



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12406

Кинетика сорбции ионов марганца на каолините

**Людмила Анатольевна Пимнева[✉], Ирина Николаевна Полещук,
Антонина Александровна Решетова, Елена Леонидовна Усова**

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия, Россия, pimnevala@tyuiu.ru[✉]

Аннотация. Одной из важнейших задач современности является проблема загрязнения природных вод тяжелыми металлами, которые обладают токсичными свойствами и представляют опасность для окружающей среды. Выбор оптимального вида очистки вод основывается на таких параметрах как концентрации ионов в воде и стоимости очистки. Метод адсорбционного извлечения широко используется для удаления многих ионов тяжелых металлов, имея ряд преимуществ, таких как простота, скорость, сравнительно невысокие затраты. В качестве сорбентов применяют синтетические сорбенты и природные. Преимуществом последних является низкая стоимость и доступность. С экономической точки зрения предпочтение отдается недорогим сорбентам. Таким сорбентом является каолинит, который относится к алюмосиликатным минералам. Модификация алюмосиликатных минералов улучшает сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

В качестве объекта исследования для сорбции ионов Mn^{2+} выбран природный и модифицированный каолинит. Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов марганца на различных формах каолинита из модельного раствора. Сорбционную способность определяли в статических условиях при температуре 298 К. Эксперименты проводили на модельных водных растворах, приготовленных из сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. Содержание ионов марганца в растворах варьировали от 1.0 до 9.0 мг/дм³. По времени установления химического равновесия сорбции ионов Mn^{2+} исследована кинетика сорбции. Во всех случаях равновесные концентрации достигаются в течение 40 мин. При сорбционной очистке водных объектов важным технологическим параметром является скорость извлечения ионов металлов. На основе кинетических кривых сорбции, полученных в интервале температур 298-333 К, были рассчитаны кинетические параметры: константы скорости и коэффициенты диффузии.

Рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализами изучена структура природного каолинита. Установлено, что при увеличении концентрации ионов марганца от 1.0 до 9.0 мг/дм³ в растворе сорбционная емкость возрастает. Значительно увеличивается обменная емкость у модифицированных форм с 1.0 до 50.0 мг/г. Это подтверждает, что модифицированный каолинит является селективным сорбентом для извлечения ионов марганца из водных растворов. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что на алюмосиликатном сорбенте каолините процесс сорбции ионов происходит по ионообменному механизму.

Ключевые слова: природный сорбент, модификация, ионы марганца, кинетика сорбции, константа скорости, энергия активации

Для цитирования: Пимнева Л.А., Полещук И.Н., Решетова А.А., Усова Е.Л. Кинетика сорбции ионов марганца на каолините // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 500-511. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12406>

Original article

Kinetics of manganese ion adsorption on kaolinite

Lyudmila A. Pimneva[✉], Irina N. Poleshchuk, Antonina A. Reshetova, Elena L. Usova
Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, pimnevala@tyuiu.ru[✉]

Abstract. One of the most important tasks of our time is the problem of pollution of natural waters with heavy metals, which have toxic properties and pose a danger to the environment. The choice of the optimal type of



water treatment is based on parameters such as the concentration of ions in the water and the cost of treatment. The adsorption extraction method is widely used to remove many heavy metal ions, having a number of advantages such as simplicity, speed, and relatively low costs. Synthetic sorbents and natural sorbents are used as sorbents. The advantage of the latter is low cost and accessibility. From an economic point of view, preference is given to inexpensive sorbents. Such a promising sorbent is kaolinite, which belongs to aluminosilicate minerals. Modification of aluminosilicate minerals improves sorption properties with respect to heavy metal ions. Natural and modified kaolinite was selected as the object of research for the sorption of Mn^{2+} ions. The regularities of the kinetics of the sorption of manganese ions on various forms of kaolinite from a model solution are investigated. The sorption capacity was determined under static conditions at a temperature of 298 K. The experiments were carried out on model aqueous solutions prepared from $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ manganese sulfate. The content of manganese ions in solutions varied from 1.0 to 9.0 mg/l. The kinetics of sorption has been studied by the time of establishing the chemical equilibrium of the sorption of Mn^{2+} ions. In all cases, equilibrium concentrations are reached within 40 minutes. During sorption purification of water bodies, an important technological parameter is the rate of extraction of metal ions. Kinetic parameters were calculated on the basis of kinetic sorption curves obtained in the temperature range of 298 – 333 K, velocity constants and diffusion coefficients.

The structure of natural kaolinite was studied by X-ray diffraction and X-ray phase analyses. It was found that with an increase in the concentration of manganese ions from 1.0 to 50.0 mg/l in solution, the sorption capacity increases. The exchange capacity of the modified forms increases significantly from 1.0 to 50.0 mg/g. This confirms that modified kaolinite is a selective sorbent for the extraction of manganese ions from aqueous solutions. The results obtained allow us to conclude that on the aluminosilicate sorbent kaolinite, the ion sorption process occurs by an ion exchange mechanism.

Keywords: natural sorbent, modification, manganese ions, sorption kinetics, rate constant, activation energy
For citation: Pimneva L.A., Poleshchuk I.N., Reshetova A.A., Usova E.L. Kinetics of manganese ion adsorption on kaolinite. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(4): 500-511. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12406>

Введение

В настоящее время остро стоит проблема очистки промышленных стоков. Ежегодный мониторинг поверхностных вод водотоков Тюменской области показывает их загрязненность, которая ухудшает качество природных вод [1, 2]. Загрязнение природных водных объектов является актуальной проблемой. Основные загрязнители поступают в результате миграции веществ от соседних областей, с одной стороны, Свердловской и Челябинской, с другой Омской области. Кроме этого, в водозаборные сооружения г. Тюмени поступают сточные воды 17 крупных промышленных предприятий. В результате этого, устойчивое загрязнение водотоков способствует ухудшению качества питьевой воды в системах централизованного водоснабжения. В настоящее время в Тюменской области отмечается природное повышение содержания в воде общего железа, марганца, аммиака, кремния и меди, которые могут обнаружиться и в разводящей сети после

очистки воды [2]. Наличие ионов марганца в воде влияет на здоровье человека и животных [3, 4]. Содержание ионов Mn^{2+} в природной воде 0.7 мг/дм³ [1, 2], что значительно превышает значения ПДК 0.1 мг/дм³ [5]. Поэтому в настоящее время актуальным является очистка вод от соединений марганца. В литературе приводятся результаты исследований сорбции ионов марганца Mn^{2+} на различных природных сорбентах. В работе [6] в качестве сорбентов использовали шунгит, доломит и комбинированные сорбенты на их основе. Установлено, что максимальная адсорбция 0.39 ммоль/г получена на комбинированном доломите. При исследовании сорбции ионов Mn^{2+} на природном цеолите значение статической сорбционной емкости составляет 0.026 ммоль/г [7]. Результаты исследований сорбционных свойств железомарганцевых болотных руд при очистке подземных источников от ионов Mn^{2+} показали максимальную величину адсорбции 6.9 мкмоль/г [8]. В работе [9] сорбция ионов марганца изучалась на яблочном пектине,

модифицированным органическими фармакофорами в статических условиях в зависимости от времени контакта фаз, рН раствора, температуры процесса и природы модифицирующего агента. Получены максимальные значения сорбционной емкости 1.49-1.72 ммоль/г при рН 4.0-6.0, $T=273$ К, $V/m=50-100$ $\text{дм}^3/\text{кг}$. В рассмотренных работах механизм основан на ионообменной адсорбции. Модифицированные формы сорбента обладают повышенной адсорбционной способностью.

В настоящее время существует проблема извлечения ТМ из водных объектов, что является актуальной с научной и практической точки зрения. В последние годы для очистки природных и сточных промышленных вод от тяжелых металлов (ТМ) используют природные глинистые минералы, обладающие ионообменными свойствами и достаточной обменной емкостью [10, 11]. Природные сорбенты имеют низкую стоимость и доступность. Сорбционная очистка водных объектов заключается в извлечении ТМ. Исследования природного каолинита как сорбента очистки сточных вод от тяжелых металлов подтверждаются работами и зарубежных авторов [12, 13].

Каолинит относится к слоистым силикатам с кристаллической структурой. Кристаллическая решетка его представляет собой двухслойный пакет, в котором на один слой кремнекислородных тетраэдров приходится один слой алюмогидроксидных октаэдров, слои каолинита прочно связаны друг с другом посредством водородных связей. Расстояние между пакетами постоянное и равно 0.4 нм, в котором находятся обменные катионы щелочных металлов Na^+ и K^+ . Поверхность природного каолинита энергетически неоднородна, как и у всех природных сорбентов. Алюмосиликатные минералы обладают структурой, которая позволяет проводить целенаправленное модифицирование с целью регулирования адсорбционных характеристик. В

связи с этим для повышения сорбционных характеристик алюмосиликатов используют ионный обмен путем обработки их кислотами, щелочами и солями, которые способны увеличивать концентрации кислотных и основных центров [14]. При этом изменяется энергия переноса заряда, облегчаются электронные переходы и подвижность ионов.

Сорбция ионов Mn^{2+} на природном каолините протекает по ионообменному механизму, происходит замещение обменных катионов Na^+ и K^+ на ионы Mn^{2+} . При модифицировании кислотой происходит удаление некоторых ионообменных катионов металлов, таких как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , их место занимают ионы водорода, как на поверхности, так и внутри кристаллической решетки. В результате ионы H^+ связываются с активными центрами каолинита.

При модифицировании раствором гидроксида натрия происходит растворение аморфного кремния, при этом увеличивается число активных сорбционных центров.

Для установления оптимальных условий извлечения, концентрирования и разделения ионов ТМ необходимы данные по характеру кинетики, а значит значения основных кинетических параметров. Кинетические кривые дают возможность определить скорость установления равновесия, максимальную обменную емкость сорбента, рассчитать коэффициенты диффузии и определить лимитирующую стадию процесса сорбции. Таким образом, кинетические данные позволяют определить условия осуществления технологического процесса.

Целью настоящей работы явилось определение кинетических характеристик сорбции ионов марганца нативной (природной) и модифицированных форм каолинита, расчет коэффициентов диффузии и констант скорости, установление механизма кинетики сорбции.

Теоретическая часть

Для выбора технологического режима процесса сорбции определяющими показателями являются кинетические характеристики. Исследование кинетики сорбции начинается с получения интегральных кинетических кривых, устанавливающие время достижения равновесия. Установление лимитирующей стадии кинетического процесса проводилось с использованием графического анализа кинетических кривых сорбции с применением уравнений Бойда-Адамсона [15, 16]:

- для внешней диффузии:

$$-\ln(1-F) = K \cdot \tau \quad (1)$$

- для внутренней диффузии:

$$F = Q_t/Q_\infty = 1 - (6/\pi^2) \exp(-D \cdot \pi^2 \cdot t/r^2), \quad (2)$$

где F – безразмерная величина, определяющая степень установления сорбционного равновесия; Q_t и Q_∞ – количество поглощенных ионов в момент времени t и в равновесном состоянии, ммоль/г; D – коэффициент диффузии, см²/с; r – радиус зерна сорбента, см; t – время, с; $D \cdot \pi^2 \cdot t/r^2 = Vt$ – критерий гомохромности Фурье.

Если зависимость $Vt=f(t)$ имеет линейный характер, то лимитирующей стадией является диффузия в зерне (внутренняя диффузия). При нелинейности функции происходит влияние внешнедиффузионного процесса.

На начальной стадии при небольшой степени заполнения сорбента сорбционный процесс подчиняется закону корня [17]:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}, \quad (3)$$

поэтому зависимость « $F - \sqrt{t}$ » линейна для внутридиффузионного механизма кинетики. Преобразуем уравнение (3) в виде:

$$F^2 \cdot \pi^3 / 6^2 = Vt. \quad (4)$$

Это позволяет графически определить величину константы скорости гелевой диффузии (V , с⁻¹) в координатах « $F^2 \cdot \pi^3 / 6^2 - t$ ».

В случае пленочного механизма диффузии зависимость $-\ln(1-F)=f(t)$ имеет линейный вид. Тангенс угла наклона этой прямой является константой скорости внешнедиффузионного процесса.

Экспериментальная часть

В работе использовали каолинит Кыштымского месторождения Челябинской области, который был в измельченном состоянии. Для исследований каолинит рассеивали на фракции. Частицы минерала представляют собой крупные листочки или чешуйки сноповидной формы белого цвета. Каолинит имел следующие характеристики: насыпная плотность фракции (2.5-3.5) 1316 кг/м³, водопоглощение – 2.7%.

Рентгеноструктурным анализом (РСА) сканирующим растровым микроскопом JEOLJSM 6510 LV (Япония) определяли химический состав каолинита, который представлен в таблице 1. Точность установления элементного состава $\pm 2\%$. Потери при прокаливании каолинита составляют 5.51%. Согласно ГОСТ9169-75 по содержанию оксида алюминия, каолинит относится к высокоосновным глинам.

С использованием рентгенофазового анализа был определен фазовый состав каолинита (рис. 1). Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с линейным детектором Lynxeye (CuK_α-излучение, Ni – фильтр) (Германия). Точность полученных данных $\pm 0.02\%$ во всем диапазоне измерений. Согласно полученным данным рентгенофазового анализа можно выделить две фазы: каолинит – 98% и хлорит – 2%.

Основным методом модификации природного каолинита является химическая, которая происходит без разрушения структуры минерала [18-20]. Химическая модификация глинистых сорбентов увеличивает поровое пространство и удельную поверхность, что способствует возрастанию сорбционной емкости [14]. Природный каолинит многократно промывали дистиллированной водой для

Таблица 1. Химический состав каолинита
Table 1. Chemical composition of kaolinite

Содержание	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂
% масс.	49.22	46.87	1.21	0.13	0.42	0.86	0.97

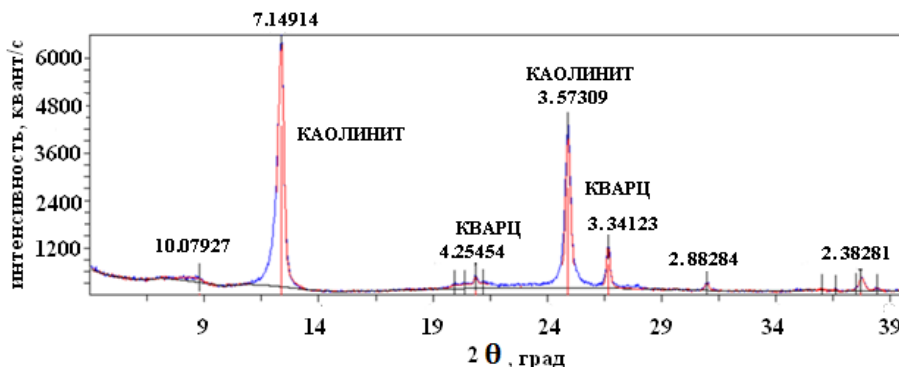


Рис. 1. Рентгенограмма природного каолинита
Fig. 1. XRD pattern of kaolinite

удаления пыли. Промытый каолинит высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Модификацию сорбента осуществляли следующим образом: просеянный каолинит заливали в соотношении фаз (твердая : жидкая) 1 : 100 1М растворами соляной кислоты HCl, хлорида натрия NaCl, гидроксида натрия NaOH, помещали растворы с каолинитом в водяную баню с температурой 90°C. Смеси перемешивали механической мешалкой в течение 3 часов. По истечении указанного времени образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной pH = 7 с последующим высушиванием при комнатной температуре. В результате получили следующие формы сорбента: Н-форма (обработан соляной кислотой), Na-форма (обработан хлоридом натрия) и OH-форма (обработан гидроксидом натрия). Все подготовленные формы каолинита хранили в отдельных банках с притертыми крышками.

Модифицирование каолинита увеличивает удельную поверхность природного сорбента и улучшает сорбционные характеристики.

Используемые кислоты, основания и соли были классификации «х.ч.». Исследование сорбционных свойств природного и модифицированного каолинита по отношению к ионам Mn²⁺ проводили на модельных растворах, приготовленных из MnSO₄·4H₂O. Содержание ионов марганца в растворах варьировали от 1.0 до 9.0 мг/дм³. Сорбцию ионов марганца изучали в статических условиях при температуре 298 К. Значение величины pH растворов исходных и в контакте с сорбентом контролировали с помощью pH-метра «Анион» (Россия).

Исследование кинетики сорбционного процесса выполняли методом ограниченного объема раствора. При этом отношение $V_{\text{раствора}} : m_{\text{сорбента}} = 1000 : 1$, изменение объема раствора в течение опыта не превышало 5%. Для проведения опыта использовали термостат и реактор объемом 1 литр с мешалкой. В реактор помещали 1000 см³ модельного раствора сульфата марганца MnSO₄·4H₂O с концентрацией исследуемых ионов Mn²⁺ 0.1 моль/дм³ с величиной pH=4.1. Скорость перемешивания составляла 200 об/мин. При исследовании использовали фракцию с размером частиц 2.5-3.5 мм. Размер частиц

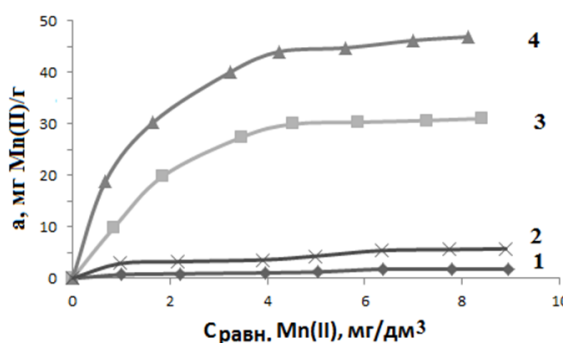


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов Mn^{2+} на каолините: 1 – нативная форма, 2 – в H-форма, 3 – Na- форма, 4. – OH- форма

Fig. 2. Isotherms of sorption of Mn^{2+} cations on kaolinite: 1 – native form, 2 – H-form, 3 – Na-form, 4 – OH-form

определяли на приборе FRITSCH Analysette 22 Nano Тес (Германия). Опыты проводили при температурах 298, 318 и 333К. В раствор после достижения нужной температуры помещали навеску каолинита в количестве 1 г. Навеску каолинита взвешивали на электронных весах марки HR-200 (Япония). Изменение концентрации раствора определяли через определенные интервалы времени до установления равновесия. Опыты проводились в трехкратном повторении. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием критерия Стьюдента [21]. Средняя квадратичная ошибка не превышала 5%. Анализ раствора на содержание ионов марганца проводился комплексонометрическим титрованием [22].

Сорбционную емкость сорбента (a , ммоль/г) определяли по формуле:

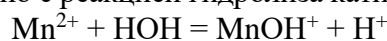
$$a = \frac{(C_{исх} - C_p) \cdot V}{m}, \quad (5)$$

где $C_{исх}$ и C_p – исходная и равновесная концентрация марганца в растворе, мг/дм³; m – масса сорбента, г; V – объем раствора, см³.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены экспериментальные исследования сорбции ионов Mn^{2+} на каолините в нативной и модифицированных формах. Сорбцию ионов Mn^{2+} контролировали, измеряя значение

водородного показателя до и после контакта раствора с сорбентом (рис. 3). С увеличением концентрации исходного раствора, pH растворов уменьшается. Уменьшение pH в водных растворах связано с реакцией гидролиза катионов Mn^{2+} :



В присутствии сорбентов с увеличением концентрации растворов pH уменьшается (рис. 3) и во всех случаях не превышало 8.8, что исключало образование гидроксида марганца (pH начала осаждения $Mn(OH)_2$ из 1М раствора равна 7.8, в случае 0.01М растворов 8.8, а при полном осаждении, при концентрации 10^{-5} М, $pH_{гидр.}$ составляет 10.4 [23]). Появляются однозарядные гидроксокатионы $MnOH^+$ при $pH > 9$ [14]. Обработка результатов экспериментальных данных показывает, что увеличение сорбционной емкости Mn^{2+} происходит в интервале величин pH 6-9.

Результаты сорбции ионов марганца показывают, что с увеличением концентрации растворов и pH величина обменной емкости возрастает в ряду: нативная форма < H-форма < Na-форма < OH-форма.

Полученные данные показывают, что щелочная и солевая модификация приводит к увеличению обменной емкости природного каолинита. Такое модифицирование увеличивает удельную поверхность природного сорбента. При модифи

кации алюмосиликатных минералов происходит увеличение активных центров [18-20]. Процесс сорбции ионов марганца на всех изученных формах каолинита происходит в основном по ионообменному механизму.

С целью определения времени установления сорбционного равновесия в системах сорбат – сорбент были получены кинетические кривые сорбции, представленные на рис. 4. Ход кинетических кривых показывает несколько периодов сорбции. Сорбция ионов марганца для всех форм каолинита показывает, что равновесие достигает постоянные значения в интервале 15-30 мин.

Процесс сорбции ионов ТМ на природных сорбентах является сложным и многостадийным. В формальной кинетике скорость процесса описывается уравнением кинетики самой медленной стадией, которая определяет общую скорость процесса. Согласно данным [24, 25] для гетерогенных систем скорость сорбции определяется по уравнению в интегральной форме:

$$\ln(C_t - C_\infty) = \ln(1 - F) = -Kt, \quad (6)$$

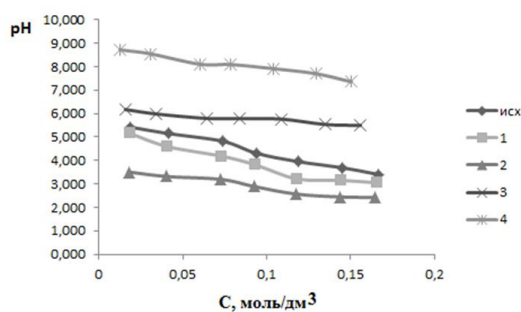


Рис. 3. Изменение величины pH раствора в зависимости от концентрации и формы каолинита : исх – исходные растворы Mn(2+), 1 – нативная форма, 2 – H-форма, 3 – Na-форма, 4 – OH-форма

Fig. 3. Change in the pH value of a solution depending on the concentration and form of kaolinite: init. – initial solutions of Mn(2+), 1 – native form, 2 – H-form, 3 – Na-form, 4 – OH-form

где C_t и C_∞ – концентрации ионов металла в растворе в момент времени (t) и в равновесном состоянии соответственно, моль/дм³; K – константа скорости реакции, мин⁻¹.

Экспериментально установлено, что прямолинейность функции, построенной в координатах $-\ln(1-F)$ от t , зависит от температуры опыта (рис. 5). При температуре 298 К прямолинейность указанной функции наблюдается в первые 20 минут, а при температуре 318 К время уменьшается до 10-15 минут. Это объясняется снижением сопротивления внешней диффузии при увеличении температуры. По этой же причине при увеличении температуры увеличивается и коэффициент внешней диффузии (K_1) (табл. 2).

Начальный участок (линейный) описывает диффузию ионов Mn²⁺ через слой раствора к поверхности сорбента. С увеличением времени контакта сорбента с сорбатом скорость сорбции замедляется, кинетические кривые искривляются, константа скорости будет описывать внутреннюю диффузию.

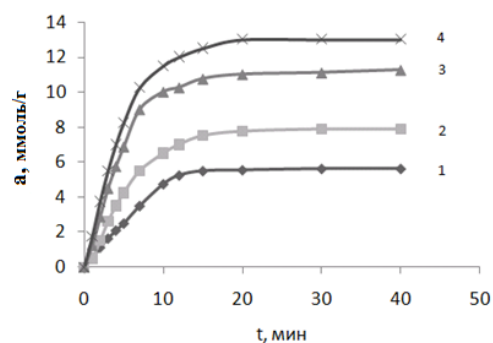


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ионов Mn(2+) на каолините в 1 – нативной форме, 2 – H-форме, 3 – Na-форме, 4 – OH-форме при T= 298 К

Fig. 4. Kinetic curves of ion sorption Mn(2+) on kaolinite in 1 – native form, 2 – H-form, 3 – Na-form, 4 – OH-form at T= 298 K

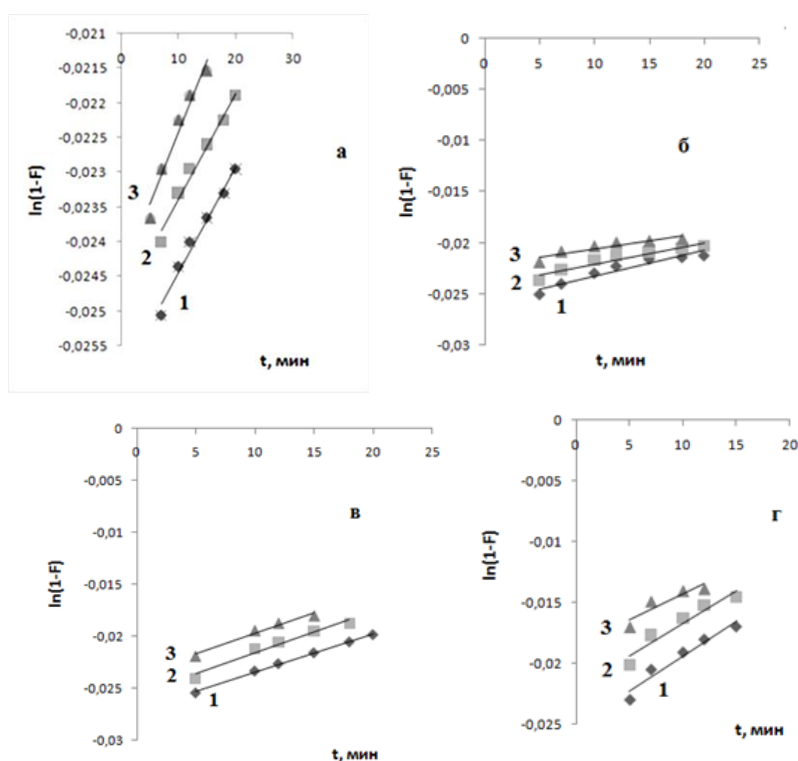


Рис. 5. Зависимость $\ln(1-F)$ от времени сорбции марганца (II) природным (а) и модифицированными формами: Н – (б); Na – (в); OH – (г) каолинита при температуре 298К, 318К (2), 333К (3).

Fig. 5. Dependence of $\ln(1-F)$ on the time of sorption of manganese (II) by natural (a) and modified forms: Н – (b); Na – (c); OH – (d) of kaolinite at $T= 298\text{K}$, 318K (2), 333K (3).

Таблица 2. Значения констант скоростей при сорбции ионов марганца различными формами каолинита при разных температурах внешней (K_1) и внутренней (K_2) диффузии
 Table 2. The value of rate constants upon the sorption of manganese ions by various forms of kaolinite at different temperatures of external (K_1) and internal (K_2) diffusions

Константы скорости	Т, К	Форма сорбента			
		нативная	Н-форма	Na-форма	ОН-форма
$K_1 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$	298	12.3	18.0	20.7	21.5
	318	18.4	24.6	36.9	48.5
	333	29.5	38.3	52.6	76.1
$K_2 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$	298	8.4	2.2	2.8	0.8
	318	9.2	4.8	3.0	3.3
	333	10.8	7.0	3.3	5.3

Для определения вклада внутренней диффузии в сорбционный процесс применили эмпирическое уравнение [26]:

$$a_t = K_2 \cdot t^{1/2}, \quad (7)$$

где a_t – величина сорбции (моль/г) во время t ; K_2 – константа скорости внутренней диффузии; t – время, мин. Вычисленные константы скорости представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что увеличение температуры ведет к быстрому увеличению скорости внешней диффузии. При замедлении процесса сорбции величина скорости внутренней диффузии имеет небольшие значения. Наибольшее значение константы скорости характерны для ОН-формы каолинита.

Таблица 4. Значения энергии активации при сорбции ионов марганца различными формами каолинита

Table 4. Activation energy values upon sorption of manganese ions by various forms of kaolinite

Форма каолинита	Энергия активации ($E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)	
	$T_1 T_2$	$T_1 T_2$
	298,318	298,333
нативная	18.52	16.33
H-форма	17.81	17.96
Na-форма	20.88	24.25
ОН-форма	25.61	29.91

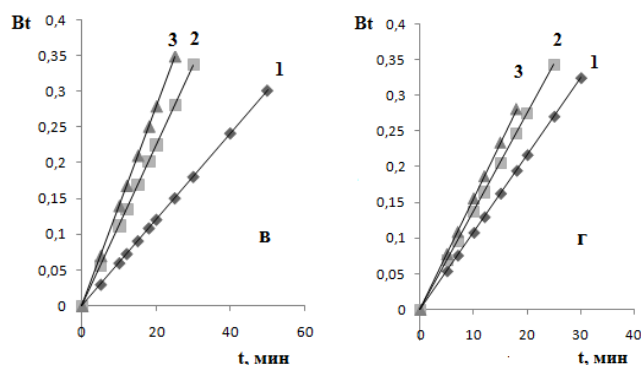


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов марганца на природной (а) и модифицированных формах: Н – (б); Na – (в); ОН – (г) каолинита при температурах 298К (1), 318К (2), 333К (3).

Fig. 6. Kinetic curves of sorption of manganese ions by natural (a) and modified forms: Н – (b); Na – (c); ОН – (d) of kaolinite at $T=298\text{K}$ (1), 318K (2), 333K (3).

Таблица 3. Кинетические параметры внутренней диффузии сорбции Mn^{2+} на различных формах каолинита

Table 3. Kinetic parameters of internal diffusion Mn^{2+} on various forms of kaolinite

Константы скорости	Т, К	Форма сорбента			
		нативная	H- форма	Na – форма	ОН форма
$D_i \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$	298	0.203	0.184	0.330	0.37
	318	0.374	0.342	0.418	0.45
	333	0.444	0.425	0.475	0.53
$B \text{ мин}^{-1}$	298	0.032	0.029	0.052	0.059
	318	0.059	0.052	0.066	0.071
	333	0.071	0.067	0.075	0.084

Для описания кинетики сорбции ионов марганца с учетом механизма внутренней диффузии была использована модель Бойда, в которой зависимость Bt от времени t является линейной. Коэффициент Бойда (B) определяется по наклону прямой линии. Эффективный коэффициент диффузии D_i определяется по уравнению:

$$D_i = (r^2/\pi^2) \cdot B, \quad (8)$$

где r – средний радиус частиц сорбента, м.

Если внешняя диффузия для ионов марганца происходит в течение первых 5 мин, то стадия внутренней диффузии длится все остальное время. На рис. 6 представлены графические зависимости в координатах $Bt - t$. Если прямые линии не пересекают начало координат, значит, диффузия в порах частиц сорбента не является единственной лимитирующей стадией. Рассчитанные кинетические коэффициенты внутренней диффузии (B) и эффективные коэффициенты диффузии



D_i приведены в табл. 3. Полученные результаты согласуются с данными литературы [16,24,25].

При обработке кинетических данных важной задачей является определение энергии активации извлекаемого компонента из твердой фазы.

Для вычисления энергии активации взаимодействия каолинита с ионами марганца применяли уравнение Аррениуса:

$$d \ln K / dT = E_a / RT^2, \quad (9)$$

где K – константа скорости реакции, c^{-1} ; T – температура К; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная (8.341 Дж/моль·К).

Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса в пределах от T_1 до T_2 [12] после его интегрирования:

$$\ln(K_{T_2}/K_{T_1}) = (E_a/R) \cdot [(T_2 - T_1)/T_1 T_2] \quad (10)$$

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергии активации. Из литературных данных [25] известно, что при сорбционном процессе энергия активации диффузии находится в интервале от 8.5-12.6 кДж/моль (диффузия в пленке) до 12.6-42.0 кДж/моль (диффузия в зерна). Полученные в ходе исследования значения энергии активации показывают, что происходит процесс внутренней диффузии.

Заключение

Рентгеноструктурным и рентгенофазовым методами изучена структура при-

Список литературы/References

1. Doklad ob jekologicheskoy situacii v Tjumenskoj oblasti v 2021 g. Pravitel'stvo Tjumenskoj oblasti. Tjumen', 2022. [Elektronnyj resurs]. URI: https://admtjumen.ru/files/upload/OIV/D_nedro/Doklad%20ob%20jekologicheskoy%20situacii%v%20Tjumenskoj%20oblasti%20v%202021%20godu.pdf (data obrashhenija: 15.05.22). (In Russ.)

2. Zhiljakov E.V., Monahova Z.N., Guzeeva S.A., Brjuhanova R., Tomus I.Ju. Analis geoeekologiskoy situatsii v vodnyh obektah Tjumenskoj oblasti i goroda

родного каолинита. Результаты исследований показали, что сорбция ионов марганца на каолините протекает в основном по ионообменному механизму.

Результаты исследований показали, что значения констант скорости внешней K_1 и внутренней K_2 диффузии сорбции ионов марганца на различных модифицированных формах возрастают в ряду:

нативная форма < Н-форма < Na-форма < OH-форма (K_1)

нативная форма < Н-форма < OH-форма < Na-форма (K_2)

при всех исследованных температурах.

На первом этапе (в течение первых 5 мин) сорбционный процесс лимитируется пленочной кинетикой, на втором этапе, который длился все остальное время, процесс лимитируется гелевой кинетикой. Это подтверждается и рассчитанными значениями энергии активации (16.33-29.91 кДж/моль). Установлено, что с увеличением температуры возрастают константы скорости сорбции ионов марганца.

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.

Tjumeni. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2019; 5: 47-52. (In Russ.)

3. Volobueva E.E., Pimonova S.A., Bulycheva E.S. Toksicheskie svojstva marganca *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2014; 6: 87-88. (In Russ.)

4. Koroleva A.A. Vlijanie marganca na ythdyuju sistemu: novyj vzgljad. *Mikrojelementy v medicine*. 2023; 24: 48-52. (In Russ.)

5. SanPiN 1.2.3685-21: Normy kachestva i bezopasnosti vody. (In Russ.)

6. Kaljukova E.N., Kislova E.V. Issledovanie processa sorbcii kationov marganca (II) na dolomite b shungite. *Vestnik SGASU*.



Gradostroitel'stvo i arhitektura. 2013; 4(13): 36-38. (In Russ.)

7. Belova T.P. Adsorbtsija marganca I svinca naturalnym ceolitom iz vodnykh rastvorov. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 630-635. (In Russ.)

8. Fomenko A.I., Sokolov L.I. Issledovayie sorbtsionnykh svoystv bolotnykh rud dlja izblechenija ionov marganca I zhelesa iz podzemnykh vod. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2019; 92(2): 257-263. (In Russ.)

9. Mudarisova R.H., Sagitova A.F., Kukovinec O.S. Izuchenie mehanizma sorbtsii ionov Cu^{2+} , Co^{2+} i Mn^{2+} na modifitsirovannom prirodnom polimere – pektine. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2022; 96(8): 1188-1194. (In Russ.)

10. Otyrba G.G., Fidchenko M.M., Kamenchuk V.N., Kamenchuk I.N., Kurilkin A.A. Ispolzovanie prirodnykh montmorillonitovykh glin dlya protsessy roagulyatsionnoy ochistki stochnykh vod prachechnykh. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2020; 20(6): 773-781. (In Russ.)

11. Baklaj A.A., Makovskaja N.A., Leont'eva T.G., Kuzmuk D.A. Isuchenie mineralnogo sostava prirodnykh glin Respubliki Belarus I ikh sorbtsionnykh svoystv po otnosheniju k radionuklidam cezija I stroncyja. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(2): 246-255. (In Russ.)

12. Hounfodji J.W., Kanhounon W.G., Kpotin G., Atohoun G.S., Lainé Ju., Foucaud Ya., Badawi M. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 407: 127176.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127176>

13. Folasegun A.D., Akpomie K.G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014; 3(2): 129-141.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>

14. Mamedova S.A., Ismajlova V.A., Abdullaeva L.A., Tejmurova Je.M., Abdulaeva L.A. Sorbtsija ionov Pb^{2+} i Mn^{2+} na modifitsirovannom bentonite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(6): 850-859. (In Russ.)

15. Bojd I., Adomson A., Majers L. Hromatograficheskiy metod razdelenija ionov. M.: IL, 1969. 333 p. (In Russ.)

16. Ramazanov A.Sh., Esmail G.K., Sveshnikova D.A. Kinetika i termodinamika sorbtsii tjashelykh metallov na montmorillonit sodershashhejj glin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 672-682. (In Russ.)

17. Timofeeva K.L., Usol'cev A.V., Krajuhina S.A., Mal'cev G.I. Kinetika sorbtsii ionov indija, zhelesa i cinka skabokislottymi kationitami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015; 15(5): 720-729. (In Russ.)

18. Kurtukova L.V., Somina V.A., Komarova L.F. Izmenenie svoystv bentonitovykh glin pod deystviem raslichnykh aktivatorov. *Polzunovskij vestnik*. 2013; 1: 287-289. (In Russ.)

19. Hiramshina I.Z., Nikiforov A.F., Migalatiy E.V. Modifitsirovannyye prirodnyye sorbenty dlja izvlechenija medi (II) iz vodnykh rastvorov. *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo*. 2015; 1(55): 26-31. (In Russ.)

20. Dou W., Deng Zh., Fan J., Lin Q., Wu Yu., Ma Ya., Li Z., Enhanced adsorption performance of La(III) and Y(III) on kaolinite by oxalic acid intercalation expansion method, *Applied Clay Science*. 2022; 229: 106693.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106693>

21. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metodologicheskie osnovy analiticheskoy himii. M. 2017. 51 p. (In Russ.)

22. Shvarcenbah G., Flashka G. Kompleksometricheskoe titrovaniye. M. Himija, 1970. 360 p. (In Russ.)

23. Lur'e Ju.Ju. Spravochnik po analiticheskoy himii. M.: Izd-vo Himija, 1979. 480 p. (In Russ.)



24. Markov V.F., Formazjuk N.I., Mas-kaeva L.N., Makurin Ju.N., Stepanovskij E.I. Izvlechenie medi (II) iz promyshlennykh stokov s pomochh'ju kompozitsionnogo sorbenta silnokislotnyj kationit – gidroksid zhelezo. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Al'ternativnaja jenergetika i jekologija»*. 2007; 3 (47): 144-149. (In Russ.)

25. Huramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G. H. Sorbcionnoe izvlechenie medi (II) iz vodnykh rastvorov

prirodnymi miniralnymi sorbentami na osnove opal-kristobflitovykh porod. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(2): 338-344. (In Russ.)

26. Huramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G. H. Sorbcionnoe izvlechenie medi (II) iz vodnykh rastvorov prirodnymi miniralnymi sorbentami na osnove opal-kristobflitovykh porod J. *Colloid and Interface Sci.* 2004; 271: 284-295. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Л.А. Пимнева – д.х.н., заведующий кафедрой общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Е.Л. Усова – к.х.н., доцент кафедры общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

А.А. Решетова – к.т.н., доцент кафедры общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

И.Н. Поleshчук – доцент кафедры общей и специальной химии, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

L.A. Pimneva – prof., grand Ph.D (chemistry), head of the department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

E.L. Usova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: usovael@tyuiu.ru

A.A. Reshetova – Ph.D. (technical), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: reshetovaaa@tyuiu.ru

I.N. Poleschchuk – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of general and special chemistry, Tyumen Industrial University, Tyumen, Russia, e-mail: poleshchukin@tyuiu.ru

Статья поступила в редакцию 21.09.2023; после доработки 04.04.2024; одобрена после рецензирования 02.07.2024; принята к публикации 03.07.2024

The article was submitted 21.09.2023; after revision 04.04.2024; approved after reviewing 02.07.2024; accepted for publication 03.07.2024.