

DOI: 10.18721/JPM.10110

УДК: 546.714: 541.183

*В.В. Кораблев<sup>1</sup>, А.В. Чечевичкин<sup>1,2</sup>,  
И.К. Боричева<sup>1</sup>, В.В. Самонин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет) г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

## СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА

С помощью современных физических методов в работе изучены химический состав и морфологические свойства клиноптилолитсодержащих материалов, модифицированных диоксидом марганца ( $MnO_2$ ). Используются методы растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и оптической микроскопии в отраженном свете. Экспериментально показано, что  $MnO_2$ -модифицированные образцы с высоким и низким значениями отношения  $Si/Al$  имеют различия по таким характеристикам, как толщина слоя, поверхностная концентрация, степень деалюминирования поверхности частиц, а также по морфологическим особенностям  $MnO_2$ -фазы. Указанная фаза образцов с высоким значением отношения  $Si/Al$  представляет собой структуру, образованную наностержнями диаметром 10 – 20 нм и длиной 500 – 700 нм в виде сетки, химически сшитой с поверхностью частиц клиноптилолита. Установлено, что  $MnO_2$ -модификация всех изученных образцов приводит к повышению их механической и химической прочности по сравнению с исходными формами.

$MnO_2$ -МОДИФИКАЦИЯ, РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, НАНОСТЕРЖЕНЬ, КЛИНОПТИЛОЛИТ, РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ, МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ.

### Введение

Материалы, модифицированные диоксидом марганца ( $MnO_2$ ), находят в настоящее время широкое применение в различных областях [1 – 6], в том числе для очистки различных вод и технологических растворов [1, 2, 6, – 14]. В связи с этим, создание  $MnO_2$ -модифицированных материалов на основе природного цеолита–клиноптилолита (КЛ) является перспективным направлением [15 – 18], поскольку позволяет получать новые материалы с достаточно высокими эксплуатационными характеристиками (сорбционная емкость, каталитическая активность, химическая стойкость и механическая прочность).

Для сорбционно-каталитических процессов, протекающих в водной среде, важ-

но чтобы  $MnO_2$ -фаза находилась в гидратированном состоянии. Такое требование накладывает определенные ограничения на условия синтеза этой фазы, в особенности на поверхности КЛ, чувствительной к кислотам и щелочным средам.

Наиболее распространенной является технология, направленная на фиксацию двухвалентного иона марганца в матрице КЛ с последующим его окислением [16 – 18].

Применение иона  $MnO_4^-$  в качестве окислителя позволяет получать гидратированную  $MnO_2$ -фазу с максимальным выходом и содержанием активного кислорода, однако эта реакция в условиях гетерогенного синтеза на поверхности КЛ в настоящее время изучена недостаточно.

На территории России имеется большое



количество КЛ-содержащих пород хорошего качества [19, 20], различных по химическому составу, пористой структуре и другим свойствам; в значительной мере указанные различия влияют на структуру и состав получаемой  $MnO_2$ -фазы.

Цель данной работы – расширение представлений о структурно-морфологических свойствах  $MnO_2$ -фазы и механизме ее образования на поверхностях пород клиноптилолита, различных по свойствам.

### Методика эксперимента

В работе было исследовано пять образцов КЛ-содержащих пород с высоким содержанием цеолитовой фазы, полученных с различных месторождений: Бадинского, Холинского, Шивиртуйского (Забайкалье, Россия) Чугуевского (Приморский край, Россия) и Сокирницкого (Западная Украина). Последний из перечисленных образцов был взят для сравнения, поскольку до недавнего времени был широко представлен на рынке России.

Содержание цеолитовой фазы в образцах определяли стандартным термохимическим методом [19, 20]. Предельные объемы сорбционного пространства  $W_s^w$  (по воде) и  $W_s^b$  (по бензолу) определяли эксикаторным методом [21]. Объем микропор, недоступных для молекул бензола (с размером входов пор менее  $5,85 \text{ \AA}$ ), определяли как

$$V_{\mu} = W_s^w - W_s^b.$$

Величины статической сорбционной емкости  $A^{Mn^{2+}}$ ,  $A^{SLS}$  и  $A^{MB}$ , соответственно по иону  $Mn^{2+}$ , лаурилсульфату натрия и метиленовому голубому, определяли статическим методом из растворов с концентрацией  $100 \text{ мг/л}$ , при соотношении фаз твердое тело/жидкость  $1:100$ , при периодическом перемешивании. Период времени сорбции составлял  $24 \text{ ч}$ , температура была равна  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Механическую прочность образцов оценивали в виде механической разрушаемости  $MD$  (% масс.), которую определяли по формуле

$$MD = 100 \% - MS(at),$$

где  $MS(at)$  – механическая прочность на

истирание, определенная по ГОСТу 16188-70 [22] (соответствующие русские обозначения по ГОСТу – МР и МП(и)).

Химическую прочность образцов оценивали в виде химической разрушаемости  $CD$  (% масс.), которую определяли по формуле:

$$CD = 100\% - RR,$$

где  $RR$  – химическая стойкость, которую определяли после обработки образцов раствором хлористого натрия по ГОСТу Р 51641-2000 [23] (соответствующие русские обозначения по ГОСТу – ХР и ХС) с последующей их сушкой и определением силовым методом по ГОСТ 16188-70.

Содержание  $MnO_2$  (в объеме частиц) определяли оксалатным методом [24].

Синтез  $MnO_2$ -фазы на поверхности образцов КЛ-пород осуществляли в три этапа: сорбционное введение иона  $Mn^{2+}$  в обменный комплекс КЛ (т. е. получение  $Mn^{2+}$ -КЛ);

обработка  $Mn^{2+}$ -КЛ раствором  $KMnO_4$  (получение  $MnO_2$ -КЛ);

отмывка полученного  $MnO_2$ -КЛ от остатков раствора  $KMnO_4$  с последующей сушкой продукта при  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $8 \text{ ч}$ .

Первые два этапа проводили при температуре  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  и с соотношением твердой и жидкой фаз  $1:10$ .

Толщину слоя  $MnO_2$ -фазы в частицах КЛ-пород определяли при помощи линейных измерений на фотографиях шлифов этих частиц, полученных методом оптической микроскопии в отраженном свете. Для этого частицы  $MnO_2$ -КЛ фиксировали в эпоксидном компаунде, разрезали полученный блок алмазным микроинструментом, шлифовали и полировали. Полученные микрошлифы со срезами частиц анализировали в отраженном свете видимого диапазона при помощи микроскопа Биолам-И, снабженного цифровой камерой Myscore 130M (фирма Webbers). Калибровку камеры проводили при помощи объект-микрометра отраженного света ОМО-1.

Морфологию полученных образцов  $MnO_2$ -модифицированных КЛ, а также химический состав поверхностного слоя этих

материалов оценивали с помощью метода сканирующий электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Supra 55VP (фирма Карл Цейс) с системой микрорентгеноспектрального химического анализа X-MAX (Oxford Instruments). Размер зоны возбуждения рентгеновского излучения в изучаемых материалах составлял  $1,5 \times 1,5$  мкм.

### Экспериментальные результаты

Показатели состава использовавшихся в работе образцов КЛ-пород до и после их  $MnO_2$ -модификации представлены в табл. 1 и 2.

По алюмосиликатному составу (см. табл. 2) немодифицированные образцы можно условно разделить на две группы: высококремнистые (отношение Si/Al лежит в диапазоне 5,16 – 5,60) и низкокремнистые (отношение Si/Al равно 4,21 – 4,75). К первой группе относятся породы Бадинского и Чугуевского месторождений, а ко второй – Сокирницкого, Шивиртуйского и Холинского. Высококремнистые образцы характеризуются низким содержанием натрия, а образец породы Сокирницкого месторождения содержит специфический элемент – барий, которого нет в других образцах, а также имеет более высокое, чем у других, содержание железа.

Сорбционно-механические характери-

стики изучавшихся в работе образцов представлены в табл. 3.

Немодифицированные образцы высококремнистых пород характеризуются значительно меньшими значениями предельного объема сорбционного пространства, чем соответствующие значения для образцов низкокремнистых пород (как по воде, так и по бензолу), а также меньшей механической разрушаемостью. При этом объем микропор с размером менее  $5,85 \text{ \AA}$  (кинетический диаметр молекул бензола) для всех образцов хорошо коррелирует с содержанием КЛ в породе, полученным как расчетным путем, использующим количество недоступных для молекул бензола микропор каркаса КЛ (в соответствии с работой [25]), так и термохимическим методом [19, 20].

Сорбционные свойства изучавшихся образцов КЛ-содержащих пород до и после  $MnO_2$ -модификации проявляются по-разному, в зависимости от размера молекул сорбируемого вещества. Например, для молекул малого размера (вода, бензол), а также ионов  $Mn^{2+}$  значения  $W_s^w$ ,  $W_s^b$  (см. табл. 3) практически не отличаются как для исходных, так и для  $MnO_2$ -модифицированных форм. Значения  $A^{Mn^{2+}}$  для модифицированных форм несколько ниже, но это может быть объяснено выведением части катионообменных центров КЛ из сорбционного

Таблица 1

### Химический состав КЛ-пород с различных месторождений до и после их $MnO_2$ -модификации

Месторождение	Форма	Химический состав, % вес.									
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MnO <sub>2</sub>
Бадинское	Исх.	77,78	12,27	0,21	0,60	1,22	0,13	6,71	1,03	–	0,05
	Мод.	61,79	8,65	0,10	0,48	1,28	0,69	3,70	0,72	–	22,59
Сокирницкое	Исх.	72,94	13,85	0,20	0,77	2,48	0,53	4,92	3,50	0,76	0,005
	Мод.	71,32	13,56	0,21	0,45	0,91	2,70	3,39	4,61	0,20	2,64
Чугуевское	Исх.	72,72	12,37	0,16	0,49	3,21	2,01	3,67	1,85	–	0,06
	Мод.	61,83	6,75	0,12	0,39	0,82	1,05	0,95	1,02	–	27,07
Шивиртуйское	Исх.	72,63	15,24	0,39	0,96	3,95	1,14	3,95	1,65	–	0,08
	Мод.	70,88	14,68	0,44	0,89	1,67	1,44	4,43	1,98	–	3,58
Холинское	Исх.	74,22	13,77	0,20	0,40	2,79	2,70	4,48	1,37	–	006
	Мод.	73,91	12,61	0,18	0,25	0,59	2,68	5,04	1,27	–	3,47

Обозначения: Исх., Мод. – исходная и  $MnO_2$ -модифицированная формы КЛ-пород, соответственно.

Примечание. Условия модификации: время – 1 ч, концентрация раствора  $KMnO_4$  – 2 % вес.



Таблица 2

**Остальные характеристики состава КЛ-пород с различных месторождений до и после их  $MnO_2$ -модификации**

Показатель	Значение показателя для месторождения				
	Бадинское	Сокирницкое	Чугуевское	Шивиртуйское	Холинское
Исходное содержание КЛ в породе, % вычислено из $V_\mu$ определено термохимическим методом	64	67	61	58	73
	70	70	60	60	75
Общее содержание $MnO_2$ в образце, % после модификации	0,36	0,30	0,42	0,49	0,46
Степень деалюминирования, % после модификации	29,5	2,1	45,4	3,7	8,4
Суммарное содержание оксидов, % вес. в исходном образце после модификации	9,69	12,96	8,92	11,60	11,34
	6,87	11,14	4,23	8,41	9,83
Отношение Si/Al в исходном образце после модификации	5,60	4,65	5,16	4,21	4,76
	6,30	4,65	8,08	4,26	5,17

См. примечание к табл. 1.

Таблица 3

**Основные характеристики КЛ-содержащих пород, полученных с разных месторождений, до и после их  $MnO_2$ -модификации**

Месторождение	Форма	Значение показателя							
		$W_s^w$	$W_s^b$	$V_\mu$	$A^{Mn^{2+}}$	$A^{SLS}$	$A^{MB}$	MD	CD
		см <sup>3</sup> /г			мг/г			% масс.	
Бадинское	Исх.	0,180	0,084	0,096	7,4	0,32	1,38	0,31	0,44
	Мод.	0,178	0,083	0,095	6,9	0,05	0,25	0,07	0,18
Сокирницкое	Исх.	0,209	0,109	0,098	12,0	0,38	0,60	4,61	0,41
	Мод.	0,207	0,109	0,098	8,8	0,28	0,45	1,81	0,20
Чугуевское	Исх.	0,179	0,089	0,090	10,5	0,54	1,56	4,76	1,98
	Мод.	0,179	0,087	0,092	8,8	0,10	0,50	0,11	0,48
Шивиртуйское	Исх.	0,310	0,224	0,087	9,1	0,38	2,62	7,95	2,54
	Мод.	0,307	0,223	0,083	21,6	0,24	1,88	6,05	1,51
Холинское	Исх.	0,240	0,130	0,110	18,2	0,30	2,38	6,54	0,69
	Мод.	0,238	0,129	0,109	11,2	0,21	1,56	4,24	0,21

Обозначения:  $W_s^w$ ,  $W_s^b$  – предельные объемы сорбционного пространства по воде и по бензолу, соответственно;  $V_\mu$  – объем микропор, недоступных для молекул бензола;  $A^{Mn^{2+}}$ ,  $A^{SLS}$ ,  $A^{MB}$  – величины статической сорбционной емкости по иону  $Mn^{2+}$ , лаурилсульфату Na и метиленовому голубому соответственно; MD, CD – механическая и химическая разрушаемость, соответственно. Исх., Мод. – исходная и  $MnO_2$ -модифицированная формы КЛ-пород, соответственно.

процесса за счет образования на них  $MnO_2$ -фазы.

Величины  $A^{SLS}$  и  $A^{MB}$  для адсорбатов с большим размером молекул, при  $MnO_2$ -модификации снижаются довольно сильно. Причиной этого являются стерические препятствия для диффузии этих молекул, которые создает образовавшаяся  $MnO_2$ -фаза, блокируя часть пространства транспортных пор в частицах пород.

После проведения  $MnO_2$ -модификации и состав образцов КЛ-пород меняется по-разному для высоко- и низкокремнистых образцов (см. табл. 2).

Так, в первом случае наблюдается значительное снижение содержания алюминия (на 29,5 – 45,4 %) в поверхностном слое частиц КЛ-пород, в то время как во втором случае (низкокремнистые образцы) это снижение значительно меньше (на 2,1 – 8,4 %). Отношение  $Si/Al$  возрастает после  $MnO_2$ -модификации для всех образцов, однако для высококремнистых образцов в большей степени. Более существенно снижается для этих образцов и суммарное содержание оксидов натрия, калия, магния, кальция и железа (см. табл. 1)

находящихся, как известно [26], в обменном комплексе КЛ.

Все эти изменения свидетельствуют о том, что в процессе  $MnO_2$ -модификации окисел  $MnO_2$  в структуре КЛ (по крайней мере, на поверхности частиц изучавшихся пород) образуется по механизму замещения не только ионов, находящихся в обменном комплексе КЛ ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ), но и, возможно, по механизму замещения каркасных оксидов алюминия и кремния. В противном случае отношение  $Si/Al$  до и после модификации было бы постоянным (несмотря на синхронное уменьшение содержания как кремния, так и алюминия вследствие разбавления их содержания в поверхностном слое  $MnO_2$ -фазой).

Как видно из табл. 2, концентрация  $MnO_2$ -фазы на поверхности частиц высококремнистых КЛ-пород возрастает очень сильно (на 22,59 – 27,07 %) за один цикл модификации, в то время как для образцов низкокремнистых пород – значительно меньше (на 2,64 – 3,58 %).

Уменьшение механической разрушаемости (при истирании) гранул (частицы КЛ-породы)  $MnO_2$ -модифицированных образ-

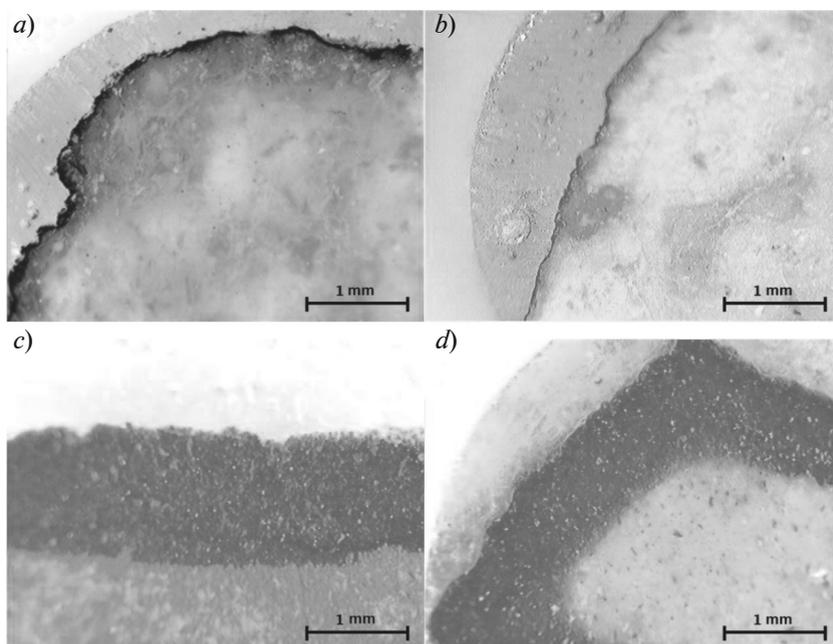


Рис. 1. Сравнение толщины слоя  $MnO_2$ -фазы по сечениям частиц высококремнистых (a, b) и низкокремнистых (c, d) КЛ-пород, полученных с разных месторождений: Бадинского (a), Чугуевского (b), Шивыртуйского (c), Сокирницкого (d)



цов, а также их химической разрушаемости в растворах солей (см. табл. 3) и кислот позволяет предположить характер химического связывания  $MnO_2$ -фазы с поверхностью КЛ.  $MnO_2$ -фаза при этом, по-видимому «сшивает» микротрещины на поверхности частиц (зерен) породы, что делает ее более устойчивой к механическому и химическому воздействиям, причем в большей степени для высококремнистых образцов, чем для низкокремнистых.

На рис. 1 представлены фотографии микрошлифов частиц  $MnO_2$ -модифицированных КЛ-пород. Видно, что  $MnO_2$ -фаза (темный цвет) располагается для высококремнистых образцов в очень небольшом по толщине (12 – 50 мкм)

слое, а для низкокремнистых образцов толщина этого слоя значительно больше (800 – 1100 мкм).

Такое различие связано с трудностью диффузии иона  $MnO_4^-$  внутрь пористой структуры частиц высококремнистых образцов. Указанная трудность приводит к тому, что процесс окисления иона  $Mn^{2+}$  происходит исключительно вблизи наружной поверхности частиц этих образцов. Для низкокремнистых образцов пористая структура их частиц позволяет проникать иону  $MnO_4^-$  внутрь; он окисляет ион  $Mn^{2+}$  с образованием  $MnO_2$ -фазы уже внутри частиц породы.

Морфологические особенности полученных  $MnO_2$ -модифицированных материалов на основе КЛ-пород хорошо видны на

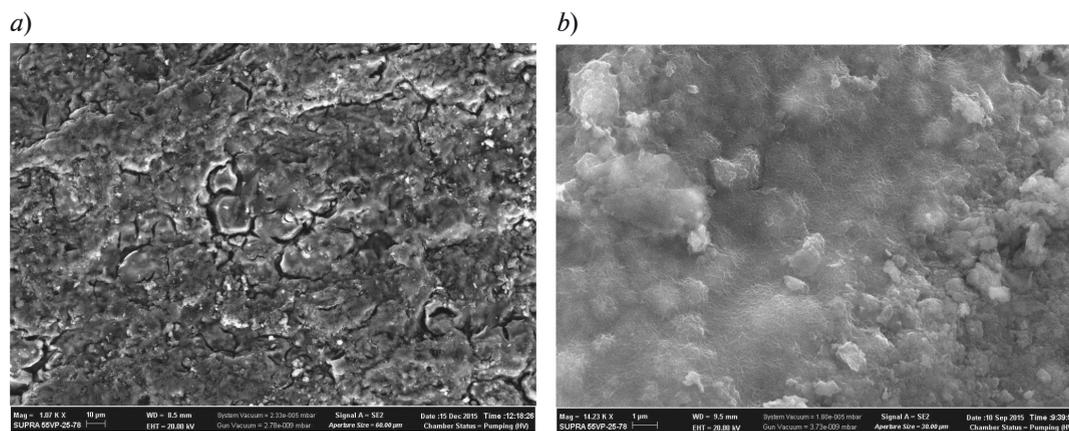


Рис. 2. Микрофотографии поверхности  $MnO_2$ -модифицированной породы Бадинского месторождения, полученные с помощью СЭМ при увеличении в 750 раз (а) и в 15.000 раз (б)

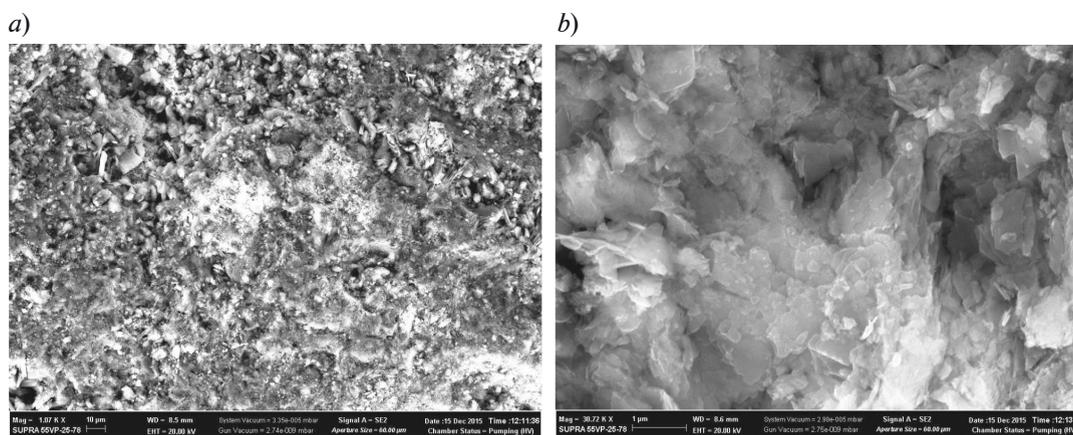


Рис. 3. Изображения поверхности  $MnO_2$ -модифицированной породы Сокирницкого месторождения, полученные с помощью СЭМ при увеличении в 1000 раз (а) и в 30.000 раз (б)

рис. 2 и 3, где представлены изображения их поверхности, полученные методом СЭМ при различной степени увеличения. Видно, что высококремнистые образцы (см. рис. 2, *a*) имеют монолитную текстуру, сложенную, по-видимому, из сцементированных мелких зерен, причем на поверхности частиц имеются трещины, образовавшиеся при измельчении исходного материала.  $MnO_2$ -фаза при этом достаточно равномерно покрывает наружную поверхность частиц.

Низкокремнистые образцы (рис. 3, *a*) не имеют явных трещин на поверхности частиц и сложены достаточно крупными по размерам кристаллами, которые имеют характерную для КЛ пластинчато-призматическую форму, близкую по внешнему виду к описанной в работе [16].  $MnO_2$ -фаза при этом фрагментарно распределена по наружной поверхности частиц КЛ-породы и имеет низкую концентрацию.

При более сильном увеличении (см. рис. 2, *b*) для высококремнистых образцов  $MnO_2$ -фаза проявляется на поверхности частиц в виде волокнистой сетчатой структуры, равномерно покрывающей всю их наружную поверхность. Для низкокремнистых образцов (см. рис. 3, *b*)  $MnO_2$ -фаза при сильном увеличении проявляется в виде отдельных локальных островков.

На рис. 4 представлены микрофотографии, полученные методом СЭМ с максимальным увеличением для высококрем-

нистого (Бадинское месторождение) и низкокремнистого (Сокирницкое) образцов, которые служат подтверждением вышеизложенного.

В первом из образцов (рис. 4, *a*)  $MnO_2$ -фаза представляет собой нанокристаллы в виде нитей или стержней, расположенные непосредственно на поверхности частицы и образующие подобие сетки, химически пришитой к ней. Размеры этих нитей (стержней) можно оценить как равные 10 – 20 нм (в диаметре) и 500 – 700 нм (по длине). Подобные нитевидные кристаллы в изолированном состоянии (т. е. химически не пришитые к подложке) были получены в работах [27 – 30] для  $\alpha$ -модификации  $MnO_2$  (криptomелан), при низких значениях pH среды.

Как известно [30 – 32], криptomелан (или  $\alpha$ - $MnO_2$ ) представляет собой структуру туннельного типа, образованную октаэдрами  $MnO_6$  и выражаемую общей формулой  $A_xMn_{8-x}O_{18}$ , где А – различные катионы (в основном,  $K^+$ ), расположенные в туннелях. Наряду с бернесситом ( $\delta$ - $MnO_2$ , структура слоистого типа) криptomелан в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для использования в литий-ионных батареях и суперконденсаторах. Кроме того, отмечена наиболее высокая каталитическая активность криptomелана по сравнению с  $\beta$ - $MnO_2$  и  $\gamma$ - $MnO_2$  [31].

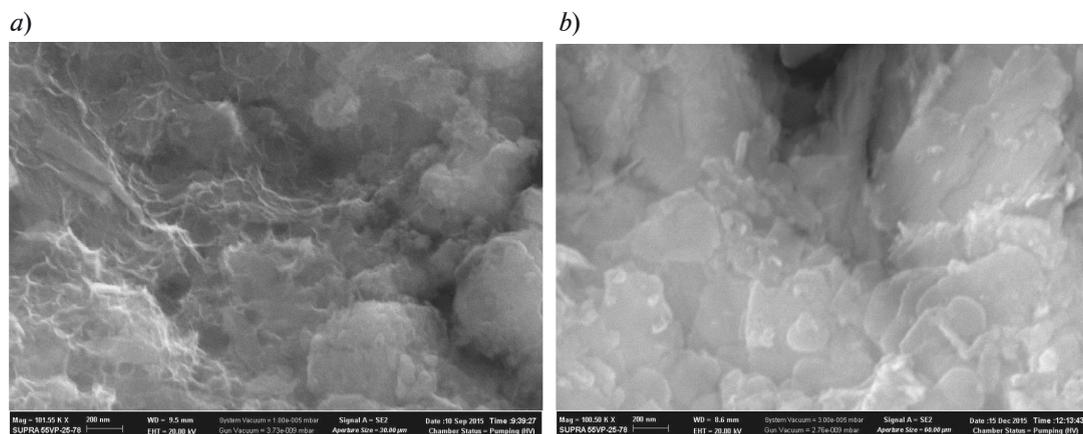
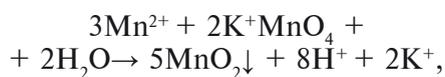


Рис. 4. Микрофотографии поверхности  $MnO_2$ -модифицированных пород Бадинского (*a*) и Сокирницкого (*b*) месторождений, полученные с помощью СЭМ, при максимальном увеличении (в 100.000 раз)



Если учитывать высокое содержание иона  $K^+$  в исходных образцах и в растворе, а также значительное закисление среды вблизи поверхности КЛ, на которой идет синтез  $MnO_2$ -фазы по уравнению



то образование криptomелана в виде наностержней на поверхности КЛ представляется весьма вероятным.

Замещение алюминия (и, возможно, даже кремния) на марганец в поверхностном слое частиц (особенно для высококремнистых образцов), как видно из табл. 2, свидетельствует о том, что точки начала роста  $MnO_2$ -фазы (в криptomелане) химически «сшиты» с поверхностью КЛ. Эта «сшивка» происходит при замещении  $MnO_2$ -фазой структурных дефектов, образующихся при кислотном деалюминировании поверхности КЛ в начале синтеза.

Для низкокремнистого образца (рис. 4, б)  $MnO_2$ -фаза находится в виде небольших частиц овальной формы (размером 50 – 100 нм), расположенных на поверхности пластинчато-призматических кристаллов КЛ (близкая картина была получена авторами работы [16]). Эти образования на фотографиях обнаруживаются с трудом, поскольку концентрация  $MnO_2$ -фазы невелика. Поскольку степень деалюминирования в этом случае значительно ниже (см. табл. 2), то и точек начала роста  $MnO_2$ -фазы на поверхности низкокремнистых образцов образуется значительно меньше, чем для высококремнистых и ее рост происходит в объеме пор материала в виде отдельных островков, концентрация которых довольно мала.

### Заключение

В результате проведенного исследования с использованием современных физических методов изучены химический состав и морфологические свойства клиноптилолитсодержащих материалов, модифицированных диоксидом марганца ( $MnO_2$ ).

Изученные в работе образцы КЛ-пород можно разделить по их составу на высококремнистые (отношение  $Si/Al$  лежит в пределах 5,16 – 5,60) и низкокремнистые (отношение  $Si/Al$  равно 4,21 – 4,76). По-

ведение пород, относящихся к разным выделенным группам, различно в условиях жидкостного синтеза на них  $MnO_2$ -фазы.

Установлено, что при  $MnO_2$ -модификации в условиях нейтральной реакции среды исходных реагентов, происходит деалюминирование поверхностного слоя частиц КЛ-породы, причем степень деалюминирования для высококремнистых образцов (29,5 – 45,4%) значительно выше, чем для низкокремнистых (2,1 – 8,4%).

$MnO_2$ -фаза на поверхности высококремнистых образцов характеризуется сетчатой структурой, состоящей из наностержней диаметром 10 – 20 нм и длиной 500 – 700 нм, химически «сшитых» с поверхностью КЛ. У низкокремнистых образцов указанная фаза состоит из частиц овальной формы размером 50 – 100 нм, рассеянных внутри пористой структуры КЛ-пород.

Образование  $MnO_2$ -фазы в высококремнистых образцах происходит в небольшом по толщине (12 – 50 мкм) слое с высокой концентрацией (22,59 – 27,07 %), а в низкокремнистых образцах – в слое толщиной 800 – 1100 мкм и с малой концентрацией (2,64 – 3,58 %).

Установлено, что  $MnO_2$ -модификация для всех образцов приводит к увеличению механической и химической прочности получаемых зернистых материалов и практически не влияет на величину их объема сорбционного пространства.

Слой  $MnO_2$ -фазы, нанесенный на поверхность частиц КЛ-содержащих пород, является хорошо проницаемым для небольших молекул (вода, бензол), а также ионов  $Mn^{2+}$ , но значительно затрудняет диффузию крупных молекул (метиленовый голубой, лаурилсульфат натрия) во внутренние поры этих частиц.

Таким образом, проведенное исследование позволило расширить представления о структурно-морфологических свойствах  $MnO_2$ -фазы и механизме ее образования на поверхностях пород клиноптилолита, полученных с разных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Teng S.-X., Wany S.-G., Gong W.-X.** Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 168. No. 1 – 2. Pp. 1004 – 1011.
- [2] **Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н.** Оксидно-марганцевые углеродные волокнистые материалы. // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 7. С. 1109–1115.
- [3] **Gohari R.J., Halakoo E., Nazrin N.A.M., Lan W.J., Matsuura T., Ismail A.F.** Improving performance and antifouling capability of PES UF membranes via blending with highly hydrophilic hydrous manganese dioxide nanoparticles // *Desalination*. 2014. Vol. 335. No. 1 – 3. Pp. 87–95.
- [4] **Апкарьян А.С., Губайдулина Т.А., Каминская О.В.** Структура и свойства гранулированной пеностеклокерамики на основе боя стекла, модифицированной оксидами марганца // *Водоподготовка и водоочистка*. 2014. № 5. С. 30–33.
- [5] **Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Азарова Т.А., Воронец Е.А.** Синтез и свойства Mn-оксидных катализаторов, нанесенных на доломитовую подложку // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 6. С. 92–96.
- [6] **Makiyckal S.M., Lisha K.P., Pradeep T.** A novel cellulose-manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 181. No. 1 – 2. Pp. 986 –995.
- [7] **Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Сулимова М.А., Кужаева А.А., Згонник П.В.** Кинетика окисления фенола диоксидом марганца // *Журнал общей химии*. 2011. Т. 81. № 4. С. 612–617.
- [8] **Chen C., Wei L., Guo X., Guo S., Yan G.** Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon-supported manganese oxides // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 124. No. 2. Pp. 165– 173.
- [9] **Li X.-J., Liu C.-S., Li F.-B., Li Y.-T., Zhany L.-J., Liu C.-P., Zhon Y.-Z.** The oxidative transformation of sodium arsenite at the interface of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and water // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 173. No. 1 – 2. Pp. 675–681.
- [10] **Tripathy S.S., Bersillon J.-L., Gropal K.** Adsorption of Cd<sup>2+</sup> on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions // *Desalination*. 2006. Vol. 194. No. 2. Pp. 11–21.
- [11] **Aguiar A.O., Duarte R.A., Laderia A.C.Q.** The application of MnO<sub>2</sub> in the removal of manganese from acid mine water // *Water Air Soil Pollut.* 2013. Vol. 224. No. 2. P. 1690.
- [12] **Wang Z., Lee S.-W., Catulano J.G., Lezuma-Pacheco J.S., Bargar J.R.** Adsorption of uranium (VI) to manganese oxides: X-ray adsorption spectroscopy and surface complexation modeling // *Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 47. No. 2. Pp. 850–858.
- [13] **Yin M., Feng X., Qiu E., Tan W., Liu F.** Characterization of Co-doped birnessites and application for removal of lead and arsenite // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 188. No. 1 – 2. Pp. 341–349.
- [14] **Su Q., Pan B., Zhang Q., Zhang W., Lu L., Wang X., Wu J.** Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMD) for enhanced lead removal from waters // *Science of the Total Environment*. 2009. Vol. 407. No. 2. Pp. 5471–5477.
- [15] **Тарасевич Ю.И.** Природные цеолиты в процессах очистки воды // *Химия и технология воды*. 1988. Т.10. № 3. С. 214–218.
- [16] **Samacho L.M., Parra R.R., Dengs S.** Arsenic removal from ground water by MnO<sub>2</sub>-modified natural clinoptilolite zeolite: Effect of pH and initial feed concentration // *Journal of Hazardous materials*. 2011. Vol. 189. No. 1-2. Pp. 286–293.
- [17] **Челищев Н.Ф., Марьина Н.А., Грибанова Н.К.** Способ получения композиционного сорбента. Патент РФ № 1491560. Приоритет 13.04.1987.
- [18] **Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А.** Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30. № 2. С. 159–170.
- [19] **Овчаренко Г.И., Свиридова В.Л., Казанцева Л.К.** Цеолиты в строительных материалах. Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2000. 320 с.
- [20] **Челищев Н.Ф., Беренштейн В.Г., Володин В.Ф.** Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
- [21] **Кельцев Н.В.** Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
- [22] ГОСТ 16188-70. Сорбенты. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1970. 11 с.
- [23] ГОСТ Р 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2000. 12 с.
- [24] Анализ минерального сырья. Л.: Ленгосхим, 1956. 1056 с.
- [25] **Дубинин М.М., Ложкова Н.С, Онусайтис Б.А.** Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита // *Клиноптилолит*. Тбилиси: Изд-во Мицниерба, 1977. С. 5–10.
- [26] **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита.



М.: Мир, 1976. 781 с.

[27] **Коротков Р.Ф., Баранчинов А.Е., Бойцова О.В., Иванов В.К.** Синтез нанокристаллических бирнессита и криптомелана методом гидротермально-микроволновой обработки // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1419–1424.

[28] **Белова А.И., Иткис Д.М., Семененко Д.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д.** О синтезе нитевидных кристаллов  $\alpha$ - $MnO_2$  // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 88. № 8. С. 70–73.

[29] **Бойцова О.В., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е.** Синтез нанокристаллического диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5.

С. 612–617.

[30] **Guo T., Glerup M., Krumeich F., Nesper R., Fløllvang H., Norby P.** Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers // Journal of Physical Chemistry. C. 2008. Vol. 112. No. 1. Pp. 13134–13140.

[31] **Sun M., Lau B., Yu L., Ye F., Soug W., He J., Dia O.E., Zheng Y.** Manganese oxides with different crystalline catalytic activities // Materials Letters. 2012. Vol. 86. No. 1–3. Pp. 18–20.

[32] **Pakarinen J., Koivula R., Laatikainen M., Laatikainen K., Paatero E., Harjula R.** Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials – Effect of Ca and Mn on metal sorption // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 180. No. 1–2. Pp. 234–240.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**КОРАБЛЕВ Вадим Васильевич** – доктор физико-математических наук, советник ректора Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
korablev@spbstu.ru

**ЧЕЧЕВИЧКИН Алексей Викторович** – инженер кафедры строительства уникальных зданий и сооружений Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; аспирант кафедры химической технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
01@6400840.ru

**БОРИЧЕВА Ирина Константиновна** – кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией кафедры микроскопии и микроанализа Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
borichevaik2015@yandex.ru

**САМОНИН Вячеслав Викторович** – доктор технических наук, заведующий кафедрой химической технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация.

190013, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.  
samonin@mail.admiral.ru

---

#### **Korablev V.V., Chechevichkin A.V., Boricheva I.B., Samonin V.V. THE STRUCTURE AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE MODIFIED BY MANGANESE DIOXIDE.**

The chemical composition and morphological properties of clinoptilolite-bearing materials modified by  $MnO_2$  have been studied using modern physical methods. The scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis and optical reflection microscopy were applied. It was experimentally shown that  $MnO_2$ -modified samples with high and low Si/Al ratios differed in such parameters as the layer thickness, the

surface concentration, the degree of particle-surface dealumination, and did in morphological peculiarities of MnO<sub>2</sub>-phase. This phase in the samples with high Si/Al ratio exhibited the structure formed by nanorods of 10 – 20 nm in diameter and 500 – 700 nm in length. These nanorods are intermeshed in the net which is cross-linked with the surface of the clinoptilolite particles. The MnO<sub>2</sub>-modification of the samples was established to result in improving their mechanical and chemical strength as compared with the initial forms.

MnO<sub>2</sub>-MODIFICATION, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, NANOROD, CLINOPTILOLITE, X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS.

## REFERENCES

- [1] **S.-X. Teng, S.-G. Wany, W.-X. Gong**, Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*. 168 (1 – 2) (2009) 1004–1011.
- [2] **L.A. Zemskova, I.V. Sheveleva, N.N. Barinov**, Oksidno-margantsevyeye uglerodnyye voloknistyye materialy [Oxide-manganous carbon-base fibrous materials], *Zhurnal prikladnoy khimii*. 81 (7) (2008) 1109–1115.
- [3] **R.J. Gohari, E. Halakoo, N.A.M. Nazrin, et al.**, Improving performance and antifouling capability of PES UF membranes via blending with highly hydrophilic hydrous manganese dioxide nanoparticles, *Desalination*. 335 (1 – 3) (2014) 87–95.
- [4] **A.S. Apkaryan, T.A. Gubaydulina, O.V. Kaminskaya**, Struktura i svoystva granulirovannoy penosteklokeramiky na osnove boya stekla, modifitsirovannoy oksidami margantsa [The structure and properties of granular glass-ceramics based on broken glass modified by manganese oxides], *Vodopodgotovka i vodoochistka*. (5) (2014) 30–33.
- [5] **A.I. Ivanets, T.F. Kuznetsova, T.A. Azarova, E.A. Voronets**, Sintez i svoystva Mn-oksidnykh katalizatorov, nanesennykh na dolomitovuyu podlozhku [Synthesis and properties of Mn-oxide catalysts applied on dolomite cushion], *Fizika i khimiya stekla*. 39 (6) (2013) 92–96.
- [6] **S.M. Makiyckal, K.P. Lisha, T. Pradeep**, A novel cellulose-manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water, *Journal of Hazardous Materials*. 181 (1 – 2) (2010) 986–995.
- [7] **D.E. Chirkst, O.V. Cheremisina, M.A. Sulimova, et al.**, Kinetika okisleniya fenola dioksidom margantsa [Kinetics of phenol oxidation by manganese dioxide], *Zhurnal obshchey khimii*. 81 (4) (2011) 612–617.
- [8] **C. Chen, L. Wei, X. Guo, et al.**, Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon-supported manganese oxides, *Fuel Processing Technology*. 124 (2) (2014) 165–173.
- [9] **X.-J. Li, C.-S. Liu, F.-B. Li, et al.**, The oxidative transformation of sodium arsenite at the interface of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and water, *Journal of Hazardous Materials*. 173 (1 – 2) (2010) 675–681.
- [10] **S.S. Tripathy, J.-L. Bersillon, K. Gropal**, Adsorption of Cd<sup>2+</sup> on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions, *Desalination*. 194 (1 – 3) (2006) 11–21.
- [11] **A.O. Aguiar, R.A. Duarte, A.C.Q. Laderia**, The application of MnO<sub>2</sub> in the removal of manganese from acid mine water, *Water Air Soil Pollut.* 224 (2) (2013) 1690.
- [12] **Z. Wang, S.-W. Lee, G. Catulano j., et al.**, Adsorption of uranium (VI) to manganese oxides: X-ray adsorption spectroscopy and surface complexation modeling, *Environmental Science and Technology*. 47 (2) (2013) 850 –858.
- [13] **M. Yin, X. Feng, E. Qiu, et al.**, Characterization of Co-doped birnessites and application for removal of lead and arsenite, *Journal of Hazardous Materials*. 188 (1 – 2) (2011) 341–349.
- [14] **Q. Su, B. Pan, Q. Zhang, et al.**, Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMD) for enhanced lead removal from waters, *Science of the Total Environment*. 407 (2) (2009) 5471–5477.
- [15] **Yu.I. Tarasevich**, Prirodnyye tselolity v protsessakh ochistki vody [Natural zeolites using in water purifying], *Khimiya i tekhnologiya vody*. 10 (3) (1988) 214–218.
- [16] **L.M. Camacho, R.R. Parra, S. Dengs**, Arsenic removal from ground water by MnO<sub>2</sub>-modified natural clinoptilolite zeolite: Effect of pH and initial feed concentration, *Journal of Hazardous Materials*. 189 (1-2) (2011) 286 –293.
- [17] **N.F. Chelishchev, N.A. Marina, N.K. Gribanova**, Sposob polucheniya kompozitsionnogo sorbenta [The production process of composite sorbent], Patent RF №1491560. Prioritet 13.04.1987
- [18] **Yu.I. Tarasevich, V.E. Polyakov, Z.G. Ivanova, D.A. Krysenko**, Polucheniye i svoystva klinoptilolita modifitsirovannogo dioksidom margantsa [The production and properties of MnO<sub>2</sub>-modified clinoptilolite], *Khimiya i tekhnologiya vody*. 30 (2) (2008) 159 –170.



- [19] **G.I. Ovcharenko, V.L. Sviridova, L.K. Kazantseva**, Tseolity v stroitelnykh materialakh [Zeolites in building materials], Barnaul, Izdatelstvo Alt. GTU, 2000.
- [20] **N.F. Chelishchev, V.G. Berenshteyn, V.F. Volodin**, Tseolity – novyy tip mineralnogo syr'ya [Zeolites are a new type of mineral raw materials], Moscow, Nedra, 1987.
- [21] **N.V. Keltsev**, Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki [A background of adsorption technique], Moscow, Khimiya, 1984.
- [22] GOST 16188-70, Sorbenty. Metody ispytaniy [Sorbents. Testing methods], Moscow, Izdatelstvo standartov, 1970.
- [23] GOST R 51641-2000, Materialy filtruyushchiye zernistyye. Obshchiye tekhnicheskiye usloviya [Filtering granular material, General specifications], Moscow, Izdatelstvo standartov, 2000.
- [24] Analiz mineralnogo syr'ya [An analysis of mineral raw material], Leningrad, Lengoskhim, 1956.
- [25] **M.M. Dubinin, N.S. Lozhkova, B.A. Onusaytis**, Osobennosti adsorbtsionnykh svoystv klinoptilolita [Peculiarities of adsorptive properties of clinoptilolite], In.: Klinoptilolit, Tbilisi., Izdatelstvo Mitsniyerba, (1977) 5–10.
- [26] **D. Brek**, Tseolitovyie molekulyarnyye sita [Zeolite molecular sieves], Moscow, Mir, 1976.
- [27] **R.F. Korotkov, A.E. Baranchinov, O.V. Boytsova, V.K. Ivanov**, Sintez nano-kristallicheskiikh birnessita i kriptomelana metodom gidrotermalno-mikrovolnovoy obrabotki [The synthesis of nanocrystalline birnessite and cryptomelane by hydrothermal-microwave treatment], Zhurnal neorganicheskoy khimii. 60(11) (2015) 1419–1424.
- [28] **A.I. Belova, D.M. Itkis, D.A. Semenenko, et al.**, O sinteze nitevidnykh kristallov  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [On the synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> filose crystals], Alternativnaya energetika i ekologiya. 88 (8) (2010) 70–73.
- [29] **O.V. Boytsova, T.O. Shekunova, A.E. Baranchikov**, Sintez nanokristallicheskogo dioksida margantsavusloviyakh gidrotermalno-mikrovolnovoy obrabotki [Synthesis of nanocrystalline manganese dioxide under hydrothermal-microwave-treatment conditions], Zhurnal neorganicheskoy khimii. 60 (5) (2015) 612–617.
- [30] **T. Guo, M. Glerup, F. Krumeich, et al.**, Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers, Journal of Physical Chemistry. C. 112 (1) (2008) 13134–13140.
- [31] **M. Sun, B. Lau, L. Yu, et al.**, Manganese oxides with different crystalline catalytic activities, Materials Letters. 86 (1–3) (2012) 18–20.
- [32] **J. Pakarinen, R. Koivula, M. Laatikainen, et al.**, Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials – Effect of Ca and Mn on metal sorption, Journal of Hazardous Materials. 180 (1–2) (2010) 234–240.

#### THE AUTHORS

**KORABLEV Vadim V.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
korablev@spbstu.ru

**CHECHEVICHKIN Aleksey V.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
01@6400840.ru

**BORICHEVA Irina K.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
borichevaik2015@yandex.ru

**SAMONIN Vyacheslav V.**

*St. Petersburg Institute of Technology (Technical University)*  
26 Moskovskiy Ave., St. Petersburg, 190013, Russian Federation  
samonin@mail.admiral.ru