

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ САПОНИТСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД

В. А. Чантурия, В. Г. Миненко

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: vladi200@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Теоретически и экспериментально обоснованы перспективные методы модификации сапонита — пилларинг и термическая обработка, обеспечивающие получение сорбентов с высокой емкостью катионного обмена по отношению к катионам тяжелых металлов. Механизм пилларинга и термической модификации при температуре 625 °С сапонитсодержащего продукта заключается в расширении слоев минерала, образовании дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), в изменении структуры с образованием метастабильных фаз (термическая обработка). Модификация сапонита обеспечивает повышение статической обменной емкости по отношению к катионам меди при пилларинге — в 2 раза, при термической модификации — в 2.6 раза.

Техногенные воды, очистка, модифицированный сапонит, сорбент, статическая обменная емкость, тяжелые металлы

DOI: 10.15372/FTPRPI20230609

Сапонит характеризуется высокой удельной поверхностью, емкостью катионного обмена и наличием поверхностной кислотности [1]. Отрицательный структурный заряд, образующийся при изоморфизме, нейтрализуется положительными ионами (ион-компенсаторами), располагающимися на внешних поверхностях и межслоевом зазоре минерала. Емкость катионного обмена может быть экстра- и интрамицеллярной, т. е. в обменных реакциях участвуют катионы не только внешних, но и внутренних базальных поверхностей минерала [2]. На основе сапонита могут быть получены нанокompозиты и сорбенты тяжелых металлов, работающие по принципу ионного обмена.

Химический состав природного сапонита изменчив в зависимости от геологического генезиса, что ограничивает его применение в катализе, адсорбции и оптике. Поэтому природный сапонит нуждается в модификации, включая реконструирование поверхности и интеркаляцию.

Склонность сапонита к набуханию обеспечивает возможность введения различных функциональных молекул в структуру минерала для изменения пористости, кислотности, емкости катионного обмена и других свойств.

Проведенные ранее методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследования поведения сапонита при нагревании показали, что при температуре 600–750 °С происходит разрушение структуры минерала с образованием промежуточных метастабильных фаз [3]. Подобная термоактивация способствует повышению сорбционных свойств сапонитсодержащих продуктов. В связи с этим наряду с исходным сапонитом в экспериментах исследованы продукты его обжига.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ САПОНИТА

В последнее десятилетие большое количество научных публикаций посвящено исследованиям по химической и термической модификации сапонита, описанию соответствующих механизмов, свойств и области применения полученных модифицированных материалов. В [4–6] установлено, что термоактивация повышает прочностные и сорбционные свойства слоистых гидросиликатов за счет разрушения структуры минералов с образованием промежуточных метастабильных фаз. Наибольшее внимание уделяется модификации сапонита с помощью инженерии поверхности и интеркаляции, обеспечивающей введение различных соединений в его структуру для улучшения функциональных возможностей полученных композитов [2].

Сапонит может быть неорганически модифицирован методами кислотной активации, неорганического катионного обмена, пилларинга и адсорбции. Получение органосапонитных композитов обеспечивается за счет:

- обмена неорганических катионов в межслоевом пространстве сапонита с органическими;
- ковалентной прививки органических фрагментов на поверхность минерала;
- интеркалированием полимера в межслоевое пространство сапонита.

Модифицированный минерал проявляет исключительную термическую стабильность, поверхностную кислотность, адсорбционные и другие свойства [7–12].

Неорганическая модификация достигается за счет обмена катионов M^{z+} в межслоевом пространстве сапонита на внешние неорганические катионы или образования оксидов в виде столбов (пилларинг) в его межслоевом пространстве. Используемые методы включают кислотную активацию (обмен M^{z+} с H^+), обмен катионов металлов, пилларинг (M^{z+} сначала обменивается с гидроксикатионами металлов неорганических солей, после чего следует прокаливание с образованием оксидных столбов) и гибридизацию металлических наночастиц с сапонитом для формирования нанокompозита. Такая модификация обеспечивает увеличение межслоевого расстояния, термическую стабильность и кислотность поверхности сапонита.

Кислотная активация относится к обработке сапонита различными минеральными кислотами. При такой обработке катионы металлов в межслоевом пространстве сапонита заменяются на H^+ с образованием минеральных частиц H^+ -сапонит (H^+ -Саp), характеризующихся повышенной поверхностной кислотностью, удельной площадью поверхности и объемом пор. Модифицированный сапонит можно использовать в качестве адсорбента тяжелых металлов, радионуклидов и продуктов нефтепереработки, катализатора или носителя катализатора [13–16].

Кислотная модификация сапонита обеспечивает возможность изменения координации октаэдрических катионов вплоть до получения отдельного силикатного слоя с удельной площадью поверхности 300 м²/г [17–21].

Помимо кислотной активации катионы металлов в межслоевом пространстве сапонита могут обмениваться с другими катионами (Cu^{2+} , Ni^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+}) [22–24]. Катионы Cu^{2+} , Ni^+ и Fe^{3+} могут быть преобразованы в наночастицы нульвалентных металлов реакциями восстановления [25].

Пилларинг сапонита включает введение предварительно подготовленных объемных полигидроксикатионов металлов неорганических солей или полиоксокатионов в межслоевое пространство минерала посредством реакции катионного обмена или электростатического притяжения с последующим прокаливанием. Полиоксокатионы превращаются в кластеры оксидов металлов (столбы), которые расширяют слои сапонита 2 : 1, препятствуют их обрушению и обнажают внутреннюю поверхность, обеспечивая изменение пористости сапонита от микро- до мезопористости, а также привносят дополнительные кислотные или окислительно-восстановительные центры, позволяющие использовать модифицированный минерал для адсорбции [2]. Размер пор столбчатого сапонита определяется размером олигомеров и продуктов прокаливания. Кроме состава и структуры катиона металла на столбы влияют концентрация пилларинг-агента, способ сушки и температура прокаливания.

Положительно заряженные катионы органических соединений могут быть интеркалированы в межслоевое пространство сапонита путем катионного обмена или адсорбции с образованием органически модифицированного сапонита. Такие катионы образуются в воде из поверхностно-активных веществ, красителей или металлоорганических комплексов. Поверхность сапонита гидрофильна, а обменные катионы в межслоевом пространстве склонны к гидратации. Когда такие катионы замещаются катионами, входящими в состав органических соединений, поверхность сапонита покрывается органическими углеродными группами, превращая его в гидрофобный [26]. Используя широкий спектр органических соединений, можно управлять оптическими, адсорбционными, каталитическими свойствами и термической стабильностью сапонита.

Получение нанокомпозитов сапонит / полимер достигается интеркаляцией раствора, смешиванием расплава или интеркаляцией расплава или *in situ* полимеризацией. Смешивание в расплаве — простой, экономичный и безопасный для окружающей среды метод. Сапонит сначала смешивают с термопластичными полимерами (поливиниловым спиртом и полимолочной кислотой), затем смесь нагревают до точки размягчения полимера в присутствии пластификатора. При механическом воздействии и нагревании сапонит может расслаиваться и диспергироваться в полимерной матрице с получением нанокомпозита глина / полимер.

Интеркаляция раствора представляет собой процесс в жидком состоянии, обеспечивающий хорошее на молекулярном уровне смешивание нанослоев Sap и молекул полимера [27]. Для растворения полимеров используют воду, водные растворы щелочи / мочевины, трихлорметан и т. д.

Органо-неорганически модифицированный сапонит можно получить реакцией между органическими веществами и неорганически модифицированным сапонитом или взаимодействием неорганических веществ с органически модифицированным сапонитом.

В ИПКОН РАН предложен электрохимический метод модификации сапонитсодержащих продуктов, обеспечивающий получение высококачественных керамических материалов с улучшенными механическими характеристиками и сорбентов тяжелых металлов, характеризующихся высокой прочностью и емкостью катионного обмена, заключающийся в направленном изменении структуры, минерального и химического состава, изменении потенциала между частицами и появлении сил ионно-статического притяжения [3, 28, 29].

Разработано множество способов введения функциональных неорганических, органических и органо-неорганических компонентов в межслоевое пространство сапонита. В дополнение к кислотной активации, неорганическому катионному обмену, пилларингу и подготовке основы катализатора наноразмерное межслоевое пространство сапонита все чаще рассматривается как нанореактор для производства функционального гибрида наночастиц металла или оксида металла/сапонита с магнитными, селективными адсорбционными и каталитическими свойствами.

Наиболее перспективными методами модификации сапонитсодержащих продуктов являются комбинированные технологии электрохимических, термических и химических (кислотная активация, пилларинг и интеркаляция положительно заряженных катионов органических соединений) воздействий, обеспечивающих высокую сорбционную емкость и механическую прочность модифицированных сапонитов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала исследований использован сапонитовый продукт (Саp), полученный методом сушки при 60 °С сапонитсодержащей воды обогатительной фабрики АО “Севералмаз” после предварительного удаления песковой фракции (+ 80 мкм) центрифугированием в течение 3 мин (3500g). Минеральный состав Саp приведен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Минеральный состав сапонитового продукта

Минерал	Формула	Массовая доля, %
Сапонит + смектит (диоктаэдрический) + + сапонит + смешанослойный хлорит-монтмориллонит + + вермикулит-монтмориллонит	$\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_{0.4}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	73.5
Кварц	SiO_2	10.0
Серицит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	3.0
Кальцит	CaCO_3	1.5
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1.0
Плагиоклаз	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	1.0
Калиевый полевой шпат	KAlSi_3O_8	1.5
Серпентин	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	3.0
Омфацит	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$	1.0
Перовскит	CaTiO_3	0.5
Апатит	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	1.0
Амфибол	$\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	1.0
Сумма кристаллических фаз	—	98.0

Концентрация ионов меди в исследуемых растворах определялась методом масс-спектропии (МС-ИСП) на приборе ELAN 6100 DRC-e (Perkin Elmer, США) в НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА, а также фотоколориметрическим методом с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2 (Загорский оптико-механический завод, Россия). Изучение морфологии и элементного состава поверхности сорбентов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии с использованием аналитического электронного микроскопа LEO 1420VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Oxford 350 в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр (АЦ ИПКОН РАН).

Химический состав проб исходного и модифицированных (пилларинг) сапонитов изучался в ООО “Стюарт Геокемикл энд Эссей” методом МЭ-ИСП (сплавление с метаборатом лития с последующим определением элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП) (Agilent 725 ICP-OES, Agilent Technologies). Минеральный состав исходной сапонитовой пробы определялся в минералогическом отделе ФГБУ “ВИМС” с использованием рентгенографического фазового анализа (рентгеновский дифрактометр X’Pert PRO MDP (PANflytical, Нидерланды). Пробы обжигались в печи Nabertherm 30–3000 °С (Германия).

Статическая обменная емкость (СОЕ) и полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) сорбентов определялись согласно стандарту СТО РосГео 08-002-98 “Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы”.

Исследования проводились при следующих условиях:

- для СОЕ: крупность сорбента – 160 мкм, соотношение сорбента к раствору 1 : 100, продолжительность контакта при непрерывном перемешивании 4 ч, исходная концентрация ионов меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с pH 4.8) в растворе 1 г/дм³;
- для ПДОЕ: крупность сорбента – $0.16 + 0.044$ мм, объем сорбента 50 см³, насыпная плотность сорбента 0.832 г/см³, объем пропускаемого раствора через сорбент за 1 ч 50 см³, исходные концентрации ионов меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в растворе 0.250, 0.625 и 1.00 г/дм³, продолжительность контакта до 140 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пилларинг. Композит $\text{Саp} : \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Fe-Sap_T , T — температура обжига, °С) синтезировали следующим образом: к 60 г Саp добавляли 540 мл дистиллированной воды и перемешивали 60 мин при 400 об./мин. В суспензию добавляли 5.13 г четырехводного хлорида железа(II) (в пересчете на Fe — 1.44 г) и 13.95 г шестиводного хлорида железа(III) (в пересчете на Fe — 2.88 г) и перемешивали 20 мин до полного растворения. Соотношение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} соответствовало их соотношению в магнетите. Далее в Саp суспензию в течение 2 ч при постоянном перемешивании добавляли 0.54 дм³ раствора NaOH (24.8 г NaOH в 0.54 дм³ воды). После того, как дозирование завершалось, суспензию дополнительно перемешивали еще 20 мин. В итоге получалась суспензия композита $\text{Саp} : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 10 : 1$. Композит трижды промывали от хлорид-ионов дистиллированной водой по 0.5 дм³ с попутным центрифугированием в течение 10 мин для отделения твердой фазы (тест AgNO_3 на хлориды: хлоридов не должно остаться) и сушили 6 ч при температуре 100 °С. После охлаждения до комнатной температуры композит измельчали до крупности – 160 мкм и обжигали в муфельной печи в течение 2 ч при 400, 500 или 625 °С.

Композит Al-Sap_T синтезировали следующим образом: 60.4 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 0.5 дм³ дистиллированной воды и далее гидролизovali в течение 1 ч 0.44 М раствором NaOH (17.45 г в 1 дм³ NaOH) объемом 2 дм³, используя молярное соотношение $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+} = 2.2$. В итоге получали 0.1 М раствор по Al . Его интенсивно перемешивали 24 ч для образования полиоксикатионов алюминия, затем добавляли к глинистой суспензии в соотношении 5 ммоль Al^{3+} /г сапонита. Для получения глинистой суспензии в соотношении 5 ммоль Al^{3+} /г сапонита 135 мг Al добавляли на 1 г сапонита или 2.5 дм³ раствора 0.1 М раствора по Al на 50 г сапонита. Данную суспензию выдерживали при перемешивании в течение 24 ч, затем трижды промывали дистиллированной водой до полного отсутствия хлоридов. Твердую фазу выделяли центрифугированием, сушили при 70 °С до полного высыхания. После композит измельчали до крупности – 160 мкм и обжигали в муфельной печи в течение 2 ч при 400, 500 или 625 °С.

Исходный Саp , электрохимически модифицированный сапонит $\text{Саp}_{\text{эхо}}$ [3, 5, 28, 29], Саp после обжига при 400 °С (Саp_{400}) и сапониты, модифицированные методом пилларинга (Fe-Sap_{400} , Al-Sap_{400}), представлены на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид композитов: *a* — Sap; *б* — Sap_{эхо}; *в, г* — Sap после обжига 400 (Sap₄₀₀) и 625 °C (Sap₆₂₅); *д* — Fe-Sap₄₀₀; *е* — Al-Sap₄₀₀

Химический состав исследуемых проб сапонита методом МЭ-ИСП приведен в табл. 2. Установлено, что Fe-Sap₄₀₀ по сравнению с исходным Sap характеризуется повышенным на 9.0 % содержанием Fe₂O₃ (на 6.3 % Fe), Al-Sap₄₀₀ — повышенным на 15.4 % содержанием Al₂O₃ (на 8.2 % Al).

ТАБЛИЦА 2. Химический состав исследуемых проб сапонита, %

Образец	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	TiO ₂
Sap	5.06	0.02	1.84	0.03	5.89	0.80	25.75	0.09	1.67	0.29	43.46	0.04	0.37
Sap	4.95	0.03	1.79	0.03	5.99	0.76	25.77	0.10	1.71	0.30	43.24	0.04	0.38
Sap	4.80	0.02	1.77	0.03	5.60	0.79	24.52	0.09	1.58	0.30	45.03	0.05	0.36
Среднее	4.94	0.02	1.80	0.03	5.83	0.78	25.35	0.09	1.65	0.30	43.91	0.04	0.37
Sap ₄₀₀	5.27	0.02	1.86	0.04	5.76	0.76	24.59	0.10	1.63	0.31	51.00	0.04	0.36
Sap _{эхо}	4.83	0.03	1.77	0.03	6.46	0.74	24.72	0.09	0.74	0.29	43.59	0.04	0.37
Fe-Sap ₄₀₀	4.53	0.03	1.76	0.06	14.51	0.66	22.52	0.13	3.00	0.28	42.08	0.04	0.35
Fe-Sap ₄₀₀	4.61	0.03	1.82	0.05	15.03	0.67	23.61	0.13	2.86	0.29	39.31	0.04	0.34
Fe-Sap ₄₀₀	4.52	0.03	1.81	0.06	14.92	0.71	23.35	0.13	2.90	0.31	39.80	0.05	0.34
Среднее	4.55	0.03	1.80	0.06	14.82	0.68	23.16	0.13	2.92	0.29	40.40	0.04	0.34
Al-Sap ₄₀₀	20.08	0.02	1.46	0.03	4.39	0.55	21.94	0.08	2.23	0.26	30.22	0.03	0.31
Al-Sap ₄₀₀	20.57	0.03	1.42	0.03	4.54	0.57	22.61	0.08	2.13	0.25	29.43	0.04	0.33
Al-Sap ₄₀₀	20.39	0.02	1.50	0.03	4.31	0.54	19.71	0.08	2.28	0.25	38.67	0.03	0.29
Среднее	20.35	0.02	1.46	0.03	4.41	0.55	21.42	0.08	2.21	0.25	32.77	0.03	0.31

Результаты по определению COE исследуемых сорбентов по отношению к катионам меди при исходной концентрации Cu^{2+} в растворе 1000 мг/л, pH 4.8, Т : Ж = 1 : 100 и продолжительности контакта 4 ч представлены на рис. 2.

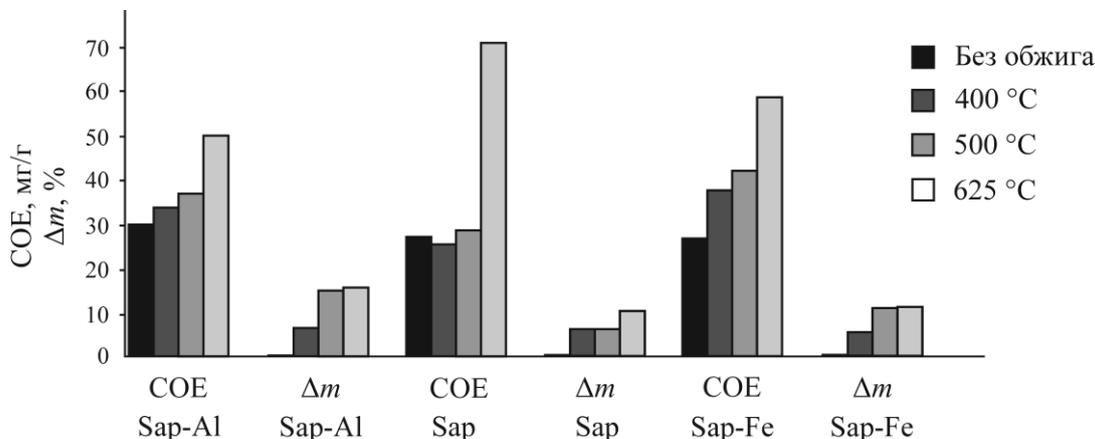


Рис. 2. COE исходного Sap и сапонитов, модифицированных методом пилларинга

В результате исследования сорбционных свойств Sap и его модификаций (Sap₄₀₀, Sap₅₀₀, Sap₆₂₅, Fe-Sap₄₀₀, Fe-Sap₅₀₀, Fe-Sap₆₂₅, Al-Sap₄₀₀, Al-Sap₅₀₀, Al-Sap₆₂₅) установлено, что пилларинг при температурах обжига 400 и 500 °C обеспечивает повышение COE исходного сапонита: при температуре 400 °C в 1.3 раза с 25.0 до 33.3 мг/г (интеркаляция Al) и в 1.5 раза — до 37.4 мг/г (интеркаляция Fe) соответственно; при 500 °C в 1.3 раза с 28.0 до 36.6 мг/г (интеркаляция Al) и в 1.5 раза — до 41.6 мг/г (интеркаляция Fe) соответственно.

С повышением температуры обжига с 500 до 625 °C, несмотря на то, что COE модифицированных пилларингом сапонитов растет с 36.6 до 49.5 мг/г (интеркаляция Al) и с 41.6 до 58.0 мг/г (интеркаляция Fe), COE исходного сапонита, обожженного при 625 °C, равная 70 мг/г, превышает COE продуктов пилларинга сапонита в 1.4 раза для Al-Sap₆₂₅ (49.5 мг/г) и в 1.2 раза для Fe-Sap₆₂₅ (41.6 мг/г). Данный эффект обусловлен значительными изменениями структуры исходного сапонита в сравнении с модифицированным пилларингом в процессе обжига при 625 °C, сопровождающимся потерей конституционной (входит в кристаллическую структуру в виде OH-групп) и кристаллизационной (входит в структуру кристаллогидратов в виде $n\text{H}_2\text{O}$) воды, образованием метастабильных фаз, что обеспечивает увеличение удельной поверхности и, как следствие, сорбционной емкости минерала. Такие изменения сапонита в процессе обжига сопровождаются потерей массы в зависимости от температуры обжига с 5.0 до 15.1 % (рис. 2). Отметим, что электрохимическая модификация сапонита в условиях проведения экспериментов не обеспечивала прироста COE сапонита.

Термическая модификация. Экспериментально установлено, что термическая обработка Sap при температуре 625 °C обеспечивает максимальное (в 2.6 раза) повышение COE по отношению к катионам меди — с 26.6 до 70.0 мг/г (рис. 3). Последующее увеличение температуры обжига до 750 °C приводит к резкому снижению COE Sap с 70.0 до 16.5 мг/г. При этом наблюдается и максимальная относительная потеря массы сорбента (14.6 %), что обусловлено полным разрушением структуры сапонита.

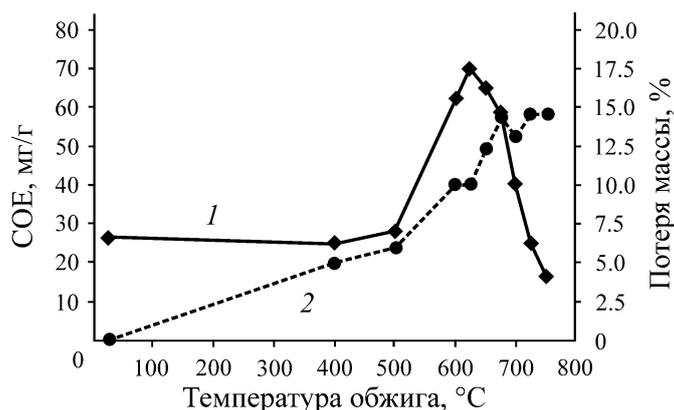


Рис. 3. СОЕ термически модифицированных сапонитов (1) и относительная потеря их массы (2) в зависимости от температуры обжига

Органическая модификация сапонита. Для интеркалирования в межслоевое пространство Саp положительно заряженных катионов органических соединений выбраны следующие реагенты: бензалкония хлорид $C_{21}H_{38}NCl$ (CS) и гексадецилтриметиламмоний бромида $C_{19}H_{42}BrN$ (СТАВ). Синтез композита Саp_{CS} (рис. 4а) осуществляли следующим образом. К 180 мл дистиллированной воды добавляли 20 г исходного Саp и перемешивали 60 мин при 400 мин⁻¹, далее добавляли 1 г карбоната натрия, перемешивали 30 мин, затем водный раствор CS (8 г CS на 108 мл дистиллированной воды) перемешивали еще 30 мин при 400 мин⁻¹. В результате получали ~8 % золь композитного сорбента Саp_{CS}. Далее композит центрифугировали 5 мин (3500g) для отделения твердой фазы, которую последовательно промывали тремя порциями дистиллированной воды объемом по 300 мл. Полученный композит сушили 6 ч при 60 °C.



Рис. 4. Внешний вид образцов Саp_{CS} (а) и Саp_{СТАВ} (б)

Синтез композита Саp_{СТАВ} (рис. 4б): 15 г исходного Саp суспендировали в 250 мл смеси дистиллированной воды и ацетона (2 : 1 по объему). К взвешенному сапониту медленно добавляли раствор СТАВ (6.32 г СТАВ в 150 мл дистиллированной воды и перемешивали (300 мин⁻¹) при подогреве до 50 °C в течение 24 ч. Затем композит центрифугировали 5 мин (3500g) для отделения твердой фазы, которую последовательно промывали (с центрифугированием) в четыре стадии: на первой — 200 мл 50 % раствора спирта; на второй, третьей и четвертой — 200 мл дистиллированной воды. Полученный композит сушили 6 ч при 60 °C.

В результате модифицирования Саp установлено, что масса CS или СТАВ, интеркалированного в Саp, составляет от 14 до 16 % от массы минерала.

В табл. 3 приведены результаты исследований СОЕ органически модифицированных сапонитов по отношению к катионам меди. Выявлено, что интеркаляция CS или СТАВ в Sap не обеспечивает прироста СОЕ минерала, а наоборот, приводит к ее снижению. Однако данная модификация может способствовать использованию Sap_{CS} и Sap_{СТАВ} для очистки сточных вод от различных органических загрязнений и красителей, возможно и от комплексных соединений различных тяжелых металлов.

ТАБЛИЦА 3. СОЕ органически модифицированных сапонитов, мг/г

Сорбент	СОЕ	Сорбент	СОЕ
Исходный Sap	26.6	Sap ₇₀₀	40.0
Sap _{CS}	25.7	Sap _{СТАВ700}	19.0
Sap _{СТАВ}	9.0	Sap _{CS700}	34.1
Sap-Fe ₄₀₀	37.4	Sap ₇₂₅	24.9
Sap-Fe _{400CS}	22.4	Sap _{CS725}	23.2
Sap-Fe _{400СТАВ}	22.1	Sap ₇₂₅	24.9
Sap-Al ₄₀₀	33.3	Sap ₇₅₀	16.5
Sap-Al _{400СТАВ}	19.0	Sap _{CS750}	23.2
Sap ₆₇₅	58.5	Sap _{СТАВ750}	22.2
Sap _{CS675}	21.5		

Кислотная активация. Материалом исследований служил исходный Sap после термической обработки, т. е. обжига в течение 2 ч при температуре 625 °С. В качестве реагентов для исследования возможности кислотной активации модифицированного сапонита выбраны растворы серной H₂SO₄ и азотной HNO₃ кислот (табл. 4). Установлена возможность повышения сорбционной емкости сапонита на 11–20% при взаимодействии с 1.5 М серной и 4.0 М азотной кислотой соответственно в течение 6 ч (продолжительность выбрана на основе анализа литературы). Начальный рост адсорбции (с 26.6 до 31.9 и 29.6 мг/г) с ростом концентрации серной и азотной кислот связан с увеличением площади поверхности за счет удаления минеральных примесей, замещения обменных катионов ионами водорода и выщелачивания Al³⁺, Fe³⁺ и Mg²⁺ из октаэдрических и тетраэдрических участков. Снижение сорбционной емкости при более высоких концентрациях кислот обусловлено уменьшением площади поверхности сорбента из-за более глубокого проникновения кислот в пустоты и выщелачивания более значительного количества катионов, что приводит к разрушению слоистой структуры сапонита.

ТАБЛИЦА 4. СОЕ Sap после активации серной и азотной кислотой, мг/г

Кислота	Молярность кислоты, М									
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0
HNO ₃	26.6	29.0	31.2	31.9	29.3	27.0	20.0	—	—	—
H ₂ SO ₄	26.6	—	27.5	—	28.4	—	29.3	29.6	28.7	21.0

Таким образом, теоретически и экспериментально обоснованы методы получения и модифицирования сорбентов на основе сапонитсодержащих отходов переработки алмазосодержащих кимберлитов Ломоносовского месторождения, обеспечивающие повышение емкости катионного обмена в 1.1–2.6 раза за счет удаления минеральных примесей, увеличения площади поверхности и замещения обменных катионов ионами водорода (кислотная активация); расширения слоев сапонита 2 : 1, образования дополнительных кислотных или окислительно-

восстановительных центров и получения сапонита с пористостью от микро- до мезопористости (пилларинг); частичного разрушения структуры минерала с образованием промежуточных метастабильных фаз (термическая модификация). Наиболее эффективный из всех изученных методов модификации, обеспечивающий максимальную СОЕ по катионам меди, — обжиг при температуре 625 °С. В связи с этим в качестве материала исследований для изучения ПДОЕ использованы образцы электрохимически (обеспечивает повышение прочности сорбента) модифицированного сапонита после обжига крупностью – 160 мкм.

Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ). На рис. 5 представлены результаты изучения кинетики процесса сорбции катионов меди из раствора (1 г/дм³) на сорбенте при равенстве объемов пропускаемого за 1 ч раствора и сорбента. Установлено, что при 30–35 ч контакта раствора с сорбентом происходит резкое снижение сорбции с 42 до 5 мг/(100 г·ч). При продолжительности контакта более 35 ч наблюдается незначительное снижение сорбции, которое на основании анализа экспериментальных данных методом регрессионной статистики в программе Excel описывается линейным уравнением: $Y = a + bX = 4.717 - 0.002052X$ (Y — сорбция меди за 1 ч на 100 г сорбента, мг; X — продолжительность сорбции, ч; a, b — коэффициенты).

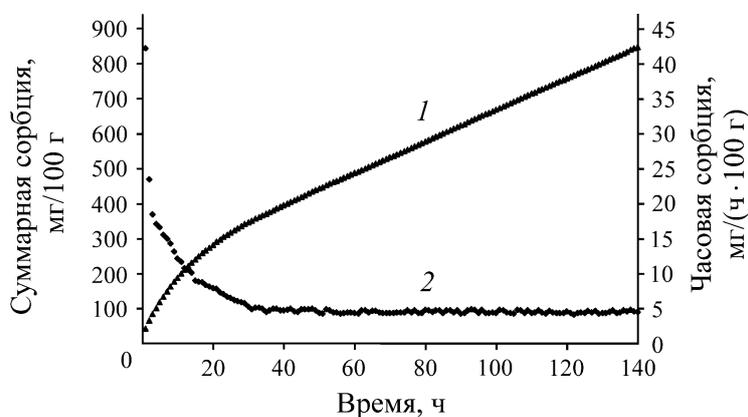


Рис. 5. Кинетика суммарной (1) и часовой (2) сорбции ионов меди на сорбенте

Методом регрессионной статистики выявлено, что с вероятностью 95 % величина a изменяется от 4.59 до 4.84, величина b — от -0.003387 до -0.000716 . Тогда максимальная продолжительность работы X_{\max} сорбента ($Y=0$) составит 6 760 ч, минимальная продолжительность работы X_{\min} сорбента ($Y=0$) — 1 356 ч. На основе рассчитанных X_{\max} и X_{\min} до полного насыщения установлено, что максимальная ПДОЕ сорбента равна ~16.4 г/100 г сорбента, минимальная — 3.1 г/100 г сорбента. С учетом оценки экспериментальных результатов кинетики сорбции катионов меди на сорбенте методом регрессионной статистики с вероятностью 95 % можно утверждать, что ПДОЕ сорбента на основе модифицированного сапонита по катионам меди составит 3.1 – 16.4 г/100 г.

В результате изучения пробы сорбента, характеризующегося содержанием меди ~0.9 % после 140 ч контакта с раствором сульфата меди, методом РЭМ со съемкой энергодисперсионных спектров определено, что в пробе диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с приблизительным соотношением $\text{Cu} : \text{S} = 4.5 \div 5.0 : 1$, близким к стехиометрии брошантита $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (рис. 6а) и познякита $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6б), что согласуется с полученными в [29] дифрактограммами сорбента после контакта с растворами сульфата меди, устанавливающими присутствие познякита и брошантита. В сорбенте также обнаружено присутствие соединений меди без серы (рис. 6в).

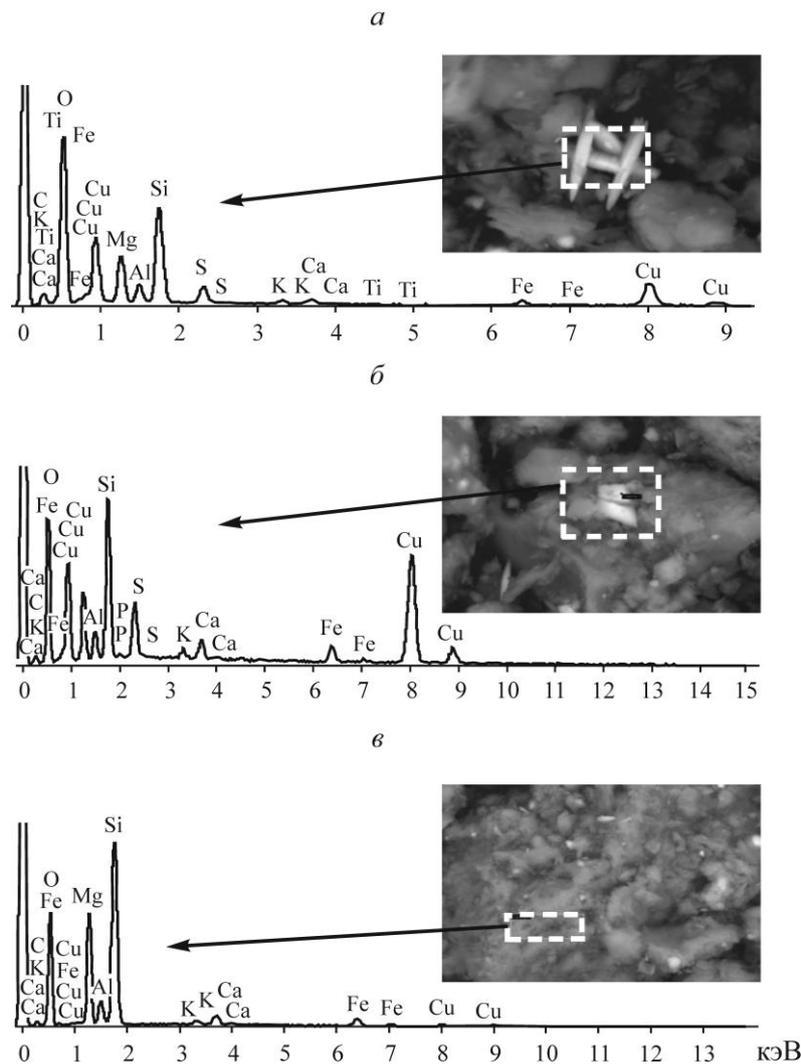


Рис. 6. Кристаллы брошантита (а), познякита (б) в сорбенте и медь, не связанная с серой (в)

В настоящей работе исследована кинетика сорбции катионов меди на сорбенте в зависимости от исходной концентрации катионов в растворе. Экспериментально установлено, что с увеличением исходной концентрации меди в растворе в первые 20–25 ч наблюдаются повышенные значения сорбции катионов на сорбенте. Например, за первый час процесса сорбция катионов с повышением исходной концентрации с 250 до 625 и 1000 мг/дм³ возрастает с 7.66 до 21.78 и 42.19 мг/100 г соответственно. Однако при времени контакта сорбента с раствором более 25 ч происходит выравнивание значений сорбции меди на сорбенте независимо от исходной концентрации в растворе в пределах 5 мг/100 г. Вероятно, это обусловлено тем, что на начальном этапе сорбции доминирует процесс ионного обмена на поверхности гранул сорбента. По мере насыщения поверхности катионами меди лимитирующей стадией становится диффузия катионов внутрь сорбента.

Согласно приведенным данным, можно утверждать, что в условиях проведения эксперимента сорбент на основе модифицированного сапонита обеспечит 100 % очистку (извлечение) раствора от меди и других тяжелых металлов с исходной концентрацией 30–35 мг/дм³.

ВЫВОДЫ

На основе анализа современного состояния методов модифицирования смектитов выбраны и апробированы следующие способы модификации сапонитсодержащих продуктов для получения сорбентов: кислотная активация, пилларинг, интеркалирование органических катионов, электрохимическая и термическая обработки. Модификация сапонита способствует повышению статической обменной емкости по отношению к катионам меди при кислотной активации в 1.2 раза, при пилларинге — в 2 раза, при термической модификации — в 2.6 раза. Пилларинг и термическая обработка при температуре 625 °С сапонитсодержащего продукта обеспечивают расширение слоев минерала, образование дополнительных кислотных или окислительно-восстановительных центров (пилларинг), изменение структуры с образованием метастабильных фаз (термическая обработка).

Теоретически и экспериментально обоснована возможность получения сорбентов тяжелых металлов с помощью модифицированных сапонитсодержащих отходов переработки алмазосодержащих кимберлитов Ломоносовского месторождения, характеризующихся СОЕ — 70 мг/г, ПДОЕ — 3.1 ÷ 16.4 г/100 г.

Авторы выражают благодарность своим коллегам ст. науч. сотр., к.т.н. А. Л. Самусеву, гл. геологу, к.г.-м.н. Е. В. Копорулиной, аспиранту Г. А. Кожевникову, а также директору Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, д.т.н. Д. В. Макарову за оказанную помощь при выполнении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Осипов В. И., Соколов В. Н.** Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. — М.: Геос, 2013. — 576 с.
2. **Zhou C. H., Zhou Q., Wu Q. Q., Petit S., Jiang X. C., Xia S. T., Li C. S., and Yu W. H.** Modification, hybridization and applications of saponite: An overview, *Appl. Clay Sci.*, 2019, Vol. 168. — P. 136–154.
3. **Chanturiya V., Minenko V., Suvorova O., Pletneva V., and Makarov D.** Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials, *Appl. Clay Sci.*, 2017, Vol. 135. — P. 199–205.
4. **Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Кременецкая И. П.** Взаимодействие природных серпентинов с разбавленными сульфатными растворами, содержащими ионы никеля // *Журн. неорг. химии.* — 2005. — Т. 50 (9). — С. 1418–1429.
5. **Миненко В. Г., Самусев А. Л., Селиванова Е. А., Баюрова Ю. Л., Силикова А. Р., Макаров Д. В.** Исследование сорбции ионов меди электрохимически модифицированным сапонитом // *Минералогия техногенеза.* — 2017. — № 18. — С. 190–199.
6. **Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Nesterov D., Bajurova J., Svetlov A., and Men'shikov Y.** Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals, *J. Env. Sci. Health, Part A*, 2014, Vol. 49, No. 12. — P. 1409–1415.
7. **Carniato F., Bisio C., Psaro R., Marchese L., and Guidotti M.** Niobium (V) saponite clay for the catalytic oxidative abatement of chemical warfare agents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, Vol. 53, No. 38. — P. 10095–10098.

8. **Marcal L., de Faria E. H., Nassar E. J., Trujillano R., Martin N., Vicente M. A., Rives V., Gil A., Korili S. A., and Ciuffi K. J.** Organically modified saponites: SAXS study of swelling and application in caffeine removal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, Vol. 7, No. 20. — P. 10853–10862.
9. **Morozova M. V., Frolova M. A., and Makhova T. A.** Sorption-desorption properties of saponite-containing material, *J. Physics: Conf. Series*, 2017, Vol. 929. — 012111.
10. **Sato K., Fujimoto K., Dai W., and Hunger M.** Quantitative elucidation of Cs adsorption sites in clays: toward sophisticated decontamination of radioactive Cs, *J. Phys. Chem. C*, 2016, Vol. 120, No. 2. — P. 1270–1274.
11. **Tsukamoto T., Shimada T., and Takagi S.** Photophysical properties and adsorption behaviors of novel tri-cationic boron (III) subporphyrin on anionic clay surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, Vol. 8, No. 11. — P. 7522–7528.
12. **Wang W., Zhen W., Bian S., and Xi X.** Structure and properties of quaternary fulvic acid–intercalated saponite/poly (lactic acid) nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, 2015, Vol. 109. — P. 136–142.
13. **Ugochukwu U. C. and Fialips C. I.** Crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons removal via clay-microbe-oil interactions: effect of acid activated clay minerals, *Chemosphere*, 2017, Vol. 178. — P. 65–72.
14. **De Stefanis A., Cafarelli P., Gallese F., Borsella E., Nana A., and Perez G.** Catalytic pyrolysis of polyethylene: a comparison between pillared and restructured clays, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, Vol. 104. — P. 479–484.
15. **Gebretsadik F. B., Ruiz-Martinez J., Salagre P., and Cesteros Y.** Glycidol hydrogenolysis on a cheap mesoporous acid saponite supported Ni catalyst as alternative approach to 1, 3-propanediol synthesis, *Appl. Catal. A Gen.*, 2017, Vol. 538. — P. 91–98.
16. **Gebretsadik F. B., Cesteros Y., Salagre P., Giménez-Mañogil J., Garcia-Garcia A., and Bueno-López A.** Potential of Cu–saponite catalysts for soot combustion, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, Vol. 6, No. 2. — P. 507–514.
17. **Komadel P.** Structure and chemical characteristics of modified clays, *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, Kluwer, Alphen an den Rijn, 1999. — P. 3–18.
18. **Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Tyupina E. A., Dorzhieva O. V., Zhukhlistov A. P., Belousov P. E., and Timofeeva M. N.** Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions, *Minerals*, 2017, Vol. 7. — 049.
19. **Kumar P., Jasra R. V., and Bhat T. S. G.** Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, Vol. 34. — P. 1440–1448.
20. **Ткач I., Komadel P., and Muller D.** Acid-treated montmorillonites — a study by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR, *Clay Minerals*, 1994, Vol. 29. — P. 11–19.
21. **Vicente M. A., Suarez Barrios M., Lopez Gonzalez J. D., and Banares Munoz M. A.** Characterization, surface area, and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite, *Langmuir*, 1996, Vol. 12. — P. 566–572.
22. **Vicente I., Salagre P., and Cesteros Y.** Ni nanoparticles supported on microwave-synthesised saponite for the hydrogenation of styrene oxide, *Appl. Clay Sci.*, 2011, Vol. 53, No. 2. — P. 212–219.
23. **Intachai S., Khaorapong N., and Ogawa M.** Hydrothermal synthesis of zinc selenide in smectites, *Appl. Clay Sci.*, 2017, Vol. 135. — P. 45–51.
24. **Franco F., Benítez-Guerrero M., Gonzalez-Triviño I., Pérez-Recuerda R., Assiego C., Cifuentes-Melchor J., and Pascual-Cosp J.** Low-cost aluminum and iron oxides supported on dioctahedral and trioctahedral smectites: A comparative study of the effectiveness on the heavy metal adsorption from water, *Appl. Clay Sci.*, 2016, Vol. 119. — P. 321–332.

25. **Miyagawa M., Shibusawa A., Maeda K., Tashiro A., Sugai T., and Tanaka H.** Diameter-controlled Cu nanoparticles on saponite and preparation of film by using spontaneous phase separation, *RSC Adv.*, 2017, Vol. 7, No. 66. — P. 41896–41902.
26. **De Paiva L. B., Morales A. R., and Valenzuela F. R.** Díaz organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.*, 2008, Vol. 42. — P. 8–24.
27. **Zou H., Wu S., and Shen J.** Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.*, 2008, Vol. 108, No. 9. — P. 3893–3957.
28. **Chanturiya V. A., Minenko V. G., Makarov D. V., Suvorova O. V., and Selivanova E. A.** Advanced techniques of saponite recovery from diamond processing plant water and areas of saponite application, *Minerals*, 2018, Vol. 8, No. 12. — 549.
29. **Миненко В. Г.** Исследование сорбционных свойств модифицированного сапонита при очистке техногенных вод от тяжелых металлов // ФТПРПИ. — 2021. — № 2. — С. 132–140.

Поступила в редакцию 10/X 2023

После доработки 08/XI 2023

Принята к публикации 16/XI 2023