

**УДК 661.183.124**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ ИОНОВ $Fe^{3+}$ НА БЕНТОНИТАХ**

*Крымова В.В., Щербин Э.А.*

*Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского, Симферополь, Украина  
E-mail: 777milena@mail.ru*

Процесс адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  из растворов исследован на природных сорбентах – бентонитах. Получены и исследованы химически модифицированные формы бентонита. Установлено, что модифицирование бентонита триэтаноломином значительно улучшает его сорбционные характеристики.

**Ключевые слова:** адсорбция, бентонит, триэтанололамин.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Проблема обеспечения населения доброкачественной водой становится все более актуальной. Железо является обязательной составной частью природной подземной воды, поскольку входит в состав различных почв и пород, соприкасающихся с водой. В воде растворимые соединения двухвалентного железа под действием кислорода воздуха переходят в соединения трёхвалентного железа, образуя нерастворимый гидроксид железа(III).

В настоящее время не существует универсального, экономически оправданного метода очистки воды. Сорбционный метод с использованием как природных, так и синтетических сорбентов широко используется для очистки природных и производственных сточных вод от катионов различных металлов [1]. Этот метод позволяет снижать содержание в воде загрязнений органического и неорганического происхождения до любой остаточной концентрации. При очистке воды от ионов тяжелых металлов практическая задача заключается в подборе местных природных материалов, оптимально сочетающих экономическую рентабельность и эффективную очистку.

В последние годы большой интерес вызывает использование в процессах очистки воды сорбентов природного происхождения, свойства которых могут быть улучшены путем модифицирования [2]. Бентониты перспективны для использования в качестве сорбентов металлов из разбавленных техногенных растворов, так как отвечают требованиям достаточной сорбционной ёмкости, простоты использования, широкой распространённости и низкой стоимости. В данной работе исследовали сорбционную способность по отношению к катионам железа (III) природных бентонитов Крымского месторождения, а также их химически модифицированных форм.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основными объектами исследований были бентонит Крымского месторождения (Бахчисарайский район, АР Крым) и его модифицированные формы. Адсорбцию исследовали с использованием модельных растворов, содержащих ионы  $Fe^{3+}$ .

Бентонит Крымского месторождения (бентонит КМ) входит в группу монтмориллонита, химический состав которого приблизительно отвечает формуле:  $(Na, Ca)_{0,33} (Al, Mg)_2 SiO_4 (OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Минеральный состав бентонита данного месторождения следующий: монтмориллонит 80–85%, каолинит 10–15%, примеси (слюды, карбонаты, кварц, гидроксиды) 5–10%. Усредненные данные о компонентном составе бентонитов представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Химический состав крымского бентонита

КОМПОНЕНТ	СОДЕРЖАНИЕ, %
$SiO_2$	49,5–51,0
$Al_2O_3$	15,2–16,3
MGO	3,8–4,0
$Fe_2O_3$	1,5–2,8
CAO	2,0–3,2
$Na_2O + K_2O$	0,3–0,5
$H_2O$	21,3–24,0
$CO_2$	0,3–0,6

Исследуемые природные сорбенты предварительно измельчали и прокаливали при  $T=100^\circ C$ .

Модифицированные формы бентонита КМ получали самопроизвольной пропиткой бентонитов: а) 1 н. раствором HCl, б) 5% спиртовым раствором триэаноламина  $(OHCH_2CH_2)_3N$ , (ТЭА, 2,2',2"-нитрилтриэтанол, трис-(2-оксиэтил)амин). После пропитки модифицированные образцы высушивали на воздухе [3, 4].

Для приготовления растворов с различными концентрациями использовали соль железа(III)  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$  марки ХЧ. Методом разбавления растворов хлорида железа(III) были приготовлены модельные растворы с различной концентрацией катионов  $Fe^{3+}$ . Определение концентрации ионов  $Fe^{3+}$  осуществляли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФ-77 в интервале концентраций 0–0,2 мг/мл [5]. Количественное определение ионов железа(III) в растворах, содержащих от 0,2 до 1,0 мг/мл осуществляли методом

комплексонометрического титрования с использованием 0,01 М раствор комплексона (Ш) (ЭДТА) [6].

Концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  в растворе рассчитывали по формуле:

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{ЭДТА} V_{ЭДТА}}{V_{Fe}} \quad (1)$$

где:  $C_{Fe^{3+}}$  – концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , моль/л;  
 $C_{ЭДТА}$  – концентрация ионов ЭДТА, моль/л;  
 $V_{Fe^{3+}}$  – объем аликвоты раствора  $Fe^{3+}$ , мл;  
 $V_{ЭДТА}$  – объем аликвоты раствора ЭДТА, мл.

Адсорбцию ионов  $Fe^{3+}$  из растворов проводили в статическом режиме при комнатной температуре.

Метод изучения адсорбции из растворов сводится к определению концентрации исходного раствора, встряхиванию навески адсорбента с раствором в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия, и определению концентрации вещества, оставшегося неадсорбированным. Для этого брали 1 г адсорбента и добавляли по 50 мл раствора железа определенной концентрации. Растворы оставляли до 3 суток для установления равновесия при данной температуре. В течение этого времени между раствором и сорбентом происходили процессы обмена и сорбция ионов железа на сорбентах. По истечении 3, 6 часов, 1, 2, 3 суток определяли равновесную концентрацию железа в растворах по указанным методикам.

Величину адсорбции ( $A$ ) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_{равн.})}{m} \cdot V \quad (\text{мг/г}), \quad (2)$$

где:  $C_0$  – исходная концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , мг/мл;  
 $C_{равн.}$  – равновесная концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , мг/мл;  
 $m$  – количество адсорбента, г;  
 $V$  – начальный объем, мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные сведения о сорбционных свойствах бентонита КМ и характере сорбции могут быть получены из изотерм сорбции. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  на бентоните КМ в зависимости от концентрации исходных растворов и от времени сорбции. Анализ полученных изотерм показывает, что при контакте бентонита КМ с растворами более 1 суток изотермы приобретают классическую форму, соответствующую ионообменному характеру сорбции. По результатам эксперимента видно, что величина адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  достигает максимального значения на бентоните КМ через 2–3 суток.

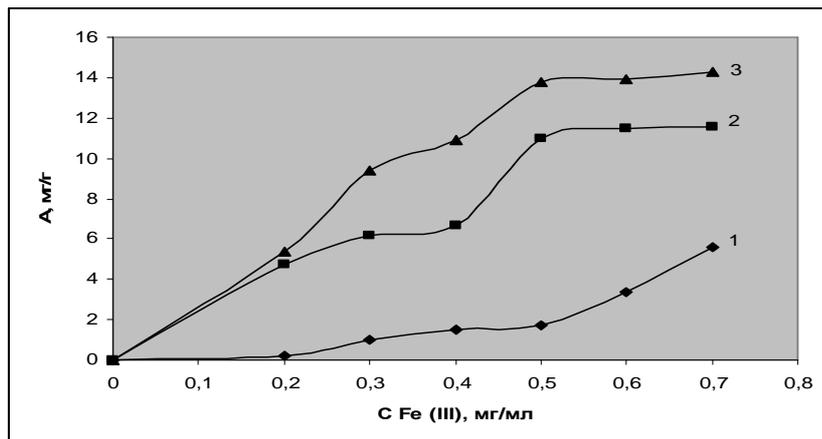
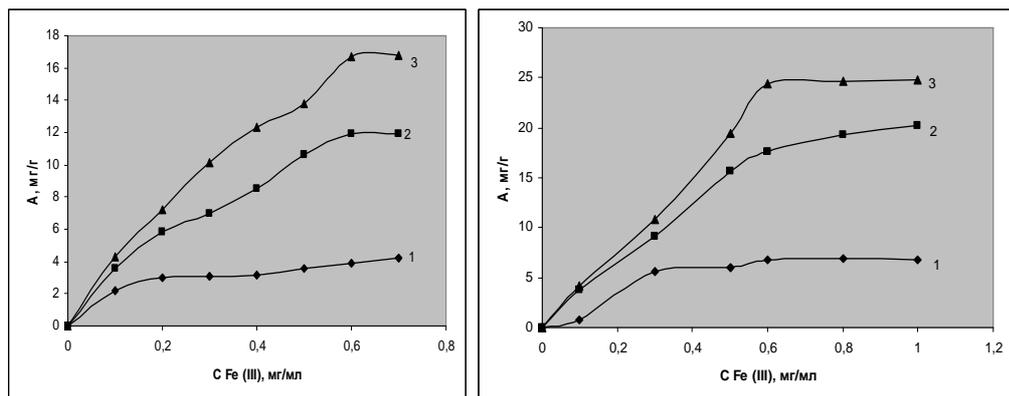


Рис. 1 Изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  из водных растворов в зависимости от исходной концентрации растворов и времени адсорбции на бентоните КМ: 1 – 2 часа; 2 – 24 часа; 3 – 48 часов.

Представляло интерес исследовать процессы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  на образце бентонита КМ, обработанном 1 н. раствором  $HCl$  и образце, модифицированном 5% спиртовым раствором триэаноламина (ТЭА). При этом адсорбция проводилась из модельных растворов  $Fe^{3+}$  в интервале концентраций 0–1,0 мг/мл. Полученные изотермы адсорбции в зависимости от концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и времени сорбции представлены на рис. 2. Анализ изотерм показывает, что на бентоните, обработанном  $HCl$ , адсорбция достигает максимального значения ( $A_{\infty}$ ) через 3 суток и составляет 17 мг/г, на образце, модифицированном ТЭА,  $A_{\infty}$  равна 25 мг/г через 2 суток.

Из литературы [7] известно, что повышение адсорбционных свойств сорбентов после кислотной обработки обусловлено максимальным воздействием на структуру минерала, вымыванием поверхностных щелочных и щелочноземельных катионов металлов, увеличением пористости и обменной емкости.

Этаноламины используются как малотоксичные недорогие модификаторы. Комплексообразующая способность ТЭА обусловлена наличием в молекуле спиртовых групп и аминогруппы. Следовательно, сорбция ионов  $Fe^{3+}$  из растворов, модифицированных ТЭА бентонитами, происходит посредством образования комплексов железа(III) с триэаноламином.



а) 1 – 1 сутки; 2 – 2 суток; 3 – 3 суток    б) 1 – 2 часа; 2 – 1 сутки; 3 – 2 суток

Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов в зависимости от исходной концентрации растворов и времени адсорбции на модифицированных сорбентах:

- а) бентонит, модифицированный HCl;
- б) бентонит, модифицированный ТЭА.

По литературным данным известно, что этаноламины образуют достаточно прочные комплексы с ионами меди, цинка, никеля, железа по сравнению с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Таким образом, значительное улучшение сорбционных и кинетических свойств бентонита КМ определяется способом модифицирования и природой вещества-модификатора.

Анализ изотерм адсорбции, приведенных на рис. 1, 2, позволяет определить несколько важных количественных характеристик сорбента и процесса сорбции: сорбционную емкость (СЕ), коэффициент распределения (D) ионов и степень извлечения ( $\gamma$ ). Коэффициент распределения (D) является наиболее корректной характеристикой процесса сорбции, позволяющий сравнивать между собой различные сорбенты. Результаты определения этих величин приведены в табл. 2.

Из табл. 2 и рис. 1, 2 видно, что с увеличением концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах сорбционная емкость увеличивается и достигает постоянного значения. Причем СЕ бентонита, модифицированного ТЭА, в 2 раза превышает СЕ немодифицированного бентонита. Как видно из табл. 2 коэффициент распределения (D) имеет наибольшие значения для бентонита, модифицированного ТЭА. Степень извлечения ( $\gamma$ ) (табл. 2) имеет максимальные значения при небольших концентрациях ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах и уменьшается с увеличением концентрации. Однако для модифицированного ТЭА бентонита степень извлечения на 20–30% выше, чем у немодифицированного образца.

**Таблица 2**

**Физико-химические характеристики процессов адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  на бентоните КМ и его модифицированных формах**

Сорбент	C $Fe^{3+}$ мг/мл	Время установления равновесия, час	СЕ мг/г	lg D	$\gamma$ , %
Бентонит КМ	0,2	72	5,8	1,84	58,0
	0,3		9,4	1,92	62,7
	0,4		11,3	1,80	56,3
	0,5		13,8	1,79	55,2
	0,6		13,9	1,64	46,3
	0,7		14,5	1,55	41,4
Бентонит, модифицированный НСI	0,1	72	4,3	2,48	86,0
	0,2		7,2	2,11	72,0
	0,3		10,1	2,04	67,3
	0,4		12,3	1,90	61,5
	0,5		13,8	1,79	55,2
	0,6		16,7	1,80	55,7
Бентонит, модифицированный ТЭА	0,1	48	3,8	2,40	98,0
	0,3		12,9	2,48	86,0
	0,5		20,1	2,42	84,0
	0,6		24,7	2,36	82,0
	0,8		26,7	2,00	66,8
	1		27,6	1,79	55,2

Таким образом, результаты работы показывают, что природный бентонит КМ может быть использован для очистки воды от ионов  $Fe^{3+}$ . Улучшение сорбционных свойств бентонитов достигается способом модифицирования. Модифицирование бентонита КМ комплексообразующим веществом ТЭА значительно улучшает его сорбционные характеристики.

#### ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы сорбции ионов железа(III) из водных растворов на природном сорбенте: бентоните КМ (бентонит крымского месторождения).
2. Получены химически модифицированные формы бентонита КМ и исследованы их физико-химические свойства в процессах сорбции ионов железа(III).
3. Определены физико-химические параметры процессов сорбции ионов железа(III): время установления равновесия, величины сорбционной ёмкости (СЕ), коэффициент распределения (D) и степень извлечения на всех сорбентах.

4. Установлено, что модифицирование бентонита КМ триэтаноломином, намного улучшает его сорбционные характеристики по сравнению с немодифицированными бентонитами.

#### Список литературы

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Тарасевич Ю.И. – Киев: Наука, 1981. – 286 с.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / Смирнов А.Д. – Л.: Химия, 1982 – 168 с.
3. Финевич В.П. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, Т.Р. Карпова [и др.] // Российский химический журнал. – 2007. – № 4. – С. 69–76.
4. Тарасевич Ю.И. Использование природных дисперсных минералов в процессах предметбранной очистки воды / Ю.И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 7. – С. 632–640
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Марченко З. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
6. Золотов Ю.А. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.А. Золотов // М.: КОМКНИГА, 2006. – С. 416–418.
7. Марченкова Т.Г. Исследование свойств и структуры природных цеолитов, модифицированных тиокарбамидом и моноэтаноломином / Т.Г. Марченкова, И.В. Кунилова, И.В. Зверев // Материалы 11 Международной научной конференции «Научные основы и процессы переработки руд и техногенного сырья» – г. Екатеринбург. – 2006. – С. 225–227.

**Крымова В.В. Дослідження процесів адсорбції іонів  $Fe^{3+}$  на бентоніту / В.В. Крымова, Е.А. Щербін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 4. – С. 248-254.**

Процес адсорбції іонів  $Fe^{3+}$  з розчинів досліджений на природних сорбентах - бентонітах. Отримано і досліджено хімічно модифіковані форми бентоніту. Встановлено, що модифікування бентоніту триетаноломіном значно покращує його сорбційні характеристики.

**Ключові слова:** адсорбція, бентоніт, триетаноламін.

**Krymova V.V. The study of adsorption of ions  $Fe^{3+}$  on bentonites / V.V. Krymova, E.A. Shherbin // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 4. – P. 248-254.**

Adsorption of ions  $Fe^{3+}$  from solution tested for natural sorbents - bentonite. Obtained and investigated chemically modified forms of bentonite. Found that the modification of bentonite by triethanolamine greatly improves its sorption characteristics.

**Keywords:** adsorption, bentonite, triethanolamine.

*Поступила в редакцію 29.11.2012 г*