

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13577

Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III)

Анастасия Анатольевна Белозерова^{1,2✉}, Денис Павлович Ординарцев^{1,2},
Надежда Викторовна Печищева^{1,2}, Светлана Хусаиновна Эстемирова^{1,2},
Любовь Александровна Черепанова¹, Константин Юрьевич Шуняев^{1,2}

¹Институт металлургии УрО РАН имени академика Н.А. Ватолина, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, aa_belozerova@mail.ru✉

Аннотация. Композитный сорбент на основе монтмориллонита $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий наночастицы магнетита и катионное поверхностно-активное вещество – хлорид додецилдиметилбензиламмония $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ был охарактеризован рентгенофазовым анализом, измерена удельная поверхность и пористость сорбента, проведены микроскопические исследования и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. Изучена возможность извлечения Sb (III) из водных растворов данным сорбентом. Проведено сравнение его сорбционных свойств по отношению к ионам Sb (III) и As (III). Степень извлечения Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ с ростом pH возрастает и достигает более 90%, когда степень извлечения As (III) не зависит от pH и достигает 99%. Процесс сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄, лучше всего описывает модель Фрейндлиха. Максимальная экспериментальная сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к ионам Sb (III) ниже, чем для As (III), и составляет 2.1 мг/г. Максимальная степень извлечения Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ из водных растворов наблюдалась в течение времени продолжительностью 90 минут. Наибольшую степень десорбции Sb (III) и As (III) удалось достичь с использованием 5 М HCl, она составила около 40 и 90% соответственно. Степень извлечения Sb (III) и As (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ из модельного раствора составляет порядка 70 и 90% соответственно. Снижение степени извлечения Sb (III) и As (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ связано с конкурирующей сорбцией других ионов. ММ:КПАВ:Fe₃O₄ можно рекомендовать использовать в качестве сорбента для предварительной очистки водных растворов сложного состава от Sb (III) и As (III).

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

Благодарности: работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Для цитирования: Белозерова А.А., Ординарцев Д.П., Печищева Н.В., Эстемирова С.Х., Черепанова Л.А., Шуняев К.Ю. Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 930-941. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13577>

Original article

Sorption properties of modified montmorillonite for Sb(III) ions

Anastasia A. Belozerova^{1,2✉}, Denis P. Ordinartsev^{1,2}, Nadezhda V. Pechishcheva^{1,2},
Svetlana Kh. Estemirova^{1,2}, Lyubov A. Cherepanova¹, Konstantin Yu. Shunyaev^{1,2}

¹Institute of Metallurgy named after academician N.A. Vatolin, Yekaterinburg, Russian Federation

²Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, aa_belozerova@mail.ru✉

Abstract. A composite sorbent based on montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, containing magnetite nanoparticles and a cationic surfactant - dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ was characterized by X-ray phase analysis, the specific surface area and porosity of the sorbent were measured, and microscopic studies and electron probe X-ray spectral microanalysis were carried out. The possibility of extracting Sb (III) from aqueous solutions using this sorbent was studied. A comparison of sorption properties with respect to Sb (III) and As (III) ions was carried out. The degree of extraction of Sb (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ increases with increasing pH and reaches more than 90%, while the degree of extraction of As (III) does not depend on pH and reaches 99%. The Sorption process of Sb (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄, is best described by the Freundlich model. The maximum experimental sorption capacity of MM:CSAC:Fe₃O₄ in relation to Sb (III) ions is lower than for As (III) and is 2.1 mg/g. The maximum degree of extraction of Sb (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ from aqueous solutions was observed over a period of 90 minutes. The highest degree of desorption of Sb (III) and As (III) was achieved using 5 M HCl, about 40 and 90%, respectively. The degree of extraction of Sb (III) and As (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ from the model solution was approximately 70 and 90%, respectively. The reduction in the degree of extraction of Sb (III) and As (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ was associated with the competing sorption of other ions. MM:CSAC:Fe₃O₄ can be recommended for use as a sorbent for the preliminary purification of aqueous solutions of complex composition from Sb (III) and As (III).

Keywords: antimony, arsenic, modified montmorillonite, cationic surfactant, magnetite, sorption capacity

Acknowledgments: the work was carried out under the State Assignment of the IMET of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences using the equipment of the Ural-M CSC.

For citation: Belozerova A.A., Ordinartsev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Cherepanova L.A., Shunyaev K.Yu. Sorption properties of modified montmorillonite for Sb(III) ions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 930-941. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13577>

Введение

Сурьма является токсичным элементом. Сурьма попадает в почву, донные отложения и водную среду различными путями, в том числе в результате выветривания, добычи полезных ископаемых, плавки и сжигания угля. Наиболее распространённой формой сурьмы в окружающей среде являются неорганические соединения, встречающиеся в двух основных степенях окисления: трёхвалентной (Sb (III)) и пятивалентной (Sb (V)). Трёхвалентная форма сурьмы считается более токсичной для человека и обычно труднее поддается удалению из воды [1-3].

Для очистки водных растворов от токсичных элементов используют природный минерал – монтмориллонит и его модификации [4-18].

В работах [7, 8] показано, что монтмориллонит (ММ), модифицированный одновременно катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) и наночастицами магнетита (Fe₃O₄), способен эффективно извлекать из водных растворов As (III), As (V) и Cr (VI). Возможность удаления из водных растворов Sb (III) монтмо-

риллонитом, модифицированным одновременно КПАВ и Fe₃O₄, ранее не было изучена.

Цель данной работы – изучение возможности удаления из водных растворов Sb (III) с использованием монтмориллонита, модифицированного одновременно КПАВ и наночастицами Fe₃O₄, а также сравнение сорбционных свойств модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III) и As (III).

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Исходными материалами для синтеза сорбента были монтмориллонит

$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ММ) ВР®-183-FJ (Zhehejiang Feng Hong New Material Co., Ltd), содержание основного вещества 98%, КПАВ – додецилдиметилбензиламмония хлорид $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ (Jiangxi Simo Biological Chemical Co, Ltd), железа (III) хлорид 6-водное (о.с.ч., Panreac) и железа (II) хлорид 4-водное (Fluka), содержание основного вещества 99%.

Содержание сурьмы и мышьяка в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре «SpectroBlue» фирмы

«SPECTRO Analytical Instruments». Спектральные линии: Sb I 206.833, As I 189.042 нм.

Синтез сорбента ММ:КПАВ:Fe₃O₄ производили по методике, изложенной в работах [7, 8]. Первым этапом был синтезирован сорбент ММ:Fe₃O₄. Для этого к золю ММ добавляли стехиометрическое количество хлоридов железа (III) и железа (II) с использованием гидроксида натрия формировали в межслоевом пространстве сорбента фазу Fe₃O₄. Затем к золю композита ММ:Fe₃O₄ добавляли 50% раствор КПАВ в соотношении 10:1.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) с CuKα-излучением, Ni-фильтром и графитовым монохроматором в диапазоне углов 2Θ=2-80° с шагом Δ2Θ=0.03° и экспозицией 7 с в точке. Идентификацию фаз выполняли с использованием международной картотеки дифракционных данных ICDD PDF-2.

Удельную поверхность и пористость ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄ определяли при помощи метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Nova1200e (Qantochrome Instruments). Дегазацию образцов проводили при температуре 100°C в течение 2 часов. Площадь удельной поверхности определяли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Распределения мезопор по размеру построены при помощи Баррета-Джойнера-Халенда – метода (БДЖ – метода). Распределения микропор по размеру построены при помощи Дубинина-Астахова – метода (ДА – метода).

Микроскопические исследования и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40, укомплектованного приставкой для анализа дифракционных картин HKL Channel 5 EBSD (Premium) для химического микроанализа (EDS), а также фазового и структурного анализа (EBSD). Картирование рас-

пределения химических элементов по поверхности, определение фазового состава и ориентации зерен в поверхностном слое проводили при помощи системы микроанализа INCA X-Act (Oxford Instruments). Предварительно высушенные порошки сорбентов наносили тонким слоем на токопроводящую липкую поверхность и тщательно обдували сжатым воздухом для удаления частиц, не зафиксировавшихся на поверхности подложки. Подложки с образцами помещали в камеру микроскопа и регистрировали внешний вид частиц порошка при различных увеличениях с детекцией вторичных «прямых» электронах (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE) при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ на вольфрамовом катоде. Методом рентгеноспектрального микроанализа изучали частицы порошка для установления размерного фактора и их химического состава. Для определения элементного состава поверхностей частиц использовался энергодисперсионный рентгеновский анализатор INCA Energy. Был проведен как точечный анализ (не менее 5 точек для каждой зоны), так и картирование с большой выдержкой для получения набора статистических данных.

Исходные растворы концентрацией 1000 мг/дм³, содержащие антимонит- и арсенит-ионы, готовили растворением точной навески Sb₂O₃ (ч., ООО «Химприбор-СПб») и As₂O₃ (ч., ООО «Новые технологии») в воде с поддержанием щелочной среды, довели объем раствора до 0.25 дм³ в мерной колбе. Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III) изучали в зависимости от pH раствора. Значение pH устанавливали с использованием 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»). Контроль полученных значений производили иономером И160-МИ (ООО «Измерительная техника»).

Степень извлечения Sb (III) из водных растворов изучали в зависимости от времени контакта сорбент/раствор. Изотермы сорбции Sb(III) были получены с использованием водных растворов с концентрацией от 1 до 200 мг/дм³ при pH 6 и температуре 25°C.

Методика процессов сорбции была взята из работы [7]. Для этого навеску ММ или модифицированного ММ:КПАВ:Fe₃O₄ помещали в пробирку с раствором объемом 25 см³, содержащим ионы Sb (III) или As (III) с концентрацией 10 мг/дм³. Далее помещали пробирку в ротационный смеситель, проводили процесс сорбции определенное время (при изучении кинетики сорбции: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 мин) затем добавляли 0.3 см³ раствора коагулянта – полиакриламида линейного неионогенного (молярная масса 2.5 мД) с концентрацией 0.5 г/дм³ и отфильтровывали на фильтре «зеленая лента».

Количество сорбированного вещества (A_p , мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия рассчитывали по формуле:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) V}{m} \quad (1)$$

где V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г; C_0 – исходное содержание Sb (III) или As (III) в растворе, мг/дм³; C_p – равновесное содержание Sb (III) или As (III) в растворе, мг/дм³.

Степень извлечения (R , %) Sb (III) или As (III), рассчитывали, как отношение разницы между исходным и равновесным содержанием Sb или As в растворе к исходному содержанию:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

ММ:КПАВ:Fe₃O₄ после извлечения Sb (III) и As (III) из водных растворов при pH 6 исследовали с использованием ряда десорбирующих агентов. Среди них были ряд растворов NaOH (0.1 М; 1 М; 2 М) и HCl, (0.1 М; 1 М; 2 М; 5 М), 10%-ный раствор NaCl в аммиачном буфере (pH 10). Для этого 0.4 г воздушно-сухого осадка

сорбента с сорбатом перемешивали в течение 180 мин с 20 см³ десорбента, затем сорбент отделяли фильтрованием на фильтре «зеленая лента» и определяли содержание Sb или As в растворе после десорбции методом ИСП-АЭС.

Обсуждение результатов

Результаты рентгеновского дифракционного анализа исходного ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Результаты рентгеновского дифракционного анализа исходного ММ показали, что материал, наряду с основной фазой – монтмориллонитом, содержит небольшое количество сопутствующих примесных фаз (рис. 1а). Примесными фазами являются оксид кремния (кварц) и высокодисперсные глинистые минералы сложного состава. Монтмориллонит имеет моноклинную сингонию, пространственная группа C_2/m ; параметры элементарной ячейки: $a=5.2843$ Å, $b=9.2064$ Å, $c=13.5099$ Å, $\beta=86.407^\circ$, $V=655.958$ Å³. Асимметричный высокоинтенсивный дифракционный максимум (001), расположенный под углом $2\Theta=6.54^\circ$ ($d_{001}=13.504$ Å), имеет плечо со стороны меньших углов. Это свидетельствует о наличии нескольких высокодисперсных фракций монтмориллонита с вариациями значений межплоскостного расстояния.

После модификации монтмориллонита катионным поверхностно-активным веществом и наночастицами магнетита (ММ:КПАВ:Fe₃O₄) на дифрактограмме появились широкие размытые максимумы, которые были отнесены к дифракционному спектру КПАВ. Кроме того, наблюдался максимальный пик (311) оксида Fe₃O₄, который частично перекрывался плечом асимметричного пика (-202) монтмориллонита (рис. 1 б).

На рис. 2 показано сравнение профиля дифракционного максимума (001) монтмориллонита до и после его модификации. Видно, что в исходном ММ пик имеет асимметричный профиль, который можно разложить на 3 составляющие,

каждая из которых соответствует фракциям с различающимся межплоскостным расстоянием (рис.1 а). Две наиболее представительные фракции, имеют межплоскостные расстояния 13.556 и 14.529 Å.

В модифицированном монтмориллоните ММ:КПАВ:Fe₃O₄ пик (001) представлен только двумя пиками, из которых максимальный пик, соответствующий основной фракции, находится под углом 5.431° (рис. 2 б). Это соответствует межплоскостному расстоянию $d_{001} = 16.261$ Å. Столь значительное расширение расстояния d_{001} модифицированного нанокompозита свидетельствует о заселенности пустот частицами магнетита. Более простой рентгеновский профиль пика (001) нанокompозита ММ:КПАВ:Fe₃O₄ свиде-

тельствует о том, что материал после модификации приобрел более однородное состояние.

Удельная поверхность и пористость ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄. В таблице 1 представлены структурные характеристики исходного ММ и модифицированного ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Удельная поверхность ММ в 2.5 раза больше, чем ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Сорбенты характеризуются IV типом изотерм по классификации ИЮПАК, которые характерны для мезопористых материалов. Материалы имеют поры щелевидной формы, образованные плоскопараллельными частицами (Н3) и образованные заполнением микропор (Н4).

Влияние pH на степень извлечения Sb (III). Влияние pH на степень извлечения

Таблица 1. Структурные характеристики сорбентов
Table 1. Structural characteristics of sorbents

Параметр	ММ	ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄
Удельная поверхность, м ² /г	13.31	5.02
Вклад микропор в удельную поверхность, м ² /г	-	-
Вклад мезопор в удельную поверхность, м ² /г	13.31	5.02
Объем пор, см ³ /г	0.0305	0.0160
Средний диаметр пор, нм	9.17	12.79
Мода распределения пор, нм	4.24	4.26
Форма петли гистерезиса по классификации ИЮПАК	Н3+Н4	Н3+Н4

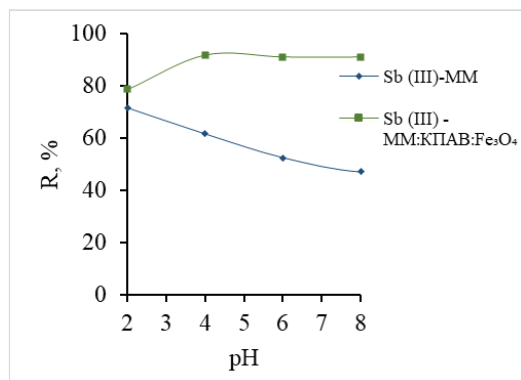


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Sb (III) на ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄ от pH раствора; 25 см³ раствора с концентрацией Sb(III)=10.0 мг/дм³, t=30 минут m_{сорбента}=0.30 г.

Fig. 3. Dependence of the degree of sorption of Sb (III) on MM and MM:CSAC:Fe₃O₄ from the pH of the solution; 25 cm³ solution with a concentration of Sb(III)=10.0 mg/dm³, t=30 min m_{sorbent} = 0.30 g.

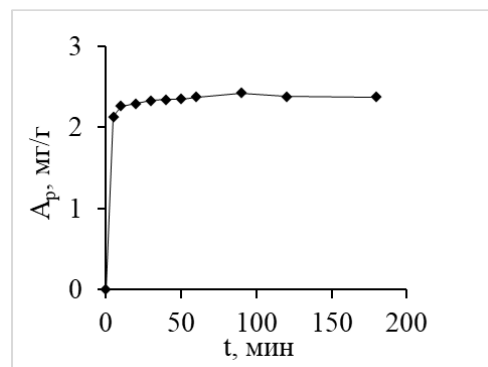


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄, C_{Sb(III)} = 10 мг/дм³, pH 6, T = 25 °C.

Fig. 4. Kinetic curves of Sb(III) sorption on MM:CSAC:Fe₃O₄, C_{Sb(III)} = 10 mg/dm³, pH 6, T = 25°C.

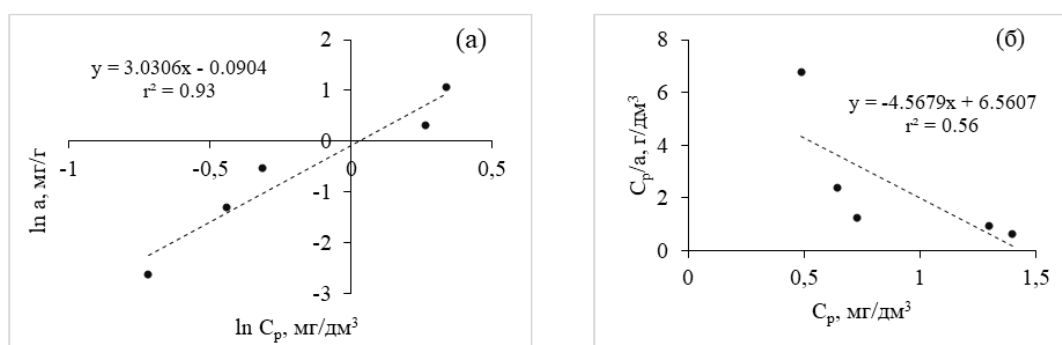


Рис. 5 Изотермы сорбции Sb (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄ в координатах линейного уравнения Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Fig. 5 Sb (III) sorption isotherms on MM:CSAC:Fe₃O₄ in the coordinates of the Freundlich (a) and Langmuir (b) linear equations

Таблица 2. Рассчитанные параметры модели изотермы адсорбции Sb (III) и As (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄

Table 2. Calculated parameters of the adsorption isotherm model for Sb(III) and As(III) on MM:CSAC:Fe₃O₄

Модель	Параметр модели	Sb (III)	As (III) [6]
Ленгмюра	K _L , дм ³ /мг	0.70	0.10
	a _{max} , мг/г	0.25	9.9
	r ²	0.56	0.96
Фрейндлиха	K _F , (мг/г)·(дм ³ /мг) ^{1/n}	2.88	1.07
	1/n	0.85	0.55
	r ²	0.93	0.91

Sb (III) из водного раствора с использованием MM:КПАВ:Fe₃O₄, исследовали в диапазоне pH 2-10 (рис. 3). Для сравнения также рассмотрели немодифицированный MM в данном диапазоне pH.

С ростом pH от 2 до 4 степень извлечения Sb (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄ возрастает с 80 до 90% и в дальнейшем в диапазоне 4-10 изменяется незначительно. Степень извлечения As (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄ во всем рассматриваемом диапазоне pH изменяется незначительно и составляет порядка 99% [7]. На MM, напротив, наибольшая степень извлечения Sb (III) наблюдается при pH 2 и составляет порядка 70%, а с ростом pH до 8 падает и составляет 50%. По-видимому, это связано с тем, что при pH 2 Sb (III) еще частично существует в виде Sb(OH)₂⁺ [1], а поверхность MM отрицательно заряжена. При pH >2 Sb (III) существует в виде нейтральной моле-

кулы Sb(OH)₃, которая начинает диссоциировать с ростом pH с образованием Sb(OH)₄⁻ [1]. Степень извлечения Sb (III) на MM выше, чем у As (III) на MM, по-видимому, это также связано с разными формами нахождения Sb (III) и As (III) в растворе [1, 7]. Для модифицированного MM, напротив, степень извлечения As (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄ выше, чем для Sb (III). Увеличение степени извлечения Sb (III) и As (III) на модифицированном MM по сравнению с исходным MM, можно объяснить, как присутствием КПАВ, так и наночастицами Fe₃O₄ [4, 7].

Для дальнейших исследований pH водных растворов поддерживались на уровне 6.0, что соответствует диапазону pH большинства доступных питьевых вод.

Кинетика сорбции Sb (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄. Эффективность извле-

чения Sb (III) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ:Fe₃O₄ исследовали в зависимости от времени (рис. 4).

Установлено, что извлечение Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ резко возрастает в течение начальной фазы эксперимента. Это может быть связано с наличием большого количества адсорбционных участков на поверхности сорбента. Максимальная степень извлечения Sb (III) наблюдалась в течение времени продолжительностью 90 минут.

Изотерма адсорбции Sb (III). Анализ изотерм адсорбции Sb (III) на сорбенте ММ:КПАВ:Fe₃O₄ проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (рис.5).

Модель изотермы Ленгмюра предполагает, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой и все сорбционные центры обладают равной энергией сорбции [19]. В уравнение 3 представлена линейная форма данной модели:

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

где C_p и a – концентрация в растворе (мг/дм³) и количество сорбированного вещества (мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия, соответственно;

a_{\max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г); K_L – константа Ленгмюра.

Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Сорбционные центры характеризуются различными величинами энергии и в первую очередь происходит заполнение тех, которые обладают максимальной энергией [19]. Линейная форма модели Фрейндлиха представлена в уравнение 4:

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

где K_F и $1/n$ – константы изотермы Фрейндлиха.

Процесс сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ лучше описывает модель Фрейндлиха, поскольку коэффициент корреляции (r^2) линейного уравнения выше, чем для модели Ленгмюра.

В таблице 2 представлены рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная экспериментальная сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к ионам Sb (III) составляет 2.1 мг/г – в 5 раз ниже, чем емкость по отношению к ионам As (III) (9.9 мг/г [7]).

Таблица 3. Сорбционные характеристики модификаций ММ по отношению к ионам сурьмы
Table 3. Sorption characteristics of MM modifications in relation to antimony ions

Сорбент	Ион	a_{\max} , мг/г	Адсорбционная модель	Кинетическая модель	Удельная поверхность, м ² /г	Ссылка
ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄	Sb (III)	2.1	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	5.02	Данная работа
ММ:КПАВ (цетильтриметил-аммоний бромид)	Sb (III)	255.80	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	-	[4]
ММ: КПАВ (хлорид N-цетилпиридиния)	Sb (III)	436.51	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	-	[4]
ММ:Fe ₂ O ₃	Sb (V)	31.652	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	176.82	[5]
ММ: Fe (III)	Sb (V)	29.5	Ленгмюра	-	-	[6]

Таблица 4. Элементный состав сорбентов по данным РСМА

Table 4. Elemental composition of sorbents according to X-ray microanalysis data

Элемент	Масс. %	
	ММ	ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄
C	-	3.85
O	58.73	49.74
Na	0.81	-
Ca	0.12	-
Cl	0.13	-
Mg	2.11	1.87
Al	10.44	9.98
Si	25.26	22.11
K	0.29	0.30
Fe	1.76	11.81
Cu	0.35	0.36
Сумма	100.00	100.00

В таблице 3 представлена сорбционная емкость некоторых сорбентов на основе ММ по отношению к сурьме. Наибольшая сорбционная емкость для Sb (III) составила 436 мг/г на ММ, модифицированном КПАВ [4]. Синтезированный сорбент ММ:КПАВ:Fe₃O₄ уступает по сорбционной емкости к сурьме в сравнение с другими модификациями ММ, можно предположить, что это связано с маленькой удельной поверхностью синтезированного сорбента.

Микроскопические исследования и зондовый рентгеноспектральный анализ. На рис. 6 приведены микрофотографии сорбентов ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄, после процесса сорбции ионов Sb (III) и As (III) в установленных оптимальных условиях. Картирование по элементному составу для образцов с сорбированным Sb (III) представлены на рисунке 7. В таблице 4 показаны результаты определения их состава методом РСМА.

Локальный химический анализ обнаружил наличие всех основных элементов как в ММ, так и в ММ:КПАВ:Fe₃O₄. При этом малые концентрации Ca, Cl, Na в образце сорбента, модифицированного одновременно КПАВ и наночастицами Fe₃O₄, топически не были выявлены.

Образец ММ после сорбции представляет собой однородный мелкодисперс-

ный порошок со средним размером частиц ~20 мкм, в котором присутствуют единичные однородные включения того же состава с зёрнами ~100 мкм. В случае с ММ:КПАВ:Fe₃O₄ можно заметить, что он является более крупнодисперсным, средний размер зерна увеличен по сравнению с аналогичным образцом ММ в 5 раз, появляются включения больших частиц ~300-500 мкм.

Карты распределения химических элементов после сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ представлены на рисунке 7. В первой ячейке микрофотография анализируемого участка, следующие картины соответствуют определенному обнаруженному химическому элементу. Аналогичные данные собраны для образцов после сорбции As (III) на различных участках: точно и с захватом большей площади поверхности. Полученные картины показывают равномерное распределение химических элементов по поверхности образцов независимо от дисперсности порошков и отдельных крупных зерен. На участках с крупными гранулами, как и на мелкозернистых порошках, наблюдаются частицы сорбированного вещества. По степени яркости (набор повышенного количества белых точек) можно судить о соотношении количества элементов и их взаимном расположению.

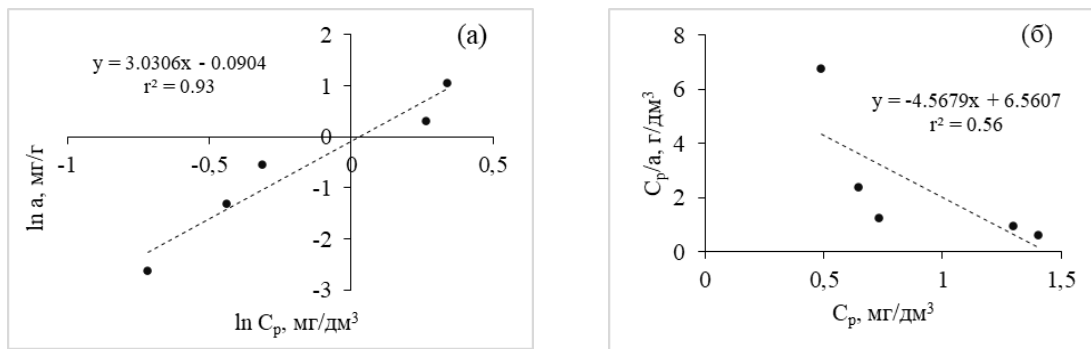


Рис. 5. Изотермы сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ в координатах линейного уравнения Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Fig. 5. Sb (III) sorption isotherms on ММ:CSAC:Fe₃O₄ in the coordinates of the Freundlich (a) and Langmuir (b) linear equations

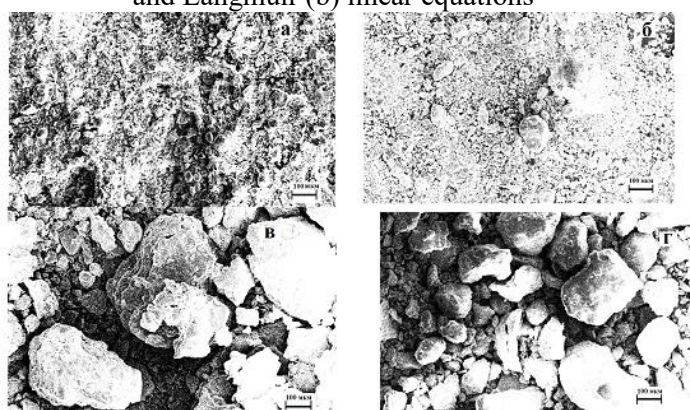


Рис. 6. Микрофотографии сорбентов, после процесса сорбции: (а) ММ + Sb (III); (б) ММ + As (III); (в) ММ:КПАВ:Fe₃O₄ + Sb (III); (г) ММ:КПАВ:Fe₃O₄ + As (III).

Fig. 6. Micrographs of sorbents after the sorption process: (a) ММ Sb(III); (b) ММ As (III); (c) ММ:CSAC:Fe₃O₄Sb (III); (g) ММ:CSAC:Fe₃O₄As (III).

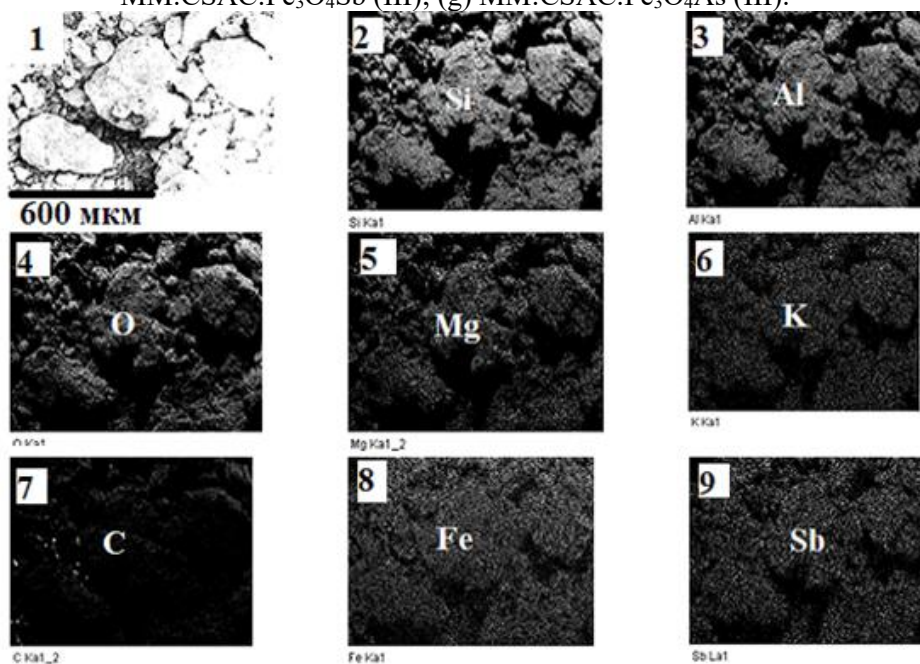


Рис.7. Картирование сорбента ММ:КПАВ:Fe₃O₄, после процесса сорбции Sb (III).

Fig.7. Mapping of the ММ:CSAC:Fe₃O₄ sorbent, after the Sb(III) sorption process.

Таблица 5. Десорбция Sb (III) и As (III) из ММ:КПАВ:Fe₃O₄ с использованием различных десорбирующих агентов

Table 5. Desorption of Sb(III) and As(III) from MM:CSAC:Fe₃O₄ using various desorbing agents

Десорбент	Степень десорбции	
	Sb (III), %	As (III), %
0.1 М HCl	5.13	5.95
1.0 М HCl	9.78	24.10
2.0 М HCl	24.38	42.99
5.0 М HCl	40.08	92.71
10 М HCl	39.89	92.77
0.1 М NaOH	4.61	22.60
1.0 М NaOH	5.58	24.81
5.0 М NaOH	7.58	27.60
10 % NaCl в аммиачном бу- фере pH =10	1.12	4.42

Таблица 6. Элементный состав модельной системы

Table 6. Elemental composition of the model system

Ион	Содержание, мг/дм ³
As ³⁺	5.0
Ca ²⁺	50.0
Cl ⁻	100.0
K ⁺	5.0
Li ⁺	0.5
Mg ²⁺	50.0
Na ⁺	100.0
SO ₄ ²⁻	100.0
Sb ³⁺	5.0
Si ⁴⁺	5.0
Sr ²⁺	0.5
Cr ⁶⁺	0.5
Mn ²⁺	5.0
Ni ²⁺	50.0
Cu ²⁺	50.0
Zn ²⁺	5.0

Изучение процессов десорбции Sb (III) и As (III). Sb (III) и As (III) извлекали из водных растворов с концентрацией 10 мг/дм³ при pH 6 на ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Для изучения десорбции использовали сорбент с предварительно сорбированными сурьмой и мышьяком. В таблице 5 представлены полученные результаты. Установлено, что наибольшая степень десорбции достигается с использованием 5.0 М HCl и составляет порядка 40% для Sb (III) и 90% для As (III), при этом дальнейшее увеличение концентрации HCl не приводит к увеличению степени десорбции.

Наименьшая степень десорбции Sb (III) и As (III) наблюдается при использовании 10% NaCl в аммиачном буфере. Из полученных данных можно предположить, что процесс сорбции Sb (III) и As (III) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ:Fe₃O₄ протекает как хемосорбция, а не по механизму ионного обмена, в отличие от Cr (VI) [8].

Извлечение Sb (III) и As (III) из модельных растворов, имитирующих шахтные воды. Извлечение Sb (III) и As (III) из модельных растворов, имитирующих шахтные воды проводили при T 25°C и pH 6. Состав был имитирован исходя из анализа

литературы, поскольку шахтные воды представляют собой сложные многокомпонентные системы [20].

Установлено, что степень извлечения Sb (III) и As (III) из модельного раствора составляет порядка 70 и 90%. Снижение степени извлечения Sb (III) и As (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄, по-видимому, связано с конкурирующей сорбцией других ионов, в том числе Cr (VI) [8]. Конечные концентрации Sb (III) и As (III) в растворе после извлечения на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ составили 1.35 и 0.49 мг/дм³ соответственно, что превышает нормы предельно допустимых концентраций в питьевых водах, которые составляют 0.005 и 0.01 мг/дм³ [21], в следствии этого необходимо еще один этап очистки. Однако ММ:КПАВ:Fe₃O₄ можно рекомендовать использовать в качестве сорбента для предварительной очистки водных растворов сложного состава от Sb (III) и As (III).

Заключение

Синтезирован композитный сорбент ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Удельная поверхность ММ:КПАВ:Fe₃O₄ 2.5 раза меньше, чем

для исходного ММ и составила 5.02 м²/г. Сорбент ММ:КПАВ:Fe₃O₄ является более крупнодисперсным, средний размер зерна увеличен по сравнению с ММ в 5 раз. Степень извлечения Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ увеличивается в 1.7 раз по сравнению с немодифицированным ММ. Процесс сорбции Sb (III) лучше всего описывает модель Фрейндлиха. Максимальная экспериментальная сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к Sb (III) составляет 2.1 мг/г и почти в 5 раз ниже, чем для As (III). Изучен процесс десорбции различными десорбентами. Установлено, что наибольшая степень десорбции Sb (III) и As (III) достигается с использованием 5 М HCl и составляет порядка 40 и 90 % соответственно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Gan Y., Ding Ch., Xu B., Liu Z., Zhang S., Cui Y., Wu B., Huang W., Song X. *J. Hazard. Mater.* 2023; 442: 130072. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130072>
2. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. *J. Environ. Manage.* 2015; 151: 326-342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>
3. Carneiro M.A., Pintor A. M.A., Boaventura R. A. R., Botelho C. M.S., *Sci. Total Environ.* 2024; 929: 172602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172602>
4. Anjum A., Datta M. *J. Anal. Sci. Meth. Instrum.* 2012; 2 (3): 167-175. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.23027>
5. Jiang M., Wang K., Li G., Zhao Q., Wang W., Jiang J., Wang Y., Yuan L. *Chem. Eng. J.* 2023; 457: 141182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141182>
6. Bagherifam S., Komarneni S., van Hullebusch E.D., Stjepanovic M. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022; 29: 2073-2083. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15765-7>
7. Belozerova A.A., Pechishheva N.V., Ordinarcev D.P. Holmanskikh, I.A., Shunjaev, K.Ju., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 2023; 23(5): 258-267. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11720>
8. Ordinarcev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Kim A.V., Shunyaev K.Yu., *Hydrometallurgy.* 2022; 208: 105813. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105813>
9. Barraquea F., Montes M.L., Fernandez M.A., Candal R., Sanchez R. M. T., *Environ. Res.* 2021; 192: 110247. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110247>
10. Almasri D.A., Rhadfi T., Atieh M.A., McKay G., Ahzi S., *Chem. Eng. J.* 2018; 335: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.031>
11. Tandon P.K., Shukla R.C., Singh S.B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52(30): 10052-10058. <https://doi.org/10.1021/ie400702k>
12. Wang Z., Xue W., Tan J., Wang F., Wang J., Xia L., Hu X., Song S., *Int. J. Biol.*



- Macromol.* 2025; 317(2): 144846.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.144846>
13. Haounati R., Ighnih H., Malekshah R.E., Nouj N., Ouachtak H., Sljukic B., Santos D.M.F., Hsini A., Shaim A., Jada A., Addi A. A., *J. Mol. Liq.* 2025; 428: 127490.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127490>
14. Wang G., Yin M., Zhu G., Liang Guangchuan, Wang Dingzheng, Yang Jinlin, Ma S., *Miner. Eng.* 2025; 228: 109345.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109345>
15. Cyubahiro E., Luo Z., Kayiranga A., Habumugisha T., Nkinahamira F., Ndayishimiye J. C., Yan C., Guo J., Wang Z. *Desalin. Water Treat.* 2022; 253: 177-193.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28301>
16. Naz A., Chowdhury A. *Mater. Today: Proc.* 2022; 60(1): 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.366>
17. Huang Y., Wu L., Chang L., Peng W., Wang W., Cao Y. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025; 295: 139474. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139474>
18. Liao J., Ding C., Jiang L., Shi J., Wang Q., Wang Z., Wang L., *J. Hazard. Mater.* 2024; 480: 135741. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135741>
19. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. *J. of Chem.* 2017: 1-11.
<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
20. Sun W., Xiao E., Kalin M., Krumins V., Dong Y., Ning Z., Liu T., Sun M., Zhao Y., Wu S., Mao J., Xiao T., *Environ. Pollut.* 2016; 215: 213-222. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.008>
21. SANPIN 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Редакция от 30.12.2022 г. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Белозерова – старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>, email: aa_belozerova@mail.ru

Д.П. Ординартцев – старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов, к.т.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4216-4770>, email: denis_ordinartsev@mail.ru

Н.В. Печищева – ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>, email: pechischeva@gmail.com

С.Х. Эстемирова – старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7039-1420>, email: esveta100@mail.ru

Л.А. Черепанова – научный сотрудник лаборатории неупорядоченных систем, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3983-8922>, email: freely88@mail.ru

К.Ю. Шуняев – главный научный сотрудник лаборатории аналитической химии, д.х.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>, email: k_shun@mail.ru

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, Russian Federation, email: aa_belozerova@mail.ru

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 Russian Federation

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, Russian Federation

S.Kh. Estemirova – senior researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, email: esveta100@mail.ru

L.A. Cherepanova – researcher, laboratory of disordered systems, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, email: freely88@mail.ru

K.Yu. Shunyaev – chief researcher of the laboratory of analytical chemistry, doctor of chemical sciences, prof., Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg Russian Federation

Статья поступила в редакцию 03.10.2025; одобрена после рецензирования 07.12.2025;
принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 03.10.2025; approved after reviewing 07.12.2025;
accepted for publication 17.12.2025.