



УДК 691.215.5:53/54

## Сорбция ионов $Pb^{2+}$ , $Mn^{2+}$ на модифицированном бентоните

© 2021 Мамедова С.А., Исмаилова В.А., Абдуллаева Л.А.,  
Теймурова Э.М., Махмудов Ф.Т.

*Институт Катализа и Неорганической химии имени академика М. Нагиева  
Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку*

Поступила в редакцию 11.02.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3831

В настоящее время проблема загрязнения природной среды становится наиболее значимой во всем мире. Одним из распространенных загрязнителей сточных вод, являются ионы тяжелых металлов (ИТМ), они представляют опасность для окружающей среды. Проблема извлечения ИТМ из сточных вод в настоящее время является актуальной с научной и практической точек зрения. Адсорбционное извлечение ИТМ является одним из способов очистки сточных вод. В последнее время особую роль в создании новых сорбентов с ценными сорбционными свойствами играет модификация легкодоступных, дешевых и перспективных природных алюмосиликатов. Модифицированные алюмосиликатные минералы являются лучшими адсорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов и органическим красителям. Монтмориллонит - основной породообразующий минерал глины обладает высокой удельной поверхностью и емкостью катионного обмена, поэтому процессы сорбции на таком природном материале весьма эффективны. Для извлечения тяжелых металлов, в последнее время, широко используются монокатионозамещенные  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ -формы монтмориллонита и органобентониты, которые хорошо адсорбируют ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $W^{3+}$ ,  $Mo^{2+}$ . Целью работы было изучение структуры природного и модифицированного бентонита, а также адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированном бентоните.

В настоящей работе в качестве адсорбента для сорбции ионов  $Pb(II)$ ,  $Mn(II)$  был использован октадециламинобентонит (ОДА-Б). Органобентонит (ОБ) получен на основе природного бентонита путем ионного обмена. Сорбционную способность органобентонита определяли в статических условиях, при 20°C. Адсорбатами являлись соли свинца(II) и марганца(II) как важнейшие загрязнители сточных вод. Эксперименты проводили на модельных водных растворах, приготовленных из нитратов и сульфатов указанных металлов  $Pb(NO_3)_2$ ,  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ . Концентрации ионов металлов в модельных растворах варьировались в диапазоне 0.1-0.5 ммоль/дм<sup>3</sup>. Изучено влияние времени контактирования, pH-среды на адсорбцию ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . Для установления времени химических равновесий сорбции ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  исследована кинетика сорбции этих ионов. Для установления равновесных состояний сорбции ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  достаточно 2-3 часа времени. Во всех случаях равновесные концентрации достигаются в течение 15-45 мин.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучена структура природного и модифицированного бентонита. Установлено, что с увеличением концентрации указанных ионов в растворах в пределах 0.1-0.5 ммоль/дм<sup>3</sup> сорбционные емкости использованных сорбентов увеличиваются. Это свидетельствует о том, что органобентонит может служить селективным адсорбентом для извлечения ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из сточных вод и жидких отходов. На основании экспериментальных результатов можно сделать вывод что, процесс сорбции указанных ионов на алюмосиликатных сорбентах происходит в основном по ионообменному механизму.

**Ключевые слова:** бентонит, адсорбция, ионы тяжелых металлов, марганец, свинец, органобентонит.

## Введение

Проблема извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод и жидких отходов очень актуальна. Для извлечения тяжелых металлов в последнее время широко используются монаокатионозамещенные  $\text{Na}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Ba}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ -формы глинистых минералов и органобентониты, которые хорошо адсорбируют ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{W}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ .

Адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов является одним из перспективных способов очистки сточных вод. В бытовых сточных водах содержание свинца составляет в среднем 0,48 мг.дм<sup>-3</sup>, марганца колеблется в пределах 0.05-0.47 мг/дм<sup>-3</sup>. Рекомендованные ПДК свинца и марганца для питьевой воды составляют 0.1 мг/дм<sup>-3</sup>. Большинство растворимых соединений свинца и марганца, попадая со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих, машиностроительных, химических и других производств в природные водоемы в количествах, многократно превышающих ПДК ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , создают опасность для флоры и фауны водоемов [1]. Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов используются сорбенты с развитой поверхностью. Наибольшую удельную поверхность имеют тонкодисперсные (с размером зерен <1000мкм) и пористые сорбенты (100-1000 м<sup>2</sup>/г). Для сорбционной очистки воды используют множество материалов естественного, синтетического и искусственного происхождения: активные угли, синтетические сорбенты (глинистые минералы, цеолиты, ионообменные полимерные материалы и др.).

Использование таких сорбентов обусловлено высокой сорбционной способностью, избирательными катионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью. Природные слоистые алюмосиликаты являются сырьем для получения высоко эффективных сорбентов, используемых в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [2].

Среди слоистых алюмосиликатов, имеющих запасы промышленного значения, наиболее приемлемым является бентонит Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики, который обладает большой удельной поверхностью (от 80 до 600 м<sup>2</sup>/г) и катионообменной емкостью (80-140 мг-экв/100 г) и возможностью увеличить межслоевое пространство от нуля (в случае полностью дегидратированного состояния) до 90 Å. Даш-Салахлинский бентонит практически сравнивается с общепризнанными эталонами бентонитов и содержит 70-85% монтмориллонита (ММТ) [3]. Высокое содержание ММТ в бентоните свидетельствует о перспективности его использования для решения целого ряда практически важных задач. В таблице 1 приведен минералогический состав исследуемого бентонита.

Монтмориллонит – это высокодисперсный слоистый алюмосиликат, кристаллический материал. Кристаллическая решетка ММТ представляет собой трехслойный пакет, в котором октаэдрический слой с центральным атомом алюминия совмещен с двумя внешними кремнекислородными тетраэдрическими слоями и состоит из тонких элементарных слоев

Таблица 1. Минералогический состав бентонита Даш-Салахлинского месторождения (%)  
Table 1. Mineralogical composition of bentonite of Dash-Salakhli deposit (%)

№	SiO <sub>2</sub> (α-кварц.)	Полевой шпат	SiO <sub>2</sub> (кristоболит)	Монтмориллонит	Иллит	Гейландит (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	CaCO <sub>3</sub> (кальцит)
1	-	14.6	11.5	65.6	1.2	2.4	1.7
2	-	8.4	7.0	78.4	1.4	2.7	2,1
3	-	7.6	7.1	81.0	0.8	1.7	1.8

1,2,3 – пробы глины из разных участков месторождения

(монослоев). Монослои состоят из двух внешних тетраэдрических, построенных из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4+}$  и одного находящегося между ними внутреннего октаэдрического субслоя  $[\text{AlO}_6]^{3-}$ . Аллюмосиликатные пластины монтмориллонита несут отрицательный заряд, сформированный благодаря изоморфным замещениям атомов с разными зарядами внутри кристаллической решетки, где несколько атомов алюминия заменены магнием. Различие в валентностях Al и Mg создает отрицательные заряды, распределяемые в плоскости пластинок, которые уравниваются положительными противоионами (как правило, ионами  $\text{Na}^+$ ), расположенными между пластинками. Отрицательный заряд компенсируют катионы металлов, окруженные гидратными оболочками [4].

Одним из преимуществ аллюмосиликатных минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и адсорбционных характеристик. Повышение адсорбционных характеристик природных аллюмосиликатов возможно путем ионного обмена, обработкой их кислотами, щелочами и солями различных металлов, органическими соединениями и методом термообработки, которые приводят к увеличению концентрации кислотных и основных центров, изменению энергии переноса заряда, облегчению электронных переходов и подвижности ионов [5].

Между пластинками монтмориллонита располагаются катионы металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), уравнивающие отрицательный заряд слоев. Гидратация ионов натрия вызывает расширение галерей и набухание глины; более того, пластинки могут быть полностью диспергированы в воде.

Ионы  $\text{Na}^+$  могут быть заменены на органические катионы, например, длинноцепочечные органические амины. Замена неорганических обменных катионов на

большие органические, приводит к изменению величины межплоскостного расстояния минерала ( $d_{001}$ ), которое зависит от расположения органических катионов между силикатными слоями. Применение аминов должно сформировать между частицами бентонита органофильные слои, которые снижают поверхностную энергию на границе раздела фаз, увеличивают расстояния между силикатными слоями. Значительное количество алкиламмониевых катионов, в частности, в виде алкиламмониевых солей, выполняющих роль ПАВ, проникают в межплоскостные пространства и вытесняют обменные катионы, увеличивают пространство между слоями. Вследствие чего образуется так называемая органоимодифицированная глина или органоглина [6,7]

Способы модифицирования адсорбентов разнообразны и позволяют качественно и количественно регулировать поверхностные свойства с целью увеличения их активности и селективности в процессах очистки сточных вод от химических загрязнений. Модифицированные аллюмосиликатные минералы являются лучшими адсорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов и органическим красителям [8,9]. В связи с этим, целью работы было изучение структуры природного и модифицированного бентонита, а также адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированном бентоните.

### Экспериментальная часть

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ природного и модифицированного бентонита проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker),  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки 40 кВ/40 мА, позиционно-чувствительный счетчик Vantec-1,  $\theta$ - $\theta$  геометрия, диапазон  $2\theta$ :  $5$ - $110^\circ$  (шаг  $2\theta=0.0224^\circ$ ), интенсивность максимального пика составляла  $\sim 283000$  имп.

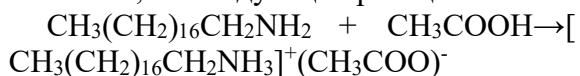
Морфологию природных и органоимодифицированных образцов исследовали

методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии. Исследования методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-125,  $U_{\text{уск}}=75\text{кВ}$ . Образцы готовили методом углеродных реплик. Исследования СЭМ проводили с использованием прибора FEI QuantaInspect и Tescan MIRA3 LMU (США) с помощью стандартного метода подготовки образцов.

Исследования методом ИК-спектроскопии поглощения проводили на спектрофотометре NICOLET<sup>tm</sup>IS<sup>tm</sup>-10FT-LQ в спектральном диапазоне от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Образцы для измерений готовили в тонком слое вазелинового масла.

Определение минералогического состава бентонита проводили на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-18 (производство ФРГ). Режим измерения: Pd – анод, напряжение 25 кВт, сила тока 70 МА, время экспозиции 100 сек., предел чувствительности –  $10^{-2}$ . Для анализа вещество сплавлялось с флюсом  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (соотношение 1:10) при  $1250^\circ\text{C}$ . Полученное стекло измельчалось до 300 меш и подвергалось прессованию под давлением  $20\text{ т/см}^2$  с выдержкой 1 мин.

Для сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  использован октадециламинобентонит (ОДА-Б), который получали при взаимодействии октадециламиноацетата (ОДАА, молекулярная масса 319) с ледяной уксусной кислотой, по следующей реакции:



Уксусную кислоту объемом  $60\text{ см}^3$  нагревали до  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ , при постоянном перемешивании вводили расчетное количество октадециламина, контроль проводили по изменению рН до 7. Полученный раствор отфильтровывали и выпаривали.

Органобентонит (ОБ) получали на основе природного бентонита путем ионного обмена. Аминооктадециламиноацетат растворяли в этиловом спирте, добавляли бентонит, содержащий ~85% монтмориллонита Даш-Салахлинского месторождения, смесь 30 минут перемешивали. Избыток этилового спирта удаляли

выпариванием на водяной бане и продукт сушили до получения однородного, порошкообразного модифицированного органобентонита [10]. Сорбционную способность органобентонита по отношению к ионам  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  определяли в статических условиях при  $20^\circ\text{C}$ .

Сорбцию проводили из водных растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{MnSO}_4$ . Концентрации ионов металлов в растворах варьировались в диапазоне  $0.1\text{-}0.5\text{ ммоль/дм}^3$ .

Изучено влияние времени контактирования и рН среды на сорбционные параметры.

Сорбированное количество  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  ионов рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_s},$$

где  $a$  – адсорбция исследуемых ионов (ммоль/г);  $C_0$  и  $C_p$  – соответственно исходная и равновесная концентрации ионов металлов (моль/дм<sup>3</sup>);  $V$  – объем раствора соли металла (дм<sup>3</sup>);  $m_s$  – масса органобентонита (г) [11].

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом «ограниченного объема» раствора, с соотношением Ж:Т=100:1, ( $\text{см}^3\text{:г}$ ) [12]. Для определения сорбционной емкости  $0.5\text{ г}$  сорбент помещали в  $50.00\text{ см}^3$  раствора  $\text{MnSO}_4$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Эксперимент проводили в растворах с концентрациями  $0.1\text{-}0.5\text{ ммоль/дм}^3$ . Колбы с образцами сорбентов и растворами сорбатов перемешивали до установления сорбционного равновесия.

Через определенные промежутки времени перемешивание останавливали, суспензии отстаивали. Далее в аликвотных пробах определяли содержание ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  по известным методикам [13].

## Обсуждение результатов

На рис. 1. представлены результаты исследования образцов методами электронной микроскопии. Микрочастицы бентонита (рис. 1а) представляют собой слоистую морфологию. Изменение морфологии поверхности органобентонита

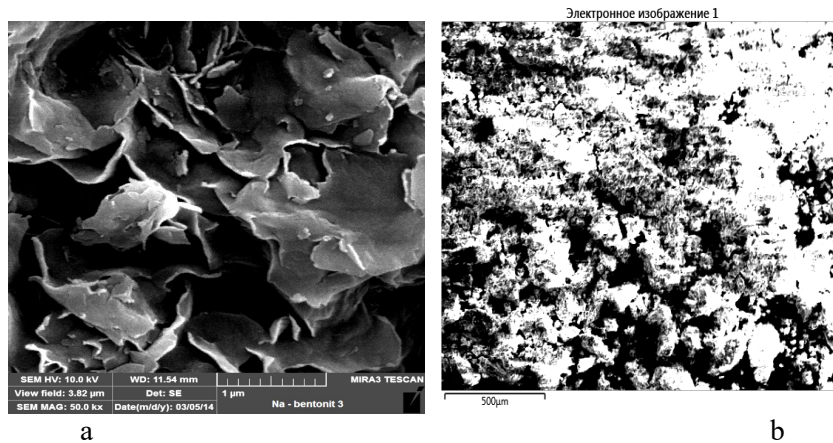


Рис.1. Изображение поверхностей исходного (а) бентонита и органобентонита (б), полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

Fig. 1. Image of the surfaces of the original (a) bentonite and organobentonite (b), obtained by scanning electron microscopy.

(рис. 1б) свидетельствует об изменении структуры органобентонитов в результате модификации органическими соединениями, заключающемся в уменьшении дисперсности образцов за счет укрепления частиц и гидрофобизации поверхности.

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифракции исследуемых образцов природного бентонита (а) и органобентонита (б). Результаты рентгенофазового анализа показали, что образец природного бентонита (рис.2.а) не является однофазным и содержит ряд примесных фаз. Исследуемый бентонит помимо фазы монтмориллонита содержит полевой шпат, кристоболит, иллит, гейландит и примесь кальцита.

В таблице 1 приведен минералогиче-

содержание всех фаз варьируется в зависимости от места забора пробы. Так, содержание монтмориллонита в исследуемом бентоните находится в диапазоне от 75.8 до 81.0 мас. %. При этом наличие рефлекса на  $62^\circ(330)$  на дифрактограмме природного бентонита свидетельствует о том, что его структура является триоктаэдрической.

Известно, что для алюмосиликатов в чистом виде характерен пик в малоугловой области ( $2\theta=6-8^\circ$ ). Этот пик отвечает за упорядоченность в структуре силиката. Для органомодифицированных

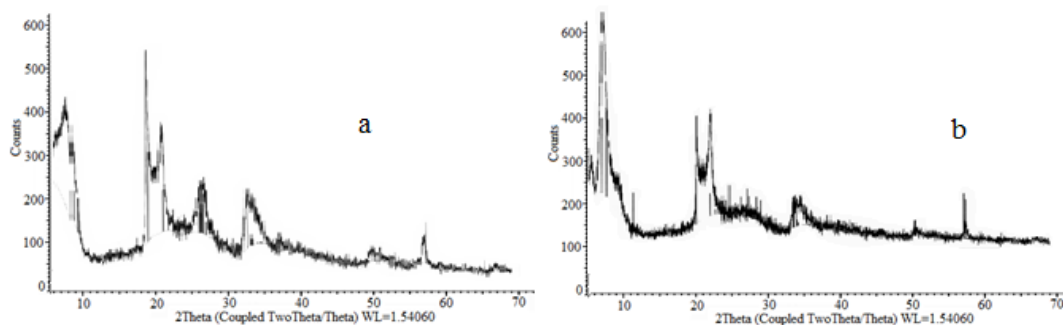


Рис. 2. Дифрактограммы а) исходного монтмориллонита; б) органобентонита

Fig. 2. Diffraction patterns of a) the original montmorillonite; b) organobentonite  
ский состав исследуемого бентонита. Со-

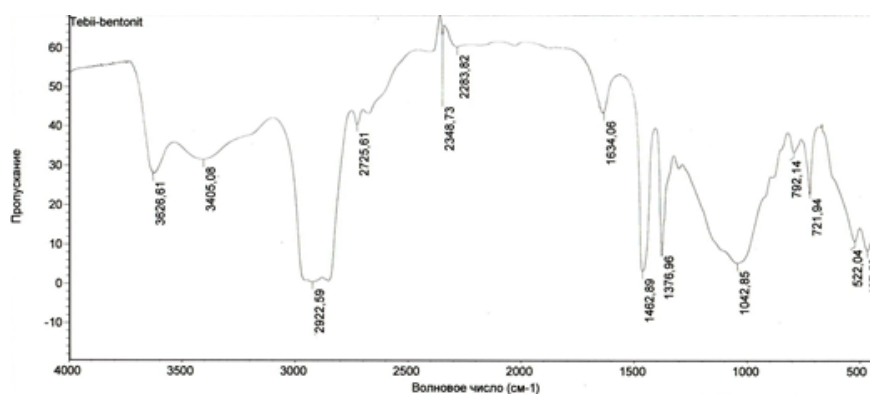


Рис. 3. ИК-спектр природного бентонита

Fig. 3. IR spectrum of natural bentonite

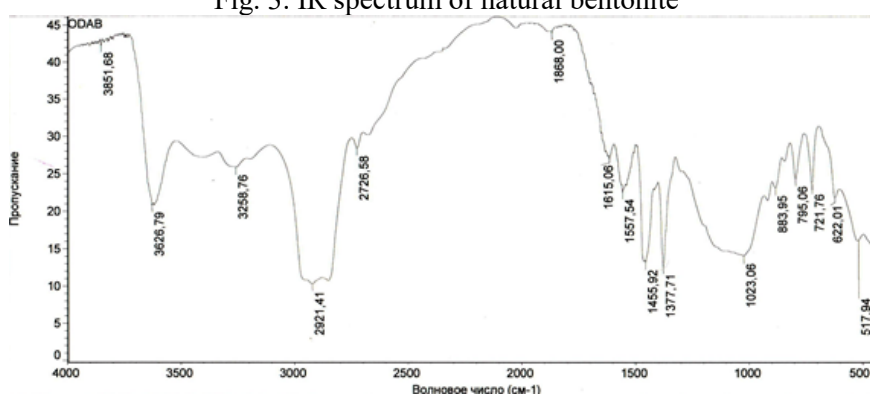


Рис.4. ИК-спектр органобентонита

Fig. 4. IR spectrum of organobentonite

глин (рис. 2.b) характерно смещение данного пика в сторону уменьшения значения  $2\theta$ . Сдвиг положения пика соответствует увеличению межслоевого расстояния от  $9.4 \text{ \AA}$  для монтмориллонита до  $20-23 \text{ \AA}$  обработанной ПАВ. Это свидетельствует о том, что углеродные цепочки амина расположены между пакетами силиката. Межпакетные расстояния в органобентоните почти в 2 раза больше, чем в неорганических монокатионных формах.

В ИК-спектре (рис. 3) природного бентонита регистрируются полосы  $950-1050 \text{ см}^{-1}$  (связь Si-O),  $1400-1450 \text{ см}^{-1}$  (Na-O),  $730-760 \text{ см}^{-1}$  (Al-O),  $3400-300 \text{ см}^{-1}$  (OH). Широкая полоса поглощения при  $3400 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям, а полоса при  $1640 \text{ см}^{-1}$  деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды в межслоевом пространстве природного бентонита.

В ИК-спектрах образцов органобентонита (рис. 4) эти полосы отсутствуют. Это связано с тем, что молекулы органических соединений распределились в

пространстве и вытеснили находящуюся там воду. Полосы поглощения  $1470-1480$ ,  $1560-1620$ ,  $1875$ ,  $2700-2870 \text{ см}^{-1}$  характеризуют колебания связи C-H, что свидетельствует о наличии в структуре органических ионов. Полосы поглощения  $3253-3100 \text{ см}^{-1}$ ,  $1868 \text{ см}^{-1}$ , появившиеся в ИК-спектре, относятся к аминогруппам и кислотным остаткам.

Установлено, что сорбция ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  носит в основном химический характер. Кроме того, образующиеся  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  и  $\text{Mn}(\text{OH})^+$  сорбируются на поверхности и в межплоскостных пространствах за счет образования водородной связи между аминной и гидроксильной группами. Частично образующийся  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  оседает на поверхности сорбента и его адсорбция носит физический харак-

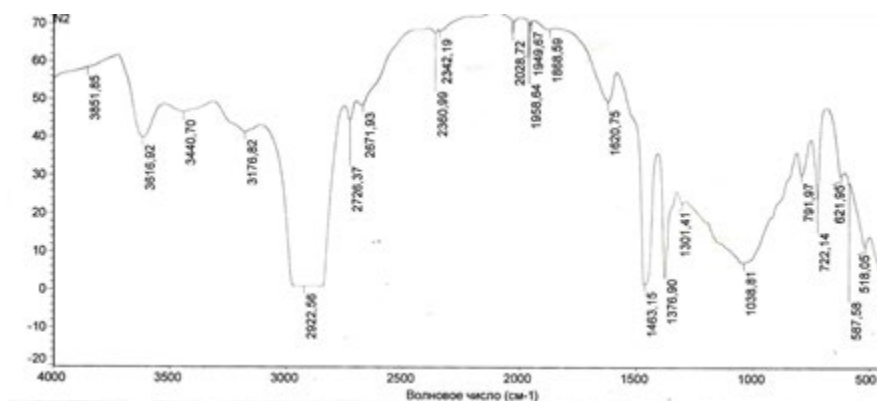


Рис.5. ИК-спектр органобентонита после сорбции марганца  
Fig. 5. IR spectrum of organobentonite after sorption of manganese

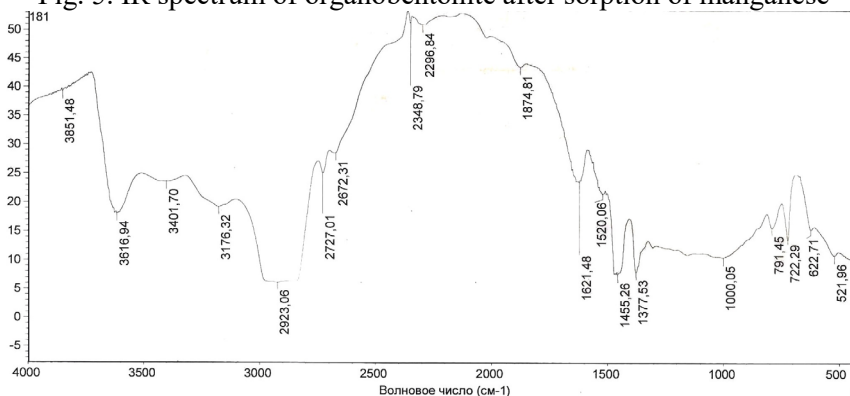


Рис.6. ИК-спектр органобентонита после сорбции свинца  
Fig. 6. IR spectrum of organobentonite after the sorption of lead

тер, а также сорбция ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  органобентонитом происходит с образованием координационной связи между этими ионами с аминогруппами. Аналогичную характеристику можно дать для сорбции  $Mn^{2+}$  и  $Mn(OH)^+$ .

В ИК- спектре после сорбции органобентонитом ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  появились новые полосы поглощения (1958, 2028, 2342-2360 и  $1301\text{см}^{-1}$ ). Образующиеся гидроксокомплексы исследуемых ионов образуют координационные связи с аминогруппами в органобентоните при  $3100\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ . Отсюда можно сделать вывод, что адсорбция ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  связана не только с хемосорбцией, а также с физической сорбцией.

Физическая сорбция обусловлена наличием некоторого избыточного отрицательного заряда на гранях кристаллов и поверхностных гидроксидных группах кислотного и основного характера, способных к ионизации.

При молекулярной сорбции сорбируемые вещества располагаются между плоскостями пакетов, разрушая первоначальные аквакомплексы, не изменяя строения самих слоев. Адсорбционные связи  $3200\text{-}3300\text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричным валентным и деформационным вибрационным аминогруппам в бентоните. Они образуют связи с апротонными активными центрами на определенной части их поверхности, что усиливает интенсивность адсорбционной связи при  $3420\text{ см}^{-1}$ .

С увеличением концентрации исследуемых ионов сорбционная емкость сорбента увеличивается. Сорбция протекает по ионообменному механизму. Гидроксокомплекс связывается с аминогруппами с образованием водородной связи. В ИК-спектрах появляются новые полосы поглощения (рис. 5-6.). Полосы  $1674\text{см}^{-1}$   $OH^-$  характеризуют колебания молекул адсорбированной воды, участвующих в

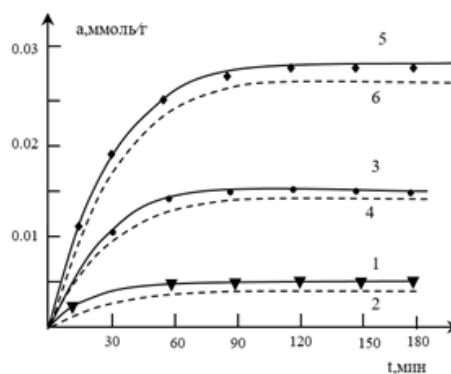


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции ионов  $Pb^{2+}$  (1,3,5) и  $Mn^{2+}$  (2,4,6) на ОДА-Б при различных концентрациях [0.1-(1), 0.3-(2), 0.5-(3)] раствора  
 Fig.7 Kinetic curves of sorption of  $Pb^{2+}$  (1,3,5) ions and  $Mn^{2+}$  (2,4,6) per ODA-B at various concentrations [0.1-(1), 0.3-(2), 0.5-(3)] solution

водородных связях, полосы  $3400\text{ см}^{-1}$  показывают появление в ИК спектрах водородных связей между  $Pb(OH)^+$  и аминогруппами органобентонита.

С увеличением концентрации ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в растворе скорость сорбции увеличивается, что связано с увеличением числа контактов между сорбентом и сорбатом. Образование гидроксокомплексов связано с увеличением pH среды. Как известно, гидролиз солей и  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  прямо пропорционален pH среды. Также увеличение межпакетных расстояний около  $23\text{ \AA}$ , приводит к увеличению сорбционной емкости по отношению к ионам  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ .

Для установления времени химических равновесий сорбции ионов исследована кинетика сорбции. Как видно из кинетических кривых (рис. 7) для установления равновесных состояний сорбции ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  достаточно 2-3 часа времени. Во всех случаях равновесные концентрации достигаются в течение 15-45 мин. Наибольшая скорость адсорбции достигается в первые 15-30 мин.

Известно, что на адсорбцию ионов влияет величина их ионного радиуса. Чем больше радиус иона при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется. Так как свинец имеет больший ионный радиус ( $0.126\text{ нм}$ ) по сравнению с ионами

марганца ( $0.093\text{ нм}$ ), и с увеличением радиуса возрастает его поляризуемость, следовательно, и способность притягиваться к полярной поверхности сорбентов, увеличивается его адсорбируемость. Также увеличение радиуса иона приводит к уменьшению гидратации иона, что способствует повышению величины адсорбции.

### Заключение

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучена структура природного и модифицированного бентонита. Установлено, что значительное количество органического соединения, выполняющих роль ПАВ, проникают в межплоскостные пространства и вытесняют обменные катионы, увеличивают пространство между слоями. Изучена сорбция ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из модельных растворов на модифицированном бентоните (ОДА-Б). Выявлено, что с повышением pH ( $1.5-6.5$ ) и с увеличением концентрации сорбируемых ионов в растворах в пределах  $0.1-0.5\text{ ммоль/дм}^3$  сорбционные емкости сорбентов увеличиваются. Процесс сорбции ионов на модифицированных сорбентах происходит в основном по ионообменному механизму.



### Список литературы

1. Исмаилова В.А., Ягубов А.И., Махмудов Ф.Т., Мурадова Н.М. и др. // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. Вып.1. С. 56-60.
2. Мамедова С.А., Исмаилова В.А., Ягубов А.И. // *XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. Сборник тезисов. Санкт-Петербург. 2019. Т. 1. С. 231.
3. Mammadova S.A., Nasser Sh.A., Heydarzade G.M., Osmanova U.H. et al. // *The international Journal of Science and Technology*. 2017. Vol. 5. Issue 10. pp.101-105. www.theijst.com.
4. Голубева О.Ю., Гусаров В.В. // *Журнал Физика и химия стекла*. 2007. Т. 33. № 3. С. 334-340.
5. Ягубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н. // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 421-424.
6. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. // *Полимерные материалы и технологии*. 2015. Т. 1. № 1-7, С. 7-37.
7. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органические сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Алматы, Изд.ТОО "Print-S". 2007. С. 56-60.
8. Кормаш Е.В. Автореферат Дисс. канд.тех.наук. Белгород. 2009. 23 с.
9. Мамедова С.А., Гейдарзаде Г.М., Османова У.Г., Ягубов А.И.и др. // *Журнал Химическая промышленность*. 2016. № 3. С. 143-147.
10. Мамедова С.А., Гейдарзаде Г.М., Ягубов А.И., Нуриев А.Н. и др. *Патент ЕАПВ*. № 028314. 2017.
11. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 6. С. 949-957.
12. Кокотков Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. Химия. 1970. 336 с.
13. Щварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М. Химия. 1970. 360 с.

## Sorption of Pb<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions on modified bentonite

© 2021 Mamedova S.A., Ismayilova V.A., Abdullaeva L.A.,  
Teimurova E.M., Makhmudov F.T.

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiev, of the  
Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan Republic*

The problem of environmental pollution is now becoming the most significant in the world. Heavy metal ions (HMI) are one of the most common waste water pollutants; they pose a threat to the environment. The problem of extracting HMI from waste water is important from a scientific and practical point of view. Adsorption extraction of HMI is one of the methods of waste water treatment. Recently, a special role in the creation of new sorbents with valuable sorption properties belongs to the modification of readily available, cheap, and promising natural aluminosilicates. Modified aluminosilicate minerals are the best adsorbents in relation to heavy metal ions and organic dyes. Montmorillonite is the main rock-forming clay mineral, it has a high specific surface area and cation exchange capacity; therefore, sorption processes on such a natural material are very effective. For the extraction of heavy metals, recently, monocation-substituted Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> forms of montmorillonite and organobentonites, which adsorb Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, W<sup>3+</sup>, and Mo<sup>2+</sup> well are used. The aim of the study was the investigation of the structure of natural and modified bentonite and the adsorption of heavy metal ions on modified bentonite.

In this study, octadecylamine bentonite (ODA-B) was used as an adsorbent for the sorption of Pb (II) and Mn (II) ions. Organobentonite (OB) was obtained on the basis of natural bentonite by ion exchange. The sorption capacity of organobentonite was determined under static conditions, at 20°C. The adsorbates were lead (II) and manganese (II) salts as the most important pollutants of waste water. The experiments were carried out on model aqueous solutions prepared from nitrates and sulphates of the indicated metals Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. The concentration of metal ions in the model solutions varied in the range of 0.1-0.5 mmol/dm<sup>3</sup>. The influence of the contact time, pH-medium on the adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions was studied. The kinetics of sorption of these ions was investigated for the determination of the time of chemical equilibria of sorption of Pb<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions. The equilibrium states of sorption of Pb<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions were archived after 2-3 h. In all cases, equilibrium concentrations were reached within 15-45 min.

The structure of natural and modified bentonite has been studied by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy, and X-ray phase analysis. It was found that with an increase in the concentration of these ions in solutions within 0.1-0.5 mmol/dm<sup>3</sup> the sorption capacity of the used sorbents increased. This finding indicates that organobentonite can serve as a selective adsorbent for the extraction of Pb<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions from waste water and liquid waste. Based on the experimental results, it can be concluded that the process of sorption of these ions on aluminosilicate sorbents occurs mainly by the ion-exchange mechanism.

**Keywords:** bentonite, adsorption, heavy metal ions, manganese, lead, organobentonite.

## References

1. Ismajlova V.A., Yagubov A.I., Makhmudov F.T., Muradova N.M. et al., *Zhurnal prikladnoj khimii*, 2016, Vol. 89, Is. 1, pp. 56-60.
2. Mamedova S.A., Ismajlova V.A., Yagubov A.I., *XXI Mendeleevskij s'ezd po obshchey i prikladnoj khimii*, Sbornik tezisov, Sankt-Peterburg, 2019, Vol. 1, pp. 231.
3. Mammadova S.A., Nasser Sh.A., Heydarzade G.M., Osmanova U.H. et al., *The international Journal of Science and Technology*, 2017, Vol. 5, Is. 10, pp. 101-105. [www.theijst.com](http://www.theijst.com).
4. Golubeva O.Yu., Gusarov V.V., *Zhurnal Fizika i khimiya stekla*, 2007, Vol. 33, No 3, pp. 334-340.
5. Yagubov A.I., Binnatova L.A., Muradova N.M., Nuriev A.N., *Zhurnal prikladnoj khimii*, 2010, Vol. 83, Is. 3, pp. 421-424.
6. Peseczkiy S.S., Bogdanovich S.P., Myshkin N.K., *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2015, Vol. 1, No 1-7, pp. 7-37.
7. Ergozhin E.E., Akimbaeva A.M., *Organomineral'ny'e sorbenty i polifunkcional'ny'e sistemy na osnove prirodnogo alyumosilikatnogo i ugol'no-mineral'nogo syr'ya*, Almati, izd.TOO "Print - S", 2007, pp. 56-60.
8. Kormash E.V., Avtoref. Diss. kand.tekh.nauk, Belgorod, 2009, 23 p.
9. Mamedova S.A., Gejdarzade G.M., Osmanova U.G., Yagubov A.I. et al., *Zhurnal Khimicheskaya promyshlennost*, 2016, No 3, pp. 143-147.
10. Mamedova S.A., Gejdarzade G.M., Yagubov A.I., Nuriev A.N. et al., Patent EAPV, No 028314, 2017.
11. Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 6, pp. 949-957.
12. Kokotkov Yu.A., Pasechnik V.A., *Ravновесие i kinetika ionnogo obmena*, L., Khimiya, 1970, 336 p.
13. Shhvarczenbakh G., Flashka G., *Kompleksonometricheskoe titrovaniye*, M., Khimiya, 1970, 360 p.

**Мамедова Саадат Аббас кызы** – к.х.н., доцент Института Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева НАНА, Баку

**Исмайлова Вусаля Анвер кызы** – мл.н.сот.лаб. «Минеральных сорбентов» Института Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева НАНА, Баку

**Махмудов Фахреддин Теймур оглы** – д.х.н. зав.лаб. «Синтетических сорбентов» Института Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева НАНА, Баку

**Теймурова Эльмира Мурсал кызы** – к.х.н., доцент лаб. «Минеральных сорбентов» Института Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева НАНА, Баку

**Абдуллаева Лейла Алим кызы** – н.сот.лаб. «Минеральных сорбентов» Института Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева НАНА, Баку

**Mammadova Saadat A.** – Cand.Chem.Sci., associate professor., Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of ANAS, Baku, E-mail: [saadat.mammadova1954@mail.ru](mailto:saadat.mammadova1954@mail.ru)

**Ismayilova Vusala A.** – junior researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of ANAS, Baku

**Machmudov Fachraddin T.** – Doctor of Chem.Sci., associate professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of ANAS, Baku

**Teymurova Elmira M.** – Cand.Chem.Sci., associate professor., Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of ANAS, Baku

**Abdullaeva Leyla A.** – researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of ANAS, Baku