



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.723.21
doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11860

Физико-химические и сорбционные свойства исходной и модифицированной глины Левашинского месторождения Республики Дагестан

Джаннет Алексеевна Свешникова^{1,2✉}, Дженнет Ивовна Рабаданова^{1,2},
Давид Русланович Атаев¹, Арсен Шамсудинович Рамазанов^{1,3}

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики Филиал ОИВТ РАН, Махачкала, Россия, jannet49@yandex.ru ✉

²Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

Аннотация. Высокие сорбционные, ионообменные, каталитические свойства природных глинистых минералов обуславливают их широкое применение в различных технологических процессах. На территории Республики Дагестан выявлено и разведано более 30 месторождений различных глин, одним из которых является Левашинское месторождение. Имеющиеся данные об адсорбции на глинистых минералах ионов редких щелочных (Rb^+ и Cs^+) и щелочноземельных (Sr^{2+}) металлов делают актуальной задачу изучения возможности использования глины данного месторождения в качестве сорбента для извлечения из водных растворов этих ионов. Это, в свою очередь, обусловлено потребностью в эффективных сорбентах для концентрирования и извлечения ионов щелочных и щелочноземельных металлов при решении задач комплексной переработки гидроминерального сырья. Целью настоящей работы является изучение физико-химических и сорбционных свойств по Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} нативной и модифицированной соляной кислотой глины Левашинского месторождения Республики Дагестан.

На основе проведенного комплексного исследования установлен минералогический состав нативной глины, основными глинистыми минералами которой являются: иллит, нонтронит и монтмориллонит, кроме того, в образце присутствуют кальцит и кварц. С целью повышения содержания глинистых минералов, с которыми в основном связана сорбционная активность глины, исходная глина была обработана 1 М раствором соляной кислоты, что привело к увеличению содержания глинистых минералов с 62% в исходной глине до 75% в глине, обработанной HCl.

Эксперименты по сорбции Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} проведены в модельных растворах, концентрация исследуемых ионов в растворах варьировалась в диапазоне 20-700 мг/дм³. Показано, что равновесие адсорбции данных ионов на исследуемой глине можно удовлетворительно описать как уравнениями для неоднородной поверхности (Фрейндлих, Темкин, Дубинин-Радушкевич), так и изотермой Ленгмюра для однородной поверхности. Обнаружено, что модифицирование исходной глины раствором соляной кислоты увеличивает сорбционную способность глины по исследуемым ионам. Установлено, что основным механизмом сорбции данных ионов как на исходной, так и на модифицированной глине Левашинского месторождения является ионный обмен, при этом не исключены и другие механизмы. Изучение кинетики сорбции Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} на модифицированной глине показало, что процесс сорбции этих ионов может быть описан смешанно-диффузионной моделью и моделью псевдо-второго порядка.

Ключевые слова: природный алюмосиликат, глинистые минералы, кислотная модификация, равновесие и кинетика сорбции, ионы рубидия, цезия, стронция.

Для цитирования: Свешникова Д.А., Рабаданова Д.И., Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. Физико-химические и сорбционные свойства исходной и модифицированной глины Левашинского месторождения Республики Дагестан // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 993-1005. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11860>



Original article

Physico-chemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan

Dzhannet A. Sveshnikova^{1,2}✉, Dzhennet I. Rabadanova^{1,2},
David R. Ataev¹, Arsen Sh. Ramazanov^{1,3}

¹Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems, Branch of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru✉

²Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

³Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Abstract. The high sorption, ion exchange, and catalytic properties of natural clay minerals determine their widespread use in various technological processes. More than 30 deposits of various clays have been identified and explored within the territory of the Republic of Dagestan, one of which is the Levashinskoye deposit. Available data on the adsorption of ions of rare alkali (Rb^+ and Cs^+) and alkaline earth (Sr^{2+}) metals on clay minerals make the task of study of the possibility of using clay from this deposit as a sorbent for extracting these ions from aqueous solutions even more relevant. This, in turn, is due to the need for effective sorbents for concentrating and extracting ions of alkali and alkaline earth metals when solving problems of complex processing of hydromineral raw materials. The purpose of this study was the investigation of the physicochemical and sorption properties of Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} native and hydrochloric acid-modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan. Based on a comprehensive study, the mineralogical composition of native clay was established, the main clay minerals of which were: illite, nontronite, and montmorillonite. In addition, the sample contained calcite and quartz.

In order to increase the content of clay minerals, with which the sorption activity of clay is mainly associated, the original clay was treated with a 1 M hydrochloric acid solution, which led to an increase in the content of clay minerals from 62% in the original clay to 75% in the clay treated with HCl.

Sorption experiments for Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} were carried out in model solutions, the concentration of the studied ions in solutions varied in the range of 20-700 mg/dm³. It was shown that the equilibrium of adsorption of these ions on the studied clay can be satisfactorily described both by equations for a non-uniform surface (Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich) and by the Langmuir isotherm for a homogeneous surface. It was found that the modification of the original clay with a solution of hydrochloric acid increases the sorption capacity of the clay for the studied ions. It has been established that the main mechanism of sorption of these ions on both the original and modified clay of the Levashinskoye deposit was ion exchange, while other mechanisms cannot be excluded. The study of the kinetics of Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} sorption on modified clay showed that the sorption process of these ions can be described by a mixed-diffusion model and a pseudo-second-order model.

Keywords: natural aluminosilicate, clay minerals, acid modification, equilibrium and sorption kinetics, rubidium, caesium, strontium ions.

For citation: Sveshnikova D.A., Rabadanova D.I., Ataev D.R., Ramazanov A.Sh. Physico-chemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 993-1005. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11860>

Введение

Среди более 30 выявленных и разведанных на территории Республики Дageстан месторождений различных глин наиболее широкое применение в различных областях народного хозяйства получила глина Левашинского месторождения (селение Леваша). На данной территории глина образует ряд перспективных

участков, мощность отдельных пачек глин изменяется от 4.5-10 до 15-20 м. Лабораторно-технологическими испытаниями установлено, что глина данного месторождения характеризуется высокими значениями пластичности [1], что делает перспективным ее использование в производстве кирпичного и керамзитового сырья. Отдельно следует отметить сорбционные свойства глины Левашинского



месторождения, которые нашли свое применение в виноделии для осветления вин [2].

В целом, достаточно высокие адсорбционные и ионообменные свойства глинистых минералов, возможность регулирования их геометрической структуры и химии поверхности, наличие крупных месторождений и дешевизна глины делают экономически целесообразным их использование во многих технологических процессах.

Множество исследований, посвященных рассмотрению сорбционных и ионообменных свойств глинистых минералов различных месторождений, проведено как в России [3-8], так и за рубежом [9-11]. В литературе имеются сведения об адсорбции на глинистых минералах ионов редких щелочных (Rb^+ и Cs^+) [11-18], щелочноземельных (Sr^{2+}) [11,12,18-22], металлов. Последнее является важным фактором при решении проблем геотермальной энергетики, предполагающей комплексное использование термальных вод [23]. Важнейшей особенностью этих вод, наряду с высокой температурой, является повышенное содержание редких и рассеянных элементов, что делает эти воды перспективным источником для создания высокопроизводительной химической промышленности. Используемые для извлечения ценных компонентов из водных растворов сорбционные методы делают актуальной задачу поиска дешевых, эффективных сорбентов, в ряду которых могут быть применены и глинистые минералы.

Целенаправленно изменять физико-химические свойства и структурные характеристики глины [24], влияя, тем самым, и на их сорбционные свойства, можно модифицированием поверхности глинистых минералов различными способами: химическими (обработка растворами органических и минеральных кислот, щелочей, солей), физическими (термообработка, ультразвук, СВЧ-обработка).

Наиболее распространенным способом получения сорбентов, как для органических, так и для неорганических веществ является кислотная активация глинистых минералов с использованием кислот различной природы и концентрации [24]. В зависимости от назначения целевого продукта варьируются температура и время обработки сорбента. Для кислотной модификации обычно используют растворы HF , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 [24,25]. Обнаружено [26], что на начальном этапе кислотной активации, а также при активации в «мягких» условиях (невысокая концентрация кислоты, комнатная температура) обменные катионы замещаются на ионы водорода, получается так называемая Н-форма глины. Далее, в зависимости от концентрации кислоты происходит вымывание структурных катионов (Fe , Al), что может привести к структурным изменениям глинистых минералов.

Целью настоящей работы является изучение физико-химических и сорбционных свойств по Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} нативной и модифицированной соляной кислотой глины Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Экспериментальная часть

Фракции глины Левашинского месторождения диаметром 0.16-0.25 мм промывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния. Минералогический состав глины определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгеновские спектры снимали на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Проба в виде порошка зернистости порядка нескольких мкм запрессовывалась в стандартную стеклянную кювету. Параметры съемки: $\lambda_{CuK\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$. $U=40 \text{ кВ}$, $I=30 \text{ мА}$. Использовался никелевый (Ni) фильтр на первичном пучке для отрезания $Cu K\beta$ пика. Измерения проводили в диапазоне углов $3 \div 85^\circ 2\theta$; шаг сканирования – $0.02^\circ 2\theta$.

Таблица 1. Минералы, обнаруженные на дифрактограммах исходной и модифицированной HCl глин

Table 1 Minerals found on X-ray diffraction patterns of original and HCL-modified clays

Минерал	Формула	% в исходной глине	% в глине, обр. HCl
Монтмориллонит	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	12
Иллит	$(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25})_2$	32	40
Нонтронит	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	20	27
Кальцит	CaCO_3	21	1
Кварц	SiO_2	17	20

Исследование удельной поверхности, удельного объема пор и распределения пор по размерам образца глины осуществляли с помощью прибора «СОРБИ-MS» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Перед началом измерений образец подвергался дегазации (термотренировке) в специальной станции, заключающейся в контролируемом прогреве при температуре 110°C в течение 90 мин в токе инертного газа.

Термогравиметрический анализ выполнен с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F 3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Измерения проводили в атмосфере Ar, в интервале температур 30-1000°C, скорость нагрева составляла 10 К/мин. Элементный анализ выполнен на атомном спектрометре AA 7000 фирмы Shimadzu (Япония). Кислотную обработку Левашинской глины осуществляли 1 М раствором HCl (на 50 г глины 100 см³ HCl) при комнатной температуре в течение 1.5 часов. По истечению времени обработки глину отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до pH 4, что привело к замене обменных ионов H⁺ [12].

Адсорбцию Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺ изучали в модельных растворах в статических условиях при постоянном встряхивании в течение 4 часов 0.5 г сорбента в 40 см³ раствора (отношение Т:Ж 1:80) с определенной концентрацией целевого компонента. Анализ содержания исследуемых ионов до и после адсорбции проводили атомно-абсорбционным методом на атомном спектрометре AA 7000 фирмы Shimadzu

(Япония). Количество адсорбированных ионов (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m - 1000}, \quad (1)$$

где C₀ и C₁ – концентрации исходного раствора и раствора после адсорбции, соответственно, мг/дм³, V – объем раствора в дм³, m – масса сорбента, г.

Растворы исследуемых ионов готовили из солей Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, Sr(NO₃)₂, марки «хч» растворением в дистиллированной воде.

Обсуждение результатов

Характеристика сорбента. По данным рентгенофазового анализа минералогический состав нативной глины Левашинского месторождения представлен иллитом, нонтронитом, монтмориллонитом. Наряду с глинистыми минералами в образце данной глины идентифицированы кальцит и кварц (табл. 1).

Для повышения содержания глинистых минералов, с которыми в основном связана сорбционная активность глины, образец исходной глины подвергли обработке 1 М раствором соляной кислоты, что, как видно из данных рентгенофазового анализа (табл. 1), привело к растворению фазы карбоната кальция и увеличению содержания глинистых минералов с 62% в исходной глине до 75% в глине, обработанной HCl. В [16] отмечается, что среди многочисленных глинистых минералов наибольшей селективностью к Cs⁺ обладает иллит, содержание которого в обработанной кислотой глине достигает 40%.

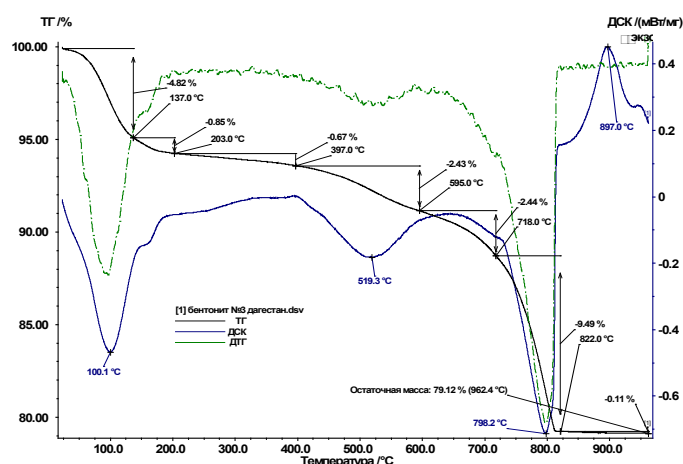


Рис. 1. Термограмма исходной глины Левашинского месторождения
 Fig. 1. Thermogram of the original clay from the Levashi deposit

Таблица 2. Химический состав (%) и текстура исходной и обработанной соляной кислотой глины
 Table 2. Chemical composition (%) and texture of the original and hydrochloric acid-treated clay

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	CO ₂	п.п.	S _{уд.} , М ² /Г	V _Σ , см ³ /Г	V _{месо} , см ³ /Г
Исход.	43.07	13.18	5.02	10.47	1.86	2.23	12.98	9.49	1.70	27	0.029	0.029
Обр. HCl	50.70	16.60	6.37	12.56	1.66	2.03	0.58	—	9.50	48	0.041	0.041

Для получения дополнительной информации о составе и физико-химических свойствах исследуемой глины был использован термический анализ. На рис. 1 приведены термогравиметрические (ТГ), дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) и дифференциальные сканирующие калориметрические (ДСК) кривые исходной глины, которые демонстрируют несколько основных стадий потери массы.

На первой стадии, при температуре < 140°C (максимум 100°C), потеря массы обусловлена выделением свободной и физически связанной воды [4, 27]. Вторая стадия ~200-600°C, для исследуемой глины в этой области имеет место серия эндотермических эффектов, связанных с потерей кристаллизационной воды, дегидроксилированием глинистых минералов (монтмориллонита, иллита, нонтронита) трансформацией кварца [27].

Область температур ~ 720-820°C характеризуется дегидроксилированием глинистых минералов и деструкцией

кальцита с образованием CaO [27]. В этой области на данной глине имеется большой максимум при ~ 800°C, потеря массы – 9.49%. Суммарная потеря массы составила 20.88%.

На рис. 2 представлены термогравиметрические (ТГ), дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) и дифференциальные сканирующие калориметрические (ДСК) кривые глины, обработанной HCl. Суммарная потеря массы составила 12%.

Сравнение термограмм исходной и обработанной кислотой глины показывает, что на термограмме обработанной HCl глине исчезает пик при 800°C, что связано с деструкцией кальцита.

В табл. 2 приведено содержание основных породообразующих элементов в исходной и обработанной HCl глине в пересчете на оксиды. Корреляционный анализ данных элементного состава показал удовлетворительное согласие с минеральным составом, отраженным в табл. 1.

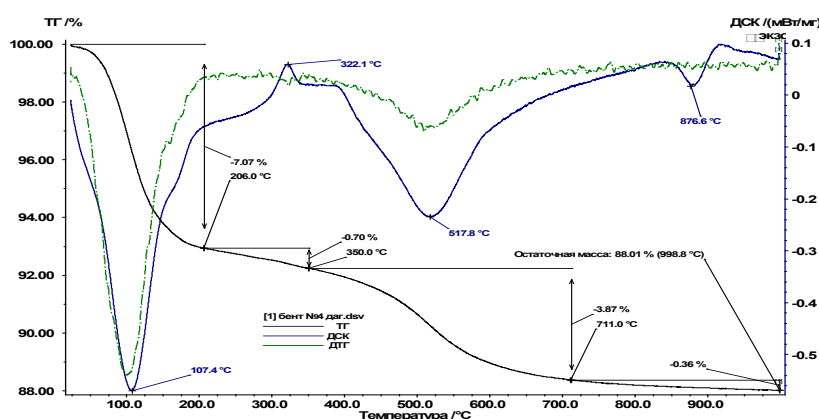


Рис. 2. Термограмма глины Левашинского месторождения, обработанной HCl
 Fig. 2. Thermogram of clay from the Levashi deposit treated with HCl

Из данной таблицы видно, что кислотная активация характеризуется переходом части обменных катионов металлов в раствор. Так, содержание оксида натрия (Na₂O) снижается ~ в 1.12 раза, а оксид кальция (CaO) удаляется практически полностью, при этом содержание SiO₂ возрастает на 17.7%, а Al₂O₃ на 25.9%.

При этом установлено, что при кислотной активации протекают реакции ионного обмена между H⁺ и обменными катионами металлов в сорбентах. Так, в растворе HCl после обработки исходных глин были обнаружены катионы Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

Наряду с изучением химического и минерального составов, определение текстурных характеристик глин является основополагающим исследованием при разработке из них сорбентов. Методом низко-температурной адсорбции азота (БЭТ) определена текстура (удельная поверхность, суммарный объем пор, объем микро- и мезопор) нативной глины Левашинского месторождения, результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что исследуемая глина является мезопористым сорбентом. Обнаружено, что кислотная активация данной глины сопровождается повышением удельной поверхности, так S_{уд} исследуемой глины после обработки раствором HCl увеличивается с 27 до 48 м²/г. Аналогичное увеличение наблюдалось и другими исследователями [24].

Сорбция Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺. Коэффициенты распределения ($K_d = q_e/C_e$), рассчитанные из данных по сорбции исследуемых ионов из растворов с концентрациями близкими к 100 мг/дм³ на образцах нативной и модифицированной соляной кислотой глины, показывают, что обработка глины соляной кислотой улучшает ее сорбционные характеристики по отношению к ионам Rb⁺, Cs⁺, Sr²⁺ в разной степени. Так, на обработанной HCl глине K_d Cs⁺ увеличивается в ~5 раз, K_d Rb⁺ – в ~ 2 раза, а K_d Sr²⁺ – в ~ 1.2 раз.

Как указывается в [28], сорбционная емкость глин группы монтмориллонита, к которым относится и нонтронит, объясняется тем, что обмен ионами происходит не только на внешней поверхности, но и в полостях между кремнекислородными тетраэдрическими слоями. Отмечается [28], что сорбционные процессы, на этих глинах осуществляются по трем механизмам:

- ионный обмен обменных катионов, находящихся между слоями и по базальным поверхностям минералов;
- с помощью водородных связей во внешних гидроксильных группах;
- с помощью валентных «оборванных» связей на краях и углах, на сдвиговых ступенях роста кристаллов монтмориллонита [29].

Влияние концентрации сорбата. Изотермы сорбции. Изотермы адсорбции исследуемых ионов, изученные в диапазоне

Таблица 3. Константы уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина для адсорбции Rb⁺, Cs⁺ и Sr²⁺ на нативной и обработанной HCl глине при температуре 25°C

Table 3. Constants of the Freundlich, Langmuir, and Temkin equations for the adsorption of Rb⁺, Cs⁺, and Sr²⁺ on native and HCl-treated clays at a temperature of 25°C

Ион	Глина	Фрейндлих			Ленгмюр			Темкин		q _{эжсп} , мг/г
		n	lgK	R ²	q _e расщ	b	R ²	f	R ²	
Rb ⁺	исход	1.60	-2.030	0.965	33.90	4.2·10 ⁻³	0.960	0.193	0.976	22.4
	H-фор.	2.02	-2.808	0.943	34.80	6.9·10 ⁻³	0.978	0.492	0.951	25.0
Cs ⁺	исход	1.18	-1.473	0.970	37.80	5.3·10 ⁻³	0.959	0.141	0.953	26.0
	H-фор.	1.63	-2.066	0.981	32.90	1.6·10 ⁻²	0.979	0.169	0.970	29.0
Sr ²⁺	исход	1.50	-2.010	0.953	39.40	2.6·10 ⁻³	0.945	0.195	0.945	21.3
	H-фор.	1.70	-2.136	0.975	26.70	1.5·10 ⁻²	0.991	0.157	0.990	23.7

Таблица 4. Параметры модели Дубинина-Радушкевича

Table 4. Parameters of the Dubinin-Radushkevich model

Ион	Глина	q _∞ , ммоль/г	q _∞ , мг/г	β, моль ² /кДж ²	E, кДж/моль	R ²
Rb ⁺	исход	0.380	32.5	0.0059	9.23	0.979
	H-фор.	0.408	34.9	0.0047	10.64	0.963
Cs ⁺	исход	0.315	41.8	0.0042	10.90	0.990
	H-фор.	0.300	39.9	0.0031	12.72	0.996
Sr ²⁺	исход	0.817	64.3	0.0081	7.86	0.969
	H-фор.	0.597	52.3	0.0048	10.16	0.975

их концентраций в растворах 20-700 мг/дм³, как на исходной, так и на обработанной HCl глинах имеют выпуклую форму, в указанном интервале концентраций насыщения сорбента не наблюдалось. До концентрации 100-150 мг/дм³ на изотермах имеется линейный, или квазилинейный участок.

Полученные экспериментальные данные протестированы использованием линейаризованных форм уравнений изотерм Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3), Темкина (4) и Дубинина-Радушкевича (5) [30,31]:

$$C_p/q = 1/q_{\infty}b + C_p/q_{\infty}, \quad (2)$$

$$\lg q = \lg K_F + 1/n \lg C_p, \quad (3)$$

$$q = A + B \lg C_p, \quad (4)$$

$$\ln q = \ln q_{\infty} - \beta \varepsilon^2, \quad (5)$$

где q и q_∞ – величина сорбции при определенной концентрации и величина предельной сорбции соответственно; C_p – равновесная концентрация целевого компонента в растворе; b – константа Ленгмюра, K_F и n – константы Фрейндлиха; A и B=2.303/f – константы Темкина, β – константа, относящаяся к средней свободной энергии адсорбции, моль²/Дж²; ε – потенциал Поляни, который связан с

равновесной концентрацией раствора C_p (моль/дм³) уравнением:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_p}), \quad (6)$$

где q_∞ и β рассчитываются из линейной зависимости lnq – ε². Константа β дает идею о средней энергии адсорбции E (кДж/моль) на моль сорбата. Это значение E соответствует энергии переноса одного моля сорбата из бесконечности в растворе к поверхности сорбента и может быть определено соотношением:

$$E = 1/(2\beta)^{0.5}. \quad (7)$$

Результаты расчетов по этим уравнениям приведены в табл. 3-4, из которых видно, что равновесие сорбции исследуемых ионов на исходной и обработанных глинах Левашинского месторождения можно формально описать как уравнениями для неоднородной поверхности (Фрейндлих, Темкин, Дубинин-Радушкевич), так и изотермой мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для однородной поверхности.

Сравнение данных таблиц 3 и 4 показывает, что для ионов Rb⁺ и Cs⁺, адсорбированных как на исходной, так и на кислотнообработанной глине значения q_∞,

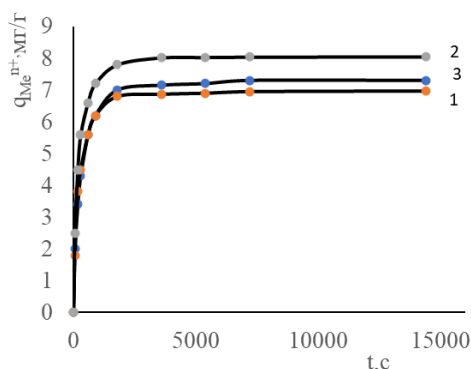


Рис. 3. Кинетика адсорбции Rb^+ (1), Cs^+ (2) и Sr^{2+} (3) на глине, обработанной HCl ($C_{Me^{n+}} \approx 100 \text{ мг/дм}^3$)

Fig. 3 Adsorption kinetics of Rb^+ (1), Cs^+ (2) and Sr^{2+} (3) on clay treated with HCl ($C_{Me^{n+}} \approx 100 \text{ mg/dm}^3$)

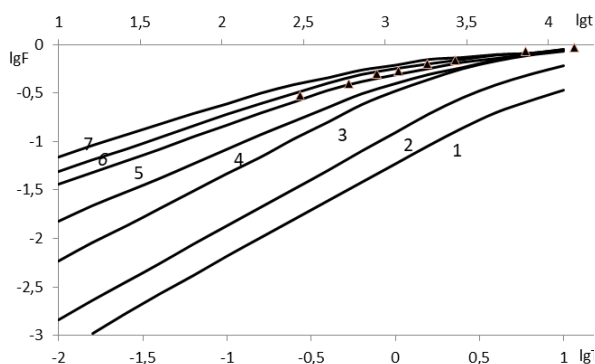


Рис. 4 Теоретические зависимости $F(H,T)$ при смешанно-диффузионной кинетике при значениях H : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 20; 5 – 63; 6 – 100; 7 – ∞ [32] и экспериментальные данные: адсорбция Sr^{2+} на глине, обработанной HCl

Fig. 4. Theoretical dependences $F(H,T)$ for mixed-diffusion kinetics at H values: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 20; 5 – 63; 6 – 100; 7 – ∞ [32] and experimental data: adsorption of Sr^{2+} on clay treated with HCl

рассчитанные из уравнений моделей Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича, удовлетворительно совпадают. В случае сорбции ионов Sr^{2+} такого совпадения не наблюдается.

Модель Дубинина-Радушкевича может быть использована для расчета энергии адсорбции E , которая дает информацию о механизме сорбции. Если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то можно предположить, что имеет место ионный обмен. При $E < 8$ кДж/моль речь может идти о физической адсорбции. Приведенные в табл. 4 данные свидетельствуют о том, что сорбция исследуемых ионов на исходной и модифицированной кислотой глине протекает по ионообменному механизму

Результаты исследования ионообменных свойств исходной и обработанной HCl глин приведены в табл. 5, из которой видно, что при сорбции Rb^+ и Sr^{2+} на исследуемых глинах строго эквивалентного замещения Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} не наблюдается.

Фиксируемое снижение значений pH раствора после сорбции Rb^+ и Sr^{2+} на исходной и обработанной HCl глинах, указывает на участие в ионном обмене H^+ . В

случае Sr^{2+} , по приблизительной оценке, в ионном обмене участвуют около 0.520 мг-экв/дм³ ионов H^+ .

По полученным результатам доли ионного обмена в сорбции Rb^+ и Sr^{2+} на ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} на исходной глине составляют 45 и 57% соответственно; на обработанной HCl – 87 и 58.4%.

Как отмечалось выше, сорбция Rb^+ , Cs^+ и Sr^{2+} может протекать не только по ионообменному механизму. Для Rb^+ и Cs^+ возможна селективная сорбция и прочная фиксация их на глинистых минералах [16].

Кинетика адсорбции. На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции Rb^+ , Cs , Sr^{2+} , полученные в статическом режиме на обработанной соляной кислотой глине. Из данного рисунка видно, что величина сорбции исследуемых ионов достигают постоянных значений за 60 мин.

Если сорбционный процесс лимитируется стадиями внешнего массопереноса, или внутренней диффузии в зерне сорбента, и если эти наиболее медленные стадии соизмеримы по характерному времени, то они могут быть описаны уравнениями диффузионной кинетики. В диффузионной области кинетика сорбции



Таблица 5. Содержание обменных ионов в растворе до и после сорбции Rb⁺ и Sr²⁺ на исходной и обработанной кислотой глине

Table 5. Content of exchangeable ions in solution before and after sorption of Rb⁺ and Sr²⁺ on original and acid-treated clay

Глина	Ион	C _{исх} , мг/дм ³	C _{кон} , мг/дм ³	ΔC, мг/дм ³	ΔC, мг- экв/дм ³	pH _{исх}	pH после адсорбции
исход	Rb ⁺	99.40	36.9	62.50	0.731	10.26	8.50
	Na ⁺	0.00	2.90	2.90	0.126		
	K ⁺	0.00	2.30	2.30	0.060		
	Mg ²⁺	0.00	1.70	1.70	0.142		
	Ca ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.000		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 0.328 мг-экв/дм ³							
Обр. HCl	Rb ⁺	99.40	29.40	70.00	0.819	10.26	6.30
	Na ⁺	0.00	2.70	2.70	0.117		
	K ⁺	0.00	3.12	3.12	0.080		
	Mg ²⁺	0.00	1.30	1.30	0.108		
	Ca ²⁺	0.00	6.30	6.30	0.315		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 0.620 мг-экв/дм ³							
исход	Sr ²⁺	102.00	50.75	51.25	1.170	5.50	6.23
	Na ⁺	0.00	1.20	1.20	0.052		
	K ⁺	0.00	0.00	0.00	0.000		
	Mg ²⁺	0.00	2.60	2.60	0.217		
	Ca ²⁺	0.00	14.90	14.90	0.745		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 1.014 мг-экв/дм ³							
Обр. HCl	Sr ²⁺	102.00	37.00	65.00	1.484	5.50	3.28
	Na ⁺	0.00	0.00	0.00	0.000		
	K ⁺	0.00	3.30	3.30	0.085		
	Mg ²⁺	0.00	1.10	1.10	0.092		
	Ca ²⁺	0.00	3.40	3.40	0.170		
ΣΔC(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺) = 0.347 мг-экв/дм ³							

определяется двумя параметрами: коэффициентом массопереноса в жидкой фазе к поверхности сорбента β и коэффициентом внутренней диффузии \bar{D} . Наиболее общим подходом при теоретическом описании результатов кинетических экспериментов является использование модели для смешанной диффузии. Сложность этой модели позволяет нам работать с аналитическими выражениями только для линейных изотерм

Для обработки экспериментальных данных были использованы существующие решения уравнения для смешанной диффузии [32] в графическом виде в широком диапазоне значений H :

$$H = \frac{\beta r^2}{\bar{D} \Gamma}, \quad (8)$$

где β – коэффициент внешнего массопереноса, c^{-1} ; \bar{D} – коэффициент внутренней

диффузии, cm^2/s ; Γ – равновесный коэффициент распределения при линейной изотерме и r – средний радиус частиц адсорбента. При $H \gg 1$ кинетика процесса лимитируется внутренней диффузией, при $H \rightarrow 0$ кинетика контролируется внешней диффузией. Решением уравнения для смешаннодиффузионной кинетики, приведенного в [30] является семейство теоретических кривых $F=f(T, H)$, построенных в билигарифмической системе координат ($lgF - lgT$). На рис. 4 в качестве примера изображены наложенные на эти теоретические кривые экспериментальные точки кривой $lgF - lgT$ сорбции Sr²⁺.

Установив, при каком значении H теоретические и экспериментальные кривые совпадают, по разности между осями абс

Таблица 6. Кинетические параметры сорбции Rb^+ , Cs^+ , и Sr^{2+} на глине, обработанной HCl.
 Table 6. Kinetic parameters of sorption of Rb^+ , Cs^+ , and Sr^{2+} on clay treated with HCl.

Ион	Диффузион. кинетика			Псевдо-первый пор.			Псевдо-второй пор.			q_{eexp} , мг/г
	β , с ⁻¹	\bar{D} , см ² /с	H	q_e , мг/г	k_1 , с ⁻¹	R^2	k_2 , г/мг·с	q_e , мг/г	R^2	
Rb^+	5.79	$2.0 \cdot 10^{-7}$	20	4.65	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.990	$8.2 \cdot 10^{-4}$	7.35	0.996	7.0
Cs^+	8.10	$6.8 \cdot 10^{-7}$	8	3.95	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.978	$9.3 \cdot 10^{-4}$	8.22	0.999	8.1
Sr^{2+}	3.26	$3.2 \cdot 10^{-8}$	63	5.30	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.995	$7.6 \cdot 10^{-4}$	7.42	0.999	7.3

цисс ($lgT-lgt$) теоретических и экспериментальных кривых, учитывая, что $T = \frac{\beta \cdot t}{\Gamma}$ определяли $lg \frac{\beta \cdot t}{\Gamma} - lg t = lg \frac{\beta}{\Gamma}$. По величине $lg \frac{\beta}{\Gamma}$ находили β , значение коэффициента внутренней диффузии \bar{D} вычисляли по уравнению (8). Экспериментальные данные были обработаны также по уравнениям псевдо-первого (9), псевдо-второго (10) порядков [33,34].

$$lg(q_e - q_t) = lg q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (10)$$

где q_e и q_t – величина равновесной сорбции и величина сорбции в момент времени t соответственно, мг/г, k_1 и k_2 – константы скорости псевдо-первого и псевдо-второго порядков, мин⁻¹ и г·мг⁻¹·мин⁻¹, соответственно.

Полученные результаты (табл. 5) показали, что процесс сорбции исследуемых ионов на обработанной 1 М HCl глине может быть описан моделью смешанной диффузии. Сравнение результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 6) для описания кинетики сорбции исследуемых ионов показывает, что удовлетворительно описывает экспериментальные данные только модель псевдо-второго порядка, что само по себе еще не является доказательством химического механизма [35] кинетики адсорбции данных ионов

Список литературы/References

1. Prirodnye resursy i poleznye iskopayemye Respubliki Dagestan https://geolog-dgu.blogspot.com/p/blog-page_9.html (data obrashcheniya 31.03.2023)

на модифицированной глине Левашинского месторождения.

Заключение

Таким образом, на основании проведенного комплексного исследования физико-химических свойств исходной и модифицированной соляной кислотой глины Левашинского месторождения установлен химический и минералогический состав нативной глины. Наличие в исходных образцах глинистого минерала иллита, содержание которого увеличивается после обработки нативной глины соляной кислотой, делает перспективным использование данной глины для извлечения из природных вод Cs^+ .

Изучены равновесие и кинетика сорбции Rb^+ , Cs^+ и Sr^{2+} как на исходной, так и на модифицированной глине. Определены значения энергии сорбции исследуемых ионов на исходной и модифицированной глине, указывающие, что основным механизмом сорбции данных ионов является ионный обмен.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Temerdashev Z., Abakumov A., Bolshov M., Khalafyan A., Ageeva N., Vasilyev A., Ramazanov A. Instrumental assesment of the formation of the elemental composition of wines with various bentonite clays. *Microchem. J.* 2022; 175: 107145.



<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107145>

3. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Volovichcheva N.A. Fiziko-himicheskie karakteristiki prirodnoj i modifitsirovannoj gliny mestorozhdeniya polyana Belgorodskoj oblasti. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2008; 8(5): 790-795. (In Russ.)
4. Shcherbakov A.A., Solodkij N.F., Viktorov V.V., Zhestkov V.M., Serikov A.S., Klepikov M.S. Fiziko-himicheskie issledovaniya glin Nizhneuvol'skogo mestorozhdeniya. *Vestnik YuUrGU*. 2011;33: 86-89. (In Russ.)
5. Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Saraeva I.V., Mirzaeva H.A., Ramazanova G.R., Ataev D.R. Sorbcionnye svojstva prirodnyh glinistykh materialov Respubliki Dagestan. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2013; 13(1): 212-217. (In Russ.)
6. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., Sveshnikova D.A. Kinetika i termodinamika sorbcii ionov tyazhelykh metallov na montmorillonit sodershashchih glinah. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 672-682. (In Russ.)
7. Kushnareva O.P., Kanygina O.I. Ionoobmennyye svojstva prirodnoj montmorillonit sodershashchej gliny Orenburgskoj oblasti. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2017; 9: 23-26.
8. Vezencev A.I., Peristaya L.F., Nguen Fuk Kao, Peristyj V.A., Kopylova E.V. Issledovanie sorbcionnykh svojstv prirodnyh montmorillonitovykh glin raznykh mestorozhdenij dlya ochistki vody ot ionov svinca (II). *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(1): 43-51. (In Russ.)
9. Novacović T., Rožić L., Petrović S., Rosić A. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chem. Eng. J.* 2008; 137: 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.003>
10. Ilker Kipçak, Emel Kurtaran Eرسال, Mine Özdemir Adsorptive removal of Ni²⁺ ions from aqueous solutions by nodular sepiolite (Meerschaum) and industrial sepiolite samples from Erkişehir, Turkey. *Clay Clay Miner.* 2020; 68: 220-236. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00077-7>
11. Smičiklas I., Dimović S., Plečaš I. Removal of Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Appl. Clay Sci.* 2007; 35: 139-144. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.00>
12. Ramazanov A.Sh., Ataev M.B., Kasparova M.A., Saraeva I.V., Dzhamueva R.A. Adsorbciya ionov ceziya i stronciya iz vodnykh rastvorov prirodnykh alyumosilikatom. *Vestnik Dagestanskogo nauchnogo centra*. 2011; 43: 33-37. (In Russ.)
13. Yildiz D., Erten H.N., Kiş M. The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011; 288: 475-483. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-0990-5>
14. Milyutin V.V., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V., Nekrasov N.A. Sorbciya radionuklidov ceziya iz vodnykh rastvorov na prirodnykh i modifitsirovannykh glinah. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(5): 879-883. (In Russ.)
15. Zaunbrecher L.K., Cygan R T., Elliott C. Molecular models of cesium and rubidium adsorption on weathered micaceous minerals. *J. Phys. Chem. A*. 2015; 119: 5691-5700. <https://doi.org/10.1021/jp512824k>
16. Konopleva I.V. Selektivnaya sorbciya radioceziya sorbentami na osnove prirodnykh glin. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(4): 448-456. (In Russ.)
17. Zabulonov Y., Kadoshnikov V., Zadvernyuk H., Melnichenko T., Molochko V. Effect of the surface hydration of cesium and strontium from dilute solution. *Adsorption*. 2021; 27: 41-48. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00263-y>
18. Baklaj A.A., Makovskaya N.A., Leont'eva T.G., Kuz'muk D.A. Izuchenie mineral'nogo sostava prirodnykh glin Respubliki Belarus' i ih sorbcionnykh svojstv po otnosheniyu k radionuklidam ceziya i



- stronciya. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy*. 2021; 21(2): 246-255. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3358> (In Russ.)
19. Goldovskaya-Peristaya L.F., Volovichcheva N.A., Vezencev A.I., Peristyj V.A. Izoterma sorbcii ionov stronciya montmorillonit-gidroslyudistymi glinami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2011; 11(2): 165-171. (In Russ.)
20. Zhao Y., Shao Zh., Chen Ch., Hu J., Chen H. Effect of environmental conditions on adsorption behavior of Sr(II) by Nactectorite. *Appl. Clay Sci*. 2014; 87: 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.021>
21. Yurchenko V.V., Sviridov A.V., Sviridov V.V., Nikiforov A.F., Pryanichnikov S.V. Adsorbciya stronciya na modifitsirovannyh sloistyh alyumosilikatah. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(1): 506-512. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/407> (In Russ.)
22. Nikashina V.A., Serova T.B., Kusmina T.G., Lihareva N.L. Kinetics of Sr²⁺ sorption on clinoptilolite-containing tuffs of different deposits from the surface drinking water. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(6): 886-892. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/449> (In Russ.)
23. Alhasov A.B., Alhasova D.A., Alishaev M.G., Ramazanov A.Sh., Ramazanov M.M. Osvoenie geotermal'noj energii / Pod.red. V.E. Fortova. M.: Fizmatlit, 2022. 320 p. (In Russ.)
24. Lygina T.Z., Mihajlova O.A., Haprinov A.N., Konyuhova T.P. Tekhnologiya himicheskoy aktivacii neorganicheskikh prirodnyh mineral'nyh sorbentov. – Kazan': Izd-vo Kazan. gos. tekhnol. un-ta. 2009. 120 p. (In Russ.)
25. Jabłońska B., Bush M., Kityk A.V., Huber P. Natural and chemically modified post-mining clays – structural and surface properties and preliminary tests on copper sorption. *Minerals*. 2019; 9: 1-20. <http://doi.org/10.3390/min9110704>
26. Mostalygina L.V., Chernova E.A., Buhtoyarov O.I. Kislotnaya aktivaciya bentonitovoj gliny. *Vestnik YuUrGU*. 2012; 24: 57-61. (In Russ.)
27. Maslova M.D., Belopuhov S. L., Timohina E.S. i dr. Termohimicheskie karakteristiki glinistyh mineralov i slyud. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014; 17: 121-127. (In Russ.)
28. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Volovichcheva N.A. Ustanovlenie kineticheskikh zakonemernostej sorbcii ionov Cu²⁺ nativnymi i magnij-zameshchennymi formami montmorillonitovyh glin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2010; 10(1): 115-120. (In Russ.)
29. Permyakov E.N., Ejrish Z.N. Kristallohimicheskie i strukturnye osobennosti montmorillonita i ih vliyanie na svoystva bentonitovyh glin. *Bentonity*. M., Nauka, 1980. 117-125 p. (In Russ.)
30. Kirovskaya I.A. Adsorbtsionnye processy. Irkutsk, Izd-vo Irkutskogo un-ta, 1995. 304 p. (In Russ.)
31. Filatova E.G., Matienko O.I. Issledovanie adsorbtsii ionov nikelya (II) prirodnymi sorbentami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(1): 116-128. <http://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/10999> (In Russ.)
32. Venicianov E.V., Rubinshtejn R.N. Dinamika sorbcii iz zhidkikh sred. M. Nauka, 1983. 237 p. (In Russ.)
33. Alosmanov R.M. Issledovanie kinetiki sorbcii ionov svinca i cinka fosforsoderzhashchim kationitom. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser.2. Himiya*. 2011; 52: 145-148. (In Russ.)
34. Ho Y. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Res*. 2006; 40: 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>
35. Khamizov R.H., Sveshnikova D.A., Kucherova A.E., Sinyaeva L.A. Modeli kinetiki sorbcionnyh processov v ogranichenom ob"eme. *Zhurn. Fiz. Himii*. 2018; 92: 1451-1460.



<https://doi.org/10.1134/S0044453718090121>
(In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Дж.А. Свешникова – к.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, научный сотрудник, Институт физики ДФИЦ РАН Махачкала, Россия

Дж.И. Рабаданова – младший научный сотрудник, Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

Д.Р. Атаев – к.х.н., старший научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

А.Ш. Рамазанов – профессор, д.х.н., зав.лабораторией, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

Dz.A. Sveshnikova – Candidate of chemical sciences, Leading researcher, Institute for Geothermy and Renewable Energy Problems. Branch of JIHT RAS, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru

Dz.I. Rabadanova – Junior researcher Institute of Physics of DFRC, RAS, Makhachkala, Russia

D.R. Ataev – Candidate of chemical sciences, Senior researcher, Institute for Geothermy and Renewable Energy Problems. Branch of JIHT RAS, Makhachkala, Russia

A.Sh. Ramazanov – Professor, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the laboratory of the Institute for Geothermy and Renewable Energy Problems, Branch of JIHT RAS; Head of department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Статья поступила в редакцию 05.04.2023; одобрена после рецензирования 17.11.2023; принята к публикации 22.11.2023.

The article was submitted 05.04.2023; approved after reviewing 17.11. 2023; accepted for publication 22.11.2023.