

Научная статья  
УДК 544.723  
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.010

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

**Анастасия Анатольевна Белозерова<sup>1</sup>, Денис Павлович Ординарцев<sup>2</sup>,  
Надежда Викторовна Печищева<sup>3</sup>, Константин Юрьевич Шуняев<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup>aa\_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>

<sup>2</sup>denis\_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/000-0002-4216-4770>

<sup>3</sup>pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>

<sup>4</sup>k\_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>

### Аннотация

Изучена кинетика сорбции ионов As (III) и Sb (III) модифицированным монтмориллоном. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса вносит стадия химического взаимодействия ионов As (III) и Sb (III) с функциональными группами модифицированного алюмосиликата.

### Ключевые слова:

мышьяк, сурьма, модифицированный монтмориллонит, кинетика

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук № 122013100200-2 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

### Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 122013100200-2.

### Для цитирования:

Кинетика сорбции ионов мышьяка и сурьмы модифицированным монтмориллоном / А. А. Белозерова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.010.

Original article

## KINETICS OF SORPTION OF ARSENIC AND ANTIMONY IONS BY MODIFIED MONTMORILLONITE

**Anastasia A. Belozeroval<sup>1</sup>, Denis P. Ordinartsev<sup>2</sup>, Nadezhda V. Pechishcheva<sup>3</sup>, Konstantin Yu. Shunyaev<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>aa\_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>

<sup>2</sup>denis\_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/000-0002-4216-4770>

<sup>3</sup>pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>

<sup>4</sup>k\_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>

### Abstract

The kinetics of sorption of As (III) and Sb (III) ions by modified montmorillonite was studied. The use of chemical kinetics models showed that the stage of chemical interaction of As (III) and Sb (III) ions with the functional groups of the modified aluminosilicate contributes to the overall rate of the process.

### Keywords:

arsenic, antimony, modified montmorillonite, kinetics

### Acknowledgments:

the article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. 122013100200-2 using the equipment of the Ural-M Central Research center.

### Funding:

State assignment on the topic of research No. 122013100200-2.

### For citation:

Kinetics of sorption of arsenic and antimony ions by modified montmorillonite / A. A. Belozeroval [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.010.

## Введение

Известно, что превышение предельно допустимых концентраций мышьяка и сурьмы в окружающей среде, питьевой воде и продуктах питания способно вызвать у людей заболевания различной степени тяжести. Опасное воздействие мышьяка и сурьмы на человека в основном обусловлено потреблением загрязнённой воды. Присутствие этих элементов в природной воде связано с выщелачиванием из горных пород, отложений и техногенных отходов, при этом хорошо известно, что As (III) и Sb (III) более токсичны, чем As (V) и Sb (V) [1].

Достаточно хорошо зарекомендовали себя для очистки водных растворов от мышьяка и сурьмы сорбенты на основе монтмориллонита (ММ) [2–3].

Целью данной работы являлось изучение кинетики сорбции мышьяка (III) и сурьмы (III) на модифицированном монтмориллоните.

## Результаты исследований

Синтез монтмориллонита, модифицированного катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) и наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , производили по методике [4]. В качестве исходных материалов были использованы: 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) BP®-183-FJ, содержание основного вещества — 98 %, КПАВ — додецилдиметилбензиламмония хлорид  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ . Все остальные реагенты были аналитической чистоты. На протяжении всего эксперимента использовали воду, очищенную на установке УПВА-5.

Исходный раствор концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$ , содержащий арсенит- и антимонит-ионы, готовили растворением точной навески  $\text{As}_2\text{O}_3$  (ч., ООО «Новые технологии») и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (х. ч., ООО «Химприбор-СПб») в воде в щелочной среде и доводили объём раствора до  $0,2 \text{ дм}^3$  в стандартной мерной колбе.

Значение pH устанавливали при помощи иономера И160-МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов  $0,1$  и  $1 \text{ М HCl}$  (о. с. ч., ООО «СИГМА-ТЕК») и  $0,1$  и  $1 \text{ М NaOH}$  (ч. д. а., ООО «УфаХимПроект»). Изучение кинетики сорбции As (III) и Sb (III) проводили в статических условиях методом ограниченного объёма при pH 4, оптимальное значение pH было установлено ранее [2, 5]. Навеску модифицированного ММ (ММ:КПАВ: $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) помещали в пробирку с раствором объёмом  $25 \text{ см}^3$ , содержащим ионы мышьяка или сурьмы (концентрация —  $10 \text{ мг/дм}^3$ ). Сорбцию проводили при оптимальных условиях (масса сорбента  $0,25 \text{ г}$  — для мышьяка,  $0,40 \text{ г}$  — для сурьмы). Далее пробирку помещали в ротационный смеситель, проводили процесс сорбции определённое время ( $0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 \text{ мин}$ ), затем добавляли  $0,3 \text{ см}^3$  коагулянта — полиакриламид линейный неионогенный (молярная масса  $2,5 \text{ МД}$ ) и отфильтровывали. Содержание мышьяка и сурьмы в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments. Спектральные линии — As I  $189,042$  и Sb I  $206,833 \text{ нм}$ . Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов ионов As (III) и Sb (III) с концентрацией  $0,1$  и  $1,0 \text{ мг/см}^3$  соответственно.

Количество адсорбированного As (III) или Sb (III) на  $1 \text{ г}$  сорбента ( $A$  — количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия,  $\text{мг/г}$ ) рассчитывали по формуле

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

где  $V$  — объём раствора,  $\text{дм}^3$ ;  $m$  — масса сорбента,  $\text{г}$ ;  $C_0$  — исходное содержание As (III) или Sb (III) в растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $C_p$  — равновесное содержание As (III) или Sb (III) в растворе,  $\text{мг/дм}^3$ .

Для обработки полученных экспериментальных данных по кинетике сорбции использовали модели псевдо-первого порядка (2), псевдо-второго порядка (3) и Еловича (4) [6], которые в линейной форме представлены следующими уравнениями:

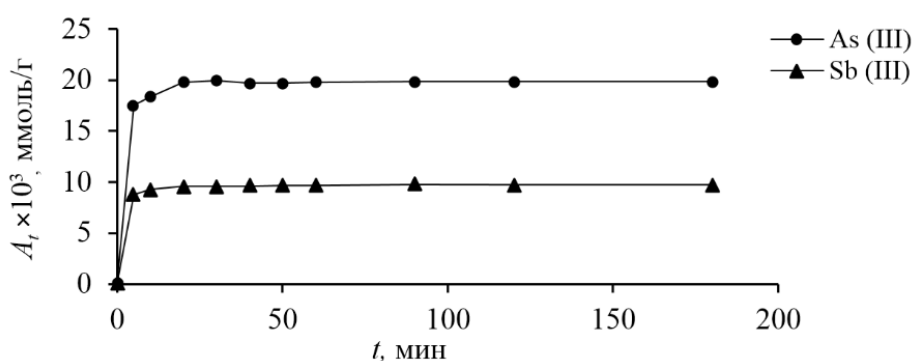
$$\ln (A - A_t) = \ln A - k_1 t \ln a = \ln a_m - k_2 t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A^2} + \frac{t}{A}; \quad (3)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (4)$$

где  $A_t$  — количество сорбированного вещества в момент времени  $t$ , мг/г;  $k_1$  — константа скорости сорбции Псевдо-первого порядка, 1/мин;  $k_2$  — константа скорости сорбции псевдо-второго порядка, г/мг·мин;  $\alpha$  — константа начальной скорости адсорбции, мг/г·мин;  $\beta$  — десорбционная константа, г/мг;  $t$  — время, мин.

Кинетические кривые сорбции ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> изображены на рисунке. Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «ион As (III)/Sb (III) — сорбент» достигается для ионов As (III) в течение 60 мин, для ионов Sb (III) — 90 мин.



Кинетические кривые сорбции ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.  
Условия измерений:  $C_{As(III)/Sb(III)}$  — 10 мг/дм<sup>3</sup>, pH — 4,  $T$  — 298 ± 2 К

Математическая модель химической кинетики, наилучшим образом описывающая интегральные кинетические кривые, была определена путём сравнения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) зависимостей в линейных координатах моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядков и Еловича. Наилучшим образом сорбция ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> описывается моделью химической кинетики псевдо-второго порядка (табл.), предполагающей, что химическая реакция лимитирует процесс сорбции; по-видимому, это связано с химическим взаимодействием ионов As (III) и Sb (III) с функциональными группами модифицированного алюмосиликата [3].

#### Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> моделями химической кинетики

| Ион      | Коэффициент корреляции $R^2$  |                               |                |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
|          | Модель псевдо-первого порядка | Модель псевдо-второго порядка | Модель Еловича |
| As (III) | 0,55                          | 1,00                          | 0,67           |
| Sb (III) | 0,90                          | 1,00                          | 0,81           |

## Выводы

Изучение кинетических кривых сорбции ионов As (III) и Sb (III) ММ: КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из раствора показало, что равновесие в системе «ион-сорбент» достигается для ионов As (III) в течение 60 мин, для ионов Sb (III) — 90 мин. Наилучшим образом сорбция ионов As (III) и Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> описывается моделью химической кинетики псевдо-второго порядка.

## Список источников

1. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption / G. Ungureanu [et al.] // J. Environ. Manag. 2015. Vol. 151. P. 326–342.
2. Очистка водных растворов от As (III) и As (V) с использованием модифицированного монтмориллонита / А. А. Белозерова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23 (5). С. 858–867.
3. Anjum A., Datta M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics // J. Anal. Sci., Methods Instrum. 2012. Vol. 2 (3). P. 167–175.
4. Removal of Cr (VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron / D. P. Ordinartsev [et al.] // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 208. Id. 105813.
5. Сорбция Sb (III) из растворов с использованием модифицированного монтмориллонита / И. А. Холманских [и др.] // Физика. Технологии. Инновации: тез. докл. X Междунар. молодёжной науч. конф., посвящённой 120-летию со дня рождения академиков И. В. Курчатова и А. П. Александрова (Екатеринбург, 15–19 мая 2023 г.). Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2023. С. 483–484.
6. Highly efficient removal of antimonite (Sb (III)) from aqueous solutions by organoclay and organozeolite: kinetics and isotherms / S. Bagherifam [et al.] // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 203. ID 106004.

## References

1. 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. Journal of Environmental Management, 2015, Vol. 151, pp. 326–342.
2. Belozeroва А. А., Печихичева Н. В., Ordinartsev D. P., Kholmanskikh I. A., Shunyaev K. Yu. Ochistka vodnyh rastvorov ot As (III) i As (V) s ispol'zovaniem modifitsirovannogo motmorillonita [Purification of aqueous solutions from As (III) and As (V) using modified motmorillonite]. Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes], 2023, Vol. 23, No. 5, pp. 858–867. (In Russ.).
3. Anjum A., Datta M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics. Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, 2012, Vol. 2, No. 3, pp. 167–175.
4. 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, Vol. 208, id. 105813.
5. Kholmanskikh I. A., Belozeroва А. А., Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu. Sorbciya Sb (III) iz rastvorov s ispol'zovaniem modifitsirovannogo montmorillonita [Sorption of Sb (III) from solutions using modified montmorillonite]. Fizika. Tekhnologii. Innovacii: tezisy dokladov X Mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii, posvyashchennoj 120-letiyu so dnya rozhdeniya akademikov I. V. Kurchatova i A. P. Aleksandrova (Ekaterinburg, 15–19 maya 2023 g.) [Physics. Technologies. Innovations: abstracts of the X International Youth Scientific Conference dedicated to the 120th anniversary of the birth of academicians I. V. Kurchatov and A. P. Alexandrov]. Ekaterinburg, AMB Publishing House, 2023, pp. 483–484.

6. Bagherifam S., Brown T. C., Fellows C. M., Naidu R., Komarneni S. Highly efficient removal of antimonite (Sb (III)) from aqueous solutions by organoclay and organozeolite: kinetics and isotherms. Applied Clay Science, 2021, Vol. 203, id. 106004.

*Информация об авторах*

**А. А. Белозерова** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;  
**Д. П. Ординарцев** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;  
**Н. В. Печищева** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;  
**К. Ю. Шуняев** — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

*Information about the authors*

**A. A. Belozeroва** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;  
**D. P. Ordinartsev** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;  
**N. V. Pechishcheva** — PhD (Chemistry), Leading Researcher;  
**K. Yu. Shunyaev** — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.  
The article was submitted 04.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.