

УДК 544.72:546.72

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Полещук И.Н., Пинигина И.А., Созыкина Е.С.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

В данной работе объектами исследования явились природные сорбенты: каолинит и монтмориллонит. Цель работы: исследование сорбционных свойств природных сорбентов – монтмориллонита и каолинита по отношению к ионам железа (III). В ходе работы проведено исследование процесса адсорбции ионов железа (III) из модельных растворов с концентрациями от 0,04 моль/л до 0,2 моль/л на природных сорбентах при температурах 298; 318 и 333 К в статических условиях. Начальную и равновесную концентрацию ионов железа (III) в растворах определяли комплексонометрическим титрованием. В работе приведены расчетные и экспериментальные значения величин pH в исходных растворах до сорбции и в растворах после сорбции. Получены количественные характеристики процесса сорбции катионов железа. Рассчитаны предельные значения сорбции катионов железа (III) на исследованных сорбентах. На основе вычисленных величин адсорбции для ионов железа были построены адсорбционные изотермы Ленгмюра, которые характеризуют сорбционные свойства исследуемых сорбентов и описывают характер сорбции катионов исследуемого металла. Изотермы адсорбции были обработаны с помощью уравнения Ленгмюра, а затем графически определены постоянные величины адсорбционной изотермы Ленгмюра ( $T_{\infty}$  и K). Полученные результаты указывают, что каолинит имеет большее число активных центров и обладает большим сродством по отношению к ионам железа. Проведенные исследования позволяют рекомендовать природные сорбенты каолинит и монтмориллонит для очистки водных растворов от ионов железа (III).

**Ключевые слова:** природные сорбенты, изотермы сорбции, статические условия, ионы железа (III), водородный показатель, параметры сорбционного процесса

## EXTRACTING IONS OF IRON (III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL SORBENTS

Poleshchuk I.N., Pinigina I.A., Sazykina E.S.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tyumen Industrial University», Tyumen, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

In this work, the objects of study were natural sorbents: kaolinite and montmorillonite. Objective: to study the sorption properties of natural sorbents – montmorillonite and kaolinite with respect to iron (III) ions. In the course of the work, the process of adsorption of iron (III) ions from model solutions with concentrations from 0.04 mol / l to 0.2 mol / l on natural sorbents at temperatures of 298, 318 and 333 K under static conditions was studied. The initial and equilibrium concentration of iron (III) ions in solutions was determined by complexometric titration. The paper presents the calculated and experimental pH values in the initial solutions before sorption and in solutions after sorption. The quantitative characteristics of the process of sorption of iron cations are obtained. The limiting values of the sorption of iron (III) cations on the sorbents studied were calculated. On the basis of the calculated values of adsorption for iron ions, Langmuir adsorption isotherms were constructed, which characterize the sorption properties of the sorbents under study and describe the nature of sorption of the metal cations. The adsorption isotherms were processed using the Langmuir equation, and then the constant values of the Langmuir adsorption isotherm ( $T_{\infty}$  and K) were graphically determined. The results indicate that kaolinite has a greater number of active sites and has a greater affinity for iron ions. The conducted studies allow us to recommend natural sorbents kaolinite and montmorillonite for the purification of aqueous solutions from iron (III) ions.

**Keywords:** natural sorbents, sorption isotherms, static conditions, iron (III) ions, hydrogen index, parameters of the sorption process

Железо – жизненно важный для организма человека микроэлемент, который участвует в процессах кроветворения, дыхания, окислительно-восстановительных реакциях и иммунобиологических процессах. В организме взрослого человека железа содержится примерно 4 грамма, более половины (около 2,5 г) приходится на гемоглобин. Суточная потребность организма в этом микроэлементе составляет от 10 до 30 мг. Однако избыточное содержание железа может создавать питательную среду для роста вредных микроорганизмов и клеток злокачественных опухолей, осложняет протекание болезней Паркинсона и Альцгеймера. Этот элемент способен накапливаться до токсических концентраций в органах и тка-

нях, включая печень, суставы, эндокринные железы и сердце [1].

Излишнее количество железа, поступающее извне в организм человека – это повышенный уровень этого микроэлемента в питьевой воде. По санитарным нормам России концентрация железа в воде для хозяйственно-бытовых нужд не должна превышать 0,3 мг/л [2]. Наличие избыточного количества железа можно определить и на вкус. При концентрации железа 1–1,5 мг/л вода имеет неприятный металлический привкус, желтовато-бурую окраску и повышенную мутность. Такая вода приводит в нерабочее состояние бытовую технику, систему отопления и нагревания воды, вызывает развитие железобактерий, отложе-

ние осадка в трубах и их засорение. Таким образом, удаление избыточного железа из воды (обезжелезивание), понижение его концентрации до норм ПДК является одной из насущных задач водоподготовки.

Одним из перспективных и эффективных методов является сорбционный. Для очистки воды от железа используются как природные сорбенты, так и синтетические. В настоящее время широко изучаются сорбционные свойства различных природных сорбентов [3–5]. Такие сорбенты, как правило, имеют невысокую стоимость, являются легкодоступными и возможно исключение стадии регенерации.

В Тюменской области имеются большие залежи природных сорбентов разного химического и минералогического состава. Поэтому исследование сорбционных свойств местных сорбентов является актуальным.

На кафедре общей и специальной химии Тюменского индустриального университета ведется исследовательская работа по изучению сорбционных свойств природных сорбентов к тяжелым металлам [6–8].

Цель исследования: в настоящей работе исследовались сорбционные свойства природных сорбентов – монтмориллонита и каолинита по отношению к ионам железа (III).

#### Материалы и методы исследования

Исследуемые сорбенты измельчали и использовали фракцию с размером зерен 1–2 мм. Исходный раствор с приближенной концентрацией 1 моль/л готовили растворением навески  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (квалификация «х.ч.») в бидистиллированной воде, а затем уточняли ее комплексометрическим титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии салициловой кислоты в качестве индикатора в среде ацетатного буфера [9]. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора. Эксперимент проводили при температурах 298; 318 и 333 К. Исследуемый сорбент массой 1 г заливали 50 мл модельного раствора и оставляли до установления равновесия на 5 дней. Затем сорбент от раствора отделяли через плотный фильтр «синяя лента», анализировали остаточное содержание ионов железа и измеряли pH на иономере И-130. На основе результатов, полученных

после титрования, рассчитывали величину сорбции и строили изотерму сорбции Ленгмюра в координатах «сорбция, ммоль/г – равновесная концентрация исследуемого катиона, ммоль/мл». Опыты проводили при трехкратном повторении. Относительные отклонения составили 0,7–8,5%.

Природный каолинит – основной компонент многих глин. Он формируется при выветривании мелких частиц полевых шпатов, кварца и других горных пород под воздействием кислотной среды. Структура каолинита – чешуйчатая, состоит из многочисленных слоев. Каждый структурный слой каолинита состоит из тетраэдров  $\text{Si} - \text{O}_4$ , имеющих три общих кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и гидроксидом. Из-за такой структуры химический состав каолинитов исключительно стабилен и изоморфные замещения практически отсутствуют. Монтмориллонит – глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, группе смектитов. Структура монтмориллонита имеет вид симметрично сложенных пачек слоев. Благодаря присутствию изоморфных замещений, большой удельной поверхности (до 600–800  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и сравнительно легкому проникновению ионов в межпакетное пространство минерал имеет большую емкость катионного обмена [10].

В табл. 1 представлен химический состав исследуемых сорбентов, полученный с помощью электронной микроскопии [11, 12].

#### Результаты исследования и их обсуждение

По изотерме сорбции можно получить сведения о сорбционных свойствах исследуемых сорбентов. Для построения изотермы рассчитывали количественную характеристику сорбционного процесса – удельную адсорбцию ( $\Gamma$ ). Величину удельной адсорбции вычисляли по уравнению

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m_c},$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация ионов железа, ммоль/мл;  $V$  – объем модельного раствора, мл;  $m_c$  – масса исследуемого сорбента, г.

Таблица 1

Химический состав монтмориллонита и каолинита

Содержание	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Монтмориллонит						
М, % мас.	54,0	20,73	0,75	3,07	0,44	9,43
Каолинит						
М, % мас.	54,55	27,23	1,29	0,96	3,81	9,94

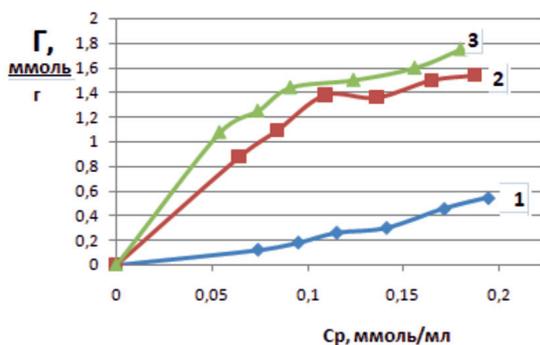


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов железа из растворов хлорида железа (III) при различной температуре, К: 298 (1), 313 (2), 333 (3) на монтмориллоните

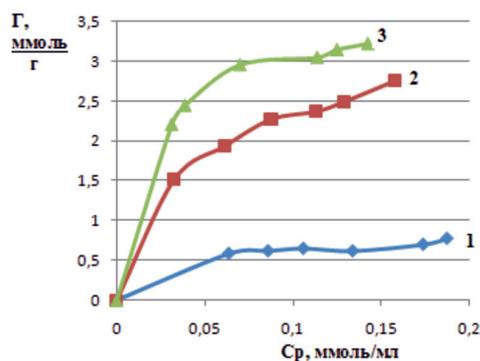
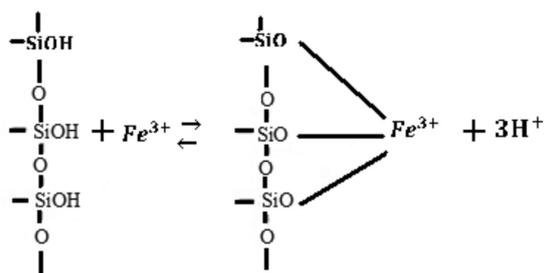


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов железа из растворов хлорида железа (III) при различной температуре, К: 298 (1), 313 (2), 333 (3) на каолините

Затем строили изотерму сорбции – графическую зависимость удельной адсорбции от равновесной концентрации ионов железа в модельных растворах. На рис. 1 представлены изотермы на монтмориллоните, на рис. 2 – на каолините.

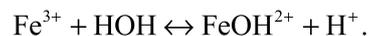
С увеличением концентрации ионов железа в исследуемых растворах и температуры удельная сорбция возрастает. Сорбционная емкость для каолинита составила 0,872 ммоль/г, для монтмориллонита – 0,598 ммоль/г. На приведенных изотермах в области равновесной концентрации 0,12 ммоль/мл (рис. 1), и в области концентрации 0,068 ммоль/мл (рис. 2) наблюдается перегиб, что говорит об изменении механизма сорбции. Можно предположить, что вначале сорбция ионов железа (III) происходит по ионообменному механизму. Такой процесс можно представить в виде схемы:



В дальнейшем сорбция ионов железа также протекает по ионообменному механизму, но на менее доступных активных центрах, расположенных на участках исследуемых сорбентов с более высокой степенью дисперсности.

В процессе сорбции концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе уменьшается, часть ио-

нов подвергается гидролизу по первой ступени, что можно представить уравнением



В результате гидролиза происходит непрерывное уменьшение величины водородного показателя (рН) среды. Величину рН можно рассчитать по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_B - \frac{1}{2} \lg C, \quad (1)$$

где  $K_B$  – константа диссоциации слабого основания, для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , она равна  $1,35 \cdot 10^{-12}$  [13];  $C$  – концентрация гидролизующихся катионов железа, моль/л.

Зависимость расчетной величины рН от концентрации ионов железа представлена на рис. 3, а, из которого видно, что при уменьшении концентрации ионов железа рН в растворе увеличивается. Такая же зависимость наблюдалась и в эксперименте – рН измеряли в исходных растворах, и в растворах после установления равновесия. На рис. 3, б, представлена зависимость рН от концентрации ионов железа (III) на монтмориллоните. Для каолинита получены подобные зависимости.

Изотермы адсорбции обрабатывали с помощью уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2)$$

или в линейной форме [14]:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot C, \quad (3)$$

где  $\Gamma$  – сорбционная емкость сорбента, моль/г;  $\Gamma_{\infty}$  – предельная сорбционная емкость монослоя, моль/г;  $K$  – константа сорбционного равновесия;  $C$  – равновесная концентрация ионов железа, моль/л.

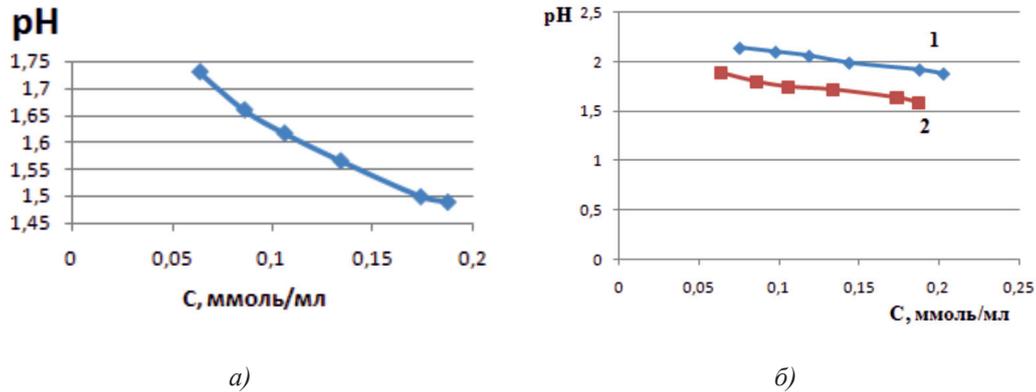


Рис. 3. Зависимость pH раствора хлорида железа от концентрации ионов железа (III): а) расчетные значения; б) экспериментальные значения в исходных растворах до сорбции (1) и в растворах после сорбции (2)

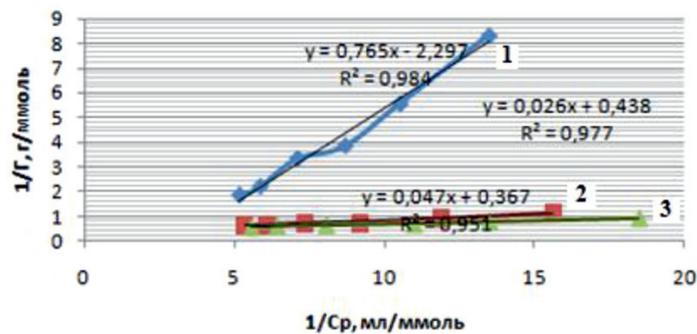


Рис. 4. Линейные изотермы Ленгмюра для сорбции ионов железа на монтмориллоните при различных температурах: 1 – 298 К, 2 – 318 К, 3 – 333 К

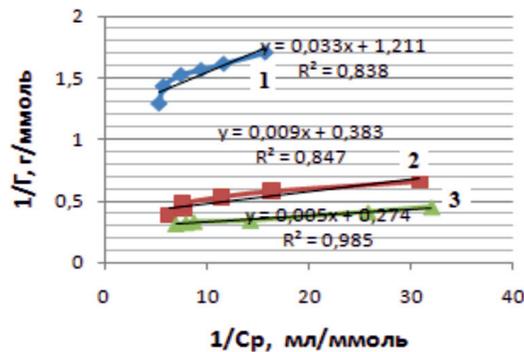


Рис. 5. Линейные изотермы Ленгмюра для сорбции ионов железа на каолините при различных температурах: 1 – 298 К, 2 – 318 К, 3 – 333 К

Полученные линейные изотермы для монтмориллонита (рис. 4) и для каолинита (рис. 5) позволяют графически определить постоянные параметры адсорбционной изотермы Ленгмюра ( $\Gamma_\infty$  и  $K$ ). На оси ординат отсекается отрезок, равный  $\frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K}$ , а тангенс угла наклона полученной прямой  $\text{tg}\alpha = 1/\Gamma_\infty$  [15].

Рассчитанные значения постоянных величин уравнения Ленгмюра приведены в табл. 2.

Сравнивая величины параметров сорбционного процесса, представленные в табл. 2, видно, что каолинит обладает большим числом активных центров, чем монтмориллонит. Сродство к ионам железа проявляется у каолинита также в большей степени.

Таблица 2

Параметры сорбции ионов железа (III) на природных сорбентах при различных температурах

Температура, К	1 степень			2 степень		
	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	K, г/ммоль	$R^2$	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	K, г/ммоль	$R^2$
монтмориллонит						
298	19,31	54,33	0,984	2,85	6,84	0,992
318	11,28	32,13	0,977	1,86	3,54	0,924
333	3,46	0,59	0,951	0,72	3,25	0,961
каолинит						
298	21,13	65,23	0,838	4,76	51,62	0,986
318	12,56	41,72	0,847	3,25	32,03	0,964
333	6,34	1,61	0,985	4,25	12,24	0,955

Константа сорбционного взаимодействия (K) пропорциональна энергии взаимодействия молекул сорбтива с адсорбентом. Чем больше величина K, тем сильнее такое взаимодействие. Из представленных данных табл. 2 следует, что при увеличении температуры энергия взаимодействия молекул сорбтива с адсорбентом уменьшается.

#### Выводы

В результате проведенных исследований по извлечению ионов железа (III) из водных растворов в статических условиях выявлено, что природные сорбенты – каолинит и монтмориллонит – обладают сорбционными свойствами по отношению к ионам железа (III). Изотермы сорбции ионов железа (III) в широком интервале концентраций раствора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  подчиняются уравнению Ленгмюра. Рассчитаны предельные значения сорбции катионов железа (III) на монтмориллоните и каолините, что позволяет предположить использование исследованных сорбентов для извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов.

#### Список литературы

1. Добротворская С.Г. Анатомия и физиология основных систем и органов человека. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. 96 с.
2. ГОСТ 4011-72. Методы измерения массовой концентрации общего железа. В вед. 01.01.1974. Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР от 09.10.72. № 1855. 13 с.
3. Ватин Н.И., Чечевичкин В.Н. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод // Инженерно-строительный журнал. 2013. № 2. С. 81–88.
4. Иванова Е.С., Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Структура и сорбционные свойства H-формы глины Луковского месторождения Псковской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т.14. Вып. 2. С. 254–259.
5. Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Сорбция ионов молибдена (VI) на природных минеральных сорбентах // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 11. С.1917–1923.
6. Полещук И.Н., Малышкина В.В. Сорбционная активность каолинита по отношению к ионам цинка // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 19. С. 272–274.
7. Pimneva L., Malyskhina E., Salnikova E. Regularities of sorption of cations of zinc and copper by natural sorbent. Procedia Engineering. 2016. no. 165. P. 279–283. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.784.
8. Пимнева Л.А., Лебедева А.А. Исследование сорбции ионов меди (II) природным сорбентом // Фундаментальные исследования. 2016. № 12. С. 329–333.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
10. Булах А.Г., Кривовчев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия. М.: Академия, 2008. 416 с.
11. Pimneva L., Poleschuk I. Extraction of ions of zinc and copper by modified kaolinite forms. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 451 (2018) 012224. DOI: 10.1088/1757-899X/451/1/012224.
12. Pimneva L. Absorption of copper ions of natural montmorillonite clay. MATEC Web of Conferences 106 (2017) 03008. DOI: 10.1051/mateconf/201710603008.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1974. 454 с.
14. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М.: Лань, 2010. 410 с.
15. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.