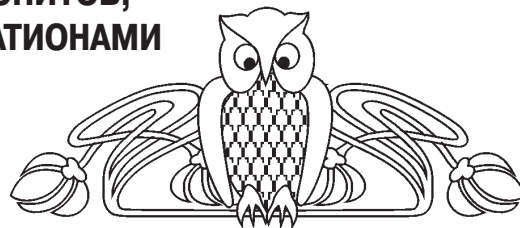




УДК 541.183

## СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ ЦИРКОНИЯ(IV), АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА(III) МЕТОДОМ «СООСАЖДЕНИЯ»

Н. В. Никитина, Н. В. Никитина,  
И. А. Казаринов, Е. В. Фартукова



Никитина Надежда Владимировна, аспирант кафедры физической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, nikitinanadia2610@ya.ru.

Никитина Наталья Владимировна, магистрант кафедры физической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, nikitina.natali0208@mail.ru.

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kazarinovia@mail.ru

Фартукова Екатерина Витальевна, бакалавр Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, aktrissaaa@gmail.com

Методом «соосаждения» получены эффективные сорбенты на основе природного бентонита, модифицированного полигидрооксokатионами циркония(IV), алюминия, железа(III). Изучен элементный состав полученных сорбентов. Для образцов была определена площадь удельной поверхности. При изучении сорбционного процесса на модифицированных сорбентах было установлено, что модифицирование бентонита соединениями циркония(IV), алюминия и железа(III) методом «соосаждения» приводит к увеличению сорбционной ёмкости полученных сорбентов по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам.

**Ключевые слова:** бентонит, сорбенты, сорбция хромат-, арсенат- и селенит-анионов, полигидрооксokатионы, метод «соосаждения».

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24

### Введение

Глинистые минералы, в частности бентонитовые глины, в последнее время стали чаще привлекать к себе внимание исследователей, занимающихся сорбционной очисткой воды. Бентонит характеризуется развитой пористой структурой, высокой механической прочностью, устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, а также доступностью и дешевизной. В сравнении с другими недорогими природными сорбентами, бентониты имеют более высокую сорбционную емкость по отношению к анионам различных солей.

Как показывает практика, использование минеральных сорбентов в природном виде не всегда рационально. Поэтому одним из важных направлений в изучении природных сорбентов является разработка эффективных способов их модифицирования. Ранее нами в статье [1] было показано, что эффективным способом модифицирования природного бентонита полигидрооксokатионами металлов является метод «соосаждения». В настоящей работе с целью повышения сорбционной способности бентонита, по отношению к анионам, модифицирование его проводилось полигидрооксokатионами циркония(IV) и полигидрооксokатионами циркония(IV) совместно с полигидрооксokатионами алюминия и железа(III).

### Экспериментальная часть

В работе был использован природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Республика Азербайджан), с содержанием монтмориллонита более 80%. Получение модифицированных бентонитов проводилось методом «соосаждения». В водную суспензию бентонита (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10, pH водной вытяжки суспензии равен 8) добавляли соль  $Zr(SO_4)_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  в количествах, при которых концентрация циркония (железа, алюминия) составляла 5 ммоль Me/г глины и смеси солей  $Zr : Al$ ,  $Zr : Fe$  в соотношениях 2.5 ммоль  $Zr/g : 2.5$  ммоль  $Al(Fe) /g$  или 5 ммоль  $Zr/g : 5$  ммоль  $Al(Fe)/g$ . Полученная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке в течение 3 мин с частотой 22 Гц. Далее в суспензию добавляли 0.5 М раствор КОН ( $[OH^-]/[Me] = 2.23$ ) и подвергали старению при комнатной температуре в течение суток. Через 24 ч полученный модифицированный бентонит отделяли от жидкой фазы на воронке Бюхнера при помощи вакуумного насоса, отмывали водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и высушивали при температуре 80°C.

Значение pH, равное 8, связано с тем, что в этих условиях обеспечивается полное осаждение полигидрооксokатионов металлов и равномерное распределение ионов циркония(IV) в матрице



сорбента, что обуславливает положительные качества получаемого в конечном итоге материала [2]. Оптимальное соотношение между ионами алюминия (железа) и цирконием при осаждении было выбрано на основе экспериментальных данных [1].

Количественный анализ элементного состава сорбентов производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом фундаментальных параметров.

Изучение пористой структуры образцов проводилось по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (США). Методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) определялась площадь удельной поверхности твердых образцов. Для измерения объема пор и определения распределения пор по размерам использовался метод Barrett–Joyner–Halenda (ВЖ).

Способность исследуемых образцов поглощать анионы солей определяли путем построения изотерм сорбции методом переменных концентраций в статистических условиях [1]. Модельными растворами для изучения сорбционной способности исследуемых сорбентов были выбраны растворы солей, содержащих арсенат-, хромат- и селенит-анионы ( $K_2HAsO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2CrO_4$  и  $NaHSeO_3$ ) соответственно.

По средним значениям равновесных концентраций (не менее двух параллельных измерений) величина адсорбции ( $A$ , мг/г) рассчитывалась по следующей формуле (1):

$$A = \frac{(C_{исх} - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_{исх}$  – исходная концентрация исследуемых ионов в растворе, г/л;  $C_p$  – равновесная концентрация исследуемых ионов в растворе, г/л;  $m$  – навеска сорбента, взятого для анализа, г;  $V$  – объем исследуемого раствора, л.

### Объекты исследования:

- обр.1 (исходный порошок природного бентонита);
- обр.2 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами циркония (5 ммоль  $[Zr^{4+}]$ /г бентонита) – Zr\_5);
- обр.3 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами алюминия (5 ммоль  $Al^{3+}$ /г бентонита) – Al\_5);
- обр.4 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами железа(III) (5 ммоль  $[Fe^{3+}]$ /г бентонита) – Fe\_5);
- обр.5 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами циркония(IV) и железа(III) (2.5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 2.5 ммоль  $[Fe^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Fe=2.5:2.5);
- обр.6 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами циркония(IV) и железа(III) (5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 5 ммоль  $[Fe^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Fe=5:5);
- обр.7 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами циркония(IV) и алюминия (2.5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 2.5 ммоль  $[Al^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Al=2.5:2.5);
- обр.8 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами циркония(IV) и алюминия (5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 5 ммоль  $[Al^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Al=5:5).

### Результаты и их обсуждение

#### Изучение элементного состава исследуемых сорбентов

Минералогический анализ природного бентонита показал, что основными минералами, входящими в состав образцов сорбентов, являются: монтмориллонит,  $\alpha$ -кристобалит, плагиоклаз [1]. Элементным анализом было подтверждено, что состав образцов сорбентов представлен алюмосиликатами, соединениями железа и кальция, а также в их состав входят кремний, алюминий, калий, цирконий, титан, фосфор (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав исследуемых образцов сорбентов на основе бентонита

Химический элемент	Содержание, мас. %							
	Обр.1 (исходный бентонит)	Обр.2 (Zr_5)	Обр.3 (Al_5)	Обр.4 (Fe_5)	Обр.5 (Zr:Fe=2.5:2.5)	Обр.6 (Zr:Fe=5:5)	Обр.7 (Zr:Al=2.5:2.5)	Обр.8 (Zr:Al=5:5)
Al	5	1	11	5	3	3	6	5
Fe	29	5	28	60	25	26	11	8
Si	41	8	46	28	15	12	15	10
Ca	16	4	5	2	9	6	10	7
K	5	8	6	3	11	9	9	9
Ti	3	–	3	1	1	1	1	1
Zr	1	64	0.3	0.3	33	38	44	55
P	–	9	–	–	3	4	3	5
Другие элементы	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1



Для модифицированных образцов в результате замещения обменных катионов глины при увеличении концентрации модифицирующего компонента происходит повышение концентрации соответствующего элемента в образце сорбента.

**Площадь удельной поверхности**

Результаты влияния модифицирующего компонента на площадь удельной поверхности сорбентов представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Изменение площади удельной поверхности сорбентов на основе природного бентонита**

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Обр.1 (исходный бентонит)	51
Обр.2 (Zr_5)	109
Обр.3 (Al_5)	86
Обр.4 (Fe_5)	172

В ходе проведённых исследований было установлено, что при модифицировании природного бентонита происходит увеличение площади удельной поверхности для исследуемых сорбентов. Для модифицированных образцов данный показатель в 1,5–3 раза больше, чем для исходного бентонита. Особенно значительное увеличение площади удельной поверхности происходит при модифицировании бентонита полигидроксокаатионами железа(III), которая достигает 172 м<sup>2</sup>/г. Увеличение площади удельной поверхности связано с тем, что при модифицировании увеличивается число микро- и мезопор, а число макропор уменьшается.

**Исследование сорбционного процесса на модифицированных сорбентах**

Важной характеристикой при изучении сорбционного процесса является кинетика сорбции, которая необходима для определения времени установления сорбционного равновесия. Полученные кинетические кривые для некоторых образцов представлены на рис. 1–2.

Установление сорбционного равновесия происходит после часа эксперимента, но более полное насыщение поверхности исследуемых сорбентов анионами наблюдается через два часа. Поэтому в эксперименте при снятии изотерм сорбции время установления сорбционного равновесия составляло 2 ч.

На рис. 3–5 представлены изотермы сорбции хромат-, арсенат- и селенит-анионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах.

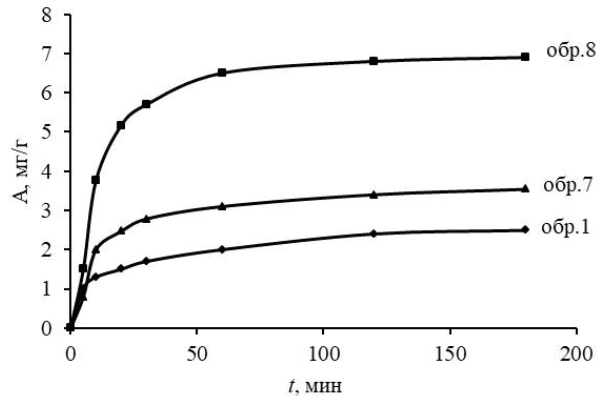


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения хромат-анионов (исходная концентрация 292 мг/л по хрому) в нейтральной среде: обр.1 – исходный бентонит; обр.7 – Zr : Al = 2.5:2.5; обр.8 – Zr : Al = 5:5

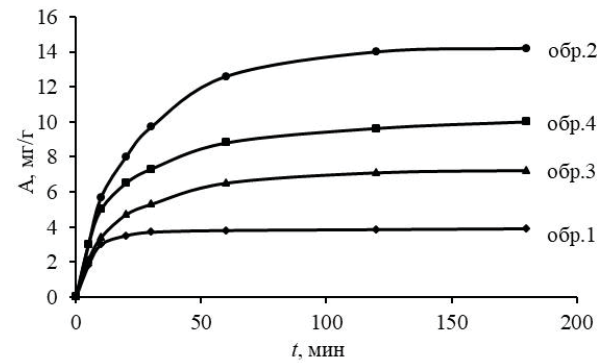


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения селенит-анионов (исходная концентрация 494 мг/л по селену) в нейтральной среде: обр.1 – исходный бентонит; обр.3 – Al\_5; обр.2 – Zr\_5; обр.4 – Fe\_5

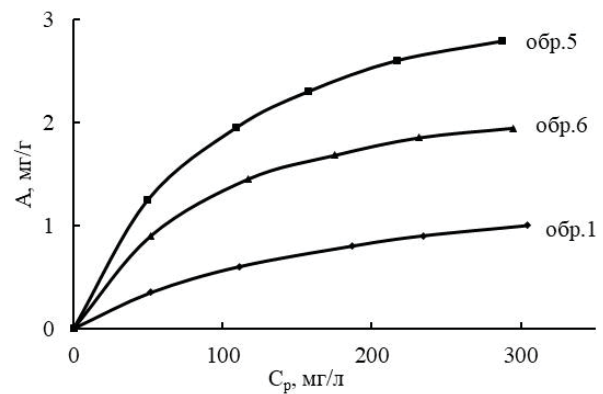


Рис. 3. Изотермы сорбции хромат-анионов в нейтральной среде на сорбентах: обр.1 – исходный бентонит; обр.6 – Zr : Fe = 5:5; обр.5 – Zr : Fe = 2.5:2.5

Полученные изотермы мономолекулярной сорбции описываются уравнением сорбции Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}, \quad (2)$$

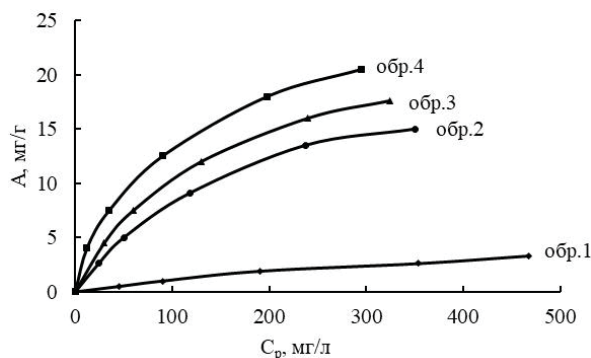


Рис. 4. Изотермы сорбции арсенат-анионов в нейтральной среде на сорбентах: обр.1 – исходный бентонит; обр.2 – Zr\_5; обр.3 – Al\_5; обр.4 – Fe\_5

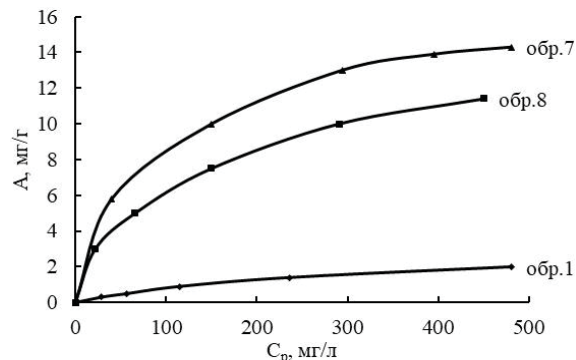


Рис. 5. Изотермы сорбции селенит-ионов в нейтральной среде на сорбентах: обр.1 – исходный бентонит; обр.8 – Zr:Al=5:5; обр.7 – Zr:Al=2.5:2.5

где  $K$  – константа сорбционного равновесия,  $C_p$  – равновесная концентрация аниона в растворе, мг/л,  $A_\infty$  – величина предельной адсорбции, мг/г.

Аппроксимацией экспериментальных данных в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах были определены величины предельной адсорбции исследуемых анионов (табл. 3).

Как следует из приведённых данных, модифицирование бентонита соединениями циркония(IV), железа(III) и алюминия(III) по методу

«соосаждения» приводит к увеличению значения предельной сорбции исследуемых анионов. Следует отметить, что наибольшую сорбционную активность из изученных анионов проявляют арсенат-анионы: величина предельной сорбции выше на сорбенте, модифицированном соединениями Zr : Al = 5:5 (29.7 мг/г). Модифицирование образцов комбинированными добавками не приводит к существенному увеличению сорбционной способности по отношению к хромат-анионам.

Таблица 3

Значения предельной сорбционной ёмкости ( $A_\infty$ ) для исследуемых сорбентов на основе бентонита, мг/г

Образец	Арсенат-анионы	Хромат-анионы	Селенит-анионы
Обр.1 (исходный бентонит)	3.3±0.3	1.0±0.1	2.0±0.2
Обр.2 (Zr_5)	21±2	8.7±0.9	17±2
Обр.3 (Al_5)	18±2	11±1	17±2
Обр.4 (Fe_5)	15±1	2.3±0.2	7.9±0.8
Обр.5 (Zr:Fe=2.5:2.5)	13±1	2.8±0.3	5.4±0.5
Обр.6 (Zr:Fe=5:5)	27±3	2.0±0.2	9.1±0.9
Обр.7 (Zr:Al=2.5:2.5)	24±2	–	14±1
Обр.8 (Zr:Al=5:5)	30±3	–	11±1

Процессы сорбции анионов, протекающие на бентонитах, модифицированных полигидроксо-соединениями металлов, являются сложными процессами. Сорбция анионов может проходить как по механизму ионного обмена, так и по механизму комплексообразования. Поскольку для сильно сорбируемых арсенат-, селенит-, хромат-анионов не характерно комплексообразование с ионами железа, алюминия и циркония ни в растворе, ни в твердой фазе [3], то интерпретировать полученные результаты с точки зрения комплексообразования нужно с осторожностью [4].

## Выводы

Методом «соосаждения» получены эффективные сорбенты на основе бентонита. Модифицирование бентонита полигидроксокаатионами циркония(IV), алюминия и железа(III) приводит к улучшению сорбционных свойств по отношению к анионам солей. При этом образцы, содержащие в своем составе полигидроксокаатионы циркония(IV), обладают более высокими сорбционными свойствами по отношению к арсенат- и селенит-анионам, в сравнении с другими образцами сорбентов.





Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям по программе Старт (государственный контракт № 544ГС2/21597 от 22.06. 2015 г.).

### Список литературы

1. Никитина Н. В., Комов Д. Н., Казаринов И. А., Никитина Н. В. Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокаатионами железа(III) и алюминия методом «соосаждения» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, вып. 2. С. 191–199.
2. А. с. 1189497 СССР. Способ получения неорганического анионообменника / П. Г. Кудрявцев, С. А. Онорин, В. В. Вольхин. – № 643431, кл. С 01 G 25/02; заявл. 1976 ; опубл. 1983. – 4 с.
3. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М. : Мир, 1971.
4. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, вып. 3. С. 380–428.

### Sorbents Based on Natural Bentonites, Modified by Polyhydroxocations Zirconium(IV), Aluminum and Iron(III) by the «Coprecipitation» Method

Nad. V. Nikitina, Nat. V. Nikitina,  
I. A. Kazarinov, E. V. Fartukova

Nadezhda V. Nikitina, ORCID 0000-0002-1133-5370, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, nikitinanadia2610@ya.ru

Natalya V. Nikitina, ORCID 0000-0002-9228-1342, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, nikitina.natali0208@mail.ru

Ivan A. Kazarinov, ORCID 0000-0002-4858-9614, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, kazarinovia@mail.ru

Ekaterina V. Fartukova, ORCID 0000-0001-9572-5482, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, aktrissaaa@gmail.com

Presently, the bentonite clays are the popular materials which used in the adsorption refining. The bentonite is characterized by the extensive surface, the high mechanical strength, also it is the cheap and affordable material. In comparison with another cheap natural sorbents, the bentonites are differenced by the high sorption capacity towards the anions of the various salts. However, the natural bentonite undergoes modification for more effective purification. In this study, by the “coprecipitation” method the effective sorbents based on natural bentonite modified with zirconium(IV), aluminum and iron(III) polyhydroxocations were synthesized to increase the sorption capacity of the bentonite to the anions. For all investigated sorbents their elemental composition was studied and specific surface area for some ones was determined. As a result of the study of the sorption process modified sorbents, it was found that the modification of bentonite by the zirconium(IV), aluminum and iron(III) compounds by the coprecipitation method leads to increase in the sorption capacity of the sorbents for chromate, arsenate and selenite anions. With that the samples which containing zirconium(IV) polyhydroxocations in their composition are characterized by the higher sorption properties for arsenate and selenite anions in comparison with other samples of sorbents.  
**Key words:** bentonite, sorbents, sorption chromate-, arsenate-, and selenite-anions, polyhydroxocations, the «coprecipitation» method.

### Образец для цитирования:

Никитина Н. В., Никитина Н. В., Казаринов И. А., Фартукова Е. В. Сорбенты на основе природных бентонитов, модифицированных полигидроксокаатионами циркония(IV), алюминия и железа(III) методом «соосаждения» // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 20–24. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24.

### Cite this article as:

Nikitina Nad. V., Nikitina Nat. V., Kazarinov I. A., Fartukova E. V. Sorbents Based on Natural Bentonites, Modified by Polyhydroxocations Zirconium(IV), Aluminum and Iron(III) by the «Coprecipitation» Method. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 20–24 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24.