



УДК 544.723

## Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов

Белова Т.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский*

Поступила в редакцию 27.05.2015 г.

Экспериментально исследован процесс извлечения ионов марганца и свинца природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края из водных растворов в статическом и динамическом режимах. Рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости, свободной энергии Гиббса. Полученные результаты показывают, что природный цеолит может быть использован как эффективный сорбент для извлечения ионов  $Mn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  из загрязненных вод.

**Ключевые слова:** сорбция, сорбционная емкость, свободная энергия Гиббса, цеолит, марганец, свинец.

## Sorption of manganese and lead by natural zeolite from aqueous solutions

Belova T.P.

*Federal State Budgetary Institution of Science Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky*

The sorption of metals from aqueous solutions by natural zeolite of Yagodninsky deposits (Kamchatka) has been experimentally studied. In the range of metals concentrations up to 1000 mg/l the sorption is adequately described by the equation of Langmuir. Maximum sorption capacity, the Gibbs free energy were calculated. The maximum sorption capacity is as follows, mmol/g: for manganese (II) – 0.026; lead (II) – 0.038. Estimated values of the Gibbs energy are equaled, kJ/mol: for manganese (II)  $\Delta G = -15.4$ ; lead (II) –  $\Delta G = -24.9$ . It confirms the guess about a stable fixation of metals ions on a zeolite surface. During the study of sorption dynamics it was determined that the extraction degree of manganese and lead ions from the model solutions remains at the level of magnitude 99.8–99.9%. The obtained results indicate that natural zeolites can be used as an efficient material for the removal of  $Mn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from wastewaters.

**Keywords:** sorption, sorption capacity, Gibbs free energy, zeolite, manganese, lead.

### Введение

Среди загрязнителей биосферы наибольший интерес вызывают тяжелые металлы. Это связано с их биологической ролью. Воздействие тяжелых металлов на живые организмы различно, оно зависит от природы металла, типа соединения и его концентрации. Высокие концентрации тяжелых металлов оказывают токсическое воздействие на живые организмы, приводя к необратимым нарушениям биохимических процессов.

Свинец и марганец широко распространены в земной коре. Их содержание в поверхностных водах зависит от горно-геологических условий, но решающий вклад вносят промышленные сточные воды и выхлопные газы автотранспорта. Повышенные содержания свинца в почвах согласуются с содержанием свинца в золе растений, развивавшихся вблизи автострад.

В Камчатском крае все водоемы имеют статус рыбохозяйственных, для них установлены значения предельно допустимых концентраций (ПДК): ПДК<sub>Mn</sub> составляет 0.01 мг/л, ПДК<sub>Pb</sub> – 0.006 мг/л. В связи с этим, проблема очистки сточных вод от ионов марганца и свинца является актуальной.

Целью настоящей работы является исследование сорбционных характеристик природного цеолита Ягоднинского месторождения Камчатского края по отношению к ионам марганца (II) и свинца (II).

## Эксперимент

Эксперименты по установлению сорбционных характеристик цеолита Ягоднинского месторождения Камчатского края по отношению к ионам марганца и свинца вели методом ограниченного объема при комнатной температуре (20±2°C). Подготовку цеолита проводили следующим образом: пробу измельчали в щековой дробилке, на ситах выделяли фракцию с размерами -0.25-+0.5 мм, отмывали дистиллированной водой декантацией, сушили на воздухе при комнатной температуре. Навески воздушно-сухого цеолита помещали в конические колбы, добавляли модельные растворы с различной концентрацией марганца и свинца в соотношении Т:Ж = 1:10 и устанавливали в аппарат для встряхивания. Через шесть часов раствор отделяли фильтрованием и определяли равновесную концентрацию металлов.

Динамику сорбционных процессов изучали, используя сорбционную колонку (d = 0.012 м, h = 0.70 м) с высотой поглощающего слоя 0.17 м, методом нисходящего потока пропускали исходные растворы со скоростью 2.0±0.2 мл/мин при комнатной температуре (20±2°C). Исходные индивидуальные растворы содержали по 100 мг/л ионов марганца либо свинца.

Для приготовления модельных растворов использовали MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (ч.д.а. ГОСТ 4136-77); Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (х.ч. ГОСТ 4236-77).

Содержание катионов марганца и свинца в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, используя ААС-6300 фирмы «Shimadzu» (Япония). В диапазоне концентраций 0.005-0.1 мг/л применяли электротермическую атомизацию, при необходимости разбавляли растворы, но не более, чем в 50 раз, при больших содержаниях использовали атомизацию в ацетилено-воздушном пламени. Границы относительной погрешности ±δ составляют: C(Mn<sup>2+</sup>)±15%; C(Pb<sup>2+</sup>)±30%.

## Обсуждение результатов

В литературе имеются сведения о применении природных минеральных сорбентов для удаления тяжелых металлов из загрязненных вод. Установлена [1] возможность эффективной сорбционной очистки водных растворов от катионов свинца (II) с использованием глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области. Показано, что целесообразно проводить сорбцию из растворов, имеющих pH>6. Основные модели теоретического описания конкурентного связывания катионов тяжелых металлов на примере свинца и меди на ионообменных материалах

различной природы описаны в работе Байгозина Д.В. и др.[2]. При исследовании процессов тяжелых металлов на композитном сорбенте, приготовленном из цеолита и угольной золы [3] установлено, что по способности к сорбции ионы тяжелых металлов располагаются в ряд:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ . В литературе имеются сведения об использовании натуральных цеолитов для извлечения тяжелых металлов из загрязненных вод [4-6].

По минеральному составу цеолитовые туфы Ягоднинского месторождения Камчатского края представлены клиноптилолитом (до 70%) и морденитом (до 10%). На долю кристобалита, кварца, слюды и глинистых минералов приходится до 20%. Цеолитовое сырье месторождения по минеральному составу относится к клиноптилолитовому типу, к клиноптилолитовому и морденит-клиноптилолитовому подтипу.

Статическую обменную емкость ( $Q$ , ммоль/г) рассчитывали по уравнению:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m},$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – начальная и равновесная концентрации вещества в растворе, ммоль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – навеска сорбента, г.

Для описания изотермы адсорбции использовали уравнение Ленгмюра:

$$Q = \frac{Q_{max} \cdot k \cdot C_t}{1 + k \cdot C_t},$$

где  $Q_{max}$  – предельная статическая сорбционная емкость ммоль/г,  $k$  – константа адсорбционного равновесия. Значения  $Q_{max}$  и  $k$  находили графически из зависимостей, построенных в координатах  $C_t - C_t/Q$ .

Свободную энергию Гиббса  $\Delta G$  кДж/моль рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln 1000 \cdot k,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $k$  – константа адсорбционного равновесия.

На графиках представлены результаты экспериментальных исследований (рис. 1-4). Из графика (рис.1) зависимости сорбционной емкости цеолита Ягоднинского месторождения Камчатского края от концентрации исходного раствора следует, что ионы свинца (II) лучше сорбируются во всем диапазоне исследуемых концентраций, чем ионы марганца (II). Графические зависимости сорбции свинца (рис. 2) и марганца (рис. 3) в координатах уравнения Ленгмюра позволяют рассчитать значения коэффициентов в уравнении  $Q_{max}$  и  $k$  при сорбции из модельных растворов в диапазоне концентраций от 0 до 1000 мг/л. Рассчитана энергия Гиббса. Данные приведены в таблице. Значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак, это свидетельствует о том, что ионы свинца и марганца устойчиво закрепляются на поверхности цеолита. Значение энергии Гиббса у ионов свинца ниже, чем у ионов марганца.

Таблица. Сорбционные характеристики поглощения ионов марганца и свинца цеолитом, рассчитанные по уравнению Ленгмюра

Катион	Уравнение Ленгмюра			$\Delta G$ , кДж/моль
	$Q_{max}$ , ммоль/г	$k$	$R^2$	
$Pb^{2+}$	0.037	28.2	0.987	-24.9
$Mn^{2+}$	0.026	0.56	0.987	-15.4

Проведены экспериментальные исследования в динамических условиях. Зависимость концентрации ионов свинца (II) и марганца (II) от объема элюента (динамика) представлены на рис. 4. Сорбция проходит по типу ионного обмена. В процессе сорбции катионы цветных металлов обмениваются на ионы щелочных металлов, находящиеся в кристаллической решетке клиноптилолита.

Исследование динамики сорбции из модельного раствора, содержащего 100 мг/л ионов марганца (II) показало следующие результаты. В первых трех колоночных объемах элюата остаточная концентрация марганца (II) составила  $0.12 \pm 0.02$  мг/л, что соответствует степени извлечения 99.9%. В следующих трех колоночных объемах элюата остаточная концентрация марганца (II) составила  $1.38 \pm 0.21$  мг/л, что соответствует степени извлечения 98.6%. Далее степень извлечения падает, при пропуске десяти колоночных объемов элюента, она составляет 73.1%; при пропуске 45 колоночных объемов – 23.2%. В этих условиях динамическая обменная емкость цеолита по ионам марганца (II) составила 0.034 ммоль/г, что на 30% больше, чем статическая обменная емкость.

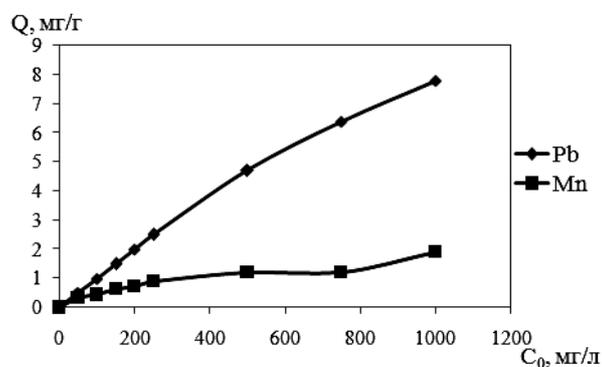


Рис. 1. Сорбция ионов свинца (II) и ионов марганца (II) природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края: зависимость сорбционной емкости от концентрации (статика)

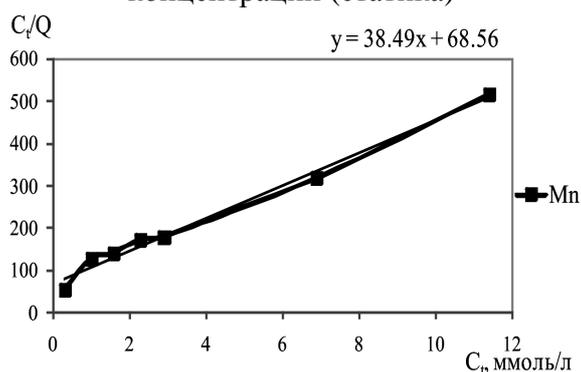


Рис. 3. Графическая зависимость сорбции марганца (II) в координатах уравнения Ленгмюра

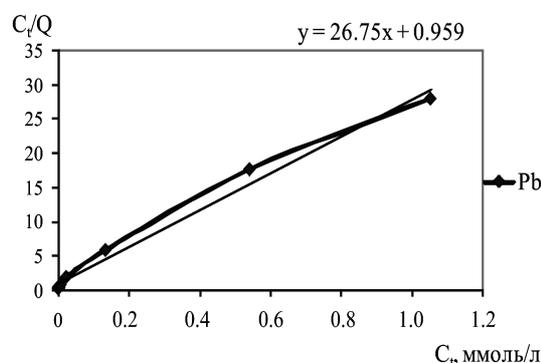


Рис. 2. Графическая зависимость сорбции свинца (II) в координатах уравнения Ленгмюра

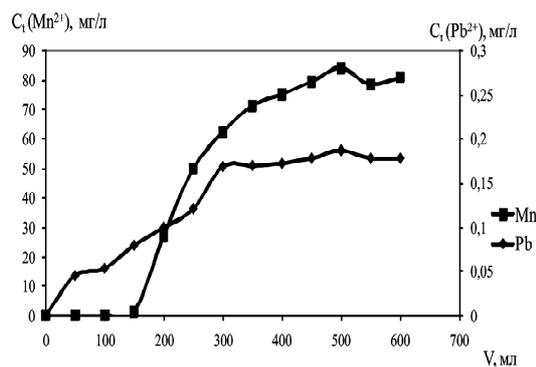


Рис. 4. Сорбция ионов свинца (II) и ионов марганца (II) природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края: зависимость концентрации ионов свинца (II) и марганца (II) от объема элюента (динамика)

При исследовании динамики сорбции из модельного раствора, содержащего 100 мг/л ионов свинца (II) установлено, что при пропускании 15 колоночных объемов элюента остаточная концентрация ионов свинца в элюате меньше 0.1 мг/л, а при пропускании 45 колоночных объемов –  $0.22 \pm 0.07$  мг/л. Степень извлечения ионов свинца (II) к окончанию эксперимента составила 99.8%. Полная динамическая обменная емкость не была достигнута, к окончанию эксперимента ее величина оказалась равной 0.021 ммоль/г или 56.8% от величины статической обменной емкости.

## Заключение

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать выводы:

Природная форма цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края представляет собой перспективный сорбент для извлечения из водных растворов ионов марганца (II) и ионов свинца (II).

Определены значения предельной статической сорбционной емкости цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края, она составляет, ммоль/г: для ионов марганца (II) – 0.026; ионов свинца (II) – 0.038.

Рассчитанные значения энергии Гиббса, равные для ионов марганца (II)  $\Delta G = -15.4$  кДж/моль, ионов свинца (II) –  $\Delta G = -24.9$  кДж/моль, подтверждают предположение об устойчивом закреплении ионов марганца и свинца на поверхности цеолита.

При исследовании динамики сорбции установлено, что степень извлечения ионов свинца из модельных растворов сохраняется на уровне величины 99.9–99.8% до 45 колоночных объемов, в то время как степень извлечения ионов марганца (II) только в трех колоночных объемах составляет величину 99.9%, а при пропускании 45 колоночных объемов – 23.2%.

## Список литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 3. С. 393-400.
2. Байгозин Д.В., Калинин Л.М., Митилинеос А.Г., Кынин А.Т. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 3. С. 502-510.
3. Jha V.K., Matsuda M., Miyake M. // *J. of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 160. pp. 148-153.
4. Sprynsky M., Baszevski B., Terzyk A.P., Namienik J. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 304. pp. 21-28.
5. Erdem E., Karapinar N., Donat R. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 280. pp. 309-314.
6. Dávila-Rangel J. I., Solache-Ríos M. // *J. of Radioanalytical and nuclear Chemistry*. 2006. Vol. 270. No. 2. pp. 465-471.

## References

1. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Nikolenko D.V., Protasov A.S., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 3, pp. 393-400.
2. Baigozin D.V., Kalinkina L.M., Mitilineos A.G., Kynin A.T., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 502-510.

---

3. Jha V.K., Matsuda M, Miyake M., *J. of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 160, pp. 148-153.

4. Sprynskyy M., Baszevski B., Terzyk A.P., Namienik J., *J. of Colloid and Interface Science*, 2006, Vol. 304, pp. 21-28.

5. Erdem E., Karapinar N., Donat R., *J. of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 280, pp. 309-314.

6. Dávila-Rangel J. I., Solache-Ríos M., *J. of Radioanalytical and nuclear Chemistry*, 2006, Vol. 270, No. 2, pp. 465-471.

**Белова Татьяна Павловна** – зав. химико-технологической лабораторией, к.т.н., доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН), г. Петропавловск-Камчатский

**Belova Tatiana P.** – head of the chemical-technological laboratory, Ph.D (technical), Federal State Budgetary Institution of Science Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences (RGC FEB RAS), Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: [tpbel@yandex.ru](mailto:tpbel@yandex.ru)