al-OH_2^+ группами. Скорость адсорбции анионов на первом этапе высока, а величина адсорбции зависит от рН среды. Когда органо-минеральная структура адсорбента разрушается, и для адсорбтива становится доступна поверхность граней алюмосиликатных слоёв ММТ с закреплёнными на ней молекулами КПАВ, становится возможен анионообмен с молекулами модификатора.

Во второй части работы изучена зависимость между степенью деламинации частиц ММТ в водной среде и его катионообменной способностью. Объекты исследования: модифицированные образцы ММТ с различной склонностью к деламинации структуры в водной среде. Степень деламинации ММТ в воде определяется типом межслоевого обменного катиона в его структуре. Na-монтмориллонит (обр. Mt-Na) способен расслаиваться вплоть до элементарных алюмосиликатных слоёв, Са-монтмориллонит (обр. Mt-Ca) сохраняет в воде структуру из 7-8

алюмосиликатных слоёв. Синтез, методом пилларирования, в межслоевом пространстве ММТ алюмоокислородных столбцов (обр. Mt-Pil), позволяет увеличить силу связи между алюмосиликатными слоями и способствует сохранению в водной среде ещё более крупных агрегатов.

Завершение реакции обмена смешанных межслоевых катионов природного ММТ на монокатион, а также образование межслоевых пилларов подтверждено данными элементного анализа (таблица 3) и увеличением значения текстурных свойств (таблица 4). Адсорбционная способность образцов была исследована на примере катионов Cu^{2+} .

Адсорбция Cu^{2+} (рисунок 7) была пропорциональна дисперсности частиц образцов, повышению которой соответствовало постепенное уменьшение ζ -потенциала (таблица 5). Скорость адсорбции (рисунок 8) была тем медленнее и тем сильнее зависела от внутренней диффузии адсорбтива ($R^2_{\text{Вебер-Моррис}}$: Mt-Na – 0,521; Mt-Ca – 0,842; Mt-Pil – 0,916), чем более крупные по размерам агрегаты алюмосиликатных слоёв монтмориillonита сохранялись в водной среде.

Таблица 3 – Элементный анализ образцов

Исходный монтмориillonит (масс. %)								Образец Mt-Ca (масс. %)							
C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
4,88	56,73	0,52	1,53	7,86	24,21	0,89	3,39	4,31	58,94	-	1,49	8,02	22,62	1,65	2,97
Образец Mt-Na (масс. %)								Образец Mt-Pil (масс. %)							
C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
4,37	57,89	1,43	1,65	7,71	23,85	0,08	3,02	2,47	66,71	0,19	1,03	10,33	16,85	0,15	2,27

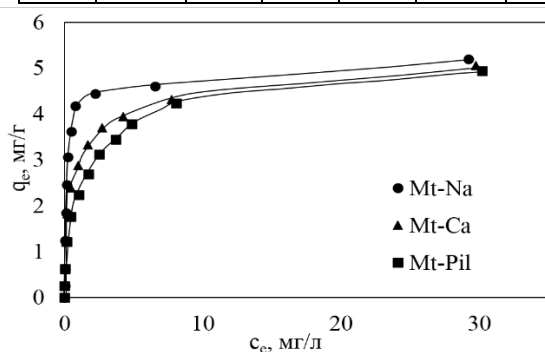


Рисунок 7 – Изотермы адсорбции Cu^{2+} , 20°C

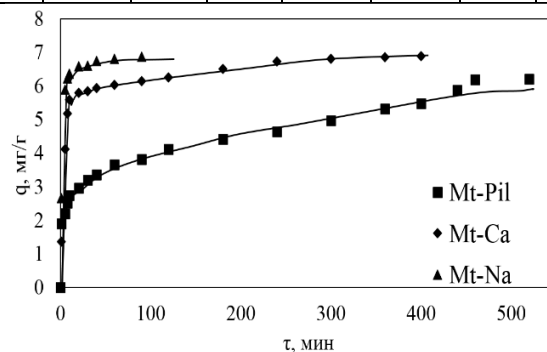


Рисунок 8 – Кинетика адсорбции Cu^{2+} , 20°C

Таблица 4 – Текстурные свойства образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_s , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$
Mt-Ca	47,2	0,053	0,022
Mt-Na	63,4	0,061	0,029
Mt-Pil	131,1	0,081	0,065

Таблица 5 – ζ -потенциалы и гидродинамический радиусы частиц

Образец	ζ , мВ	r , нм	Сод-ние, %
Mt-Na	-26,9	90–100	76
		1100–1200	24
Mt-Ca	-23,5	5800–5900	92
		250–300	8
Mt-Pil	-21,1	10400–10500	71
		190–220	29

Взаимодействие Cu^{2+} с поверхностью ММТ было обусловлено физической адсорбцией, о чём свидетельствует экзотермический характер процесса, а также значения свободной энергии

адсорбции $E < 8$ кДж/моль, вычисленные на основании модели Дубинина-Радужкевича. С увеличением дисперсности частиц ММТ увеличивалась степень энергетической однородности их поверхности, о чём свидетельствует зависимость дифференциальной теплоты от величины адсорбции (рисунок 9), а также изменение распределения адсорбционных центров по энергии от экспоненциального у Mt-Pil ($R^2_{\text{Фрейндлих}} > 0,99$), к линейному у Mt-Ca ($R^2_{\text{Тёмкин}} > 0,99$) и равновероятному у Mt-Na ($R^2_{\text{Ленгмюра}} > 0,99$). Таким образом, скорость и величина адсорбции ка-

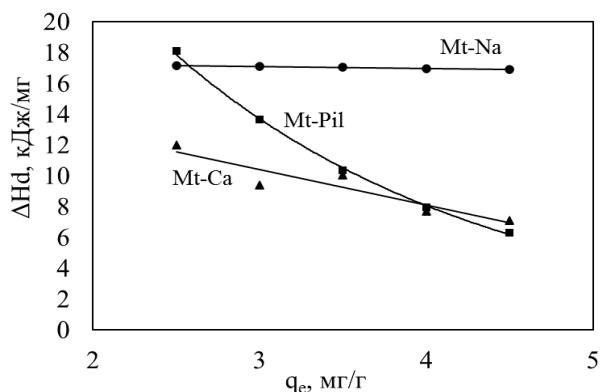


Рисунок 9 – Зависимость дифф. энтальпии от адсорбции

тионов Cu^{2+} на монтмориллоните определяется степенью доступности для адсорбтива отрицательно заряженной поверхности граней его алюмосиликатных слоев, которая пропорциональна величине дисперсности частиц и увеличивается в ряду: $\frac{1}{r_{\text{Mt-Pil}}} < \frac{1}{r_{\text{Mt-Ca}}} < \frac{1}{r_{\text{Mt-Na}}}$. В этой же последовательности росло значение КОЁ ММТ (Mt-Pil–28 смоль/кг, Mt-Ca–53 смоль/кг, Mt-Na – 65 смоль/кг), и уменьшался разброс результатов ($s_m(\text{Mt-Pil})=3,42$, $s_m(\text{Mt-Ca})=2,22$, $s_m(\text{Mt-Na})=0,28$).

Обобщая результаты проведенных исследований, а также данные литературных источников было сформулировано общее правило для технологии регулирования адсорбционной способности монтмориллонита: *независимо от способа модифицирования, необходимо стремиться к созданию условий, при которых $S_{\text{реб}}/S_{\text{част}} < S_{\text{гран}}/S_{\text{част}}$, для увеличения адсорбционной способности минерала в отношении катионов, и созданию условий, при которых $S_{\text{реб}}/S_{\text{част}} > S_{\text{гран}}/S_{\text{част}}$, для увеличения адсорбционной способности минерала в отношении анионов*, где $S_{\text{част}}$ – общая площадь поверхности частиц адсорбента; $S_{\text{реб}}$ – площадь поверхности ребер алюмосиликатных слоев; $S_{\text{гран}}$ – площадь поверхности граней алюмосиликатных слоев.

Третья часть работы была посвящена экспериментальной проверке и практической реализации вышеуказанного принципа. Рассматривалась возможность увеличения адсорбционной ёмкости ММТ в отношении анионов посредством предотвращения деламинации его каркаса в водной среде за счёт введения в межслоевое пространство кластеров SiO_2 , объёмно блокирующих доступ к внутренней отрицательно заряженной поверхности ТОТ-слоёв минерала и увеличивающих силу связи между ними за счёт образования прочно связанной...–ТОТ–О–Si–О–ТОТ–... многослойной структуры. Принцип метода заключается в насыщении пор ММТ концентрированным раствором метасиликата натрия с последующей кислотной и термической обработкой материала.

Модифицирование проводилось при различных условиях (таблица 6), оказывающих влияние на золь-гель процесс образования силикагеля, а также на адсорбционную способность ММТ. Большинство модифицированных образцов приобрело адсорбционную способность в отношении анионов, на примере хроматов (таблица 7), близкую к 0 у исходного ММТ. Лучшими из рассмотренных следует признать условия синтеза образцов Б, В и Н. Величина адсорбции хроматов на этих образцах близка по значению к таковой на образцах ММТ модифицированных

КПАВ, что может свидетельствовать о том, что адсорбция во всех случаях происходит на одних и тех же адсорбционных центрах.

Таблица 6 – Условия синтеза модифицированных образцов

Название образца	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К	Л	М	Н
$\omega(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, %	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	5	20
$\text{SiO}_2\text{:ММТ}$, масс. %	80	80	80	80	80	80	80	80	30	10	80	80	80
Время модиф., ч	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2
$T^\circ\text{C}$ модиф.	20	20	20	20	20	20	60	20	20	20	20	20	20
Промывка №1	да	да	да	да	да	нет	да	да	да	да	да	да	да
pH р-ра кислоты	1	1	1	1	5,5	1	1	1	1	1	1	1	1
Промывка №2	да	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Сушка/старение	да	да	нет	да	да	да	да	да	да	да	да	да	да
$T^\circ\text{C}$ прокаливания	200	200	200	400	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Таблица 7 – Адсорбция $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на образцах в пересчёте на Cr (VI)

Образец	q, мг (Cr)/г			Образец	q, мг (Cr)/г		
	pH=3	pH=7	pH=10		pH=3	pH=7	pH=10
ММТ	0,07	0	0	Ж	1,07	0,84	0,61
А	0,39	0,31	0,21	З	0,84	0,79	0,42
Б	1,24	0,98	0,79	И	0,43	0,34	0,24
В	1,01	0,89	0,77	К	0,41	0,33	0,25
Г	0,8	0,68	0,47	Л	0,68	0,57	0,46
Д	0,12	0	0	М	0,54	0,42	0,35
Е	0,29	0,26	0,23	Н	1,38	1,05	0,91

Исследование свойств полученных образцов показало, что адсорбционная способность в отношении анионов появляется лишь в случае перезарядки поверхности частиц и увеличивается пропорционально изменению ζ -потенциала (таблица 8). Изменение знака ζ -потенциала происходит только при значительном уменьшении текстурных свойств материала (таблица 9), связанном с блокированием межслоевого пространства ММТ. О том, что в межслоевом пространстве минерала образуется фаза аморфного SiO_2 , свидетельствуют: **а.** увеличение соотношения Si/Al у модифицированных образцов по данным элементного анализа (таблица 10); **б.** увеличение интенсивности полос $\nu_{\text{Si-O}}^{\text{с}}=1040 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{Al-O-Si}}=520 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{Si-O-Si}}=466 \text{ см}^{-1}$ на ИК спектрах образцов; **в.** увеличение межплоскостного расстояния, на фоне отсутствия на рентгеновских дифрактограммах образцов иных пиков, нежели свойственных ММТ, а также примеси кварца (рисунок 10).

Действие модификатора, помимо блокирования межслоевого пространства, обусловлено увеличением силы связи между алюмосиликатными слоями ММТ, что препятствует деламинации его структуры в воде (рисунок 11).

Таблица 8 – ζ -потенциалы поверхности частиц образцов, мВ

ММТ	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К	Л	М	Н
-23,8	+1,8	+6,9	+5,5	+4,6	-11,8	+0,8	+4,9	+3,7	+3,1	+1,7	+3,6	+2,9	+10,7

Таблица 9 – Текстульные свойства образцов

ММТ	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К	Л	М	Н
$S_{BET}, м^2/г$													
73,6	10,8	2,8	7,7	14,9	49,4	17,1	2,8	6,1	14,4	14,9	7,16	8,9	2,7
$V_s \cdot 10^2, см^3/г$													
7,5	3,7	1,3	2,1	2,9	5,6	2,3	1	2,1	3,5	1,4	1,8	2,8	1,1
$V_{мн} \cdot 10^2, см^3/г$													
3,5	0,4	0,1	0,5	0,6	2,2	0,6	0,2	0,2	0,6	0,7	0,3	0,4	0,1

Таблица 10 – Массовое соотношение Si/Al в образцах

ММТ	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К	Л	М	Н
3,08	3,29	3,71	3,32	3,48	3,11	3,19	3,63	3,57	3,35	3,21	3,39	3,37	3,78

Исследование морфологии адсорбента (рисунок 12, 13), показало, что исходный ММТ представлен характерными для этого минерала хаотично расположенными ламинарными структурными единицами – доменами. Модифицированный ММТ представлен агломератами, состоящими из множества "склеенных" вместе доменов, пространство между которыми объёмно заполнено, в результате чего формируется монолитное образование. На его поверхности расположены выступающие наружу рёбра алюмосиликатных слоёв, в то время как большая часть поверхности их граней оказывается заблокированной.

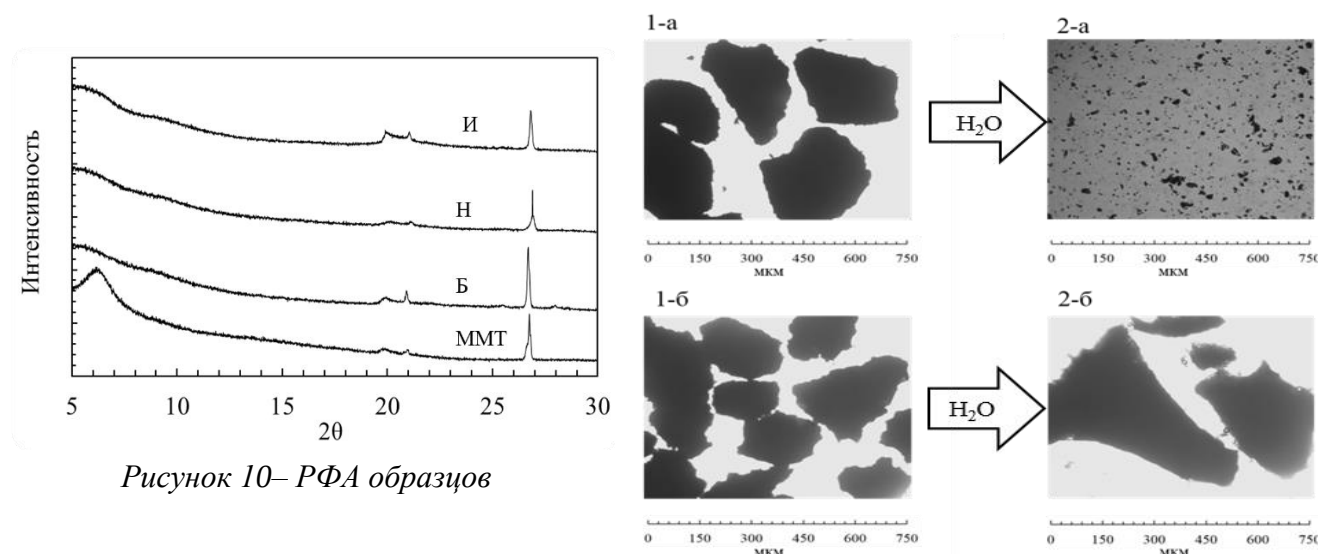


Рисунок 10 – РФА образцов

Рисунок 11 - Оптическая микроскопия частиц исходного ММТ в сухом состоянии (1-а) и в воде (2-а); частиц модифицированного ММТ в сухом состоянии (1-б) и в воде (2-б)

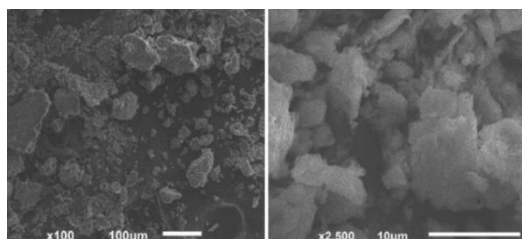


Рисунок 12 – СЭМ исходного ММТ

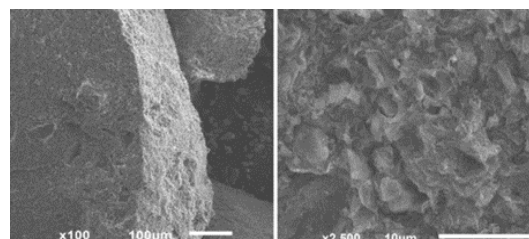


Рисунок 13 – СЭМ модиф. ММТ

Анализ кинетических кривых (рисунок 14) и изотерм адсорбции (рисунок 15) на образце Н, как показавшем наибольшее значение адсорбционной ёмкости, четырёх анионных азокрасителей (Азорубин, Synosol blue, Chocolate Brown, Black PN), сходных по химической структуре, свидетельствует, что адсорбционными центрами образцов являются $\text{Si}/\text{Al}-\text{OH}_2^+$ -группы поверхности ребер алюмосиликатных слоев минерала. В пользу данного предположения говорят: высокая скорость адсорбции ($\tau_e \sim 10\text{-}15$ мин.); pH-зависимость величины адсорбции (рисунок 16); результаты потенциометрического титрования суспензии адсорбента, согласно которым количество кислотных центров на поверхности модифицированного образца в 7 раз превышает таковое у исходного ММТ (рисунок 17).

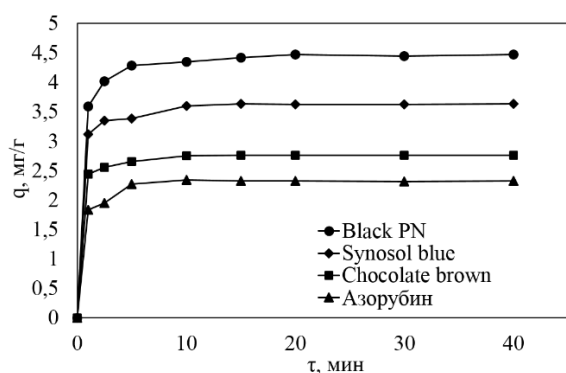


Рисунок 14 – Кинетические кривые, 20°C

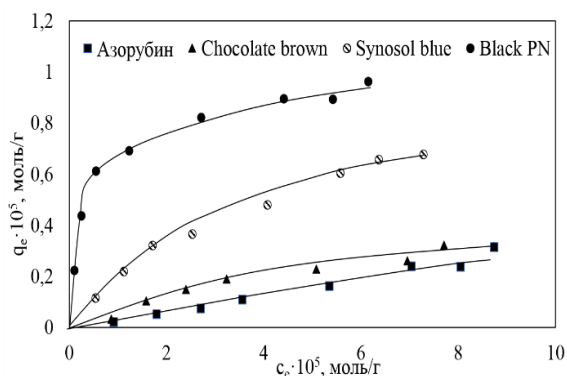


Рисунок 15 – Изотермы адсорбции, 20°C

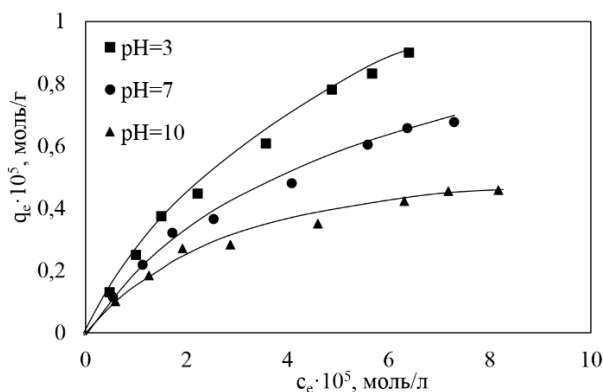


Рисунок 16 – Изотермы адсорбции Synosol blue при различных pH

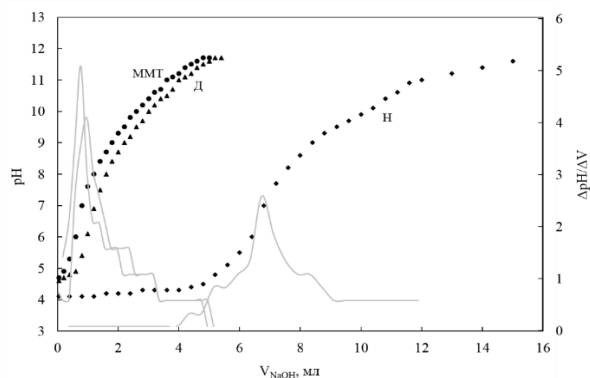


Рисунок 17 – Кривые потенциометрического титрования

Кинетические кривые коррелируют с моделью псевдо-второго порядка (таблица 11), предполагающей, что поверхностная группа адсорбента и адсорбат взаимодействуют друг с другом в соотношении 1:1. Значение характеристической энергии адсорбции красителей $8 \text{ кДж/моль} < E < 16 \text{ кДж/моль}$, а также увеличение адсорбции с ростом температуры (рисунок 18), свидетельствуют в пользу хемосорбционного механизма процесса. Об этом же говорят: корреляция изотерм адсорбции с моделью Ленгмюра ($R^2 > 0,99$ и $R_L < 1$ для всех красителей), а также эндотермический характер процесса (таблица 12). Взаимодействие анионов красителей с поверхностными группами адсорбента, вероятно, начинается с физической адсорбции, о чём свидетельствует высокая скорость процесса, после чего анионы красителей содержащих аминогруппы вступают в химическое взаимодействие с $\text{Si}-\text{OH}_2^+/\text{Al}-\text{OH}_2^+$ по механизму частичного переноса протона (в ИК-спектре появляется слабая полоса $1490\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$, характерная для замещенных катионов аммония), а в случае красителей, не содержащих

аминогрупп – посредством образования водородной связи (происходит расширение и смещение полосы валентных колебаний ОН-групп ($\lambda_{\max} = 3300 \text{ см}^{-1}$) в коротковолновую область).

Аппроксимация кинетических данных диффузионными моделями показала, что значительное влияние на общую скорость оказывает внешняя диффузия к поверхности адсорбента, что также указывает на расположение адсорбционных центров на внешней поверхности частиц адсорбента.

Использование в качестве исх. материала для адсорбента глины месторождения "Поляна" с содержанием ММТ 56 масс. % показало, что адсорбционная ёмкость в отношении анионов (на примере Black PN) уменьшилась примерно в 2 раза по сравнению с образцом на основе глины Таганского месторождения 95 масс. %, приготовленным при тех же условиях (рисунок 19). Следовательно, адсорбция анионов обусловлена именно содержанием ММТ в исходном сырье и не связана с наличием сопутствующих примесей или вводимых кластеров аморфного кремнезема.

Таблица 11 – Параметры кинетических моделей ($\chi^2_{\text{табл}}=16,919$)

Модель псевдо-первого порядка	Краситель	k_1 (мин ⁻¹)	q_e (мг/г) <i>exper.</i>	q_e (мг/г) <i>calcul.</i>	R^2	χ^2	
	Азурубин	0,423	2,39	1,05	0,949	0,019	
	Chocolate brown	0,354	3,64	1,32	0,959	0,084	
	Synsol blue	0,223	4,47	1,29	0,870	0,043	
	Black PN	0,710	4,60	2,95	0,972	0,271	
Модель псевдо-второго порядка	Краситель	k_2 (г/(мг·мин))	q_e (мг/г) <i>exper.</i>	q_e (мг/г) <i>calcul.</i>	R^2	χ^2	
	Азурубин	1,33	2,39	2,43	0,999	0,013	
	Chocolate brown	1,10	3,64	3,67	0,999	0,014	
	Synsol blue	0,75	4,47	4,51	0,999	0,004	
	Black PN	1,21	4,60	4,65	0,999	0,007	
Модель Зельдовича-Чена-Клейтона	Краситель	α , мг/(г·мин)	β , г/мг		R^2	χ^2	
	Азурубин	0,177	6,03		0,861	0,018	
	Chocolate brown	6,81	6,26		0,938	0,044	
	Synsol blue	7,51	4,01		0,899	0,015	
	Black PN	24,19	5,11		0,927	0,005	
Модель Вебера-Морриса	Краситель	R^2	χ^2	Модель Бойда (случай внешней дифф.)	Краситель	R^2	χ^2
	Азурубин	0,549	2,748		Азурубин	0,950	0,519
	Chocolate brown	0,843	3,423		Chocolate brown	0,959	0,699
	Synsol blue	0,513	3,519		Synsol blue	0,870	0,817
	Black PN	0,526	3,848		Black PN	0,972	0,425

Таблица 12 – Термодинамические функции адсорбции красителей

Краситель	$K_L, \text{л/моль} \cdot 10^{-4}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{кДж/(К·моль)}$
Азурubin	0,67	-20,2	10,7	0,1
Chocolate brown	0,70	-20,5	8,6	0,09
Synsol blue	2,57	-24,4	5,4	0,09
Black PN	33,5	-30,8	4,5	0,11

На примере красителя Black PN $C_0=15 \text{ мг/л}$ и образца Н, установлено, что хранение адсорбента в закрытой таре не приводит к значимому ухудшению его адсорбционных свойств ($q_e^0 = 1,94 \text{ мг/г}$, $q_e^{6 \text{ месяцев}} = 1,91 \text{ мг/г}$).

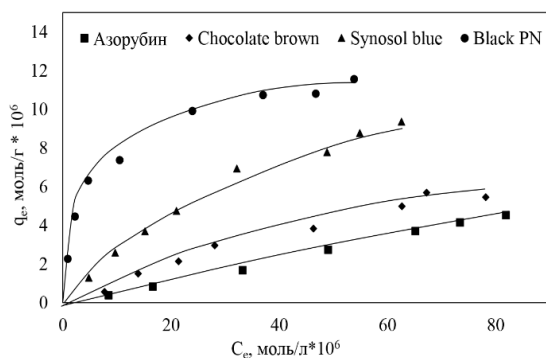


Рисунок 18 – Изотермы адсорбции, 60°C

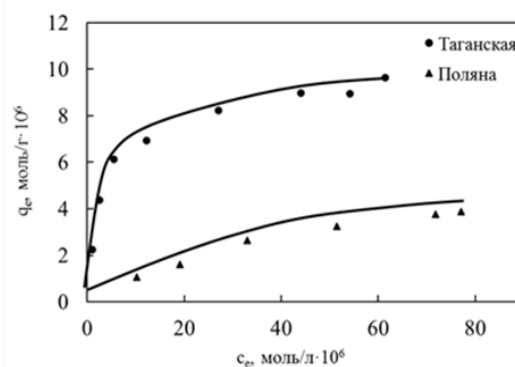


Рисунок 19 – Изотермы адсорбции Black PN на глинах с различным содержанием ММТ

Из-за невозможности политермической десорбции адсорбата, вследствие хемосорбционного механизма процесса, исследована возможность реактивации адсорбента при помощи окислительной деструкции молекул органического адсорбата пероксидом водорода по механизму Фентона. ММТ содержит Fe в октаэдрических позициях, которое служит катализатором процесса, а протонированные Si/Al–OH₂⁺ группы, (кислотные центры Брэнстеда), позволяют проводить окисление без понижения pH. После адсорбции красителя Synosol blue на ИК-спектре образца Н появлялась полоса при ~765 см⁻¹ вероятно соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям связи C–H при бензольном кольце, а также полоса при ~1865 см⁻¹, которая может соответствовать связи C=O. После 15 мин. перемешивания суспензии адсорбента в присутствии стехиометрического количества (относительно q_e) H₂O₂, данные полосы исчезали, что свидетельствует о разложении молекул адсорбата.

Четвертая глава диссертации содержит технологическую схему модифицирования ММТ раствором метасиликата натрия (рисунок 20), материальный баланс производства, а также анализ возможных путей утилизации использованного адсорбента и отходов производства. К достоинствам предлагаемой схемы можно отнести: простое технологическое оформление и невысокие расходные коэффициенты по сырью. Отходы производства являются веществами с низким классом опасности, и могут быть либо использованы в строительстве (CaSO₄, кремнегель), либо сброшены, без существенного вреда для окружающей среды (CO₂).

Монтмориллонит, модифицированный метасиликатом натрия, можно рекомендовать в качестве адсорбента для доочистки сточных вод, содержащих органические анионные примеси в концентрации $c \leq 50$ мг/л.

Описание технологической схемы: в реактор с мешалкой 1 поступает метасиликат натрия и вода для образования 20 мас. % раствора. После полного растворения соли, в реактор подаётся измельчённый монтмориллонит. По завершении стадии насыщения, суспензия поступает в друк-фильтр 2. Раствор Na₂SiO₃, отделённый от осадка, возвращается в реактор для повторного использования (Р). Осадок монтмориллонита промывается водой (ТВ:Ж_{мас.} = 1:2,5), а затем 10 масс. % р-ом H₂SO₄, поступающим из напорного бака 3 (ТВ:Ж_{мас.} = 1:1,5). Промывная вода с фильтра и кислота поступают в смеситель 8, в котором происходит повышение pH за счёт добавления извести. Для увеличения размера частиц образующегося золя аморфного кремнегеля,

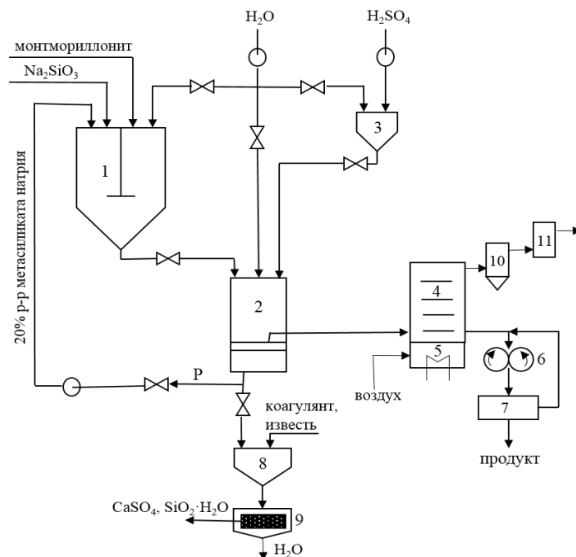


Рисунок 20 – Технологическая схема производства

в сборник подается коагулянт. Суспензия из сборника 8 поступает на фильтр 9. Обработанный кислотой ММТ с фильтра 2 поступает в камерную сушилку 4, где подвергается термической обработке горячим воздухом при 200°C в течение 2 часов. Готовый материал поступает на валковую дробилку 6 и далее на грохот 7. Фракция 0,1 мм < μ < 2 мм фасуется как готовый продукт. Воздух из сушилки перед сбросом очищается в циклоне 10 и на фильтре 11.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Уточнён механизм инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными поверхностно-активными веществами. Установлено, что молекулы модификатора блокируют межслоевое пространство минерала, предотвращая доступ адсорбтива к отрицательно заряженной поверхности граней алюмосиликатных слоёв, и препятствуют деламинации структуры монтмориллонита в воде за счёт ее гидрофобизации. Одновременно, за счёт гидролиза молекул модификатора и вызванного этим понижения pH среды, происходит протонирование алюминовых и силанольных групп поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв монтмориллонита, которые выступают центрами адсорбции анионов на начальном этапе адсорбции (до начала разрушения органо-минеральной структуры адсорбента).

2. Установлено, что скорость катионообменной реакции и величина катионообменной ёмкости монтмориллонита зависят от степени деламинации структуры его частиц в воде. С увеличением размера агрегатов из алюмосиликатных слоёв, сохраняющихся в водной фазе, скорость и ёмкость катионообмена, а также воспроизводимость результатов уменьшаются.

3. Установлено, что знак электрокинетического потенциала частиц монтмориллонита зависит от типа поверхности алюмосиликатных слоёв минерала (граней или рёбер), наиболее доступных для адсорбтива в водной среде.

4. Сформулировано общее правило для регулирования адсорбционной способности монтмориллонита в отношении ионов разного знака, согласно которому, создание условий, при которых $S_{\text{рёб}}/S_{\text{част}} < S_{\text{гран}}/S_{\text{част}}$, способствует увеличению адсорбционной способности минерала в отношении катионов, а создание условий, при которых $S_{\text{рёб}}/S_{\text{част}} > S_{\text{гран}}/S_{\text{част}}$, способствует увеличению адсорбционной способности минерала в отношении анионов.

5. Разработан метод модифицирования монтмориллонита концентрированным раствором метасиликата натрия, позволяющий увеличить адсорбционную способность минерала в отношении анионов. Образующийся в межслоевом пространстве монтмориллонита аморфный оксид кремния увеличивает силу связи между алюмосиликатными слоями минерала, препятствуя

деламинации его частиц в воде, в результате чего доступной для адсорбтива остаётся преимущественно поверхность рёбер алюмосиликатных слоёв с расположенными на ней алюминольными/силанольными группами.

6. Исследована зависимость адсорбционной способности модифицированного метасиликатом натрия монтмориллонита от условий его получения, а также от свойств анионного адсорбтива (знак заряда, молекулярная масса), температуры, pH среды, ионной силы раствора, а также времени и условий хранения адсорбента. По совокупности критериев (эндотермический характер адсорбции, значение характеристической энергии, температурная зависимость адсорбции, корреляция кинетических данных с моделью Хо, а изотермы с моделью Ленгмюра, высокое значение отношения начальной скорости адсорбции к скорости десорбции в модели Зельдовича, изменений на ИК-спектрах адсорбента и т.д.) установлено, что взаимодействие анионных красителей с поверхностью адсорбента протекает по хемосорбционному механизму, что исключает возможность их политермической десорбции.

7. Исследована возможность регенерации адсорбента после адсорбции анионных красителей раствором пероксида водорода. Установлено, что монтмориллонит, модифицированный метасиликатом натрия, обладает каталитической активностью в реакции Фентона-Раффа при комнатной температуре и без понижения pH среды, благодаря изоморфному железу О-сеток минерала и протонированным алюминольным/силанольным группам минерала, являющихся кислотными центрами Бренстеда.

8. Разработана технологическая схема модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Конькова Т.В. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод / Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, **А.П. Рысев**, Т.Ф. Садыков, С.Н. Федорова // Перспективные материалы. – 2013. – № 2. – С. 58 – 63. (*BAK*)
2. Kon'kova T. V. Synthesis of Co-containing aluminosilicates with a microporous layered columnar structure from montmorillonite clays / T.V. Kon'kova, M.B. Alekhina, **A.P. Rysev** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87, №10. – P. 1762 – 1766. (*Scopus*)
3. Kon'kova T.V. Inversion of montmorillonite ion-exchange characteristics / T.V. Kon'kova, **A.P. Rysev** // Colloid Journal. – 2020. – Vol. 82, № 2. – P. 130 – 135. (*Scopus*)
4. Kon'kova T.V. Mechanism of Inversion of Montmorillonite Sorption Properties by Cationic Surfactant / T.V. Kon'kova, **A.P. Rysev**, E.V. Mishchenko // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – Vol. 11, № 5. – P. 1110–1115. (*Scopus*)
5. Kon'kova T.V. Kinetics and Mechanism of Adsorption of Anionic Dyes on Montmorillonite Modified with Sodium Metasilicate / T.V. Kon'kova, **A.P. Rysev**, Yu.O. Mal'kova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 95, № 1. – P. 43–48. (*Scopus*)

Тезисы докладов на международных и всероссийских конференциях:

6. Рысев А.П. Cu-содержащие катализаторы Фентона на основе природных алюмосиликатов для окисления органических веществ в водных растворах / Т.Ф. Садыков, Т.В. Конькова, А.П. Рысев,

М.Б. Алехина, С.Н. Федорова // IV Всероссийская конференция по химической технологии. – Москва. – ИОНХ. – 2012. – Т.3. – С. 589–591.

7. Рысев А.П. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой / Т.В. Конькова, А.П. Рысев, М.Б.Алехина, Т.Ф. Садыков, А.И. Михайличенко // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы III Международной научной конференции. – Белгород. – 2012. – С. 81–87.

8. Рысев А.П. Монтмориллониты с развитой микропористостью, содержащие переходные металлы для каталитических процессов / А.П. Рысев, Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, Г.И. Канделаки // III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Москва – 2012. – С. 506–507.

9. Рысев А.П. Модифицирование слоистых алюмосиликатов с целью увеличения их анионообменной емкости / А.П. Рысев, Т.В. Конькова // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов по материалам 9-й Международной научно-практической конференции. – Саратов. – 2019. – С. 409–412.

10. Рысев А.П., Конькова Т.В. Увеличение сорбционной ёмкости природного монтмориллонита в отношении анионов // IV Всероссийский научный симпозиум «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Иваново. – 2019. – Т. 2. – С. 142–144.

11. Рысев А.П. Механизм модифицирования природного монтмориллонитовой глины катионным ПАВ / А.П. Рысев, Т.В. Конькова // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. – Москва. – 2019. – Т. XXXIII, № 8. – С. 36–38.

12. Рысев А.П. Анионообменные сорбенты на основе природного бентонита, модифицированного раствором метасиликата натрия / А.П. Рысев // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». – Москва. – 2019. – С. 996.

13. Рысев А.П. Адсорбция антибиотиков пилларированным монтмориллонитом / А.П. Рысев, Т.В. Конькова, Ю.С. Алексеева // VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары. – 2020. – С. 111–112.

14. Рысев А.П. Адсорбция анионных примесей из водных растворов модифицированным монтмориллонитом / Т.В. Конькова, А.П. Рысев, В.М. Морозов, Д.Д. Оганесян // II Международный симпозиум «Innovations in Life Sciences». – Белгород. – 2020. – С. 148–150.

15. Рысев А.П. Каталитические свойства монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия / А.П. Рысев, И. С. Смирнова, С.А. Зуева, Т.В. Конькова // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. – Москва. – 2020. – Т. XXXIII, № 8. – С. 36–38.

16. Рысев А.П. Зависимость катионообменной ёмкости монтмориллонита от степени деламации его каркаса в воде / А.П. Рысев, Т.В. Конькова // V Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Костромская обл. – 2021. – С. 142–144.

Патенты:

17. Патент № 2714077 Российская Федерация, МПК В01J 20/30 (2006.01). Способ получения сорбента на основе природного бентонита : № 2019109580 : заявл. 02.04.2019 : опубл. 11.02.2020 / **Рысев А.П.**, Конькова Т.В., Либерман Е.Л., Малькова Ю. О. Чинь Нгуен Куинь – 6 с. : ил. – Текст : непосредственный.