

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.75:66.08:669.3.5.24:661.183

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

© 2022 г. А. В. Свиридов^{а,*}, Г. И. Мальцев^а, К. Л. Тимофеев^б

^аУральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, 620100, Россия

^бТехнический университет “УГМК-Холдинг”, Верхняя Пышма, 624091, Россия

*e-mail: asv1972@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 20.12.2021 г.

Сорбент ОДМ-2Ф на основе диатомита с пористостью ~75% использован в качестве фильтрующего материала при эффективной очистке сточных вод на тепловой электрической станции. Неорганические сорбенты, в частности монтмориллонит (ММ) состава $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получены на основе слоистых алюмосиликатов с расширяющейся структурной ячейкой. Установлено, что при модификации монтмориллонита происходит его переход в форму геля с ослаблением межчастичных взаимодействий отдельных элементов структуры за счет приобретения ими дополнительного отрицательного заряда. При значениях pH 6.0–8.0, когда металлы Ni, Zn, Cu находятся в виде катионов Me^{2+} и MeOH^+ , процесс их выделения на ММ описывается двумя видами изотерм адсорбции – ленгмюровскими и S-образными. Для немодифицированных ММ в Са-форме характерны S-образные изотермы. Для ММ, частично и полностью переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид. Увеличение солевого фона раствора (100–800 мг/дм³ NaCl) не снижает сорбционную емкость по меди (120–130 мг/г) в отличие от органических смол. Адсорбция катионов никеля, цинка и меди при pH 7–8 на ММ в Са-форме (11–46 мг/г) ниже, чем в Na-форме (17–75 мг/г), что обусловлено большими энергетическими затратами при замещении Ca^{2+} на противоионы металлов, по сравнению с Na^+ .

Ключевые слова: монтмориллонит, интеркаляция, электрокинетический потенциал, изотерма адсорбции, уравнение Ленгмюра

DOI: 10.31857/S0044453722120263

Сорбционные технологии широко применяются для очистки и разделения компонентов сложных по составу растворов. При этом изначально использовали синтетические ионообменные смолы. Для выделения ионов Cd^{2+} в системе твердофазной экстракции в качестве сорбента была использована полимерная смола Amberchrom CG-300m, представляющая собой стирол-акриловый сложный эфир, модифицированный путем пропитки дитизином (3.5 мг/г) для повышения его эффективности на ~47%. Емкость модифицированной смолы зависит от pH, начальной концентрации металла, температуры и продолжительности, не превышая 0.55 мг Cd^{2+} /г или 0.055 мас. %/г, что является низким показателем [1]. При сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на хелатной смоле (P-DETATA) в Na-форме, полученной закреплением на исходной DETATA полисилоксанового материала, равновесная адсорбция $\text{Pb}/\text{Cd} = 0.25/0.17$ мг/г или 0.025/0.017 мас. %/г достигается за продолжительный промежуток времени (100 мин) в узком интервале pH 6.1/6.5 для

обоих исследуемых ионов [2]. Для придания селективности и улучшения сорбционных характеристик поликонденсационной тиомочевино-формальдегидной (TF) смолы в ее состав включили предварительно сформированные частицы магнетита (MTF) с последующей ультразвуковой обработкой (UT) для извлечения анионных форм красителей: желтый титан (TY) и бенгальская роза (RB), что удорожает производство реагента. UT сокращает продолжительность достижения равновесия (с 240 до 30 мин) и увеличивает сорбционную емкость (с 0.3 до 0.6 до 0.9–1 ммоль красителя/г) при pH 3. Однако наличие магнитного компонента не улучшает кинетику процесса, и стабильность сорбционных характеристик подтверждается только в течение пяти циклов [3]. Гафний-амино-трис-метилен фосфонат (Hf-AT-MP), являющийся органо-неорганическим гибридным сорбентом для актинидов, подвергался воздействию гамма-лучей ⁶⁰Co дозой 2.4 МГу для увеличения на 58% сорбционной емкости по Th(IV), благодаря преобразованию групп P–O–H

в Р–О–Нf. Сорбент Нf-АТМР характеризует сложная технология производства и ограниченная область использования [4].

Для сорбции двух редкоземельных элементов La^{3+} (легкий) и Dy^{3+} (тяжелый) используют амидоксимированные шарики из водорослей/полиэтиленimina. В бинарных растворах Dy^{3+} проявляет несколько более высокое сродство к сорбенту, чем La^{3+} , без существенных различий в селективности. С помощью комплексообразователя ЭДТА коэффициент селективности La/Dy , можно увеличить до 40–50 при постепенном уменьшении сорбционной емкости в течение 3 циклов, что снижает практическую значимость реагента [5].

Альтернативой органическим ионообменным смолам служат минеральные сорбенты, в состав которых могут входить неорганические соединения различных классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.), обеспечивающие необходимую селективность. Тяжелые металлы извлекаются активированными углями, цеолитами, глинистыми минералами, твердыми отходами. Сорбент ОДМ-2Ф на основе диатомита с пористостью ~75% используется вместо активированного угля БАУ в качестве фильтрующего материала при эффективной очистке сточных вод на тепловой электрической станции. Реагент обладает повышенной длительностью использования ввиду высокой механической и химической стойкости, обладает высокой сорбционной емкостью по железу, марганцу, тяжелым металлам [6]. Мелкие частицы глины с диаметром <1 мкм (EDCM) эффективно иммобилизуют тяжелые металлы. Процесс сорбции контролировался внутренней диффузией, преобладающей за счет хемосорбции. Максимальная сорбционная емкость Pb^{2+} составила 263–588 мг/г или 26–59 мас. % в зависимости от размера частиц глины, площади поверхности, органо-минерального состава и активных функциональных групп [7]. На отрицательно заряженных глинистых минералах (иллит) сорбируют катионы радионуклидов $^{134}\text{Cs}^+$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$.

Для описания равновесного распределения катионов между раствором и глиной пригодна модель неэлектростатического поверхностного комплексообразования и катионного обмена с двумя участками протолиза (2SPNE-SC/CE) [8]. Сочетание глинистых минералов (гетит, каолинит и монтмориллонит) и тяжелых металлов (Cd^{2+}) способствовало развитию биопленки *Serratiamarcescens* S14, увеличивающей адсорбцию $\text{Cd}(\text{II})$. В составе биопленки выявлены функциональные группы –ОН, –NH, –CH₂, –SH, –COO, участвовавшие в иммобилизации $\text{Cd}(\text{II})$ [9]. Исследована сорбция таллия(I) на Mn(IV)-бирнеси-

тах при pH 4–8, при этом преобладает механизм необратимого окисления с удержанием Tl(III), образующегося, главным образом, на свободных участках слоя, с последующим образованием минерального авиценнита (Tl_2O_3) при высоких значениях pH [10]. Проанализирована сорбция перфторалкильных веществ (PFASs): карбоксилатов (PFCA) и сульфонатов (PFSA) на минеральных реагентах с содержанием органического углерода (OC) в диапазоне от 1.6 до 41%. Показано, что механизмы сорбции в каждой фазе зависят, главным образом, от длины цепи PFAS, содержащей от 3 до 11 фторированных углеродов. Степень извлечения PFASs зависит от содержания OC, соотношения ил/глина и длины цепи PFAS [11]. Для извлечения фосфора (P) использовали композитные биочары – биоуголь, пропитанный FeCl_3 или MgCl_2 , поскольку минеральные профили играют важную роль во взаимодействии с хлоридами металлов и определяют сорбцию и осаждение P. Интеркаляция $\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2$ обеспечивала скорость извлечения P приблизительно 60–100/50–100% соответственно за счет электростатического притяжения или обмена лигандами PO_4^{3-} с –ОН/–COOH, (что объяснялось усилением положительных зарядов) и –ОН/–COOH на материалах этими хлоридами металлов. Минералы ингибировали превращение FeCl_3 в Fe_3O_4 при пиролизе и способствовали образованию $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ при сорбции P [12].

Исследована совместная сорбция нескольких радионуклидов (RN) из цепи распада урана: ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb и ^{210}Po на минералах (халькопирит, борнит, пирит и барит). Выявлена селективная сорбция RN различными минералами: ^{226}Ra и ^{210}Po количественно поглощаются всеми веществами; пирит и барит показали повышенное сродство к ^{226}Ra . Поведение ^{210}Po было обнаружено аномальным: как в сульфатных, так и в нитратных растворах ^{210}Po обладал небольшим сродством к бариту по сравнению с сульфидами. Выявлены ряды селективности RN к минералам из различных сред [13]. Сметтит, обработанный Fe(III), значительно усиливал сорбцию атразина (АТ) и прометрина (PУ) при pH 4.0 и 6.0, но уменьшал – при pH 8.0. Интеркаляция Cu(II) способствовала сорбции АТ и PУ в щелочных условиях, но подавлялась при pH 4.0. Для иллита и каолинита Fe(III) и Cu(II), как правило, усиливают сорбцию АТ и PУ [14]. Сорбция гербицидов (атразин, метрибузин, аметрин, прометрин) на природных цеолитах (клиноптилит, и Fe-морденит) и глинах (каолин, аттапульгит) с микропористостью позволила выявить ряды селективности для цеолитов/глин, соответствующие порядку увеличения гидрофобности/основности сорбата, вследствие значительного вклада гидрофобного

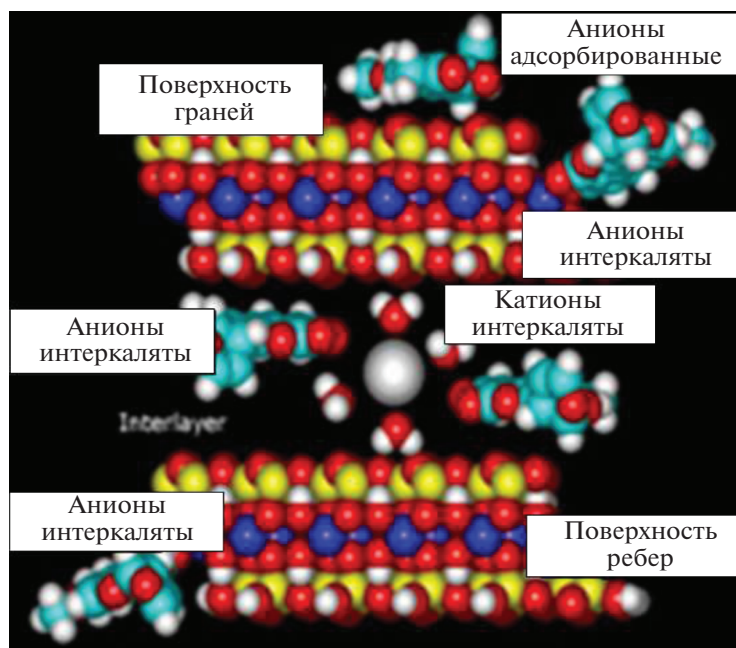


Рис. 1. Схематическое изображение интеркаляционной модификации монтмориллонита.

эффекта/катионного обмена и электростатических взаимодействий [15].

Таким образом, модифицированные для придания селективности неорганические сорбенты позволяют избирательно извлекать ионы переходных и цветных металлов из сложных по составу производственных растворов и сточных вод.

Цель данной работы – исследование влияния ионной формы и природы прекурсоров на адсорбционную активность исходных и модифицированных монтмориллонитов, а также значений pH на эффективность очистки растворов от никеля, цинка, меди. Задачи исследований – выявление механизма взаимодействия ионов сорбатов между собой и с функциональными группами минеральных сорбентов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованные модельные и реальные моно- и поликомпонентные растворы имели следующий химический состав, когда элементы и их концентрацию варьировали для различных объектов исследований, мг/дм³: 9.5–11.5 Si; 1.0–250.0 Mn; 0.2–250.0 Ni; 90–500 Ca; 55–150 Na; 30–150 Mg; 0.1–1.5 Cu; 0.01–100 Zn; 0.01–0.2 Fe; pH 4.5–12.5.

Неорганические сорбенты были получены на основе слоистых алюмосиликатов с расширяющейся структурной ячейкой, образованной трехслойными пакетами, в которых одна сетка Al–Fe–Mg-октаэдров сочленяется с двумя сетками кремне-кислородных Si–O-тетраэдров. Для син-

теза сорбентов оптимальными характеристиками обладает монтмориллонит состава $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – диоктаэдрическое образование с толщиной трехслойного пакета 0.94 нм (рис. 1).

При модификации монтмориллонита происходит его переход в форму геля с ослаблением межчастичных взаимодействий отдельных элементов структуры за счет приобретения ими дополнительного отрицательного заряда до $-(70-100)$ мВ. При разбавлении гель самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной ~ 10 нм. Процесс “раскрытия” поверхности минерала увеличивает долю его внешней области, которая участвует во взаимодействии с адсорбируемыми ионами из раствора. Введение отдельных видов модификаторов приводит к появлению в структуре и на поверхности элементарных пакетов монтмориллонита активных адсорбционных центров, создающих высокую сорбционную емкость.

Синтезирован ряд модифицированных образцов коллоидного монтмориллонита. В ходе синтеза направленно регулировались сорбционные, электроповерхностные, реологические и гидрофильно-олеофильные свойства природных алюмосиликатов. Интеркалятами (модификаторами), определяющими сорбционные свойства реагента, служили взятые в определенных соотношениях Na_2CO_3 и органические вещества с эфирными и карбоксильными активными группировками в своем составе.

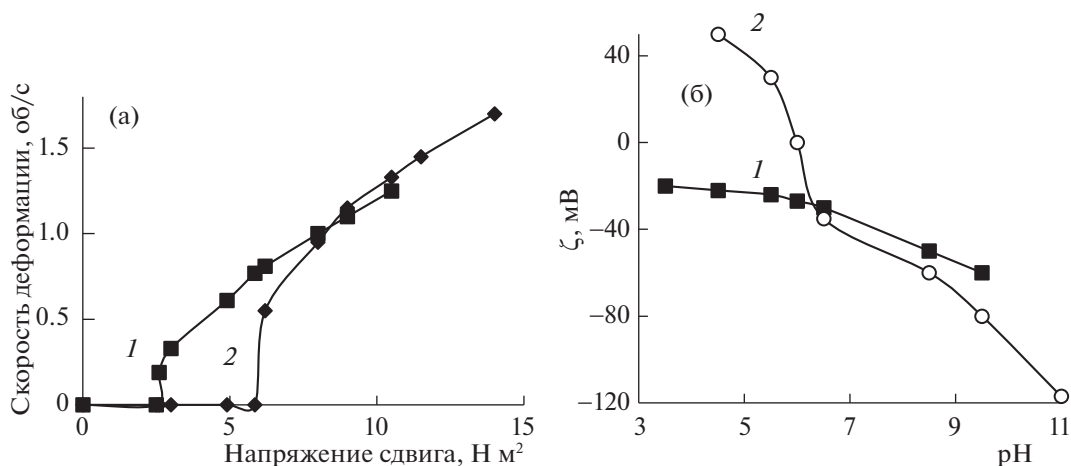


Рис. 2. Зависимости скорости деформации от напряжения сдвига (а) и дзета-потенциала от рН (б) для природного (1) и модифицированного (2) монтмориллонита.

Коллоидный модифицированный монтмориллонит, дозируемый в обрабатываемую воду, представляет собой достаточно густую гелеобразную дисперсию, проявляющую тиксотропные свойства. После суточного набухания вязкость 5% коллоидной дисперсии составляла 2.1–2.3 сП. Образование тиксотропной гелеобразной структуры в дисперсиях монтмориллонита можно рассматривать как соединение ребер одних слоев с плоскими поверхностями других слоев с образованием трехмерной решетчатой системы. Эти структуры разрушаются в различной степени при перемешивании системы, но образуются снова практически мгновенно, когда перемешивание прекращается. Последнее свойство коллоидных дисперсий монтмориллонита оказывается особенно ценным при коагуляционной очистке воды вследствие возможности укрупнения хлопьев загрязнений воды и коагулянтов путем включения их в трехмерные структуры реагента.

Смесь высокодисперсного нерастворимого алюмосиликата с органическими модификаторами представляет собой нерастворимую коллоидную структуру (золь), содержащую в своем составе карбоксильные группы и обладающую развитой поверхностью за счет малого радиуса частиц реагента, обеспечивающих высокую суммарную площадь поверхности частиц.

Химический состав анализируемых растворов определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Orbita 4300 DV) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (S4 Explorer).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовали опытные образцы сорбентов различных месторождений: ЧБ – Черкасское (Са-

форма); ЧБС – Черкасское (Na-форма); КБ – Зырянское (Са-форма); КБС – Зырянское месторождение (Na-форма), полученных при модификации природных монтмориллонитов Черкасского/Зырянского месторождений состава, %: 51.9/54.9 SiO₂; 17.1/16.1 Al₂O₃; 7.9/6.3 Fe₂O₃; 1.2/1.6 MgO; 1.5/2.2 CaO; 0.2/0.4 Na₂O; 0.3/0.7 K₂O; 8.8/8.5 H₂O, предусматривающей несколько этапов:

- обработка растворами Na₂CO₃ для замещения Ca²⁺ на Na⁺ с окончательным содержанием, %: 1.6–2.3 Na₂O; 0.25–0.45 CaO (рис. 2а);

- интеркаляция монтмориллонитов в Na-форме (ИКБС) с помощью анионных и амфотерных прекурсоров органической и неорганической природы, в частности алюминатом натрия (рис. 2б), с последующей проверкой прочности закрепления интеркалятов в тонкопористой структуре монтмориллонита.

В соответствии со значениями констант устойчивости гидроксокомплексов рассчитано содержание ионных форм меди (рис. 3) и ранее никеля, цинка в зависимости от рН раствора.

На рис. 4 дополнительно представлены зависимости содержания гидроксидов металлов (Y_{Me} , мг/дм³) в зависимости от величины рН раствора (X_1) и исходной концентрации соответствующего металла (X_2 , мг/дм³), которые удовлетворительно описываются полиномами второй степени:

$$Y_{Ni} = -7.629 + 1.371X_1 + 0.056X_1X_2 - 0.060X_1^2 + 0.215X_2^2,$$

$$Y_{Zn} = -6.786 + 1.345X_1 + 0.058X_1X_2 - 0.066X_1^2 + 0.267X_2^2,$$

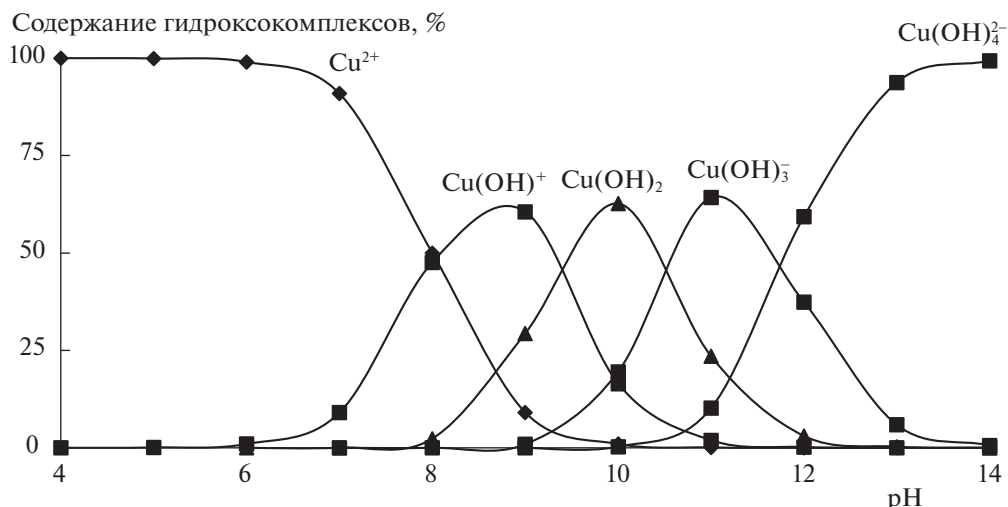


Рис. 3. Зависимости содержания гидроксокомплексов меди от pH раствора.

$$Y_{\text{Cu}} = -4.188 + 0.838X_1 + 0.011X_1X_2 - 0.041X_1^2 + 0.459X_2^2.$$

Согласно диаграммам распределения гидроксокомплексов, выявлены области pH существования катионных форм Me^{2+} и MeOH^+ : 6.0–8.0 Zn, Cu; 7.0–8.5 Ni. Сорбция катионных форм металлов на модифицированных монтмориллонитах соответствует различным типам изотерм, а именно, S-образные и ленгмюровские (рис. 5). Величина предельной адсорбции ионов металлов на монтмориллоните зависит от его формы нахождения (табл. 1).

Дальнейшие исследования сводились к интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсо-

рами, в частности, модификацией смесью анионных ПАВ. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5и–л.

Выявлен вид изотерм для натриевой и интеркалированной формы монтмориллонита при pH 6.0 (рис. 6).

При повышении pH ленгмюровский вид изотерм переходит в S-образный (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Na-форма монтмориллонита отличается от Ca-формы большим напряжением сдвига (рис. 2а), увеличением значений удельной поверхности

Таблица 1. Значения максимальной адсорбции (A_{∞}) и вид изотермы никеля

Сорбент	A_{∞} , мг/г			Вид изотермы
	Ni	Zn	Cu	
КБ	14.0 (pH 7.0)	34.0 (pH 7.0)	11.2 (pH 7.0)	S-образная
	22.0 (pH 7.5)	44.0 (pH 7.5)	17.0 (pH 7.5)	
	22.0 (pH 8.0)	44.2 (pH 8.0)	19.3 (pH 8.0)	
ЧБ	12.5 (pH 7.0)	31.0 (pH 7.0)	10.4 (pH 7.0)	S-образная
	18.0 (pH 7.5)	41.0 (pH 7.5)	16.2 (pH 7.5)	
	27.0 (pH 8.0)	46.0 (pH 8.0)	23.7 (pH 8.0)	
КБС	33.0 (pH 7.0)	69.9 (pH 7.0)	27.5 (pH 7.0)	S-образная и ленгмюровская
	54.0 (pH 7.5)	74.4 (pH 7.5)	34.4 (pH 7.5)	
	71.0 (pH 8.0)	75.0 (pH 8.0)	40.2 (pH 8.0)	
	64.0 (pH 8.5)	67.0 (pH 8.5)	35.3 (pH 8.5)	
	57.0 (pH 9.0)	60.0 (pH 9.0)	31.1 (pH 9.0)	
ЧБС	18.0 (pH 7.0)	38.0 (pH 7.0)	16.7 (pH 7.0)	ленгмюровская
	25.0 (pH 7.5)	47.0 (pH 7.5)	22.3 (pH 7.5)	
	42.0 (pH 8.0)	52.0 (pH 8.0)	37.8 (pH 8.0)	

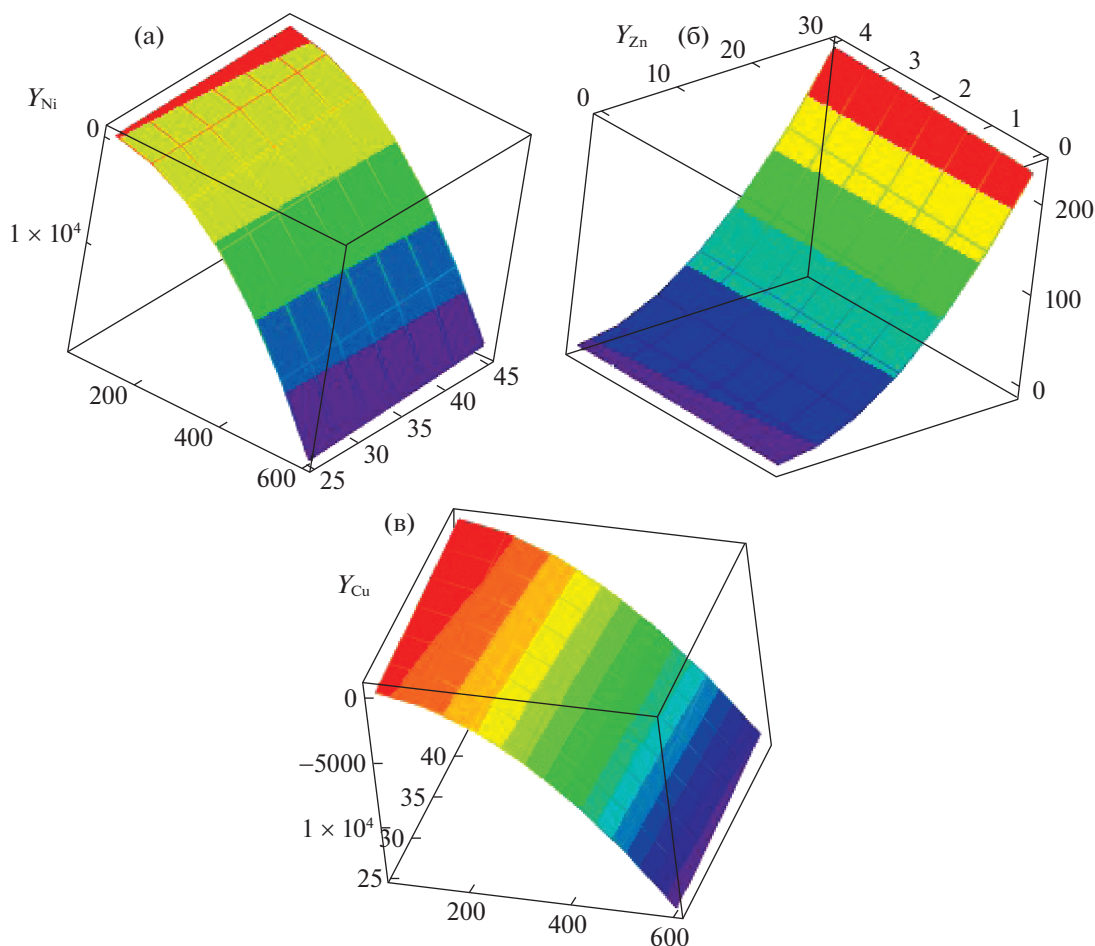


Рис. 4. Зависимости содержания гидроксидов металлов (Y_{Me} , мг/дм³): никеля (а), цинка (б), меди (в), от величины pH растворов (X_1) и исходной концентрации металлов (X_2 , мг/дм³).

и дзета-потенциала частиц и, как следствие, лучшими адсорбционными характеристиками.

Характер изотерм адсорбции определяется физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов и формами нахождения металлов в растворе. Для природных немодифицированных монтмориллонитов (рис. 5а, 5б, 5д, 5е) характерны S-образные изотермы. Для монтмориллонитов, частично (рис. 5в, 5ж) и полностью (рис. 5г, 5з) переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид. Из уравнения Ленгмюра в линейном виде в координатах “ $1/a-1/C$ ” графически определили величины предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия.

В случае S-образных изотерм, ввиду сложности математического определения величин предельной адсорбции, их определяли приближенно, как максимальную адсорбцию, полученную экспериментально (рис. 5а, 5д).

На примере меди изучено влияние солевого фона раствора на процесс извлечения ионов ме-

таллов (рис. 5л), увеличение которого ($C \leq 500-800$ мг/дм³ NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость в сравнении с обычными ионообменными смолами. Для сравнения, при возрастании ионной силы раствора поглощение меди селективным сорбентом СТ-1 уменьшается с 30 до 10–16 мг/г. При Na-форме монтмориллонита поглощение элементов существенно больше, чем для Ca-формы (табл. 1). Это понятно, поскольку замещение противоионов кальция на ионы никеля, цинка и меди в структуре монтмориллонита протекает с большими энергетическими затратами, по сравнению с замещением противоионов натрия на ионы металлов.

Для минеральных монтмориллонитов в неодинаковой форме (Ca, Na) разный вид изотерм объясняется энергетической неравноценностью поверхности тонких пор, с неодинаковыми по природе адсорбционными участками. В результате модификации поверхности, заключающейся в полном замещении ионов кальция на натрий, она становится энергетически равноценной. Вслед-

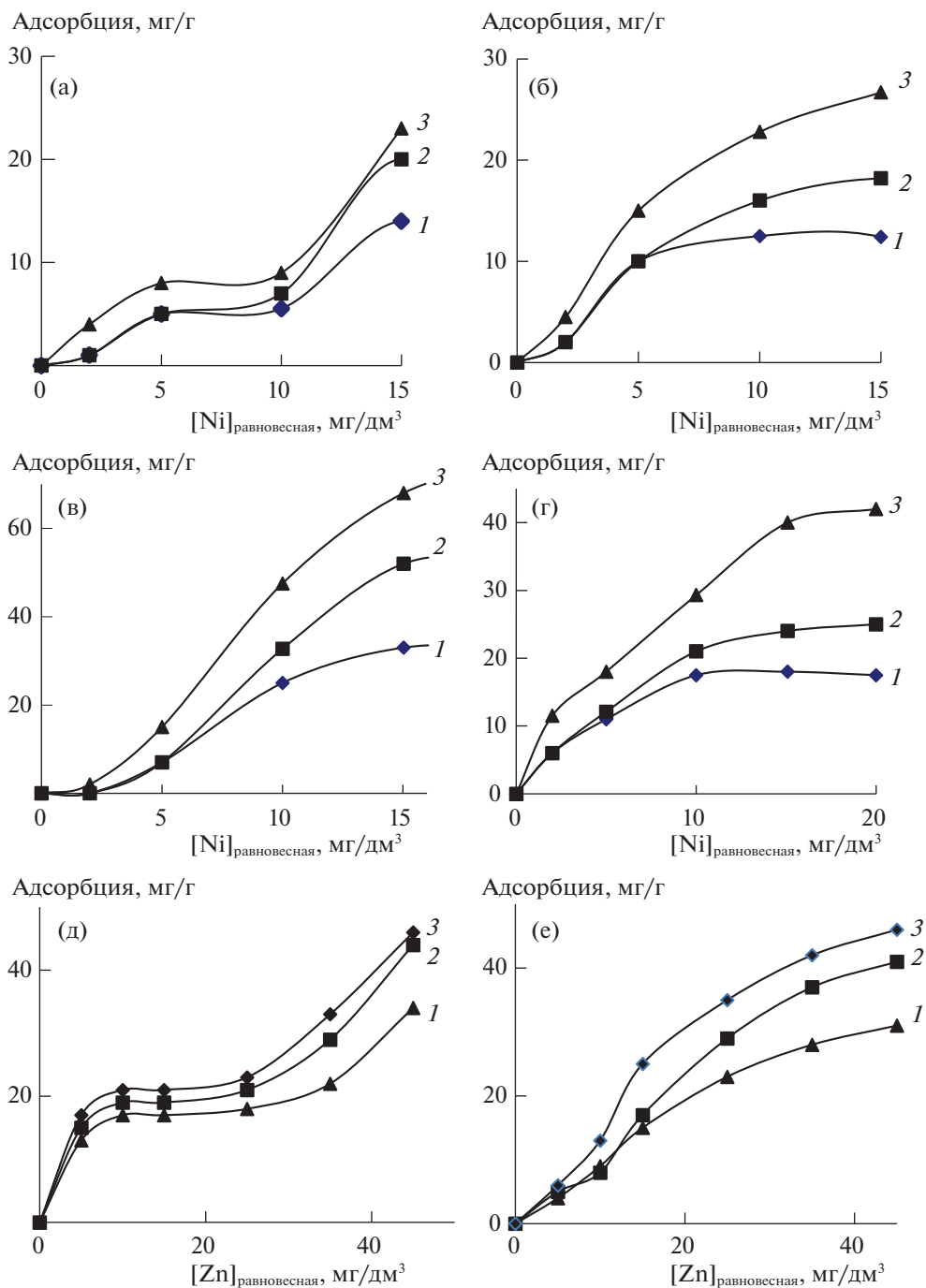


Рис. 5. Изотермы адсорбции никеля (а–г), цинка (д–з), меди (и–л) на образцах: КБ (а, д), ЧБ (б, е), КБС (в, ж, и), ЧБС (г, з), после интеркаляции – ИКБС (и, к, л) при pH: 6.0 (1); 6.5 (4–7); 7.0 (2); 8.0 (3); 9.0 (4), и концентрации NaCl, мг/дм³: 100 (5); 300 (6); 500 (7); 800 (8).

ствие этого при адсорбции катионов металлов образуются мономолекулярные поверхностные слои, что характерно для изотерм типа Ленгмюра.

При переводе бентонита из кальциевой в натриевую форму меняется не только вид изотерм адсорбции, но и увеличивается максимальная адсорбция A_{∞} с ростом pH до значения 8.0.

Показано, что в результате модификации поверхности монтмориллонита существенно увеличивается сорбционная емкость по сравнению с Na-формой монтмориллонита: предельная адсорбция металлов на сорбентах, подвергнутых интеркаляции, достигает 175 мг/г (5.96 мг–экв/г Ni), 152 мг/г (4.65 мг–экв/г Zn), 285 мг/г (8.9 мг–

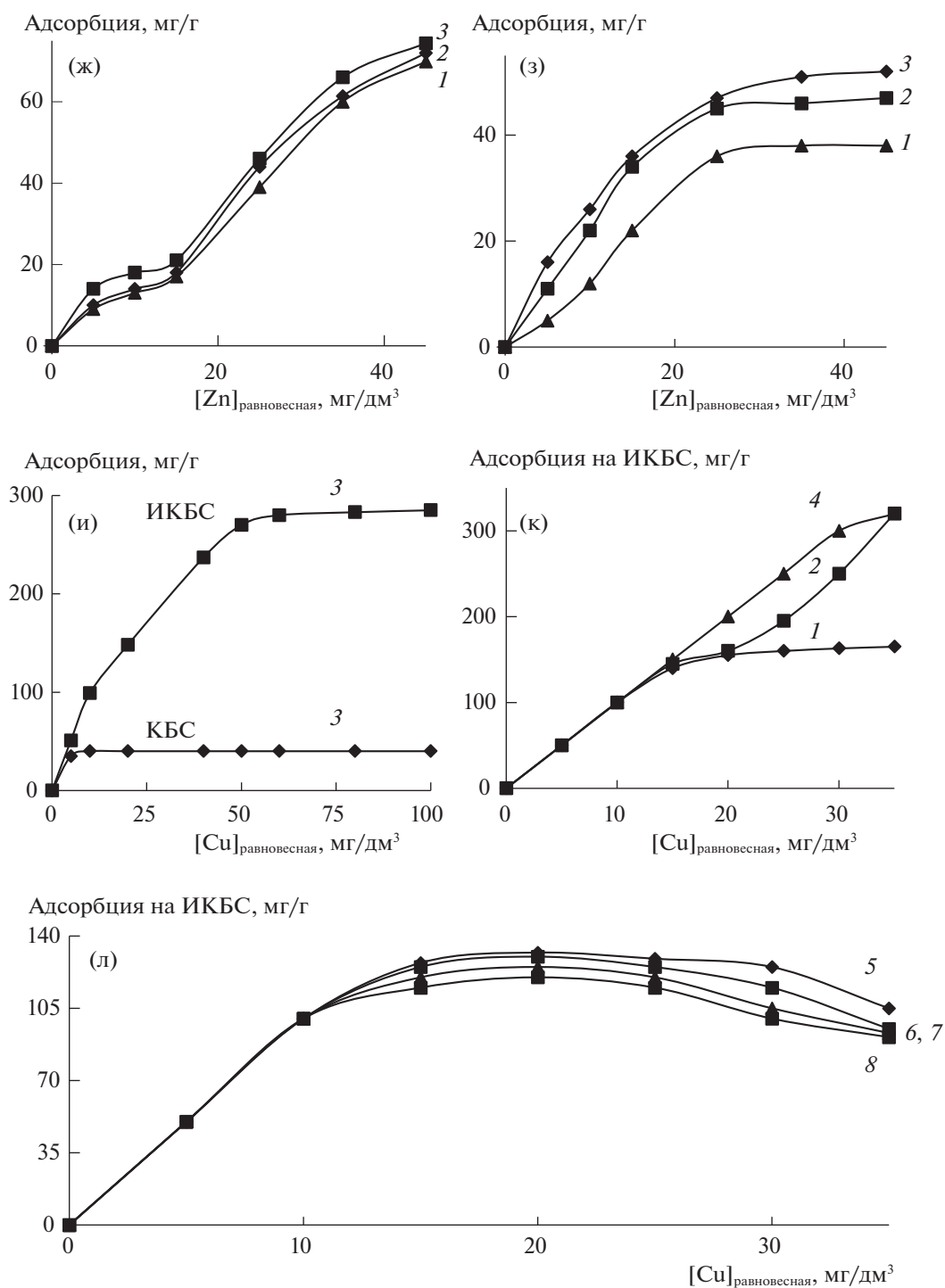


Рис. 5. Окончание.

экв/г Cu) в то время как предельная адсорбция на сорбентах в Na-форме составляет 71 мг/г (2.41 мг-экв/г Ni), 75 мг/г (2.30 мг-экв/г Zn), 40 мг/г (1.2 мг-экв/г Cu). В сравнении с органическими смолами синтезированные минеральные нанодисперсные сорбенты обладают соизмеримой или большей сорбционной емкостью, например,

максимальная СОЕ микропористого анионита АН-401 составляет 4.5–5.6 мг-экв/г.

Установлено, что ленгмюровский вид изотерм наблюдается как на натриевой, так и на интеркалированной форме монтмориллонита при pH 6.0 (рис. 6). Изменение вида изотерм с ленгмюровского на S-образный при повышении pH (рис. 7)

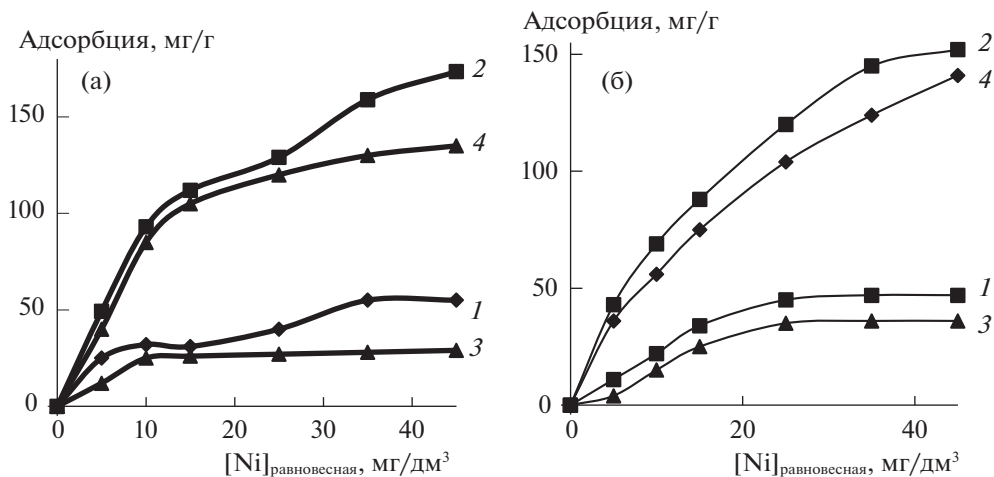


Рис. 6. Изотермы адсорбции металлов: никеля (а); цинка (б) из растворов на монтмориллоните: Na-форма (1, 3); модифицированном (2, 4) при значениях pH: 6.0 (3, 4) и 7.5 (1, 2).

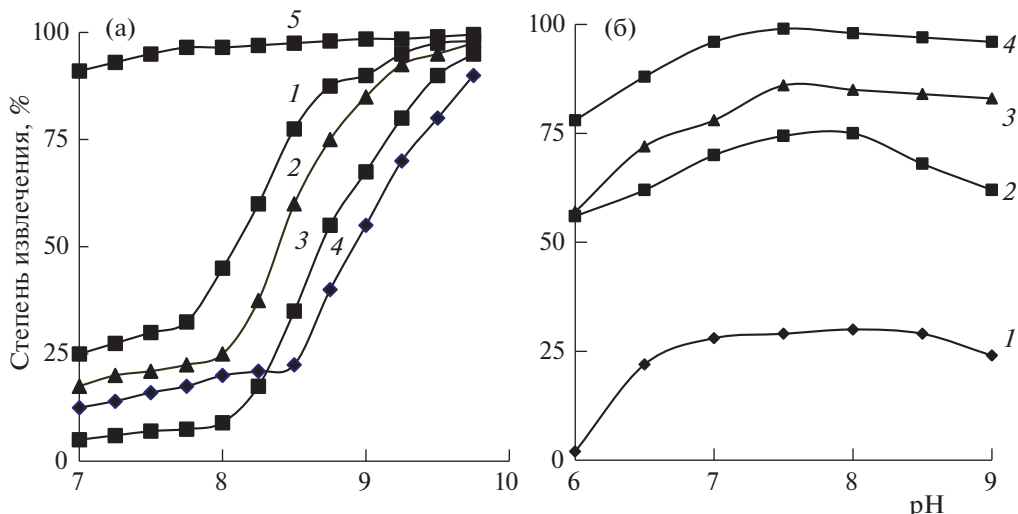


Рис. 7. Зависимости степени извлечения никеля (а), цинка (б) из раствора от pH для КБС (1); ЧБС (2); КБ (3); ЧБ (4) и после интеркаляции ИКБС (5).

может быть связано с переходом катионов металлов Me^{2+} в гидроксоформы $MeOH^+$, а также с интенсификацией процессов поликонденсации различных форм ионов металлов в тонких порах адсорбента и с возникновением полислоистой адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При значениях pH (7.0–8.5 Ni; 6.0–8.0 Zn, Cu), в которых металлы находятся в виде катионов Me^{2+} и $MeOH^+$ процесс их выделения из растворов на высокодисперсных монтмориллонитах описывается двумя различными видами изотерм адсорбции – ленгмюровскими и S-образными. Характер изотерм адсорбции определяется также

физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов: для природных немодифицированных монтмориллонитов характерны S-образные изотермы. Для монтмориллонитов, частично и полностью переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид.

2. Увеличение солевого фона раствора (100–800 мг/дм³ NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость при извлечении ионов меди (120–130 мг/г) в сравнении с обычными ионообменными смолами.

3. Адсорбция катионов никеля, цинка и меди при pH 7–8 на монтмориллоните в Ca-форме (11–46 мг/г) ниже, чем в Na-форме (17–75 мг/г),

что обусловлено большими энергетическими затратами при замещении Ca^{2+} на противоионы металлов, по сравнению с Na^+ .

4. При последующей интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами, в частности, модификацией смесью анионных ПАВ, увеличивается емкость минерального сорбента с 40–71 до 152–285 мг/г, а также уширяется область значений pH, соответствующих высокой степени извлечения металлов, что обусловлено интенсификацией процессов адсорбции и поликонденсации в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического сродства между активными участками поверхности и ионами адсорбтива.

5. Для слабощелочной области (pH > 8.0) выявлены:

– линейная изотерма адсорбции меди вследствие образования гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и его последующей взаимной коагуляции с частицами адсорбента в режиме гетерокоагуляции (рис. 5к, кривая I);

– при малых концентрациях никеля (~5 мг/дм³) происходит процесс поликонденсации, приводящий к образованию в фазе сорбента гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и усиливающийся по мере дальнейшего повышения значений pH (рис. 7а);

– расширение области pH с высоким извлечением никеля (рис. 7а, кривая 5) вследствие интеркаляции монтмориллонита одним из амфотерных прекурсоров;

– некоторое снижение степени извлечения цинка (рис. 7б), связанное с образованием цинкат-ионов $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ в поверхностных слоях монтмориллонита, частицы которого обработаны щелочными прекурсорами, когда цинкат-ионы десорбируются из твердой фазы в жидкую подобно амфотерным металлам (медь, алюминий и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spies A.R.L., Wewers F.* // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13. Iss. 4. P. 5050. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.004>
2. *Saleh A.D., Sirhan M.M., Ismail A.S.* // The 6th International Conference on Power and Energy Systems Engineering (CPESE 2019), September 20–23, 2019, Okinawa, Japan. Energy Reports. 2020. V. 6. Supplement 2. P. 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.11.069>
3. *Elwakeel K.Z., Shahat A., Khan Z.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 392. P. 123635. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123635>
4. *Xiong L.-p., Gu M., Yang C.-t et al.* // Ibid. 2022. V. 430. Part 1. P. 132753. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132753>
5. *Zhang Y., Hamza M.F., Vincent T. et al.* // Ibid. 2021. Available online. 133214. In Press, Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133214>
6. *Щенетова В.А., Карпина Т.А.* // Проблемы региональной экологии. 2019. № 1. С. 135. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-11135>
7. *Yin X., Yu L.* // Geoderma. 2019. V. 337. P. 1058. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.027>
8. *Glaus M.A., Frick S., Loon L.R.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2020. V. 274. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.054>
9. *Xu S., Xing Y., Liu S. et al.* // Environmental Pollution. 2020. V. 258. 113774. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113774>
10. *Cruz-Hernández Y., Villalobos M., Marcus M.A. et al.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. V. 248. P. 356. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.020>
11. *Fabregat-Palau J., Vidal M., Rigol A.* // Science of The Total Environment. 2021. V. 801. P. 149343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149343>
12. *Yang F., Chen Y., Nan H. et al.* // Chemosphere. 2021. V. 266. P. 128991. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128991>
13. *Ram R., Kalnins C., Pownceby M.I. et al.* // Journal of Hazardous Materials. 2021. V. 409. P. 124989. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124989>
14. *Wu J., Zhang W., Li C. et al.* // Ibid. 2021. V. 418. 126232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126232>
15. *Cheng H., Zhang R., Chen G.* // Fundamental Research. 2021. V. 1. Iss. 3. P. 285. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.03.004>