

## ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОМОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВ НЕКРЫЛОВСКОГО УЧАСТКА ТАРАСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.И. Григорьева<sup>1</sup>, Л.С. Григорьева, М.Г. Бруяко

<sup>1</sup> «АМТЕК», 117556, г. Москва, ул. Фруктовая, д. 14;

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

В настоящее время актуальной проблемой является использование местного сырья в строительной отрасли.

**Предметом исследования** являются алюмосиликаты, бентониты кальция и натрия. Бентонитовые глины обладают высокой степенью дисперсности. Основным породообразующим минералом бентонитовых глин является монтмориллонит. Существенная доля бентонитов в месторождениях Российской Федерации представлена кальциевыми бентонитами. Бентониты кальция имеют более низкие сорбционные характеристики, чем натриевые. Для расширения области применения щелочноземельных бентонитов используются различные методы модификации.

**Цели:** изучение влияния низкотемпературной неравновесной плазмы на сорбционные свойства бентонитов. При плазмохимической модификации преобразуется только поверхностный слой материала. Объемные свойства материала не изменяются. Это преимущество плазменных химических технологий.

**Результаты:** исследовано модифицирующее влияние низкотемпературной неравновесной плазмы на повышение сорбционной емкости, активности и десорбционные свойства бентонитов Некрыловского участка Тарасовского месторождения.

**Выводы:** экспериментально подтверждена высокая эффективность низкотемпературной неравновесной плазмы, обладающей комплексом физических и химических воздействий на кинетику сорбционных и десорбционных процессов по отношению к различным типам сорбатов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** низкотемпературная неравновесная плазма, сорбционная емкость, сорбция, десорбция, бентониты, сорбент, сорбат, модификация

*Благодарности.* Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере для программы победителей программы «Умник».

**ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:** Григорьева А.И., Григорьева Л.С., Бруяко М.Г. Эффективные сорбенты на основе плазмомодифицированных бентонитов Некрыловского участка Тарасовского месторождения // Строительство: наука и образование. 2018. Т. 8. Вып. 1 (27) Ст. 7. Режим доступа: <http://nso-journal.ru>.

## DYNAMIC PLASMA-MODIFIED BENTONITE-BASED SORBENTS OF NEKRYLOVSKY SITE OF THE TARASOVSKY FIELD DEPOSIT

A.I. Grigor'eva<sup>1</sup>, L.S. Grigor'eva, M.G. Bruyako

<sup>1</sup> «AMTEK», 14 Fruitovaya str., Moscow, 117556, Russian Federation;

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU),  
26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation

Currently, the topical issue is the use of domestically-produced raw materials in the construction engineering sector.

**The subject of research** are aluminosilicates, calcium and sodium bentonites. Bentonite clays have a high dispersion degree. The main rock-forming mineral of bentonite clays is montmorillonite. A significant proportion of bentonites in the field deposits of the Russian Federation is represented by calcium bentonites. Calcium bentonites have lower sorption characteristics than the sodium ones. To expand the scope of use of alkaline-earth bentonites, various methods of modification are used.

**Objectives:** studying the influence of low-temperature nonequilibrium plasma on the sorption properties of bentonites. Upon the application of plasma-chemical modification, only the surface layer of the material is transformed. The bulk properties of the material are not changed. This is the advantage of plasma chemical technologies.

**Results:** the modifying effect of low-temperature nonequilibrium plasma on the increase of the sorption capacity, strength and desorption properties of bentonites of the Nekrylovsky site of the Tarasovsky field deposit.

**Conclusions:** the high efficiency of a low-temperature nonequilibrium plasma having a complex of physical and chemical effects on the kinetics of sorption and desorption processes with respect to various types of sorbates has been experimentally confirmed.

**KEY WORDS:** low-temperature nonequilibrium plasma, sorption capacity, sorption, desorption, bentonites, sorbent, sorbate, modification

*Acknowledgements:* This work was supported by the Foundation for Assistance to Small Innovative Enterprises in the scientific and technical sphere for the program of the winners of the “Umnik” program.

**FOR CITATION:** Grigor'eva A.I., Grigor'eva L.S., Bruyako M.G. Effektivnye sorbenty na osnove plazmomodifitsirovannykh bentonitov Nekrylovskogo uchastka Tarasovskogo mestorozhdeniya [Dynamic plasma-modified bentonite-based sorbents of Nekrylovsky site of the Tarasovsky field deposit]. Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie [Construction: Science and Education]. 2018, vol. 8, issue 1 (27), paper 7. Available at: <http://nso-journal.ru>. (In Russian)

## ВВЕДЕНИЕ

Природные алюмосиликаты находят применение в различных отраслях народного хозяйства. Одним из перспективных направлений в области задействования сырьевых ресурсов является привлечение источников местных сырьевых ресурсов. К таким сырьевым источникам в Российской Федерации, например, можно отнести алюмосиликатные горные породы, расположенные в различных географических зонах, в том числе и в тех регионах, где наблюдается устойчивый рост потребления продукции строительных материалов. Однако следует отметить незначительное количество использования природных алюмосиликатных горных пород в общем объеме разведанных запасов, в частности в промышленности строительных материалов. Это обусловлено в значительной степени неодинаковыми свойствами природных цеолитов и бентонитов и алюмосиликатных горных пород различных месторождений.

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Особенности условий образования природных алюмосиликатов обуславливают их полифункциональность и отсутствие узкой селективной сорбционной способности [1], что обеспечивает им одно из первых мест по использованию в различных отраслях промышленности, в том числе и строительной [2–4]. Так, применение сухих строительных смесей в строительной отрасли является эффективным способом повышения качества производимых строительных работ и ведет к значительному снижению трудозатрат. В настоящее время в связи с высокой рентабельностью использования сухих строительных смесей большое внимание уделяется разработке новых эффективных составов сухих строительных смесей с расширенными функциональными возможностями с целью повышения эксплуатационных характеристик и расширения области их применения.

Среди алюмосиликатов ввиду особенностей структуры, химического и минералогического составов особое место занимают кальциевые и натри-

евые бентониты. Бентонитовые глины имеют высокую степень дисперсности. В их состав входят минералы группы смектитов: монтмориллонит, нонтронит, сапонит, бейделлит; более 70 % составляет монтмориллонит.

Минералы группы смектитов обладают слоистой структурой: тип структуры (2:1). Два слоя представлены тетраэдрическими кремнекислородными сетками, один слой — октаэдрической сеткой, в центре могут находиться атомы алюминия, железа или магния, что обуславливает особые свойства бентонитовых глин — сорбционные, вяжущие, коллоидно-химические [5, 6].

Ежегодный объем мировой добычи бентонитовых глин составляет около 10 млн т, из которого до 80 % задействовано в строительной отрасли [7].

Основная доля бентонитов в месторождениях Российской Федерации представлена кальциевыми бентонитами, которые обладают более низкими сорбционными характеристиками по сравнению с натриевыми. Учитывая преимущественное распространение месторождений кальциевых бентонитов, необходимо разработать эффективные способы модификаций для расширения области их применения, в том числе и в производстве строительных материалов, обладающих сорбционными свойствами.

Работы по повышению эффективности применения природных алюмосиликатов в качестве сорбентов при производстве строительных материалов в целом сводятся к основным методам их модификации: химическим [8], механохимическим [9], термическим, термохимическим [10–12]. Однако на сегодняшний момент технологии, базирующиеся на вышеперечисленных методах, нельзя отнести к эффективным ввиду их сложности и значительной энергозатратности.

Механическая активация способствует увеличению степени дисперсности частиц, тем самым повышается реакционная способность бентонитовых глин.

При химическом модифицировании распространенным приемом является обработка бентонитов солями натрия. Как показали исследования [13, 14], такие бентониты обладают высокими структурно-механическими и тиксотропными свой-

ствами, также у щелочноземельных бентонитов после обработки солями натрия увеличивается сорбционная активность.

Наряду с химической модификацией распространенным методом активации бентонитов является и термическая активация. При изменении температурного режима происходят физико-химические процессы, приводящие к изменению адсорбционных характеристик бентонитовых глин. Увеличение температуры приводит к потере влаги, изменению химического состава в связи с разложением, сторанием органических соединений, разрушению структуры. При температурах 600...800 °С тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и октаэдры  $\text{AlO}_6$  становятся все более искаженными, увеличивается степень беспорядочности, но это не приводит к образованию какой-либо метастабильной фазы [15]. При более высоких температурах 1000...1100 °С структура поверхностного слоя глин разрушается. Максимальная реакционная способность в зависимости от температуры нагрева достигается при 800 °С.

В поиске и разработке новых технологических решений в строительстве возникло новое направление физической химии и химической технологии плазмохимии (ПХ), где осуществление химических реакций происходит в среде плазмы [16–18].

Плазмохимические технологии экологичны, экономичны. При воздействии плазмы изменения происходят на поверхности, при этом прочностные свойства материала сохраняются.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С целью расширения области применения кальциевых бентонитов за счет повышения сорбционных свойств проведены исследования по их модификации.

По химическому составу природные бентонитовые глины различных месторождений и глины в пределах одного и того же месторождения могут значительно отличаться друг от друга [19]. Наиболее крупным месторождением бентонитовых глин в европейской части РФ является Тарасовское месторождение, состоящее из 12 разобщенных по площади участков, а Некрыловский участок является наиболее крупным и изученным. В связи с этим в качестве объекта исследования выбраны бентонитовые глины Некрыловского участка Тарасовского месторождения Ростовской области [20]. Химический состав бентонитов Некрыловского участка (потери при прокаливании 5,43) следующий:

Соединение	Содержание, %
$\text{SiO}_2$	70,18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,04
MnO	0,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	5,40
$\text{Na}_2\text{O}$	0,22

Соединение	Содержание, %
$\text{K}_2\text{O}$	1,47
CaO	1,45
$\text{TiO}_2$	0,67
$\text{SO}_3$	0,33
$\text{H}_2\text{O}$	6,09
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,4

Минералогический состав бентонитов Некрыловского участка следующий:

Минерал	Содержание, %
Монтмориллонит:	
минимальное	36
максимальное	88
среднее	64
Зерна кварца:	
минимальное	2
максимальное	14
среднее	5
Гидроксиды железа	до 0,5
Карбонаты	до 0,5
Глауконит:	
минимальное	1
максимальное	10
среднее	2
Органический кремний:	
минимальное	0
максимальное	60
среднее	29
Гипс	до 0,5
Цеолиты	до 0,5

Экспериментальные образцы бентонитов представляли собой тонкодисперсный порошок с удельной поверхностью 28,0...30,0 м<sup>2</sup>/г.

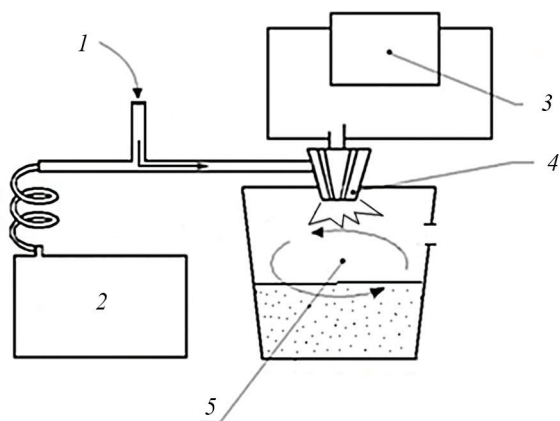
Для модификации образцов выбрана технология воздействия низкотемпературной неравновесной плазмой (НТП). Модификация бентонита осуществлялась на лабораторной установке конструкции МФТИ-МГСУ (рис. 1).

В установке источником питания переменного тока на электроды плазматрона подается электрический ток напряжением до 8000 В и частотой до 40 кГц. Между электродами создается область низкотемпературной неравновесной плазмы со значением параметра  $E/N = \text{В/см}^2$ , где  $E$  — напряженность электрического поля;  $N$  — концентрация молекул газа.

В качестве исследуемых соединений-сорбатов использованы фенол, формалин, керосин.

Фенол соответствует требованиям ГОСТ 23519-93<sup>1</sup>. Формалин соответствует требова-

<sup>1</sup> ГОСТ 23519-93. Фенол синтетический технический.



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки: 1 — подача сырья; 2 — компрессор АВС-3040; 3 — высоковольтный источник (генератор) НТНП; 4 — плазмохимический реактор; 5 — приемный накопительный контейнер для обработанных сырьевых материалов объемом 5 л

ниям ГОСТ 1625-89<sup>2</sup>. Керосин соответствует требованиям ТУ 2319-004-71371272-2006<sup>3</sup>.

Определение сорбционной емкости (СЕ) проводится эксикаторным методом в равновесной системе

<sup>2</sup> ГОСТ 1625-89. Формалин технический. Технические условия.

<sup>3</sup> ТУ 2319-004-71371272-2006. Керосин. Фасовка. Упаковка. Маркировка. Транспортирование и хранение

сорбент—сорбат [21]. Модифицированный бентонит выступает в качестве сорбента.

Экспериментальное исследование проведено в трех равновесных системах: фенол-бентонит, формалин-бентонит, керосин-бентонит. Экспериментальный образец подвергался воздействию НТНП в течение 1,5 мин. Определение СЕ проводилось в течение 7 сут через 1, 2, 4, 6 и 7 сут.

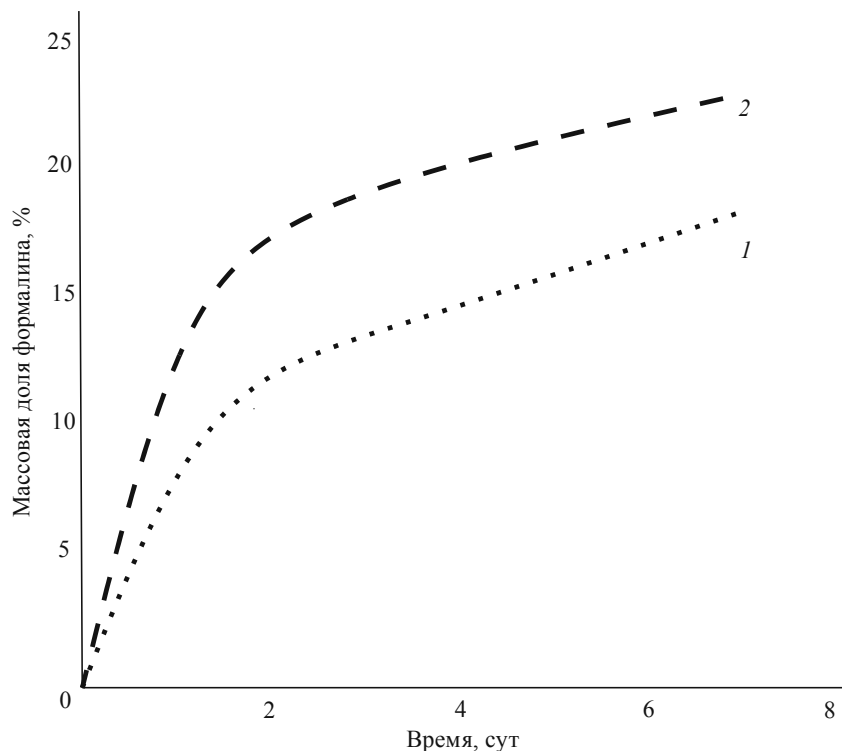
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 представлены результаты исследований в системе формалин—бентонит. Модифицированный образец обладает большей СЕ по сравнению с контрольным образцом. Наибольшее увеличение СЕ происходит в первые сутки и составляет 70 %, в последующее время идет плавный прирост в пределах 20...30 %.

**Равновесная система фенол—бентонит.** Модификация образца проведена в лабораторной установке (рис. 1). Сорбционные свойства природного (контрольный образец) и модифицированного бентонитов к фенолу представлены в табл. 1.

В первые сутки СЕ модифицированного образца возросла на 80 %, что превышает СЕ в системе формалин—бентонит за тот же период времени.

**Равновесная система керосин—бентонит** (рис. 3). Анализ полученных кривых, показывает, что в этой системе наибольшее увеличение СЕ происходит в первые сутки, как и в системах фенол—бентонит, формалин—бентонит.



**Рис. 2.** Изменение СЕ в системе формалин—бентонит: 1 — контрольный образец; 2 — модифицированный образец

Табл. 1. Результаты испытаний на СЕ системы фенол—бентонит

Время, сут	Массовая доля, %	
	Контрольный образец	Модифицированный образец
1	4,15	7,56
2	7,6	11,31
4	10,11	14,19
6	11,05	14,93
7	11,38	15

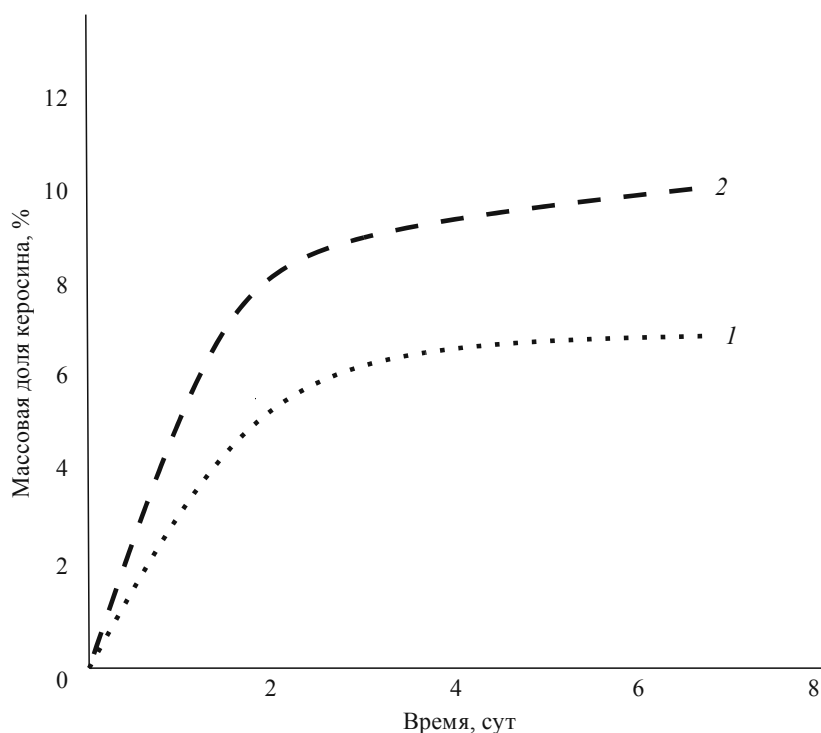


Рис. 3. Изменение СЕ в системе керосин—бентонит: 1 — контрольный образец; 2 — модифицированный образец

Табл. 2. Количество десорбированного вещества  $\Delta m$  на 1 г бентонита, г

Время, ч	Вещество					
	*Фенол— бентонит	Фенол— бентонит	*Формалин— бентонит	Формалин— бентонит	*Керосин— бентонит	Керосин— бентонит
1	0,0493	0,0799	0,129	0,187	0,0391	0,0683
2	0,0224	0,0453	0,0643	0,129	0,0247	0,049
6	0,0021	0,0244	0,0104	0,047	0,0162	0,016
7	0,0018	0,0228	0,0096	0,04	0,0157	0,041

\* — контрольные образцы.

Наряду с изучением сорбционной способности проведены исследования по десорбции (табл. 2). Количество десорбированного вещества определяли как избыток вещества на границе раздела фаз по сравнению с равновесным количеством, это количество отнесено к 1 г сорбента.

## ВЫВОДЫ

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что модификация в низкотемпературной неравновесной плазме способствует значительному повышению сорбцион-

ной способности природных бентонитов Тарасовского месторождения по отношению к исследуемым органическим сорбентам.

Одновременно анализ результатов по определению десорбционных процессов позволяет сделать вывод о том, что наряду с физической сорбцией протекают и химические процессы.

К преимуществам модификации НТНП следует отнести отсутствие необходимости использования химических веществ, высокий энергетический вклад НТНП для обработки исходного сырья при незначительных энергозатратах, что приводит к технологичности процесса, мобильность установки и возможность встраивания ее в любой технологический процесс без его изменения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алыков Н.Н., Алыкова Т.В., Алыков Н.М. Опочки Астраханской области. Астрахань : Астраханск. гос. ун-т, 2005. 138 с.
2. Жакипбаев Б.Е., Калдыбаев А.Б., Кочеров Е.Н. Сырьевая база южного Казахстана для получения высокопрочных теплоизоляционных керамзитовых окатышей // Наука и мир. 2014. № 8(12). С. 44–46.
3. Maubec N., Deneele D., Ouvrard G. Influence of the clay type on the strength evolution of lime treated material // Applied Clay Science. 2017. Vol. 137. Pp. 107–114.
4. Zhegera K.V. Application of amorphous aluminosilicates as a modifying additive in the recipe of a cementitious adhesive for tiles // Modern Science. 2017. № 4–1. Pp. 65–68.
5. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. 2015. № 4. С. 94–101.
6. Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Блинохватов А.А. и др. Изучение сорбции меди на модифицированных и немодифицированных бентонитовых глинах // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2015. № 5 (27). С. 77–82.
7. Обзор рынка бентонитовой глины и глинопорошка в СНГ. 7-е изд., перераб и доп. М. : ИнфоМайн, 2017. 182 с.
8. Metwally S.S., Ayoub R.R. Modification of natural bentonite using a chelating agent for sorption of  $^{60}\text{Co}$  radionuclide from aqueous solution // Applied Clay Science. 2016. Vol. 126. Pp. 33–40.
9. Федосеева В.И., Миронова А.А. Свойства бентонита до и после механоактивации по результатам адсорбционных исследований // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 491–495.
10. Сергиенко В.И., Перфильев А.В., Ксеник Т.В., Юдаков А.А. Получение и применение гидрофобных сорбентов из алюмосиликатов // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 108–112.
11. Закусин С.В., Крупская В.В., Доржиева О.В. и др. Модификация адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 6. С. 874–883.
12. Ганиев Б.Ш. Структурно-сорбционные характеристики глинистых сорбентов, полученных комбинированной активацией // Наука. Мысль. 2017. № 2. С. 153–156.
13. Свиридов А.В., Юрченко В.В., Свиридов В.В., Ганебных Е.В. Сорбция катионов меди и никеля на слоистых алюмосиликатах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 78–86.
14. Пат. России № 2297434 МПК C09K 8/05 (2006.01) C04B 33/04 (2006.01) B28C 1/10 (2006.01). Способ получения активированного бентонита / заявитель В.В. Наседкин, М.Г. Сеник; патентообл. «Группа компаний «Бентопроект»»; Заявка: 2005133100/03, 27.10.2005; опубл. 20.04.2007. Бюл. № 11.
15. Garg N., Skibsted J. Thermal activation of a pure montmorillonite clay and its reactivity in cementitious systems // Journal of Physical Chemistry. 2014. No. 118 (21). Pp. 11464–11477.
16. Liu X., Cheng C., Xiao C. et al. Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U(VI) removal from aqueous solution // Applied Surface Science. 2017. Vol. 411. Pp. 331–337.
17. Пат. России № 25355412 МПК C04B 22/00 (2006.01) C04B 41/00 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01). Способ повышения сорбционной активности цеолитсодержащих пород / заявитель и патентообл. М.Г. Бруяко, М.А. Васильева, А.П. Москалец и др.; заяв. 2013131260/03, 09.07.2013; опубл. 20.12.2014. Бюл. № 35.
18. Bruyako M., Grigorieva L., Grigorieva A., Ivanova I. Treatment of natural zeolites for increasing the sorption capacity // Materials Science Forum. 2016. Vol. 871. Pp. 70–75.
19. Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л. Химический состав бентонита (месторождения Чеченской Республики) // Вестник Академии наук Чеченской Республики. 2013. № 1 (18). С. 13–19.
20. Кононенко С.А. Технологические основы модифицирования бентонита Тарасовского месторождения для формовочных смесей: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2009. 120 с.
21. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 1. С. 114–118.

Поступила в редакцию 5 июля 2017 г.

Принята в доработанном виде 15 декабря 2017 г.

Одобрена для публикации 29 декабря 2017 г.

О Б АВТОРАХ: **Григорьева Александра Игоревна**, главный архитектор, ООО «АМТЕК», 117556, г. Москва, ул. Фруктовая, д. 14; shelie@yandex.ru;

**Григорьева Лариса Станиславовна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и материаловедения, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; pehel@yandex.ru;

**Бруйко Михаил Герасимович**, кандидат технических наук, доцент, Научно-исследовательская лаборатория современных композиционных строительных материалов, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; mbruyako@yandex.ru.

## INTRODUCTION

Natural aluminosilicates are used in various branches of the national economy. One of the promising directions in the area of the use of the used raw materials is the attraction of sources of local raw materials. Such sources of raw materials in the Russian Federation, for example, include aluminosilicate rocks, located in different geographical areas, including those in regions where there is a steady increase in consumption of construction materials. However, it should be noted that the use of natural aluminosilicate rocks in the total amount of explored reserves, in particular in the construction materials industry, is negligible. This is due, to a considerable extent, to the unequal properties of natural zeolites and bentonites and aluminosilicate rocks of various field deposits.

## LITERATURE REVIEW

The peculiarities of the formation conditions of natural aluminosilicates are due to their polyfunctionality and the absence of a narrow selective sorption capacity [1], which provides them one of the first places for use in various industries, including construction [2–4]. Thus, the use of dry building mixes in the construction industry is an effective way to improve the quality of construction work and leads to a significant reduction in labor costs. Currently, due to the high profitability of using dry building mixes, much attention is paid to the development of new effective compositions of dry building mixes with enhanced functional capabilities in order to improve the performance characteristics and expand the field of their application.

Among aluminosilicates, due to structural features, chemical and mineralogical compositions, calcium and sodium bentonites occupy a special place. Bentonite clays have a high degree of dispersion. They include minerals of smectite group: montmorillonite, nontronite, saponite, beidellite; more than 70 % is montmorillonite.

Minerals of the smectite group have laminated structure: type of structure (2:1). Two layers are represented by tetrahedral silicon-oxygen grids, one layers — by an octahedral grid, in the center there can be atoms of aluminum, iron or magnesium, which determines special properties of bentonite clays — sorption, astringent, colloidal-chemical [5, 6].

The annual volume of world production of bentonite clays is about 10 million tons, and 80 % from this amount is involved in the construction industry [7].

The main share of bentonites in the field deposits of the Russian Federation is represented by calcium bentonites, which have lower sorption characteristics than sodium ones. Taking into account the preferred development of field deposits of calcium bentonites, there is a need to develop effective modification methods to expand the field of their application, including in the production of construction materials that have sorption properties.

The work on increasing the efficiency of natural aluminosilicates as sorbents in the production of construction materials is mainly reduced to the basic methods of their modification: chemical [8], mechanochemical [9], thermal, thermochemical [10–12]. However, at the present time, technologies based on the above methods cannot be attributed to the effective ones because of their complexity and significant energy costs.

Mechanical activation promotes an increase in the degree of dispersion of particles, thereby increasing the reactive capability of bentonite clays.

Upon the application of chemical modification, a common technique is the treatment of bentonites with sodium salts. As shown by the studies [13, 14], such bentonites have high structural-mechanical and thixotropic properties; also, the alkaline-earth bentonites after treatment with sodium salts increase the sorption strength.

Along with chemical modifications, a common method of activation of bentonites is also a thermal activation. When the temperature conditions change, there are physical and chemical processes leading to a change

in the adsorption characteristics of bentonite clays. An increase in temperature leads to loss of moisture, a change in the chemical composition due to decomposition, combustion of organic compounds, destruction of the structure. At temperatures of 600...800 °C, SiO<sub>4</sub> tetrahedra and AlO<sub>6</sub> octahedra become increasingly distorted, the degree of disorderliness increases, but this does not lead to the formation of any metastable phase [15]. At higher temperatures of 1000...1100 °C, the structure of the surface layer of clay is destroyed. The maximum reactive capability, depending on the heating temperature, is reached at 800 °C.

In the search and development of new technological solutions in construction, a new direction of physical chemistry and chemical technology of plasmochemistry (PC) occurred, where chemical reactions occur in the plasma medium [16–18].

Plasma-chemical technologies are environmentally friendly and economical. Under the influence of plasma, changes occur on the surface, while the strength properties of the material are preserved.

## MATERIALS AND TECHNIQUES

In order to expand the field of application of calcium bentonites due to an increase in sorption properties, studies have been carried out on their modification.

According to the chemical composition, natural bentonite clays of various field deposits and clays within the same field deposit can differ significantly from one another [19]. The largest field deposit of bentonite clays in the European part of the Russian Federation is the Tarasovsky field deposit, which consists of 12 sites that are disaggregated by area, and the Nekrylovsky site is the largest and most studied. In connection with this, bentonite clays of the Nekrylovsky site of the Tarasovsky field deposit of the Rostov region were chosen as the object of the study [20]. The chemical composition of the bentonites of the Nekrylovsky site (losses on ignition 5.43) is as follows:

Molecular entity	Mass content, %
SiO <sub>2</sub>	70.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.04
MnO	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	5.40
Na <sub>2</sub> O	0.22
K <sub>2</sub> O	1.47
CaO	1.45
TiO <sub>2</sub>	0.67
SO <sub>3</sub>	0.33
H <sub>2</sub> O	6.09
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4

Mineralogical composition of the bentonites of the Nekrylovsky site is as follows:

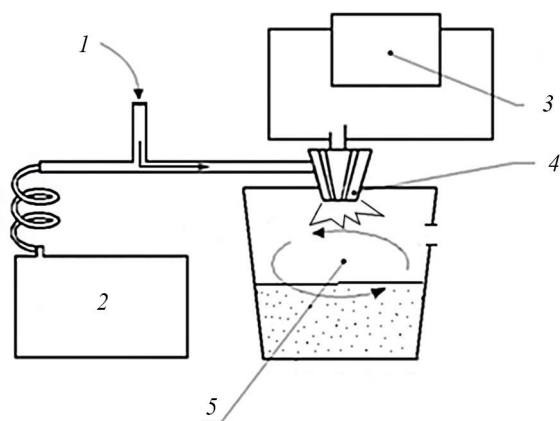
Mineral	Mass content, %
Montmorillonite:	
minimum	36
maximum	88
average	64
Quartz grains:	
minimum	2
maximum	14
average	5
Ferrum hydroxides	up to 0.5
Carbonates	up to 0.5
Glauconite:	
minimum	1
maximum	10
average	2
Organosilicon:	
minimum	0
maximum	60
average	29
Calcium sulphate	up to 0.5
Zeolites	up to 0.5

The experimental samples of bentonites were represented by finely divided powder with a specific surface area of 28.0...30.0 m<sup>2</sup>/g.

To modify the samples, the technology of action of low-temperature nonequilibrium plasma (LTNP). The modification of bentonite was carried out on a laboratory installation of the MIPT-MSUCE design (Figure 1).

AC power supply in the installation supplies an electric current of up to 8000 V and a frequency of up to 40 kHz to the electrodes of the plasmatron. An area of low-temperature nonequilibrium plasma with a parameter value  $E/N = V/cm^2$ , where  $E$  is the electric field strength,  $N$  is the concentration of gas molecules is formed between the electrodes.

As the studied compounds-sorbates, phenol, formalin and kerosene were used.



**Figure 1.** Scheme of laboratory installation: 1 — feedstock supply; 2 — AWC-3040 compressor; 3 — LTNP high-voltage power supply (generator); 4 — plasma-chemical reactor; 5 — receiving storage container for processed raw materials of 5 liters



Phenol meets the requirements of GOST 23519-93<sup>4</sup>. Formalin meets the requirements of GOST 1625-89<sup>5</sup>. Kerosene meets the requirements of TR 2319-004-71371272-2006<sup>6</sup>.

Determination of the sorption capacity (SC) was carried out by the desiccator method in the sorbent—sorbate equilibrium system [21]. Modified bentonite acts as a sorbent.

The experimental investigation was carried out in three equilibrium systems: phenol-bentonite, formalin-bentonite, kerosene-bentonite. The experimental sample was exposed to LTNP for 1.5 min. The determination of SC was carried out for 7 days in 1, 2, 4, 6 and 7 days.

<sup>4</sup> GOST 23519-93. Synthetic technical phenol.

<sup>5</sup> GOST 1625-89. Technical formalin. Technical requirements.

<sup>6</sup> TR 2319-004-71371272-2006. Kerosene. Prepacking. Packing. Labelling. Transportation and storage

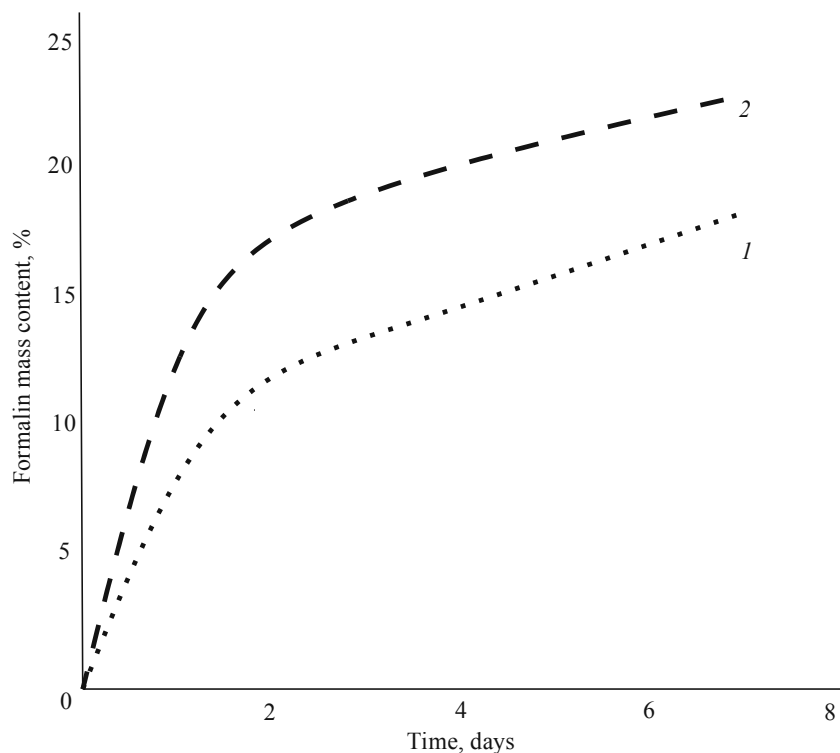
## RESEARCH RESULTS

Figure 2 represents the results of studies in the formalin—bentonite system. The modified sample has a greater sorption capacity than the reference sample. The greatest increase in sorption capacity occurs on the first day and is 70 %, in the subsequent time there is a smooth increase in the range of 20...30 %.

**Equilibrium phenol—bentonite system.** The modification of the sample was carried out in a laboratory facility (Figure 1). Sorption properties of natural (reference sample) and modified bentonites to phenol are presented in Table 1.

On the first day, the sorption capacity of the modified sample increased by 80 %, which exceeds SC in the formalin—bentonite system over the same period of time.

**Equilibrium kerosene—bentonite system** (Figure 3). Analysis of the obtained curves shows that in this system the greatest increase in sorption capacity



**Figure 2.** Change in the sorption capacity in the formalin—bentonite system: 1 — reference sample; 2 — modified sample

**Table 1.** Results of tests on the sorption capacity of the phenol—bentonite system

Time, days	Mass content, %	
	Reference sample	Modified sample
1	4.15	7.56
2	7.6	11.31
4	10.11	14.19
6	11.05	14.93
7	11.38	15

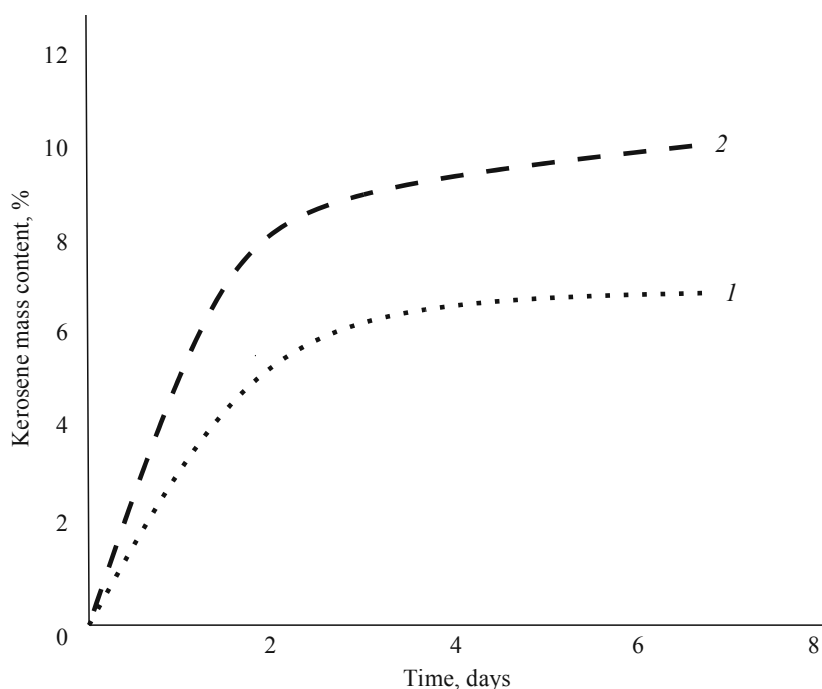


Figure 3. Change in the sorption capacity in the kerosene—bentonite system: 1 — reference sample; 2 — modified sample

Table 2. Amount of desorbed substance  $\Delta m$  per 1g of bentonite, g

Time, hours	Substance					
	*Phenol—bentonite	Phenol—bentonite	*Formalin—bentonite	Formalin—bentonite	*Kerosene—bentonite	Kerosene—bentonite
1	0.0493	0.0799	0.129	0.187	0.0391	0.0683
2	0.0224	0.0453	0.0643	0.129	0.0247	0.049
6	0.0021	0.0244	0.0104	0.047	0.0162	0.016
7	0.0018	0.0228	0.0096	0.04	0.0157	0.041

\* — reference samples.

occurs in the first day, as in the phenol—bentonite and formalin—bentonite systems.

Along with the study of sorption capacity, desorption studies have been carried out (Table 2). The amount of desorbed material was determined as the excess of the substance at the interface of the phases as compared to the equilibrium amount, this amount is referred to 1 g of sorbent.

## CONCLUSIONS

On the basis of the results of the conducted studies, it can be concluded that the modification in low-temperature nonequilibrium plasma contributes to a significant

increase in the sorption capacity of natural bentonites of the Tarasovsky field deposit in relation to the organic sorbates under study.

At the same time, analysis of the results of determination of desorption processes allows us to conclude that along with physical sorption, chemical processes also take place.

The advantages of LTNP modification include the absence of the need for chemicals, the high energy deposition of LTNP for the processing of feedstocks at low energy costs, which leads to maintainability of the process, mobility of the installation and the ability to integrate it into any technological process without changing it.

## REFERENCES

1. Alykov H.H., Alykova T.V., Alykov N.M. *Opoki astrakhanskoj oblasti* [Mould of the Astrakhan oblast]. Astrakhan', Astrakhan State University, 2005. 138 p. (In Russian)

2. Zhakipbaev B.E., Kaldybaev A.B., Kocherov E.N. Syr'evaya baza yuzhnogo Kazakhstana dlya polucheniya vysokoprochnykh teploizolyatsionnykh keramzitovykh okatyshy [Raw materials base of south Kazakhstan as the place for production of high strength and heat insulating expanded-clay pellets]. *Nauka i mir* [Science and World]. 2014, no. 8(12), pp. 44–46. (In Russian)
3. Maubec N., Deneele D., Ouvrard G. Influence of the clay type on the strength evolution of lime treated material. *Applied Clay Science*. 2017, vol. 137, pp. 107–114.
4. Zhegera K.V. Application of amorphous aluminosilicates as a modifying additive in the recipe of a cementitious adhesive for tiles. *Modern Science*. 2017, no. 4–1, pp. 65–68.
5. Belousov P.E., Bocharnikova Yu.I., Boeva N.M. Analiticheskie metody diagnostiki mineral'nogo sostava bentonitovykh glin [Analytical methods for diagnostic of mineral composition in bentonite clay]. *Vestnik RUDN. Seriya: Inzhenernye issledovaniya* [Bulletin of Russian Peoples' Friendship University. Series Engineering Researches]. 2015, no. 4, pp. 94–101. (In Russian)
6. Boriskov D.E., Kuz'min A.A., Blinokhvato A.A., et al. Izuchenie sorbtzii medi na modifitsirovannykh i nemodifitsirovannykh bentonitovykh glinakh [Research sorption of copper on modified and unmodified bentonite clays]. *XXI vek: itogi proshlogo i problemy nastoyashchego plyus* [XXI Century: the results of the past and the problems of this plus]. 2015, no. 5 (27), pp. 77–82. (In Russian)
7. Obzor rynka bentonitovoy gliny i glinoporoshka v SNG [Review of the market of bentonite clay and clay powder in the UIS]. 7th ed., revised and enlarged. Moscow, InfoMayn, 2017. 182 p. (In Russian)
8. Metwally S.S., Ayoub R.R. Modification of natural bentonite using a chelating agent for sorption of  $^{60}\text{Co}$  radionuclide from aqueous solution. *Applied Clay Science*. 2016, vol. 126, pp. 33–40.
9. Fedoseeva V.I., Mironova A.A. Svoystva bentonita do i posle mekhanoaktivatsii po rezul'tatam adsorbtsionnykh issledovaniy [Bentonite properties before and after mechanoactivation according to the results of adsorption studies]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Kola Science Centre of the RAS]. 2015, no. 31, pp. 491–495. (In Russian)
10. Sergienko V.I., Perfil'ev A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A. Poluchenie i primeneniye gidrofobnykh sorbentov iz alyumosilikatov [Obtaining and application of hydrophobic adsorbents on the basis of aluminosilicates]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Kola Science Centre of the RAS]. 2015, no. 31, pp. 108–112. (In Russian)
11. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modifikatsiya adsorbtsionnykh svoystv montmorillonita pri termokhimicheskom vozdeystvii [Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 2015, vol. 15, issue 6, pp. 874–883. (In Russian)
12. Ganiev B.Sh. Strukturno-sorbtsionnye kharakteristiki glinistykh sorbentov, poluchennykh kombinirovannoy aktivatsiyey [Structural-sorption characteristics of clay sorbents obtained by combined activation]. *Nauka. Mysl'* [Science. Thought]. 2017, no. 2, pp. 153–156. (In Russian)
13. Sviridov A.V., Yurchenko V.V., Sviridov V.V., Ganebnykh E.V. Sorbtziya kationov medi i nikel'ya na sloistykh alyumosilikatakh [Sorption of copper and nickel cations in the layered aluminosilicates]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 2016, vol. 16, no. 1, pp. 78–86. (In Russian)
14. RF Pat. No. 2297434 IPC C09K 8/05 (2006.01) C04B 33/04 (2006.01) B28C 1/10 (2006.01). *Sposob polucheniya aktivirovannogo bentonita* [Method for obtaining activated bentonite] / claimer Nasedkin V.V., Senik M.G.; patentholder «Gruppa kompaniy “Bentoprom”»; Claim 2005133100/03, 27.10.2005; publ. 20.04.2007; bull. no. 11. (In Russian)
15. Garg N., Skibsted J. Thermal activation of a pure montmorillonite clay and its reactivity in cementitious systems. *Journal of Physical Chemistry*. 2014, no. 118 (21), pp. 11464–11477.
16. Liu X., Cheng C., Xiao C. et al. Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U(VI) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*. 2017, vol. 411, pp. 331–337.
17. Bruyako M.G., Vasil'eva M.A., Moskalets A.P. et al. claimer & patentholder. RF Pat. no 25355412 IPC C04B 22/00 (2006.01) C04B 41/00 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01). *Sposob povysheniya sorbtzionnoy aktivnosti tseolitsoderzhashchikh porod* [Method for increasing the sorption activity of zeolite-containing rocks] claim: 2013131260/03, 09.07.2013; published 20.12.2014; bull. no. 35. (In Russian)
18. Bruyako M., Grigorieva L., Grigorieva A., Ivanova I. Treatment of natural zeolites for increasing the sorption capacity. *Materials Science Forum*. 2016, vol. 871, Pp. 70–75.
19. Mezhidov V.Kh., Viskhanov S.S., Daudova A.L. Khimicheskiy sostav bentonita (mestorozhdeniya Chechenskoy Respubliki) [Chemical composition of bentonite (deposits of the Chechen Republic)]. *Vestnik Akademii nauk Chechenskoy Respubliki* [Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic]. 2013, no. 1 (18), pp. 13–19. (In Russian)
20. Kononenko S.A. *Tekhnologicheskie osnovy modifitsirovaniya bentonita Tarasovskogo mestorozhdeniya dlya formovochnykh smesey: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Technological bases of modifying of bentonite of the Tarasovsky field for forming mixes: thesis of candidate of technical sciences]. Novocherkassk, 2009. 120 p. (In Russian)
21. Andriyantseva S.A., Bondarenko A.V., Petukhova G.A. Ekspress-metod issledovaniya izotermiy ad-

sorbtsii benzola uglerodnymi gidrofobnymi materialami [Express method for studying the isotherm of benzene adsorption with carbon hydrophobic materials]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes]. 2012, vol. 12, issue. 1, pp. 114–118. (In Russian)

*sionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes]. 2012, vol. 12, issue. 1, pp. 114–118. (In Russian)

Received July 5, 2017.

Adopted in final form on December 15, 2017.

Approved for publication on December 29, 2017.

ABOUT THE AUTHORS: **Grigor'eva Aleksandra Igorevna**, Chief Architect, **ООО "AMTEK"**, 14 Fruktovalaya str., Moscow, 117556, Russian Federation; sheli@yandex.ru;

**Grigor'eva Larisa Stanislavovna**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Construction Materials and Materials Science, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; pehel@yandex.ru;

**Bruyako Mikhail Gerasimovich**, Candidate of Technical Science, Associate Professor, Research Laboratory of Modern Composite Construction Materials (NLR SCSM), **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; mbruyako@yandex.ru.