



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья  
УДК 544.723.2  
doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11720

### Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита

Анастасия Анатольевна Белозерова<sup>1,2</sup>✉,  
Надежда Викторовна Печищева<sup>1,2</sup>, Денис Павлович Ординарцев<sup>1</sup>,  
Ирина Алексеевна Холманских<sup>1,2</sup>, Константин Юрьевич Шуняев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, aa\_belozerova@mail.ru✉

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Мышьяк – токсичный и канцерогенный элемент, загрязнение природных вод мышьяком является проблемой мирового масштаба. Известно, что неорганические соединения As (III) более токсичны, чем неорганические соединения As (V). Очистка воды от As (III) и As (V) с использованием адсорбционных материалов на основе глинистых минералов на сегодняшний день вызывает все больший интерес. В настоящей работе исследована возможность очистки водных растворов от As (III) и As (V) с использованием композиционных сорбентов, созданных модификацией монтмориллонита. Монтмориллонит, модифицированный наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и катионным поверхностно-активным веществом, показал лучшую степень извлечения As (III) и As (V) из водных растворов по сравнению с другими модификациями. Степень извлечения As (III) и As (V) монтмориллонитом, модифицированным наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и катионным поверхностно-активным веществом, не зависит от pH раствора и составила более 95%. Установлены оптимальные условия извлечения As (III) и As (V) из водных растворов с использованием монтмориллонита, модифицированного наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и катионным поверхностно-активным веществом. Показано, что в присутствии ионов Fe (III) степень извлечения As (III) и As (V) монтмориллонитом, модифицированным наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и катионным поверхностно-активным веществом, уменьшается до 69%. Наибольшее влияние на степень извлечения As (III) и As (V) оказывает Cr (III): степень извлечения As (III) и As (V) с использованием монтмориллонита, модифицированного наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и катионным поверхностно-активным веществом, в его присутствии уменьшается и составляет 40 и 25% соответственно. Вместе с As (III) и As (V) из раствора практически полностью извлекается Cu (II). Процесс адсорбции As (III) и As (V) на монтмориллоните, модифицированном наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и катионным поверхностно-активным веществом, лучше всего описывает модель Ленгмюра. Сорбционная емкость модифицированного монтмориллонита для As(III) и As(V) составила 9.9 и 7.6 мг/г соответственно.

**Ключевые слова:** мышьяк, монтмориллонит, модифицированный монтмориллонит, катионное поверхностно-активное вещество, магнетит, сорбционная емкость.

**Благодарности:** работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ 122013100200-2) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

**Для цитирования:** Белозерова А.А., Печищева Н.В., Ординарцев Д.П., Холманских И.А., Шуняев К.Ю. Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 5. С. 858-867. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11720>



Original article

## Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite

Anastasia A. Belozeroва<sup>1,2✉</sup>, Nadezhda V. Pechishcheva<sup>1,2</sup>, Denis P. Ordinartsev<sup>1</sup>,  
Irina A. Kholmanskikh<sup>1,2</sup>, Konstantin Yu. Shunyaev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia  
aa\_belozeroва@mail.ru✉

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** Arsenic is a toxic and carcinogenic element; pollution of natural waters with arsenic is a global problem. Inorganic As (III) compounds are known to be more toxic than inorganic As (V) compounds. Purification of water from As (III) and As (V) using adsorption materials based on clay minerals is of increasing interest today. In this study, we investigated the possibility of purifying aqueous solutions from As (III) and As (V) using composite sorbents created by modifying montmorillonite. Montmorillonite modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a cationic surfactant, showed a better degree of extraction of As (III) and As (V) from aqueous solutions compared to other modifications. The extraction rate of As(III) and As(V) by montmorillonite modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a cationic surfactant did not depend on the pH of the solution and was higher than 95%. Optimal conditions for the extraction of As (III) and As (V) from aqueous solutions have been established using montmorillonite modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a cationic surfactant. It has been shown that in the presence of Fe(III) ions, the degree of extraction of As(III) and As(V) by montmorillonite modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a cationic surfactant, decreased to 69%. Cr(III) possess the highest influence on the degree of extraction of As (III) and As (V): the degree of recovery of As (III) and As (V) using montmorillonite modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a cationic surfactant, in its presence decreases and amounts to 40 and 25%, respectively. Together with As (III) and As (V), Cu (II) was almost completely removed from the solution. Adsorption process of As(III) and As(V) on montmorillonite modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a cationic surfactant is best described by the Langmuir model. The sorption capacity of modified montmorillonite for As (III) and As (V) was 9.9 mg/g and 7.6 mg/g, respectively.

**Keywords:** arsenic, montmorillonite, modified montmorillonite, cationic surfactant, magnetite, sorption capacity.

**Acknowledgments:** the work was carried out according to the State Assignment of the IMET of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (No. 122013100200-2) and with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Development Program of the Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin in accordance with the strategic academic leadership program "Priority 2030".

**For citation:** Belozeroва A.A., Pechishcheva N.V., Ordinartsev D.P., Kholmanskikh I.A., Shunyaev K.Yu. Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) with the use of modified montmorillonite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 858-867. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11720>

### Введение

Мышьяк – токсичный и канцерогенный элемент. Мышьяк может встречаться в различных степенях окисления (-3, 0, +3, +5), но в основном существует в двух степенях окисления (+3 и +5) в экологических, биологических и геохимических образцах. Известно, что As (III) более токсичен, чем As (V), и преобладает в подземных водах [1]. Опасное воздействие мышьяка на человека в основном обусловлено потреблением загрязненной воды. Присутствие мышьяка в природной

воде связано с выщелачиванием из горных пород, отложений и техногенных отходов. Воздействие мышьяка на человека приводит к учащению случаев различных видов рака кожи, легких, печени, мочевого пузыря и почек, утолщению кожи (гиперкератозу), неврологическим расстройствам, мышечной слабости, тошноте и потери аппетита [2].

Известные традиционные методы удаления мышьяка из водного раствора включают коагуляцию, осаждение, ионный обмен, окисление озоном. Большинство этих методов связано с получением

сильно загрязненного осадка, а также характеризуются высокой стоимостью обслуживания установок, что нивелирует преимущества производительности и эффективности [3].

Использование для очистки воды адсорбционных материалов на основе глинистых минералов вызывает все больший интерес [4]. К данному типу материалов относится монтмориллонит (ММ). ММ известен своей низкой стоимостью, большой площадью поверхности, высокой химической стабильностью, высокими сорбционными свойствами к различным соединениям, например, к органическим красителям [5], хрому [6], сурьме [7], мышьяку [8-10].

В настоящей работе в качестве исходного материала для очистки водных растворов от неорганического As (III) и As (V) был выбран ММ, смектитовый глинистый минерал, и его модификации – ММ, модифицированный катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) – хлоридом додецилдиметилбензиламмония, ММ, модифицированный наночастицами  $Fe_3O_4$ , ММ, модифицированный и КПАВ, и наночастицами  $Fe_3O_4$ . Целью данной работы являлось изучение возможности очистки водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита.

### Экспериментальная часть

**Материалы и методы.** В качестве исходных материалов были использованы: монтмориллонит  $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$  (ММ) ВР®-183-FJ (Zhehejiang Feng Hong New Material Co., Ltd), содержание основного вещества 98%, КПАВ – додецилдиметилбензиламмония хлорид  $C_{21}H_{38}NCl$  (Jiangxi Simo Biological Chemical Co, Ltd). Все остальные реагенты были аналитической чистоты. На протяжении всего эксперимента использовали воду, очищенную на установке УПВА-5.

**Синтез модифицированного монтмориллонита.** Синтез сорбентов производили по методикам, описанным в работе [6]. Основой синтеза сорбента ММ: $Fe_3O_4$  было внедрение частиц железа в межслоевое пространство сорбента. Для этого к золю ММ добавляли стехиометрическое количество хлоридов железа (II) и железа (III) и после тщательного перемешивания формировали в межслоевом пространстве сорбента фазу  $Fe_3O_4$  с использованием раствора гидроксида натрия. Для синтеза композита ММ:КПАВ использовали 50% водный раствор КПАВ. Для синтеза композита ММ: $Fe_3O_4$ :ПАВ к 100 см<sup>3</sup> раствора золя композита ММ: $Fe_3O_4$  добавляли 50% раствор ПАВ в соотношении 10:1.

**Приготовление растворов.** Исходный раствор концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup>, содержащий арсенит-ионы, готовили растворением точной навески  $As_2O_3$  (ч., ООО «Новые технологии») в воде в щелочной среде и доводили объем раствора до 0.2 дм<sup>3</sup> в стандартной мерной колбе. Исходный раствор концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup>, содержащий арсенат-ионы, готовили из стандартного раствора  $H_3AsO_4$  в 0.5 М  $HNO_3$ , (1000 мг/дм<sup>3</sup>, Merck) разбавлением водой в стандартной мерной колбе объемом 0.2 дм<sup>3</sup>. Значение pH устанавливали при помощи иономера И160-МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов 0.1 и 1 М  $HCl$  (о.с.ч., ООО «СИГМА-ТЕК») и 0.1 и 1 М  $NaOH$  (ч.д.а., ООО «УфаХимПроект»). Изучение влияния кислотности раствора и массы сорбента на извлечение As (III) и As (V) из водных растворов объемом 25 см<sup>3</sup> проводили при температуре 25°C. Изучение влияния времени сорбции As (III) и As (V) проводили в статических условиях методом ограниченного объема при pH 4.

Для построения изотерм адсорбции были приготовлены растворы, содержащие As (III) и As (V) в диапазоне концентрации от 1 до 200 мг/дм<sup>3</sup> при pH 4.

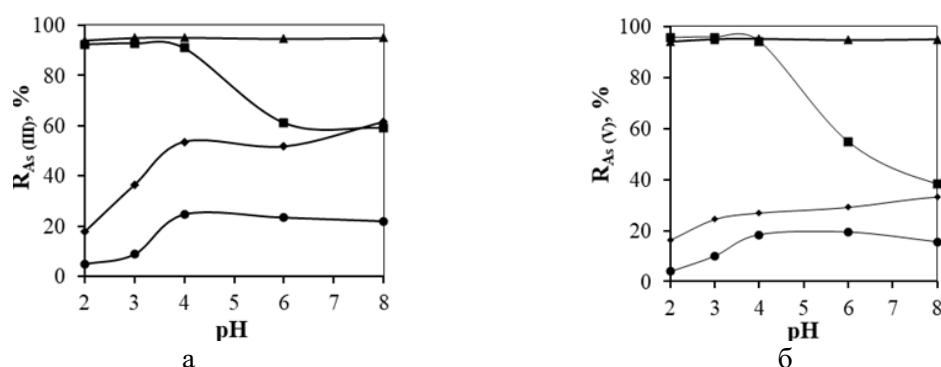


Рис. 1. Зависимость степени адсорбции As (III) (а) и As (V) (б) на MM и модифицированном MM от pH раствора; 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией

As (III)/As (V) = 10.0 мг/дм<sup>3</sup>, t = 30 минут m<sub>сорбента</sub> = 0.10 г,

—●— MM; —■— MM:КПАВ; —▲— MM: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; —◆— MM:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Fig. 1. Dependence of the degree of adsorption of As (III) (a) and As (V) (b) on MM and modified MM on the pH of the solution; 25 cm<sup>3</sup> solution with concentration As (III)/As (V) = 10.0 mg/dm<sup>3</sup>, t = 30 min, m<sub>sorbent</sub> = 0.10 g

Для изучения влияния металлов на степень извлечения As (III) и As (V) из водных растворов были приготовлены растворы, содержащие As (III) или As (V) с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> и Fe (III), Ni (II), Cu (II), V (V), Co (II), Cr (III) с концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup> при pH 4.

Содержание мышьяка в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «Spectro Blue» фирмы «SPECTRO Analytical Instruments». Спектральная линия: As I 189.042 нм. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов ионов As с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>.

Эксперименты по очистки водных растворов от As (III) и As (V) проводили с использованием MM и модифицированного MM (MM:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MM:КПАВ, MM:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), использовали 0.1 г сорбента на 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией As (III) или As (V) 10 мг/дм<sup>3</sup>. Сорбцию изучали в зависимости от концентрации As (III), As (V) в растворе, pH раствора, массы сорбента и времени контакта сорбент/раствор. Степень извлечения (R, %) As (III), As (V) рассчитывали, как отношение разницы между исходным (C<sub>0</sub>, мг/дм<sup>3</sup>) и равновесным (C<sub>p</sub>, мг/дм<sup>3</sup>)

содержанием As в растворе к исходному содержанию:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Количество адсорбированного As (III) или As (V) на 1 г сорбента (a – количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) V}{m} \quad (2)$$

где V – объем раствора, дм<sup>3</sup>; m – масса сорбента, г.

### Обсуждение результатов

Формы нахождения As (III), As (V) в растворе и влияние pH. Влияние pH на степень извлечения As (III) и As (V) из водного раствора с использованием MM и модифицированного MM, исследовали в диапазоне pH 2-8 (рис. 1). В диапазоне pH от 2 до 7 неорганический As (III) присутствует только в виде нейтральной молекулы H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. При значениях pH, близких к нейтральным (pH 7-8), медленно начинается диссоциация H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> с образованием ионов H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Неорганический As (V) при pH 2-7 существует в виде эквимольных количеств H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> и иона H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, а при pH 7 начинает образовываться HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [11].

Наибольшая степень извлечения As (III) и As (V) на ММ наблюдается при повышении рН до 4 и составляет порядка 25 и 18% соответственно, с дальнейшим ростом рН до 8 степень извлечения изменяется незначительно. Полученные данные согласуются с литературными данными, где отмечают, что с ростом рН степень извлечения As (III) на монтмориллоните увеличивается [12].

Степень извлечения As (V) из водных растворов с использованием ММ: КПАВ, увеличивается с 18 до 54% в диапазоне рН 2-4, а затем изменяется незначительно. Степень извлечения As (III) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ практически не изменяется во всем диапазоне рН. Максимальная степень извлечения As (III) и As (V) с использованием ММ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдается в диапазоне рН 2-3 и составляет 95% и при рН 6 резко падает до 61 и 55% соответственно. Для ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> степень извлечения As (III) и As (V) из водных растворов составляет более 95% в диапазоне рН 2-8, т.е., процесс сорбции практически не зависит от рН. Для дальнейших исследований по очистки водных растворов от As (III) и As (V) был выбран сорбент ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при рН 4.

Установлено, что степень извлечения As (III) из водных растворов выше, чем степень извлечения As (V) на ММ и ММ:КПАВ, это, по-видимому, связано с формами нахождения адсорбата в растворе. Как отмечалось выше, что в исследуемом диапазоне рН As (V) существует в виде H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> и иона H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, а As (III) в данном диапазоне рН только в виде нейтральных молекул H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. Поскольку поверхность ММ отрицательно заряжена, он плохо сорбирует анионы, в том числе H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> [13]. Адсорбция анионов на ММ потенциально возможна благодаря наличию на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв терминальных (концевых) силанольных и алюминольных групп (Si-OH; Al-OH), которые в зависимости от рН среды могут нести либо

положительный, либо отрицательный заряд. В кислой среде или после предварительного протонирования ММ анионы могут адсорбироваться на нем благодаря электростатическому притяжению к противоположно заряженной поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв [14].

Влияние массы сорбента на степень извлечения As (III) и As (V). Эффективность извлечения мышьяка из водных растворов с использованием ММ и модифицированном ММ исследовали в зависимости от массы сорбента, рН раствора при этом поддерживали на уровне 4.0.

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения As (III) и As (V) в зависимости от массы сорбента ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что для извлечения из 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> более 99% As(III) необходимо 0.25 г сорбента. В случае As (V) наибольшая степень извлечения достигается уже при 0.15 г сорбента и составляет 96% и при дальнейшем росте навески сорбента степень извлечения изменяется незначительно.

Влияние времени контакта на степень извлечения As (III) и As (V). Эффективность извлечения As (III) и As (V) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> исследовали в зависимости от времени, рН раствора поддерживали на уровне 4.0 (рис. 3).

Степень извлечения As (III) и As (V) из водного раствора при массе сорбента 0.25 г увеличивается с 96 и 97% в течение времени контакта 5 минут и до 99% в течении 60 минут, а затем остается постоянной до 120 минут, при дальнейшем увеличении времени контакта до 150 минут степень извлечения As (III) и As (V) падает до 98%. Это связано с тем, что сорбция мышьяка на ММ вызывает сжатие слоев сорбента и уменьшение межслоевого пространства. С течением времени происходит структурная перестройка

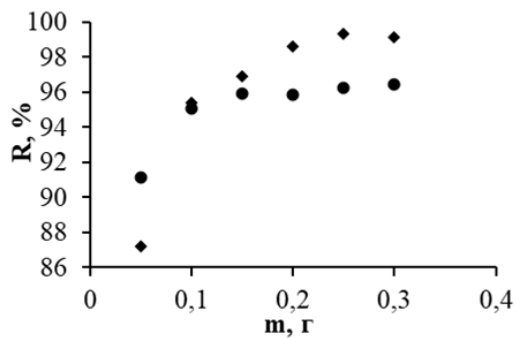


Рис. 2. Зависимость степени адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от массы сорбента; 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией As (III)/As (V) = 10.0 мг/дм<sup>3</sup>, рН 4, t = 30 мин; ♦ – As (III); ● – As (V)  
 Fig. 2. Dependence of the degree of adsorption of As (III) and As (V) on ММ:CS:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the weight of the sorbent; 25 cm<sup>3</sup> solution with concentration As (III)/As (V)=10.0 mg/dm<sup>3</sup>

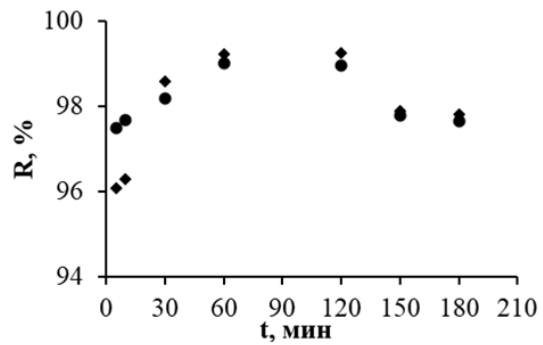
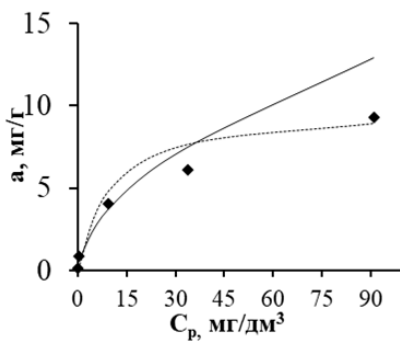
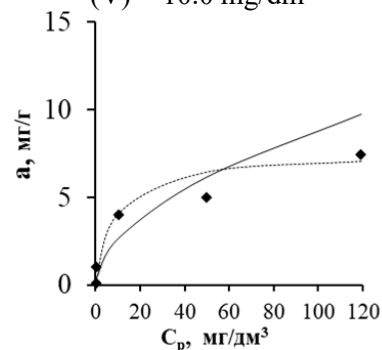


Рис. 3. Зависимость степени адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от времени контакта; 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией As (III)/As (V) = 10.0 мг/дм<sup>3</sup>, рН 4, m<sub>сорбента</sub> = 0.25 г; ♦ – As (III); ● – As (V)  
 Fig. 3. Dependence of the degree of adsorption of As (III) and As (V) on ММ:CS:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> from the time of contact; 25 cm<sup>3</sup> solution with concentration As (III)/As (V) = 10.0 mg/dm<sup>3</sup>



а



б

Рис. 4. Теоретически рассчитанные и экспериментальные изотермы адсорбции As (III) (а) и As (V) (б) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией As (III)/As (V)= 10.0 мг/дм<sup>3</sup>, рН 4, t = 60 минут m<sub>сорбента</sub>=0.25 г; \* – эксперимент; ——— – уравнение Фрейндлиха; - - - - - уравнение Ленгмюра

Fig. 4. Theoretical and experimental adsorption isotherms of As (III) (a) and As (V) (b) on ММ:CS:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 25 cm<sup>3</sup> solution with concentration As (III)/As (V) = 10.0 mg/dm<sup>3</sup>, рН 4, t = 60 min, m<sub>sorbent</sub> = 0.25 g

слоев ММ, которая и приводит к десорбции мышьяка слабо связанными с терминальными группами модификатора. Таким образом, сорбция As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> резко возрастает в начальной фазе эксперимента, что связано с большим межслоевым расстоянием, которое снижается с течением времени и приводит к замедлению дальнейшей сорбции.

Изотерма адсорбции As (III) и As (V).  
 Анализ изотерм адсорбции As (III) и As

(V) на сорбенте ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра (уравнение 3) и Фрейндлиха (уравнение 4).

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{K_L a_{\max}} + \frac{C_p}{a_{\max}} \quad (3)$$

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p \quad (4)$$

где C<sub>p</sub> и a – концентрация в растворе (мг/дм<sup>3</sup>) и количество сорбированного вещества (мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия, соответственно;

Таблица 1 Рассчитанные параметры модели изотермы адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Table 1 Calculated parameters of the adsorption isotherm model of As (III) and As (V) on ММ:CS:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Модель	Параметр модели	As (III)	As (V)
Ленгмюра	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг	0.10	0.11
	$a_{max}$ , мг/г	9.9	7.6
	$r^2$	0.96	0.96
Фрейндлиха	$K_F$ , (мг/г)·(дм <sup>3</sup> /мг) <sup>1/n</sup>	1.07	0.79
	1/n	0.55	0.53
	$r^2$	0.91	0.88

Таблица 2. Сорбционные характеристики глины и композитных материалов на основе глин по отношению к As(III) и As (V)

Table 2. Sorption characteristics of clay and clay-based composite materials in relation to As (III) and As (V)

Сорбент	Ион	$a_{max}$ , мг/г	Ссылка
ММ	As (III)	2.5	данная работа
ММ	As (V)	1.3	данная работа
ММ:КПАВ:Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	As (III)	9.9	данная работа
ММ:КПАВ:Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	As (V)	7.6	данная работа
N,N метилен-бис-акриламид монтмориллонит	As (V)	53.47	[8]
монтмориллонит на подложке из наночастиц железа	As (III)	0.49	[9]
монтмориллонитовые магнитные материалы	As(V)	9	[10]
монтмориллонит модифицированный гидроксидом железа	As (III)	3.85	[12]
природная глина/композит Fe–Mn	As(V)	86.86	[16]
природная глина	As(V)	120.7	[16]
глина, модифицированная оксидом железа и активированным углем	As(V)	5	[17]

$a_{max}$  – максимальная сорбционная емкость (мг/г);  $K_L$  – константа Ленгмюра;  $K_F$  и 1/n – константы изотермы Фрейндлиха.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбентов образуется мономолекулярный сорбционный слой, и все сорбционные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Сорбционные центры по этой модели характеризуются различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение сорбционных центров с максимальной энергией [15].

На рис. 4 представлены экспериментально полученные и теоретически рассчитанные изотермы адсорбции As (III) и As (V). В таблице 1 представлены рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Процесс адсорбции As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> лучше всего описывает модель Ленгмюра (наибольший коэффициент корреляции  $r^2$  для зависимостей построенных в линейных координатах). Сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для As (III) и As (V) составила 9.9 и 7.6 мг/г соответственно.

В таблице 2 представлены значения максимальной сорбционной емкости

Таблица 3 Влияние ионов металлов на адсорбцию на As (III) и As (V)  
Table 3 Effect of metal ions on adsorption on As (III) and As (V)

Металл	R <sub>As (III)</sub> , %	R металла, %	R <sub>As (V)</sub> , %	R металла, %
Fe (III)	69.70	20.67	69.14	23.43
Ni (II)	98.01	23.54	99.31	62.72
Cu (II)	96.40	99.39	97.32	99.78
V (V)	99.64	19.10	99.64	18.98
Co (II)	98.05	12.40	99.16	9.94
Cr (III)	40.29	29.32	25.62	13.47

глины и композитных материалов на основе глин для извлечения As (III) и As (V) из водных растворов. На основании данных таблицы можно отметить, что сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по отношению к As (III) и As (V) выше, чем для ММ, модифицированного только соединениями железа (наночастицы железа, оксид железа, гидроксид железа). При этом сорбент ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладает магнитной восприимчивостью, что позволяет разделять сорбент и раствор на магнитных фильтрах и магнитных сепараторах. Сорбционная емкость сорбента ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ниже, чем для природной глины [16], однако применение природной глины в реальных процессах очистки воды затруднено вследствие ее высокой дисперсности и сложностью в разделении сорбента и раствора.

Влияние металлов на степень извлечения As (III) и As (V). Было изучено влияние ионов металлов (Fe, Ni, Cu, V, Co, Cr) на степень извлечения As (III) и As (V). Данные металлы наряду с мышьяком могут присутствовать в сточных водах, выбрасываемых металлургическими предприятиями. В таблице 3 представлены результаты степени извлечения As (III) и As (V) из модельных растворов в присутствии ионов металлов. Из полученных данных можно видеть, что в присутствии ионов Fe (III) степень извлечения As (III) и As (V) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> уменьшилась до 69 %. Наибольшее влияние на степень извлечения As (III) и As (V) с использованием ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> оказывает Cr (III). Степень извлечения As (III) и As (V) в его присутствии уменьшается

и составляет 40 и 25 % соответственно. Вместе с As (III) и As (V) из раствора практически полностью извлекается Cu (II).

### Заключение

Возможность очистки водных растворов от As (III) и As (V) с использованием монтмориллонита и его модификаций была изучена при различных значениях pH раствора. Монтмориллонит, модифицированный одновременно катионным ПАВ и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, показал лучшую степень извлечения неорганического мышьяка As (III) и As (V) по сравнению с другими модификациями, и она составила более 95% в диапазоне pH 2-8. Процесс практически не зависит от pH раствора. Оптимальная масса сорбента для извлечения As (III) составила 0.25 г на 25 см<sup>3</sup> раствора при этом степень извлечения составила более 99%. В случае As (V) наибольшая степень извлечения достигается уже при 0.15 г сорбента и составляет 96%. Время контакта раствора с сорбентом для 99% извлечения As (III) и As (V) из 25 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> составило 60 минут. При оптимальном значении pH были построены экспериментальные изотермы адсорбции As (III) и As (V) на монтмориллоните, модифицированном одновременно катионным ПАВ и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Процесс адсорбции As (III) и As (V) лучше всего описывает модель Ленгмюра. Монтмориллонит, модифицированный одновременно катионным ПАВ и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, можно рекомендовать для очистки воды от неорганического мышьяка As (III) и As (V).



### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

### Список литературы/References

1. Senthil Rathi B., Senthil Kumar P. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic arsenic from water system, *J. Hazard. Mater.* 202; 418: 126299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>

2. Mohan D., Pittman C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review, *J. Hazard. Mater.* 2007; 142: 1-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>

3. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *J. Environ. Manage.* 2015; 151: 326-342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>

4. Manna S., Das P., Basak P., Sharma A. K., Singh V. K., Patel R. K., Pandey J. K., Ashokkumar V., Pugazhendhi A. Separation of pollutants from aqueous solution using nanoclay and its nanocomposites: A review, *Chemosphere.* 2021; 280: 30961. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130961>

5. Kausor M. A., Gupta S. S., Bhattacharyya K. G., Chakraborty D. Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art, *Inorg. Chem.* 2022; 143: 109686. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109686>

6. Ordinartsev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Kim A.V., Shunyaev K.Yu. Removal of Cr (VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron, *Hydrometallurgy.* 2022; 208: 105813. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105813>

7. Anjum A., Datta M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics. *J. Anal. Sci. Meth. Instrum.*, 2012; 2 (3): 167-175. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.23027>

8. Urbano B. F., Rivas B. L., Martinez F., Alexandratos S. D. Water-insoluble polymer-clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-d-glucamine ligand groups for arsenic removal, *React Funct Polym.* 2012; 72(9): 642-649. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.06.008>

9. Tandon P. K., Shukla R. C., Singh S. B. Removal of arsenic (III) from water with clay-supported zerovalent iron nanoparticles synthesized with the help of tea liquor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52 (30): 10052-10058. <https://doi.org/10.1021/ie400702k>

10. Barraquea F., Montes M. L., Fernandez M. A., Candal R., R. M. Torres Sancheza, L.Marco-Brown J. Arsenate removal from aqueous solution by montmorillonite and organo-montmorillonite magnetic materials, *Environ. Res.* 2021; 192: 110247. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110247>

11. Ben Issa N., Rajakovic-Ognjanovic V.N., Marinkovic A.D., Rajakovic L.V. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta.* 2011; 706: 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.015>

12. Almasri D. A., Rhadfi T., Atieh M. A., McKay G., Ahzi S., High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal, *Chem. Eng. J.* 2018; 335: 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.031>

13. Shokri E., Yegani R., Pourabbas B., Kazemian N. Preparation and characterization of polysulfone/organoclay adsorptive nanocomposite membrane for arsenic removal from contaminated water, *Appl. Clay Sci.* 2016; 132-133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.011>



14. Rysev A. P. Diss. kand. him. Nauk. M. 2021. 153 p. (In Russ.)
15. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *J. of Chem.* 2017; 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
16. Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A.S., Farjadfard S., Esvandi Z., Arfaenia H., Sorial G. A., Ramavandi B., Sahebi S. Efficient arsenic (V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019; 26: 29748-29762. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06070-5>
17. Pawar R. R., Lalhmunsiam, Kim M., Kim J.-G., Hong S.-M., Sawant S. Y., Lee S. M. Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads *Appl. Clay Sci.* 2018; 162: 339-350. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.014>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.А. Белозерова** – старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Н.В. Печищева** – ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Д.П. Ординартцев** – старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов, к.т.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**И.А. Холманских** – инженер лаборатории аналитической химии, ИМЕТ УрО РАН, магистр второго года обучения, УрФУ, Екатеринбург, Россия

**К.Ю. Шуняев** – главный научный сотрудник лаборатории аналитической химии, д.х.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**A.A. Belozerova** – senior researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, email: [aa\\_belozerova@mail.ru](mailto:aa_belozerova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>

**N.V. Pechishcheva** – leading researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>, email: [pechishcheva@gmail.com](mailto:pechishcheva@gmail.com)

**D.P. Ordinartsev** – senior researcher, laboratory of heterogeneous processes, Ph.D. (engineering sciences), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg Russia, <https://orcid.org/0000-0002-4216-4770>, email: [denis\\_ordinartsev@mail.ru](mailto:denis_ordinartsev@mail.ru)

**I.A. Kholmanskikh** – engineer of the laboratory of analytical chemistry, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, graduate student, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**K.Yu. Shunyaev** – chief researcher of the laboratory of analytical chemistry, doctor of chemical sciences, prof., IMET Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>, email: [k\\_shun@mail.ru](mailto:k_shun@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 22.07.2023; одобрена после рецензирования 22.08.2023; принята к публикации 06.09.2023.

The article was submitted 22.07.2023; approved after reviewing 22.08.2023; accepted for publication 06.09.2023.