



УДК: 691.41

DOI: 10.48612/NewsKSUAE/69.4

EDN: FKKVWW

Исследование сорбционных свойств природных алюмосиликатов по отношению к иону железа Fe (+3) при очистке воды

Е.Ю. Ермилова¹

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань, Российская Федерация

Аннотация: *Постановка задачи.* Ухудшение качества природных и сточных вод приводит к поиску эффективных, ресурсосберегающих, доступных природных сорбентов на основе алюмосиликатов. Существующие на сегодняшний день исследования показывают перспективность использования в качестве последних природных глин, таких как монтмориллонитовые глины, а также цеолитов. Однако, ограниченные запасы и территориальная доступность, а также широкое использование этих природных материалов в других сферах производства, ставит актуальной задачей разработку и получение альтернативных сорбционных материалов из таких природных алюмосиликатов, как повсеместно распространенные, а значит, доступные и дешевые глинистые породы. *Целью работы* является исследование возможности применения некоторых глинистых пород в качестве сорбционных материалов по отношению к ионам железа при очистке воды. *Задачами исследования* явилось изучение сорбционной способности глинистых материалов, определение содержания железа до и после сорбции, установление оптимального времени контакта сорбат-сорбент, а также влияние pH на процесс сорбции.

Результаты Полученные данные свидетельствуют о возможности и целесообразности применения полиминеральных глин, наряду с монтмориллонитовыми, в качестве эффективного сорбционного материала, позволяющего извлекать ионы железа Fe (+3) из воды.

Выводы. Значимость полученных результатов в технологии очистки природных и сточных вод состоит в том, что проведенные исследования позволяют заключить о целесообразности и эффективности использования полиминеральных глин в качестве базы для создания широкого спектра новых сорбционных материалов, что в свою очередь также позволит расширить номенклатуру последних.

Ключевые слова: сорбционная очистка воды, сорбционная способность, глина, каолинит, монтмориллонит, фотокolorиметрический метод

Для цитирования: Ермилова Е.Ю. Исследование сорбционных свойств природных алюмосиликатов по отношению к иону железа Fe (+3) при очистке воды // Известия КГАСУ, 2024, № 3(69), с. 38-45, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/69.4, EDN: FKKVWW

Study the sorption properties of natural aluminosilicates in relation to the iron ion Fe (+3) during water treatment

E.Yu. Ermilova¹

¹Kazan State University of Architecture and Engineering,
Kazan, Russian Federation

Abstract: *Problem statement.* The deterioration of natural and waste water quality leads to the search for effective, resource-saving, affordable natural sorbents based on aluminosilicates. Current research shows the promise of using natural clays, such as montmorillonite clays, as well as zeolites. However, limited reserves and territorial accessibility, as well as the widespread use of these natural materials in other production areas, pose an urgent task to develop and obtain alternative sorption materials from such natural aluminosilicates as ubiquitous and therefore accessible and cheap clay rocks. *The purpose of the work* was to study the possibility of using some clay rocks as sorption materials in relation to iron ions during water treatment. *The objectives of the study* were to study the clay materials sorption capacity, to determine the iron content before and after sorption, to establish the optimal sorbate-sorbent contact time, as well as the pH effect on the sorption process.

Results. The obtained data indicated the possibility and feasibility of using polymineral clays, along with montmorillonite clays, as an effective sorption material that allows the extraction of Fe (+3) iron ions from water.

Conclusions. The significance of obtained results in the technology of natural and waste water treatment lies in the fact that the research conducted allows us to conclude about the feasibility and effectiveness of using polymineral clays as a basis for creating a wide range of new sorption materials, which in turn will also allow expanding the range of the latter.

Keywords: sorption water treatment, sorption capacity, clay, kaolinite, montmorillonite, photocolometric method

For citation: Ermilova E.Yu. Study the sorption properties of natural aluminosilicates in relation to the iron ion Fe (+3) during water treatment // News of KSUAE, 2024, № 3(69), p. 38-45, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/69.4, EDN: FKKVWW

1. Введение

Метод сорбционной очистки был и остается одним из наиболее перспективных и эффективных методов глубокой очистки природных и сточных вод химической, нефтехимической и смежных отраслей промышленности [1-3]. Несмотря на широкое применение активированного угля, дороговизна его производства ставит на первый план поиск новых эффективных, и вместе с тем, широко распространенных, доступных, а значит, и недорогих неуглеродных сорбентов. В настоящее время среди последних все большую популярность находят неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения: дисперсные кремнеземы, цеолиты, глинистые породы, и т.д. [4,5]. Применение этих сорбентов обусловлено такими свойствами, как избирательность, достаточно высокая сорбционная емкость, катионообменные свойства некоторых из них [6,7].

В последнее время популярными стали неорганические сорбенты, применяемые для очистки воды – глинистые породы, обладающие развитой микропористой структурой различных размеров в зависимости от типа минерала. Кроме того, большинству из них присуща слоистая жесткая или расширяющаяся - набухающая структура.

Глинистые минералы в основном используются для обесцвечивания воды [8], удаления неорганических примесей и токсичных хлорорганических соединений и гербицидов, а также различных синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ) [9,10].

Наиболее изученными остаются природные каркасные алюмосиликаты – цеолиты [11,12]. Однако, не смотря на их эффективность, запасы цеолитов ограничены как

количественно, так и территориально. В связи с чем, внимание ученых обращено на поиск и разработку новых широко распространенных природных алюмосиликатных сорбентов глинистого типа [13-15]. Среди последних, для удаления из воды органических примесей наиболее эффективно зарекомендовали себя монтмориллонитовые глины за счет вторичной расширяющейся пористой структуры [16,17]. Однако, используемые методы химической активации для увеличения сорбционной способности достаточно трудоемки, не смотря на свою высокую эффективность [18,19]. Кроме того, запасы монтмориллонитовых глин также ограничены как территориально, так и количественно. А острая необходимость в них в нефтедобывающей и керамической промышленности, делает их в определенной степени дефицитным материалом.

В связи с вышесказанным, **целью работы** является исследование возможности применения некоторых глинистых пород в качестве сорбционных материалов по отношению к ионам железа при очистке воды.

Основными задачами исследования является изучение сорбционной способности глинистых материалов путем определения содержания железа до и после сорбции, установление оптимального времени контакта сорбат-сорбент, а также влияние pH на процесс сорбции.

2. Материалы и методы

На основе литературного обзора и анализа существующих на сегодняшний день исследований в данной области в качестве экспериментальных материалов были выбраны три основных типа глин: монтмориллонитовая, каолинитовая, полиминеральная. Размер частиц глинистых материалов не превышал 1 мм. Минеральный состав выбранных глин приведен в таблице 1.

Таблица 1

Минеральный состав глин

Минерал, % от массы	Монтмориллонитовая	Каолинитовая	Полиминеральная
Кварц	22	7	38
Альбит	12	-	19
Микроклин	10	-	11
Монтмориллонит	29	-	11
Мусковит	14	5	8
Каолинит	4	88	-

Для исследования сорбционной способности глин по отношению к иону железа Fe (+3) был создан модельный раствор 6-ти водного хлористого железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Концентрация ионов железа в 1 л раствора составила 2,8 мг.

В каждые 100 мл модельного раствора добавлялась навеска глин по 10 г.

Время контакта сорбат-сорбент было принято на основании данных литературного обзора [20] - 30 мин и 1 час при температуре 20 °С.

Концентрация ионов железа определялась фотоколориметрическим методом на спектрофотометре УФ-3000, при длине волны 510 нм по методике, описанной в ГОСТ 4011. Для чего отбиралась проба 50 мл, для консервирования добавлялась соляная кислота 0,2 мл плотностью 1,19 г/см³. Проба нагревалась до кипения и упаривалась до объема 35-40 мл. Затем раствор охлаждался до комнатной температуры, добавляли 1 мл хлористого аммония, 1 мл сульфасалициловой кислоты, 1 мл аммиака. Раствор тщательно перемешивался после добавления каждого реактива.

Измерение значения pH производилось с помощью pH-метра на приборе TitroLine 5000.

3. Результаты и обсуждение

После добавления сорбирующего материала в модельный раствор измерялся pH. Как видно из графика зависимости изменения pH от времени контакта сорбента с модельным раствором 6-ти водного хлористого железа на рис. 1, во всех случаях pH раствора увеличивается со временем. При добавлении полиминеральной глины pH

увеличился в 2 раза, монтмориллонитовой глины – в 1,3 раза, при добавлении каолинитовой глины увеличился незначительно.

Для полиминеральной и монтмориллонитовой глин pH увеличился за 30 мин на 18%, а для каолинитовой только на 2% по сравнению с первоначальным pH.

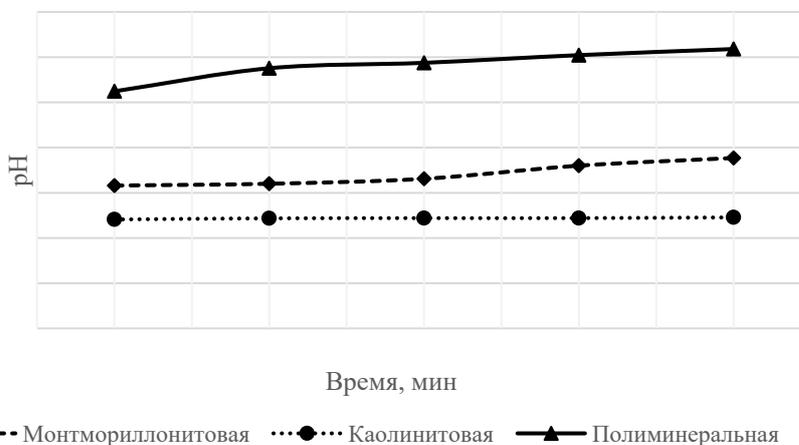


Рис. 1. График изменения pH раствора со временем в зависимости от сорбирующего материала (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Graph of pH changes in solution over time depending on the sorbing material (illustration by the authors)

Из рис. 2 видно, что pH всех растворов через час увеличивается незначительно, в среднем на 2-4% по сравнению с pH растворов через 30 мин, на основании чего можно заключить, что 30 мин оптимальное время контакта сорбата и сорбента с точки зрения роста сорбционной активности.

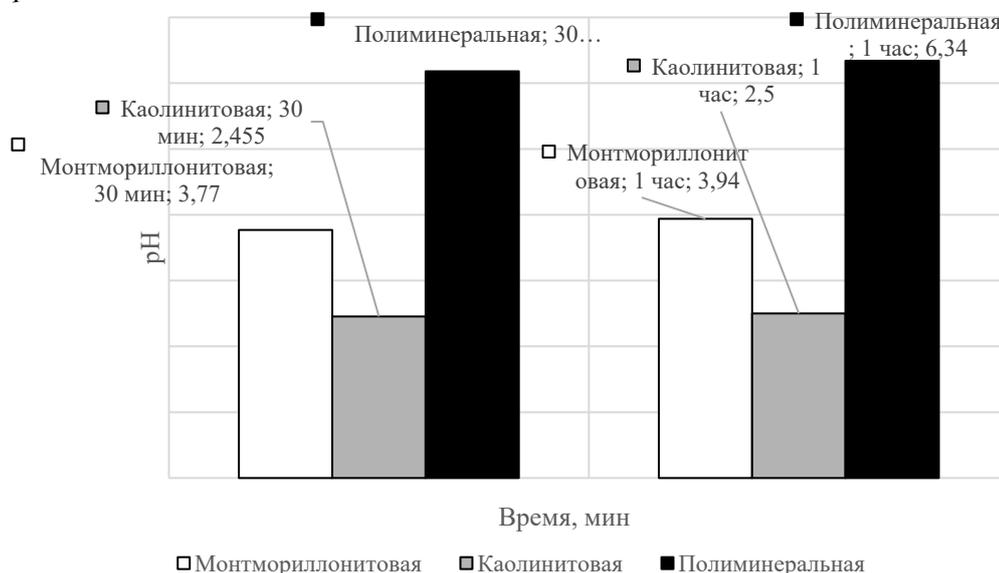


Рис. 2. График изменения pH раствора через 30 мин и 1 час в зависимости от сорбирующего материала (иллюстрация авторов)

Fig. 2. Graph of pH changes in solution after 30 minutes and 1 hour depending on the sorbing material (illustration by the authors)

Далее определялась концентрация ионов железа фотоколориметрическим методом по методике ГОСТ 4011-72. Для чего был построен градуировочный график (рис. 3) на модельном растворе с различным содержанием ионов железа, по которому после измерения оптической плотности растворов (Abs) определялось фактическое содержание ионов железа Fe (+3) в растворе.

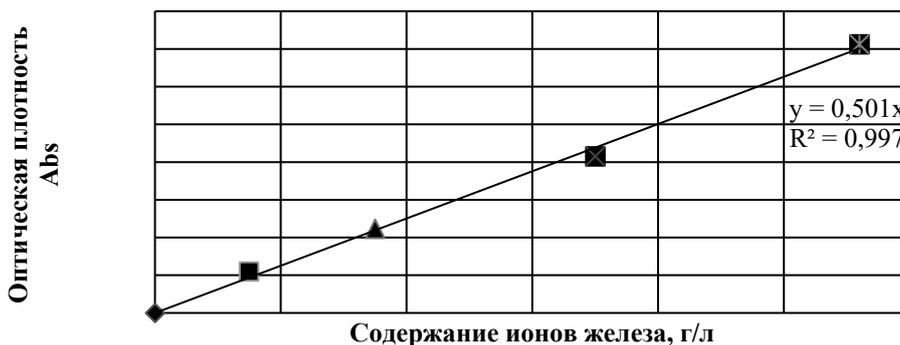


Рис. 3. Градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от содержания ионов железа (иллюстрация авторов)

Fig. 3. Calibration graph of dependence the solution optical density on the iron ions content (illustration by the authors)

На рис. 4 представлено изменение содержания железа в растворе в зависимости от времени контакта сорбат-сорбент через 30 мин и 1 час. На основании этого рисунка можно заключить, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к иону железа обладала полиминеральная глина, наименьшей – каолинистая глина. На основании литературных данных, можно заключить о том, что чем выше рН раствора изначально, тем лучше идет сорбционный процесс. Так, значение рН для полиминеральной глины в начале исследования составлял 5,2, в то время как для каолинистой только 2,41. При этом, оптимальным временем выдержки раствора является 30 мин, так как через 1 час сорбционная способность обратно уменьшается.

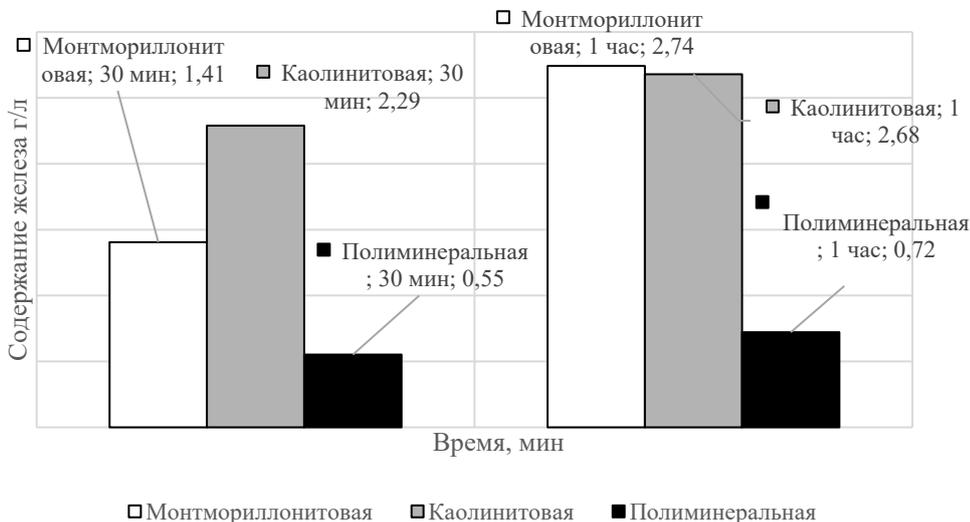
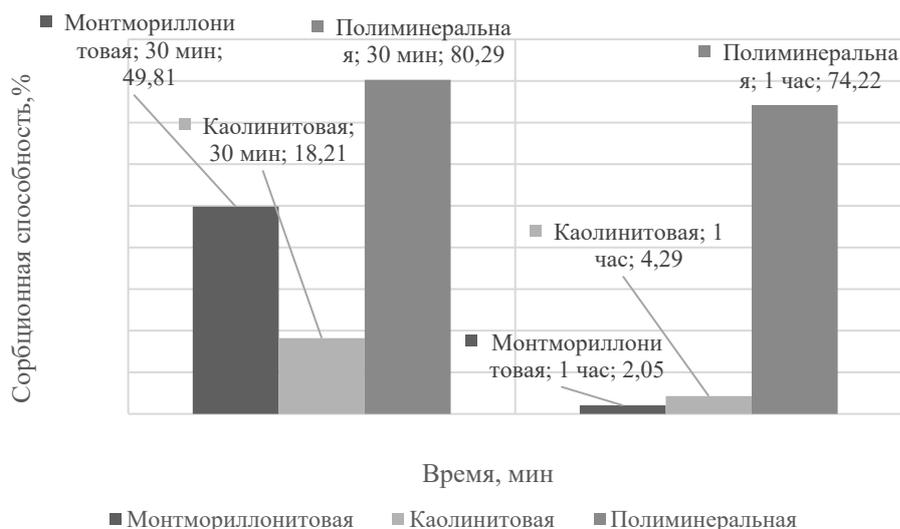


Рис. 4. График содержания ионов железа в растворе после сорбции в течении 30 мин и 1 часа (иллюстрация авторов)

Fig. 4. Graph of the iron ions content in solution after sorption during 30 minutes and 1 hour (illustration by the authors)

Сорбционная способность глин согласно рис.5 через 30 мин контакта сорбат-сорбент составляет: для полиминеральной – 80%, для монтмориллонитовой – 50%, для каолиновой – 20%.

При этом наблюдается ее уменьшение со временем: для монтмориллонитовой глины почти на 95%, для каолинистой – на 76 %, для полиминеральной – на 8%.



17.11.2024

Рис. 5. График зависимости сорбционной способности глин от времени сорбционного контакта (иллюстрация авторов)

Fig. 5. Graph of dependence of the clay sorption capacity on sorption contact time (illustration by the authors)

Полученные данные свидетельствуют о возможности и целесообразности применения полиминеральных глин, наряду с монтмориллонитовыми, в качестве эффективного сорбционного материала, позволяющего извлекать ионы железа Fe (+3) из воды. Кроме того, полученные результаты не только не противоречат ранее опубликованным работам, но в определенной степени дополняют известные исследования в данной области [13,14].

4. Заключение

На основании изложенных экспериментальных результатов были сделаны следующие выводы:

- при добавлении сорбента происходит увеличение pH раствора, что может свидетельствовать о протекании ионнообменной реакции между кристаллической решеткой глинистых минералов и ионами железа.

- наибольшей сорбционной способностью обладает полиминеральная глина, наименьшей – каолинитовая.

- оптимальным временем контакта сорбат-сорбент является 30 мин. При повышении времени реакции до 1 часа наблюдается обратная реакция десорбции, что может объясняться более высокой реакционной способностью алюминия в химическом ряду напряженности металлов, в связи с чем, алюминий вытесняет железо и обратно встраивается в кристаллическую решетку минералов глин.

Список литературы/ References

1. Качалова Г. С. Коагуляционно-сорбционная очистка сточных вод. Вода и экология: проблемы и решения. 2019. № 2(78). С. 32-39. DOI 10.23968/2305-3488.2019.24.2.32-39. [Kachalova G.S. Coagulation and sorption treatment of wastewater // Water and ecology: problems and solutions. 2019. № 2(78). P. 32-39.]
2. Rashid R., Shafiq I., Akhter P. *et al.* A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method // Environ Sci Pollut Re. 2021. № 28. P. 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>.
3. Муллагалиев А.Р., Бусарев А.В., Шешегова И.Г. К вопросу удаления бора из природных вод // В сборнике: Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения. Материалы XII Национальной конференции с международным участием. Саратов, 2022. С. 65-68

- [Mullagaliyev A.R., Busarev A.V., Sheshegova I.G. On the issue of boron removal from natural waters // In collection: Modern problems and prospects for the development of construction, heat and gas supply and energy supply. Proceedings of the XII National Conference with international participation. Saratov, 2022. P. 65-68.]
4. Al-Sahari M., Al-Gheethi A.A.S., Radin Mohamed, R.M.S. Natural coagulates for wastewater treatment; A review for application and mechanism // In Prospects of fresh market wastes management in developing countries. Springer. 2020. P. 17–31. https://doi.org/10.1007/978-3-030-42641-5_2.
 5. Vdovin E.A., Bulanov P.E., Stroganov V.F., Morozov V.P. Structure of clay minerals of road soil-cement during complex modification. Magazine of Civil Engineering. 2024. № 17(5). Article no. 12809. <https://doi.org/10.34910/MCE.128.9>
 6. Khan S., Ajmal, S., Hussain, T. *et al.* Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions. J Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences. 2023. <https://doi.org/10.1007/s43994-023-00083-0>.
 7. Данилова Г.Н., Горелова Е.И. Экологическая оценка природных и сточных вод и их сорбционная очистка от соединений тяжелых металлов // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. 2020. № 2(15). С. 140-144. [Danilova, G. N., Gorelova E.I. Environmental assessment of natural and waste waters and their sorption purification from heavy metal compounds // Technologies and commodity science of agricultural products. 2020. № 2(15). P. 140-144.]
 8. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982/ 168 с. [Smirnov A.D. Sorption water purification. L.: Chemistry, 1982. 168 p.]
 9. Дудина С. Н. Модифицирование сорбентов на основе природных глинистых материалов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2013. № 24(167). С. 131-134. [Dudina, S.N. Modification of sorbents based on natural clay materials // Scientific bulletins of the Belgorod State University. Series: Natural Sciences. 2013. № 24(167). P. 131-134.]
 10. Agayeva Z.R., Bayramova S.S., Rafiyeva H.I. [et al.]. The use of aluminosilicate clays as sorbents in the purification of media from heavy metal ions // Azerbaijan Chemical Journal. 2022. № 2. P. 100-106. – DOI 10.32737/0005-2531-2022-2-100-106.
 11. Дьячкова Т. Ю., Макарова И. А., Ваганова Е. С. Сорбционная очистка растворов от ионов тяжелых металлов с применением цеолита, модифицированного углеродными нанотрубками // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2019. Т. 11, № 2. С. 16-27. DOI 10.14529/chem190202. [Dyachkova T.Yu., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A., Mosunova T.V. Sorption purification of solutions from heavy metal ions using zeolite modified by carbon nanotubes // Bulletin of the South Ural State University. Series: Chemistry. 2019. № 2. P. 16-27.]
 12. Обуздина М.В., Руш Е.А. Моделирование сорбционных процессов очистки сточных вод модифицированными цеолитами // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2022. Т. 30. № 3. С. 240–249. <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-3-240-249>. [Obuzdina MV, Rush EA. Simulation of sorption processes of wastewater treatment by modified zeolites. RUDN Journal of Ecology and Life Safety. 2022. 30(1). P. 240–249.]
 13. Степанов, С. В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К. Физико-химические свойства нового сорбента на основе глин // Градостроительство и архитектура. 2019. Т. 9, № 1(34). С. 52-56. – DOI 10.17673/Vestnik.2019.01.9. [Stepanov, S.V., Panfilova O.N., Abdugaffarova K.K. Physicochemical properties of a new sorbent based on clays // Urban planning and architecture. 2019. Vol. 9, № 1(34). P. 52-56. – DOI 10.17673/Vestnik.2019.01.9]
 14. Пимнева Л. А. Использование природных глин в качестве сорбентов для очистки природных и сточных вод // Успехи современного естествознания. 2023. № 7. С. 103-108. DOI 10.17513/use.38078. [Pimneva L. A. The use of natural clays as sorbents for the purification of natural and waste waters // Advances in modern natural science.

2023. № 7. P. 103-108. DOI 10.17513/use.38078]
15. Стрелков А.К., Степанов С.В., Панфилова О.Н., Арбузов А.В. Доочистка сточных вод от тяжелых металлов природными и модифицированными глинодержащими сорбентами // Водоснабжение и санитарная техника. 2021. № 5. С. 30-37. DOI 10.35776/VST.2021.05.03. [Strelkov A.K., Stepanov S.V., Panfilova O.N., Arbuzov A.V. Additional treatment of wastewater from heavy metals using natural and modified clay-containing sorbents // Water supply and sanitary technology. 2021. № 5. P. 30-37. DOI 10.35776/VST.2021.05.03.]
 16. Саидов Б. Ю. у., Алимов У. К., Ахмаджонов А. Н. у. Вопрос о перспективности применения бентонитовой глины в качестве сорбента для очистки различных видов растворов. Краткий обзор // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. 2020. Т. 1, № 1. – С. 23-30. – DOI 10.24412/2181-144X-2020-1-23-30. [Saidov B. Yu. u., Alimov U. K., Akhmadzhonov A. N. The question of the prospects of using bentonite clay as a sorbent for the purification of various types of solutions. Brief overview // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. 2020. Vol. 1, № 1. P. 23-30. DOI 10.24412/2181-144X-2020-1-23-30]
 17. Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21, № 3. С. 79-90. DOI 10.18599/grs.2019.3.79-90. [Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries // Georesursy. 2019. Vol. 21, № 3. P. 79-90. DOI 10.18599/grs.2019.3.79-90].
 18. Барыльченко, О. Ю. Химическая активация сорбентов на основе природных глинистых минералов // Фундаментальные исследования в области химии, биологии и экологии : Материалы международной студенческой научно-практической конференции, Оренбург, 24–25 октября 2022 года. Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2022. С. 116-118. [Barylchenko, O. Yu. Chemical activation of sorbents based on natural clay minerals // Fundamental research in chemistry, biology and ecology: Proceedings of the international student scientific and practical conference, Orenburg, October 24–25, 2022. Orenburg: Orenburg State University, 2022. P. 116-118. /VST.2021.05.03.]
 19. Калыкова, Г. С. Физико - химические исследования получения глинозема, сорбентов из каолиновых глин южного региона Кыргызстана // Известия Национальной Академии наук Кыргызской Республики. 2023. № 1. С. 134-143 [Kalykova, G. S. Physicochemical studies of the production of alumina, sorbents from kaolinite clays of the southern region of the region // News of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic. 2023. № 1. P. 134-143]
 20. Евтюхов С. А., Березюк В. Г. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1454-1457. [Evtyukhov S. A., Berezyuk V. G. Study of the sorption properties of aluminosilicates (clay, loam, sandy loam, zeolite) // Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76. № 9. P. 1454-1457].

Информация об авторах

Ермилова Елизавета Юрьевна, кандидат технических наук, старший преподаватель, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация
E-mail: 447-7@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8091-4851

Information about the authors

Elizaveta Yu. Ermilova, candidate of technical sciences, senior lecturer, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation
E-mail: 447-7@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8091-4851