

Ю.А.Дмитренко, А.В.Мамченко**ОБОСНОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ САПОНИТА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ
ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ДЕСОРБЦИИ В ЖИДКУЮ ФАЗУ КАТИОНОВ**

Исследовано влияние обработки сапонита соляной кислотой на его кислотно-основные и сорбционные свойства. Сопоставлены изотермы сорбции фторид-ионов и соляной кислоты на исходном и модифицированном сапонитах. Доказано, что модификация сапонита соляной кислотой повышает эффективность извлечения фторид-ионов из очищаемой воды и снижает ее загрязнение десорбирующимися из материала катионами.

ВВЕДЕНИЕ. В работе [1] установлено, что эффективный и недорогой процесс обесфторивания воды, используемой для питьевого водоснабжения, можно осуществлять с помощью природного глинистого сорбента — сапонита. На сорбцию фторид-ионов сапонитом существенно влияет рН внешнего раствора и в меньшей степени — его солесодержание. Сорбция фторид-ионов снижается с повышением рН равновесного раствора и возрастает с его понижением [1]. Такой эффект можно использовать при очистке воды от фторид-ионов. С другой стороны, данные, полученные в работах [2, 3], свидетельствуют о том, что при взаимодействии с кислотами из сапонита могут десорбироваться ионы, которые загрязняют очищаемую воду при ее обесфторивании. Сведения о десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} из сапонита при различной кислотности равновесного раствора позволяют определить количество кислоты, которое необходимо затратить для достижения заданного значения рН равновесного раствора, обеспечивающего эффективную сорбцию фторид-ионов и гарантирующее отсутствие разрушения основного каркаса сорбента.

Было доказано [2, 3], что основной каркас материала устойчив при рН контактирующей с ним водной среды >3.4 . В интервале рН 3.4–8.3 в жидкую фазу в значительных количествах десорбируются только катионы жесткости, причем их концентрации в жидкой фазе при низких значениях рН превышают ПДК этих катионов в питьевой воде [2, 3]. Десорбция катионов Na^+ и K^+ незначительна вследствие их малого содержания в обменном комплексе сапонита. С другой стороны, понижение рН равновесной фазы

приводит к возрастанию сорбции сапонитом фторид-ионов [1]. Эти эффекты позволяют предположить, что при предварительной обработке сапонита кислотой в дозах, гарантирующих отсутствие разрушения основного скелета материала, в жидкую фазу может быть вытеснена часть двухзарядных катионов, а сорбент частично перейдет в H^+ -форму, что обеспечит улучшение очистки воды от фторид-ионов и снижение ее вторичного загрязнения двухзарядными катионами.

Для проверки такого предположения исследовали влияние обработки сапонита соляной кислотой в условиях, гарантирующих сохранность структуры сорбента, на его кислотно-основные и сорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объекта исследования выбрали сапонит Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина). Природный глинистый минерал модифицировали обработкой 1%-м раствором соляной кислоты. Для этого навеску сапонита в стеклянной колбе заливали раствором соляной кислоты. Полученную смесь периодически перемешивали в течение 2 сут.

Количество раствора соляной кислоты выбирали, руководствуясь следующими соображениями. Во-первых, необходимо, чтобы кислота полностью прореагировала с сапонитом. Во-вторых, обработанный кислотой сапонит не должен подкислять равновесную жидкую фазу до значений $\text{pH} < 4$, что соответствует требованиям [4–7]. Информация для расчетов приведена в работах [1–3].

Обработанный соляной кислотой сапонит отмывали от образовавшихся солей дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы, а затем сушили на воздухе до постоянного

веса и хранили в колбе с притертой пробкой.

Методики измерений удельной сорбции фторид-ионов (E_F), полной обменной емкости (далее ПОЕ) по фторид-ионам (E_{OF}), сорбции соляной кислоты (E_{HCl}), гидроксида натрия (E_{NaOH}) и десорбции катионов ($C_{кат}$) в равновесную жидкую фазу с применением модифицированного сапонита были те же, что и на исходной руде [1–3].

Для того чтобы определить, какие компоненты и в каком количестве содержат природный и модифицированный соляной кислотой сапониты, которые при обесфторивании могут десорбироваться в воду, дополнительно загрязняя ее, были изучены химические составы каждого из образцов методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) без использования эталонов с помощью мультиэлементного экспресс-анализатора Expert 3L.

Расход гелия составлял 30–45 см³/мин при давлении 50.66–116.52 кПа, температуре 15–20 °С и влажности воздуха не более 80 %. Образцы помещали в измерительную камеру и анализировали в течение 5–10 мин. С применением встроенной в систему прибора компьютерной программы рассчитаны составы образцов сапонита, которые выводились в виде таблицы обнаруженных в образце элементов и их массовых концентраций. Элементные составы исследуемых сапонитов и рассчитанные значения содержания оксидов в молях на 100 г образцов представлены в табл. 1.

Полную обменную емкость и ее распределение по катионам исходной руды сапонита определяли следующим образом. Навеску образца минерала массой ≈3 г, взвешенную с точностью до 0.001 г, 8-кратно обрабатывали 1 М раствором NH₄Cl. Равновесные растворы после обработки сапонита отделяли декантацией с центрифугированием и собирали в мерную колбу емкостью 1 дм³. Объем раствора в мерной колбе доводили до 1 дм³ и анализировали на содержание ионов

Т а б л и ц а 1

Химические составы исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов

Элемент	Массовая доля, %	Оксид	Массовая доля, %	Элемент	Массовая доля, %	Оксид	Массовая доля, %
Исходный сапонит				Модифицированный сапонит			
Na	1.111	Na ₂ O	1.497	Na	0.749	Na ₂ O	1.019
Ca	1.183	CaO	1.655	Ca	0.653	CaO	0.913
Mg	14.742	MgO	24.445	Mg	12.670	MgO	21.009
Al	7.420	Al ₂ O ₃	14.011	Al	7.420	Al ₂ O ₃	14.011
Fe	9.799	Fe ₂ O ₃	12.606	Fe	9.863	Fe ₂ O ₃	12.700
Si	22.940	SiO ₂	43.155	Si	22.863	SiO ₂	42.959
K	0.589	K ₂ O	0.712	K	0.534	K ₂ O	0.644
Ti	0.905	TiO ₂	1.510	Ti	1.055	TiO ₂	1.760
Mn	0.154	MnO ₂	0.243	Mn	0.139	MnO ₂	0.220

Т а б л и ц а 2

Величины ПОЕ* и ее распределение по катионам исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов

Обменный катион	Исходный сапонит	Модифицированный сапонит
Na ⁺	0.014	0.004
K ⁺	0.002	0.004
Ca ²⁺	0.397	0.228
Mg ²⁺	0.330	0.310
Сумма	0.740	0.610

* В моль/кг воздушно-сухого образца.

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ методом атомно-абсорбционного анализа с помощью спектрофотометра AAS-1N (Германия) [6] (табл. 2).

Методика определения катионообменной емкости и химического состава модифицированного соляной кислотой сапонита была той же, что для исходной руды.

Для определения гигроскопичности образцов природного и модифицированного соляной кислотой сапонитов определяли их влажность [9]. Для этого взвешивали 4 навески каждого из образцов массой 3 г, с точностью до 0.001 г. Навески образцов помещали в сушильный шкаф и дегидратировали при температуре 105 °С, обе-

спечивая удаление воды, адсорбированной на внешней поверхности первичных частиц сапонита, а также сконденсировавшейся в зазорах между микрочастицами руды. Навески сапонита высушивали в течение 4 ч, последующие высушивания осуществляли в течение 2 ч. После каждого этапа высушивания сапонит в бюксах охлаждали в эксикаторе с хлористым кальцием до температуры помещения и взвешивали. Высушивание проводили до постоянной массы образца с бюксом.

Влажность образцов природного и модифицированного соляной кислотой сапонитов w , % (в пересчете на высушенный образец сапонита) вычисляли по формуле:

$$w = 100(m_1 - m_2)/(m_2 - m_0), \quad (1)$$

где m_0 — масса пустого бюкса с крышкой, г; m_1 — масса образца с бюксом и крышкой до высушивания, г; m_2 — масса высушенного образца с бюксом и крышкой, г.

Влажность образцов представлена в табл. 3.

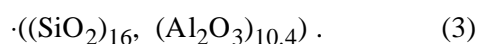
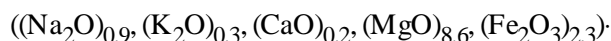
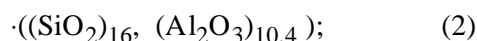
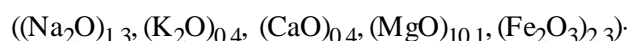
Т а б л и ц а 3

Влажность (w , %) исходного и модифицированного 15 %-й соляной кислотой сапонитов

Образец	Исходный сапонит	Модифицированный сапонит
1	8.429	8.672
2	8.480	8.319
3	8.587	8.450
4	8.752	8.434
	$n_c=8.54; S_n=0.14$ $n=4; \Delta n=0.14$	$n_c=8.50; S_n=0.15$ $n=4; \Delta n=0.15$

П р и м е ч а н и е. n_c — среднее значение; S_n — стандартное отклонение; n — количество образцов; Δn — доверительный интервал.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В табл. 1 сопоставлены данные химических составов исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов. Согласно полученным данным, брутто-формулы природного и модифицированного соляной кислотой сапонитов могут быть представлены в виде:



Анализ полученных результатов (табл. 1) свидетельствует о том, что сапонит, обработанный 1 %-й соляной кислотой, отличается по составу от исходного сапонита. Содержание обменных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} после модификации сапонита соляной кислотой значительно уменьшилось (на 41, 25, 50 и 8.5 % соответственно).

Эффект снижения катионообменной емкости положителен, так как обесфторивание воды сапонитом, обработанным кислотой, решает две задачи: при очистке воды от фторид-ионов уменьшается количество десорбирующихся из сорбента обменных катионов, которые могут вторично загрязнять очищаемую воду; значения pH при обесфторивании смещаются в более кислую область, что повышает эффективность извлечения фторид-ионов из очищаемой воды.

В табл. 2 представлены полные обменные емкости и их распределение по катионам исходного и модифицированного сапонитов, полученные вытеснением раствором хлорида аммония. Катионообменные емкости исходного и модифицированного сапонитов составляют 0.74 и 0.61 (моль/кг воздушно-сухого образца) соответственно.

Анализ полученных данных (табл. 1, 2) свидетельствует об эффективности обработки природного глинистого минерала соляной кислотой, что существенно повышает перспективность применения этого сорбента для обесфторивания природных вод. Это подтверждают данные, представленные на рис. 1–5.

На рис. 1 сопоставлены изотермы сорбции фторид-ионов на исходном и модифицированном сапонитах. Как и ожидалось, экспериментальные точки на модифицированном сапоните сместились в кислую область pH внешнего раствора (кривая 2), что привело к возрастанию сорбции фторид-ионов.

Численные величины полных обменных емкостей (E_{OF}) исходного и модифицированного соляной кислотой сапонитов по группам, проявляющим повышенную селективность к фторид-ионам (0.027 и 0.039 моль/кг соответственно)

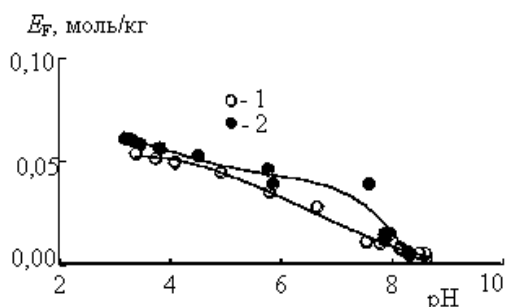


Рис. 1. Зависимости удельных величин сорбции фторид-ионов исходным (1) и модифицированным (2) сапонитами от значений pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м³).

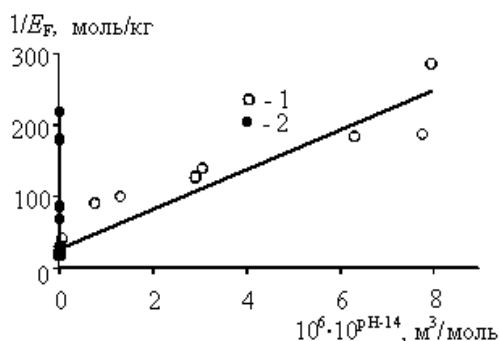


Рис. 2. Изотермы сорбции фторид-ионов исходным (1) и модифицированным (2) сапонитами в координатах линейной формы уравнения (4).

(рис. 2) и значения константы равновесия ($1.2 \cdot 10^{-6}$ и $5.7 \cdot 10^{-5}$ соответственно) получены из линейной зависимости, построенной в координатах уравнения [1]:

$$\frac{1}{E_F} = \frac{1}{K E_{OF}} \cdot \frac{10^{pH-14}}{\alpha_{F^-}} + \frac{1}{E_{OF}}, \quad (4)$$

где K — константа равновесия; α_{F^-} — активность фторид-ионов в равновесных растворах, моль/м³.

Таким образом, обработка сапонита даже небольшим количеством соляной кислоты приводит к возрастанию сорбции фторид-ионов, то есть к значимому для практики очистки воды эффекту.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции соляной кислоты (зависимости E_{HCl} от pH) и гидроксида натрия (зависимости E_{NaOH} от pH). Изотермы сорбции соляной кислоты и щелочи ис-

ходным (кривая 1) и модифицированным соляной кислотой (кривая 2) сапонитами по форме идентичны, однако изотерма сорбции на модифицированном образце смещена в кислую область по всему интервалу изменения значений pH (рис. 3). Наибольшее смещение по значениям pH наблюдаются в области нейтральных сред, особенно при контакте сапонита с чистой водой (без добавления кислоты и щелочи). При этих условиях кривая 2 смещается в кислую область на 0.81 ед. pH (pH равновесного раствора, контактировавшего с исходным сапонитом, составил 6.65, а с модифицированным сапонитом — 5.84). Такой эффект коррелирует с существенным улучшением сорбции фторид-ионов при обработке сапонита соляной кислотой в области pH, характерной для питьевой воды (6.0–9.0 [4]) (рис. 1). Это можно объяснить повышением анионообменной емкости сапонита при обработке кислотой с 0.027 до 0.039 моль/кг.

Из литературных данных известно, что катионы железа и алюминия входят в структуру сапонита [10–12]. В работах [2, 3] доказано, что катионы железа и алюминия десорбируются в равновесную жидкую фазу при pH равновесного раствора < 3.4, поскольку в этой области начинает разрушаться структура минерала. Так как исследуемую руду сапонита модифицировали обработкой 1 %-й соляной кислоты в количестве, которое обеспечивает отсутствие разрушения основного каркаса сорбента, изотермы десорбции катионов железа и алюминия из исходного и модифицированного сапонитов совпадают (рис. 4).

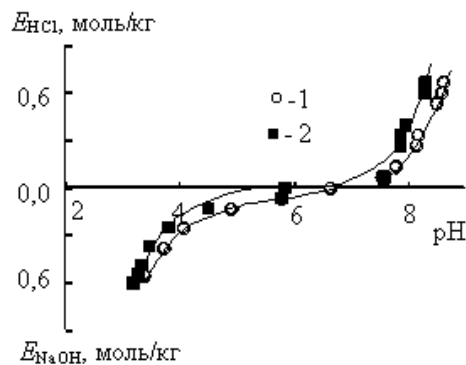


Рис. 3. Зависимости сорбции соляной кислоты и гидроксида натрия исходным (1) и модифицированным (2) сапонитами от pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м³).

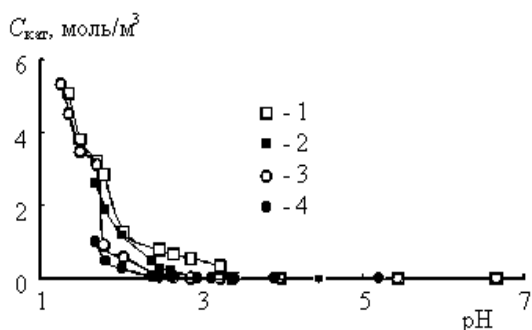


Рис. 4. Зависимости десорбции катионов Al^{3+} (1, 2) и Fe^{n+} (3, 4) из исходного (1, 3) и модифицированного (2, 4) сапонитов от pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м^3).

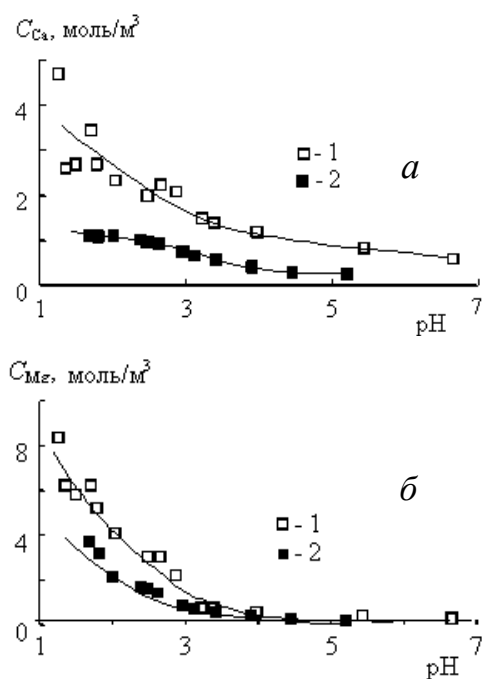


Рис. 5. Зависимости десорбции катионов Ca^{2+} (а) и Mg^{2+} (б) из исходного (1) и модифицированного (2) сапонитов от pH равновесного раствора в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м^3).

Обработка сапонита 1 %-й соляной кислотой привела к положительному эффекту в отношении десорбции катионов кальция и магния. Как следует из рис. 5, а, модифицирование сапонита соляной кислотой приводит к существенно снижению концентраций катионов кальция в равновесных растворах. Такой эффект обуслов-

лен тем, что катионы кальция находятся в катионообменном комплексе руды сапонита [10–12]. Поэтому предварительная обработка минерала соляной кислотой легко вытесняет из него часть катионов кальция в равновесную жидкую фазу.

Катионы магния входят в обменный комплекс, но их количество, в отличие от катионов кальция, преобладает в октаэдрической сетке сапонита [10–12]. Поэтому в интервале pH, гарантирующем отсутствие разрушения основного каркаса сапонита ($pH > 3.4$), десорбция соляной кислотой катионов кальция превышает десорбцию катионов магния (рис. 5).

В интервале $pH < 3.4$ происходит резкое увеличение десорбции катионов магния в равновесные растворы из природной руды сапонита (кривая 1) (рис. 5, б). Модификация сапонита снижает выделение из него катионов магния в этой области (кривая 2).

ВЫВОДЫ. Таким образом, предварительная обработка сапонита соляной кислотой имеет практическое значение, поскольку позволяет регулировать жесткость очищенной воды, поддерживая значение этого показателя в регламентированных нормативными документами пределах. Обработка сапонита соляной кислотой, смещая pH равновесных растворов в кислую область, позволяет достичь значительного увеличения сорбционной емкости материала в отношении фторид-ионов, что является важным преимуществом модифицированного сапонита по сравнению с природным.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив обробки сапоніту соляною кислотою на його кислотно-основні та сорбційні властивості. Співставлені ізотерми сорбції фторид-іонів та соляної кислоти на вихідному та модифікованому сапонітах. Доведено, що модифікація сапоніту соляною кислотою підвищує ефективність вилучення фторид-іонів з води та знижує її забруднення катіонами, що десорбуються із матеріалу.

SUMMARY. The influence of processing saponite by hydrochloric acid on its acid-base and sorption properties was studied. The isotherm of sorption of fluoride ions and hydrochloric acid on original and modified saponite were compared. It was proved that modification of saponite with hydrochloric acid increases efficiency of extraction of fluoride ions from purified water and reduces its pollution with the desorbed from the material cations.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dmitrenko Y.A., Mamchenko A.V.* // J. Water Chem. and Technol. -2012. -**34**, № 6. -Р. 271—276.
2. *Dmitrenko Y.A., Mamchenko A.V.* // Ibid. -2013. -**35**, № 1. -Р. 15—22.
3. *Дмитренко Ю.А., Мамченко А.В.* // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 9. -С. 20—24.
4. *ГОСТ 2874-82.* Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. -М.: Госстандарт СССР, 1982.
5. *Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. -2007. -**29**, № 4. -Р. 463—512.
6. *СанПиН 2.1.4.1074-01.* Питьевая вода. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
7. *ДСТУ 4808-2007.* Джерела централізованого питного постачання. Гігієнічні вимоги щодо якості води і правила вибору. -Київ: Держспоживстандарт України, 2007.
8. *Хавезов И., Цалиев Д.* // Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
9. *ГОСТ 5180-84.* Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. -М.: Госстандарт ССР, 1985.
10. *Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E.* // J. Water Chem. and Technol. -2003. -**25**, № 2. -Р. 36—52.
11. *Polyakov V.E., Tarasevich Yu.I.* // Ibid. -2012. -**34**, № 1. -Р. 11—17.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 15.10.2013