



## ХИМИЯ

УДК 544.723.2

### СОРБЦИЯ ИОНОВ $Cu^{2+}$ И $Fe^{3+}$ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНОЙ МАСЛОВОПРИСТАНЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ИНДИВИДУАЛЬНОМ И СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

### SORPTION OF IONS OF $Cu^{2+}$ AND $Fe^{3+}$ BY THE CLAY CONTAINING MONTMORILLONITE OF MASLOVA PRISTAN FIELD AT INDIVIDUAL AND JOINT PRESENCE IN WATER SOLUTIONS

**Н.А. Воловичева<sup>1</sup>, С.В. Королькова<sup>2</sup>, А.И. Везенцев<sup>2</sup>**  
**N.A. Volovicheva<sup>1</sup>, S.V. Korolkova<sup>2</sup>, A.I. Vesentsev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Белгородский НИИ СХ, 308001, г. Белгород, ул. Октябрьская, 58  
<sup>2</sup> НИУ БелГУ, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

<sup>1</sup> Belgorod Scientific Research Institute of Agriculture, 58, Oktyabrskaya str., Belgorod, Russia 3088001  
<sup>2</sup> Belgorod National Research University, 85, Pobedy str., Belgorod, Russia, 308015

E-mail: korolkova@bsu.edu.ru; natalivolovicheva@gmail.com

**Аннотация.** Представлены результаты экспериментальной работы по определению химического и минералогического составов, а также некоторых коллоидно-химических характеристик глины Масловопристаньского месторождения Шебекинского района Белгородской области. Проведено исследование поглотительной способности нативной монтмориллонит содержащей глины указанного месторождения по отношению к ионам  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных водных системах. Получены изотермы сорбции ионов указанных тяжелых металлов в интервале исходных концентраций от 0.2 до 2.0 ммоль/л ( $T=293K$ ). Приведены рассчитанные согласно уравнению Фрейндлиха параметры сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

**Résumé.** The results of an experimental work on definition of chemical and mineralogical structures, and also of some colloidal and chemical characteristics of the Maslova Pristan field's clay of Shebekinsky district of the Belgorod region are presented there. The research of absorbing ability of the native clay containing montmorillonite of the specified field, in relation to ions of  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  is conducted at their individual and joint presence in model water systems. There are received isotherms of sorption of ions of the specified heavy metals in the range of initial concentration from 0.2 to 2.0 mmol/l ( $T=293K$ ). The parameters of sorption of ions  $Cu^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  calculated according to Freundlich's equation are specified.

**Ключевые слова:** изотерма сорбции, водные растворы, тяжелые металлы, монтмориллонит содержащая глина.

**Key words:** sorption isotherm, water solutions, transition metals, clay containing montmorillonite.

## Введение

Современное многообразие производственно-технологических процессов обуславливает образование большого объема сточных вод, представляющих собой сложные поликомпонентные смеси органических и неорганических поллютантов [Климов, Бузаева, 2011; Запольский, 1989]. Серьезный вклад в загрязнение водных ресурсов вносят стоки гальванических, электрохимических и травильных производств. В этих стоках содержится целый ряд чрезвычайно токсичных веществ. Но наиболее опасны для окружающей среды ионы тяжелых металлов: кадмия, меди, цинка, хрома, железа, никеля, свинца.

Сорбция на природных и модифицированных алюмосиликатных материалах, например, глинах – один из наиболее эффективных методов, успешно применяемых в водоочистке. Наибольшей емкостью катионного обмена обладают набухающие в воде глины – монтмориллониты и вермикулиты. Для монтмориллонитов она составляет от 60 до 100 мг-экв/100г [Слисаренко, 1965; Тарасевич, Овчаренко, 1975]. Следует указать также и на существенное преимущество сорбентов типа монтмориллонита, по сравнению с микропористыми активными углями при адсорбции из водных растворов. Эластичный скелет облегчает проникновение веществ в щелевидные микропоры минеральных сорбентов, в то время как микропоры активных углей примерно такой же ширины (1.5 нм) недоступны для некоторых молекул. В результате монтмориллонит обладает существенно большей емкостью по сравнению с микропористыми активными углями [Гилянская и др., 2005].

Ранее нами проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение поглотительной способности монтмориллонит содержащих глин некоторых месторождений Белгородской области в условиях моно-ионных модельных водных систем [Везенцев и др., 2009; Голдовская-Перистая и др., 2011; Mulyutin et al., 2012; Volovicheva et al., 2015].

Целью настоящей работы является исследование сорбционной способности природной формы глины месторождения Маслово Пристань Белгородской области по отношению к ионам меди и железа при их совместном присутствии в модельных водных растворах.

### Экспериментальная часть

Изучаемая глина имеет светло-зеленоватый оттенок и представляет собой крепкую с раковинистым изломом породу. Минералогический состав нативного образца определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV XRD-320. Установлено, что основными порообразующими минералами Масловопристаньской глины являются: монтмориллонит, кварц, гейландит, кальцит, клиноптиллолит и иллит.

Электронномикроскопическое изучение глинистых суспензий проведено с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEM – 2100. На рисунке 1 представлена электронная микрофотография частицы монтмориллонита – основного порообразующего минерала глины указанного месторождения.

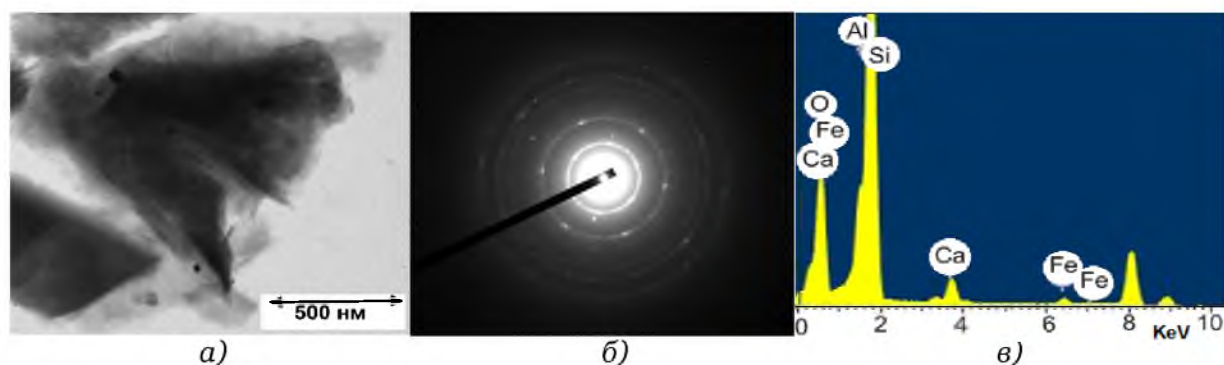


Рис. 1. Монтмориллонит из глины месторождения Маслово Пристань:  
а) микрофотография; б) микродифракционная картина; в) энергодисперсионный спектр

Fig. 1. Montmorillonite from the clay of the Maslova Pristan's field:  
a) microphoto; б) microdiffraction picture; в) power dispersive range

Размер частиц монтмориллонита составляет от долей до 3–5 мкм. Для них характерен расплывчатый облакоподобный облик с многочисленными загибами и перегибами на края. Формируемые ими картины микродифракции свидетельствуют



о поликристаллическом строении частиц указанного минерала [Bergaya et al., 2006; Abend, 2000].

Химический состав глинистого сырья (табл. 1) определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора ARL Optim'X.

Таблица 1

Table 1

**Химический состав нелетучей части исследованной глины, масс. %**  
**The chemical composition of a nonvolatile part of the studied clay, masses %**

<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>
52.60– 53.70	13.88– 14.58	5.92– 7.08	0.78– 0.91	2.22– 2.50	18.30– 19.80	2.07– 2.92	0.37– 0.45

С целью оценки потенциальной пригодности Масловопристаньской глины в качестве сорбента ионов тяжёлых металлов, нами определены коллоидно-химические свойства данного материала, такие, как: электрокинетический потенциал (анализатор Zetasizer Nano ZS), удельная поверхность и пористость (анализатор TriStar II 3020), *pH* 1%-ной водной суспензии. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Table 2

**Некоторые коллоидно-химические параметры глины месторождения  
 Маслова Пристань**  
**Some colloidal and chemical parameters of the clay of Maslova Pristan field**

$\xi$ -потенциал, мВ	<i>pH</i> 1%-ной водной суспензии	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, <i>S</i> ±5%	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г, <i>V</i> ±5%
-19.8	9.12	41	0.053

Установлено, что исследованный образец имеет мезопористую структуру. Это является характерным для минералов класса слоистых гидроалюмосиликатов, к которым, в частности, относится диоктаэдрический монтмориллонит – основной породообразующий минерал Масловопристаньской глины.

Значение величины электрокинетического потенциала лежит в области отрицательных значений и обусловлено ненасыщенными связями кислорода кремнекислородных тетраэдров на поверхности монтмориллонита.

Высокое значение *pH* водной суспензии обусловлено содержанием в обменном комплексе нативной глины катионов щелочноземельных и щелочных металлов (см. табл. 1).

Способность исследуемых образцов поглощать катионы тяжелых металлов определяли путем построения изотерм сорбции методом переменных концентраций в статических условиях. Для этого готовили серию модельных растворов, содержащих катионы *Fe*<sup>3+</sup> и *Cu*<sup>2+</sup> в эквимольных количествах. При этом в эксперименте использовались как моно-, так двухкомпонентные растворы. С целью предотвращения гидролиза указанных солей, модельные растворы подкисляли раствором серной кислоты. Соотношение фаз Т : Ж составляло 1 : 100. Температуру процесса поддерживали постоянной – 298K, продолжительность изотермической стадии составляла 1 час. По окончании процесса суспензии фильтровали. Остаточную концентрацию катионов в растворе определяли фотометрически по стандартным методикам [СанПиН 2.1.4.1074-01; ГОСТ 4011-72] при соответствующей длине волны с использованием прибора Спекс ССП 715. Величину адсорбции рассчитывали по формуле 1:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, ммоль/г;  $C_0$  – начальная концентрация ионов металла, ммоль/л;  $C$  – равновесная концентрация ионов металла, ммоль/л;  $V$  – объем модельного раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

### Результаты и их обсуждение

По результатам экспериментальных исследований получены изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  из моно- и бикомпонентных растворов в интервале исходных концентраций 0,2–2,0 ммоль/л (рис. 2).

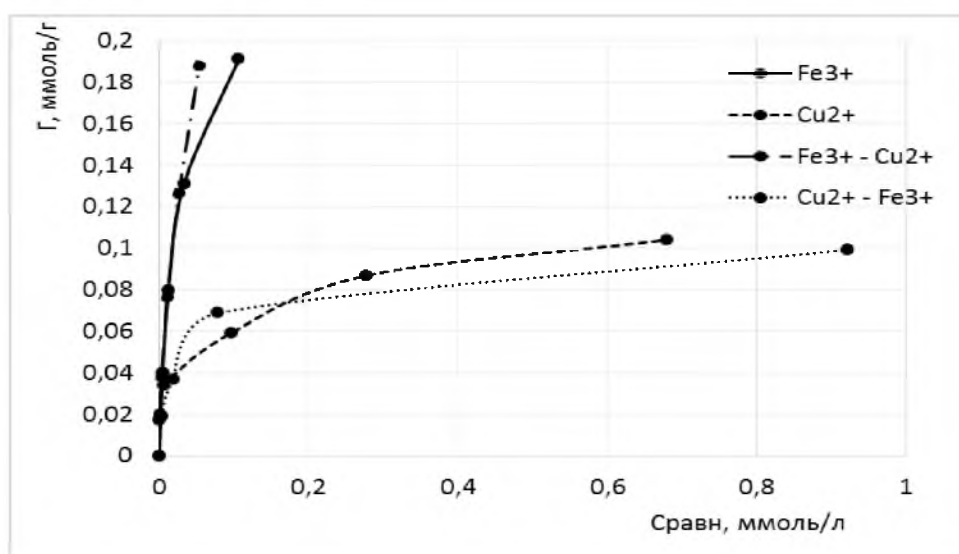


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  на нативной Масловопристаньской гле (T=293K)

Fig. 2. Isotherms of sorption of ions of  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  on a native clay of Maslova Pristan (T=293K)

Как видно из рисунка 2, в области малых концентраций происходит практически полное извлечение ионов металлов. При этом для сорбционных кривых, полученных для ионов железа (III), характерно отсутствие порога насыщения. В то же время для изотерм сорбции ионов  $Cu^{2+}$  как из моно-, так и из бикомпонентных модельных растворов, наблюдается выход кривых на плато, что соответствует образованию насыщенного монослоя.

Данные, полученные при анализе изотерм, обработаны на соответствие уравнению Фрейндлиха:

$$\Gamma = aC^n, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции;  $C$  – равновесная концентрация;  $a$  и  $n$  – эмпирические константы, характерные для данного процесса адсорбции в определенных пределах.

Показано [Фролов, 1988; Мягченков, 2007; Костин и др., 2012], что уравнение Фрейндлиха достаточно успешно используется при обработке экспериментальных сорбционных данных для неоднородных поверхностей, которые характерны для природных полиминеральных алюмосиликатных материалов. Данное уравнение позволяет получить удовлетворительные результаты в области средних концентраций. Чаще всего оно применяется в логарифмической форме:

$$\lg \Gamma = \lg a + n \lg C, \quad (3)$$

позволяющей построить линейную зависимость  $\lg \Gamma \rightarrow \lg C$  и графически определить оба постоянных параметра  $a$  и  $n$ . Результаты представлены в таблице 3.



Таблица 3

Table 3

**Расчет математических параметров и коэффициентов корреляции при индивидуальной и совместной сорбции ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  из водных растворов**  
**Calculation of the mathematical parameters and coefficients of correlation at individual and joint sorption of ions of  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  from water solutions**

Система	$\Gamma_{max}$ , ммоль/г	$a$	$n$	$R^2$
$Cu^{2+}$	0.104	0.114	0.24	0.99
$Cu^{2+}-Fe^{3+}$	0.099	0.189	0.40	0.99
$Fe^{3+}$	0.191	0.624	0.49	0.97
$Fe^{3+}-Cu^{2+}$	0.188	1.05	0.58	0.99

Константа  $a$  отражает родство адсорбата к адсорбенту и имеет наибольшие величины при сорбции ионов  $Fe^{3+}$  как из моно-, так и бинарных эквимольных растворов (см. табл. 3). В связи с этим поглощательная способность Масловопристаньской глины по отношению к указанным ионам выше, по сравнению с ионами  $Cu^{2+}$ .

Данный факт, на наш взгляд, можно объяснить рядом причин. Во-первых, согласно общему правилу сорбционной электроселективности на поверхности кристалла ионы с большим зарядом адсорбируются лучше [Мягченков, 2007; Ермаков, 2004].

Во вторых особенностью глинистых минералов является химическая и энергетическая неоднородность их поверхности, характеризующаяся наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, которые в свою очередь выступают в качестве активных центров при адсорбции. В качестве активных центров поверхности, к примеру, монтмориллонита, могут быть обменные катионы, поверхностные гидроксильные группы, кислород тетраэдрической сетки. Ряд активных центров располагается на боковых гранях минералов, которые могут образовываться при расколе минералов. В связи с этим можно предположить наличие специфических к ионам тривалентного железа активных центров [Васильев, Гончарук, 1989; Тарасевич, Овчаренко, 1978; Ладонин, 1997].

Вместе с тем следует отметить и влияние  $pH$ -фактора при контакте сорбента с модельными водными растворами. В результате ионообменных реакций, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующие в глине, переходят в контактирующую водную систему. Об этом свидетельствует щелочная реакция среды глинистых суспензий (см. табл. 2). При этом полное осаждение ионов  $Fe^{3+}$  в виде гидроксида происходит уже при  $pH=4$ , в то время как для ионов  $Cu^{2+}$  этот показатель выше и составляет 7.1. Следовательно, снижение концентрации ионов в модельных растворах происходит и за счет образования труднорастворимых гидроксидов металлов [Воловичева и др., 2011].

Также установлено, что максимальная сорбция ионов меди (II) и железа (III) наблюдается из монокомпонентных модельных водных растворов. Совместное присутствие  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в системе приводит к незначительному снижению поглощательной способности глины по отношению к каждому из них. При этом суммарная сорбционная емкость исследованной монтмориллонит содержащей глины при совместном присутствии ионов заданных тяжелых металлов достаточно высока и составляет 0.287 ммоль/л. Это позволяет дать положительную оценку перспективности использования нативной глины месторождения Маслова Пристань в качестве сорбента при рафинировании полиионных водных систем.

**Заключение**

На основе полученных экспериментальных результатов показано, что монтмориллонит содержащая глина Масловопристаньского месторождения является



эффективным сорбентом ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . При этом степень извлечения ионов  $Fe^{3+}$  как из моно-, так и бикомпонентных модельных водных растворов выше, по сравнению с ионами  $Cu^{2+}$ . Это может быть обусловлено сорбционной электроселективностью и наличием активных центров поверхности монтмориллонита, селективных к ионам  $Fe^{3+}$ . Также возможно снижение концентрации ионов заданных тяжелых металлов за счет образования труднорастворимых гидроксидов. Совместное присутствие  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в системе приводит к незначительному снижению поглотительной способности глины по отношению к каждому из них.

### Список литературы References

1. Айлер Р. 1982. Химия кремнезема. М., Мир, 1123.
1. Ajler R. 1982. *Himija kremnezema* [The chemistry of silica]. Moscow, Mir, 1123. (in Russian)
2. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. 1986. Активные центры поверхности слоистых силикатов. В кн.: Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов. К., Наукова думка: 58–72.
2. Vasil'ev N.G. Goncharuk V.V. 1986. Active centers of a surface of layered silicates. In: *Sintez i fiziko-himicheskie svojstva neorganicheskikh i uglerodnyh sorbentov* [Synthesis and physical and chemical properties of inorganic and carbon sorbents]. Kiev, Naukova dumka: 58–72. (in Russian)
3. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А., Худякова С.В. 2009. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III). *Сорбционные и хроматографические процессы*, 9 (6): 830–834.
3. Vesentsev A.I., Korolkova S.V., Volovicheva N.A., Kudiakova S.V. 2009. Sorption properties of the native and activated clay of the Maslova Pristan' field of the Belgorod region in relation to ions of chrome (III). *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 9 (6): 830–834. (in Russian)
4. Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Королькова С.В., Пономарева Н.Ф. 2011. Оценка перспективности применения природных монтмориллонит содержащих глин Белгородской области в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов. *Вода: химия и экология*, (9): 60–66.
4. Volovicheva N.A., Vesentsev A.I., Korolkova S.V., Ponomareva N.F. 2011. Prospects assessment of an application of the natural clays containing montmorillonite of the Belgorod region in sorption cleaning of water environments from ions of heavy metals. *Water: chemistry and ecology*, (9): 60–66. (in Russian)
5. Гишинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Разворотнева Л.И., Трофимова Л.Б. 2005. Физико-химические особенности природных глин. *Журнал неорганической химии*, 50 (4): 689–698.
5. Gilinskaya L.G., Grigorieva T.N., Razvorotnev L.I., Trofimova L.B. 2005. Physical and chemical features of the natural clays. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 50 (4): 689–698. (in Russian)
6. Голдовская-Перистая Л.Ф., Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Перистый В.А. 2011. Изотермы сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидрослюдистыми глинами. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 11 (2): 165–171.
6. Goldovskaya-Peristaya L.F., Volovichev N. A., Vezentsev A. I., Peristy V.A. 2011. Isotherms of sorption of ions of strontium montmorillonite-hydromicaceous clays. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 11 (2): 165–171. (in Russian)
7. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. Дата введения 01.01.1974.
7. GOST 4011-72. Drinking water. Methods of measurement of mass concentration of general iron. Date of introduction 01.01.1974. (in Russian)
8. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. 2004. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов. *Известия Челябинского научного центра*, 22 (1): 164–168.
8. Ermakov D.V., Sviridov A.V., Ibatullina Y.R. 2004. Extraction of cations of copper (II) by means of colloidal sorbents. *Izvestija Cheljabinskogo nauchnogo centra*, 22 (1): 164–168. (in Russian)
9. Запольский А.К., Образцов В.В. 1989. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. К., Техника, 197.



Zapolsky A.K., Obratsov V.V. 1989. Kompleksnaja pererabotka stochnyh vod gal'vanicheskogo proizvodstva [Complex conversion of sewage of galvanic production]. Kiev, Equipment, 197. (in Russian)

10. Климов Е.С., Бузаева М.В. 2011. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск, УЛГТУ, 201.

Klimov E.S., Buzayeva M.V. 2011. Prirodnye sorbenty i kompleksony v ochildke stochnyh vod [Natural sorbents and complexons in sewage treatment]. Ulyanovsk, ULGTU, 201. (in Russian)

11. Костин А.В., Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И. 2012. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 12 (6): 949–957.

Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. 2012. Studying of the sorption mechanism of the copper and lead ions on bentonite clay. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 12 (6): 949–957. (in Russian)

14. Ладонин Д.В. 1997. Особенности специфической сорбции меди и цинка глинистыми минералами. *Почвоведение*, (12):1478–1485.

Ladonin D.V. 1997. Features of specific sorption of copper and zinc by clay minerals. *Eurasian Soil Science*, (12):1478–1485. (in Russian)

15. Минздрав России. 2001. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Москва, 89.

The Ministry of Health of the Russian Federation. 2001. SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to quality of water of centralized systems of drinking water supply. Quality control. Sanitary and epidemiologic rules and standard rates. Moscow, 89. (in Russian)

16. Мягченков В.А. 2007. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., КолосС, 187.

Myagchenkov V.A. 2007. Poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy [Surfaces phenomena and disperse systems]. Moscow, KolosS, 187. (in Russian)

17. Слисаренко Ф.А. 1965. Физико-химические исследование природных сорбентов. М., Мир, 128.

Slisarenko F.A. 1965. Fiziko-himicheskie issledovanie prirodnyh sorbentov [Physical and chemical research of the natural sorbents]. Moscow, Mir, 128. (in Russian)

18. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. 1975. Адсорбция на глинистых минералах. К., Наукова думка, 351.

Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. 1975. Adsorbciya na glinistyh mineralah [Adsorption on clay minerals]. Kiev, Naukova dumka, 351. (in Russian)

19. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. 1978. Исследование природы активных центров на поверхности слоистых силикатов. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., Наука: 138–141.

Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. 1978. The research of the nature of the active centers on the surface of layered silicates. In: Adsorbenty, ih poluchenie, svojstva i primenenie [Adsorbents, their receiving, properties and application]. Leningrad, Nauka: 138–141. (in Russian)

20. Фролов Ю.Г. 1988. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., Химия, 464.

Frolov Y.G. 1988. Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy [The colloidal chemistry course. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Himiya, 464. (in Russian)

21. Abend S., Lagaly G. 2000. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, (16): 201–227.

22. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. 2006. Hand book of clay science. Netherlands, Elsevier, 1125.

23. Mulyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Kononenko O.A., Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korolkova S.V. 2012. Sorption of Cs, Sr, U and Pu radionuclides on natural and modified clays. *Radiochemistry*, 54 (1): 75–78.

24. Volovicheva N., Vezentsev A., Korolkova S., Sokolovskiy P. 2015. Modified layered aluminosilicate nanosorbents for water treating. *International Journal of Applied Engineering Research*, 10 (12): 31381–31388.