



УДК 541.183

## Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине

Рамазанов А.Ш.<sup>1</sup>, Есмаил Г.К.<sup>1</sup>, Свешникова Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала  
<sup>2</sup>Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала

Поступила в редакцию 20.05.2015 г.

Исследован процесс сорбции ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов на монтмориллонит содержащей природной глине. Из кинетических кривых сорбции полученных в интервале температур 288-313 К рассчитаны значения кинетических и термодинамических функции сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на исследуемой глине. Установлено, что процесс сорбции ионов тяжелых металлов на природной глине протекает по ионообменному механизму, является эндотермическим и описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики (с некоторым преобладанием внешней диффузионной кинетики) и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка.

**Ключевые слова:** природная глина, ионы тяжелых металлов, сорбция, кинетика, термодинамика.

## Kinetics and thermodynamics of sorption of heavy metal ions on the clay containing montmorillonite

Ramazanov A.Sh.<sup>1</sup>, Esmail G.Q.<sup>1</sup>, Sveshnikova D.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Daghestan State University, Makhachkala  
<sup>2</sup>Institute of Geothermal Problems DSC of RAS, Makhachkala

The paper presents the results of study of kinetic and thermodynamic laws of sorption of some heavy metals on natural clay. As the sorbent we used clay with a content of calcium montmorillonite varieties (82%), calcite (15%) and quartz (3%), produced in Daghestan Republic. Sorption activity of clay with respect to  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  were studied in model solutions in static mode with constant shaking. Sorption capacity was assessed by atomic absorption spectrometry method according to reduction of content of heavy metal ions in the bulk solution before and after adsorption. It has been found that at an optimum  $pH$  of  $5.5 \pm 0.5$  in the temperature range 288-313 K the value sorption of heavy metals reach constant values for 40 - 60 minutes. It is found that the process of sorption of heavy metal ions in the natural clay flows through the ion-exchange mechanism. By means of treatment of sorption kinetic curves  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  to natural clays coefficients of the outer internal diffusion rate constants, coefficients  $B_{io}$  has been determined. It has been found that the kinetics of this process is a combination of external and internal diffusion kinetics (with some predominance of external diffusion kinetics) and it is better described by the reaction model of pseudo-second order. From sorption isotherms, which are most satisfactorily described by the Langmuir equation, we have calculated thermodynamic functions ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$ ). Positive values of  $\Delta H$  and negative values of  $\Delta G$ , which decrease with increasing temperature, suggests that the process of sorption of heavy metal ions on the natural clay is endothermic and more preferable at elevated temperatures. The obtained results may be useful in development of sorption treatment technology of natural and waste waters from heavy metals using containing montmorillonite clay.

**Keywords:** natural clay, heavy metal ions, adsorption, kinetics, thermodynamics.

## Введение

Сорбционные материалы на основе глинистых пород находят все большее применение для очистки природных и сточных вод от токсичных тяжелых металлов (ТМ) [1-8], в том числе от радиоактивных изотопов [9,10]. Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью, избирательностью, ионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью.

Сорбционная активность бентонитовых глин связана с наличием в их составе порообразующего минерала – монтмориллонита [2]. Структура монтмориллонита включает в себя слои кремнийкислородных тетраэдров, между которыми заключены алюминийкислородные октаэдры. Ярко выраженные ионообменные свойства монтмориллонита обусловлены частичным изоморфным замещением ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Mg^{2+}$ , а также ионами  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  и в меньшей мере ионов  $Si^{4+}$  ионами  $Al^{3+}$  что приводит к возникновению структурного отрицательного заряда, который компенсируется обменными катионами ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др.) [2].

В зависимости от химического состава выделяют большое количество разновидностей монтмориллонита: Na-монтмориллонит, Ca-монтмориллонит, Mg-монтмориллонит, ферримонтмориллонит (Fe), Ni-монтмориллонит и т.д. Большой ионообменной активностью обладают глины содержащие Na-монтмориллонит. Особенностью, глин на основе Ca-монтмориллонита является их слабое разбухание, что позволяет их использовать в качестве фильтрующего материала при очистке водных растворов от ионов ТМ.

В Республике Дагестан известно свыше 30 проявлений и месторождений бентонитовых глин [11]. Однако работ посвященных изучению их сорбционных характеристик в доступной научной литературе ограничено [12, 13].

Важность проблемы выяснения закономерностей сорбции ТМ сорбентами на основе природных глин подтверждается работами отечественных и зарубежных авторов [3, 5, 6, 14-17].

Целью настоящей работы является изучение кинетических и термодинамических закономерностей сорбции ионов некоторых тяжелых металлов (ТМ) на Ca-монтмориллонит содержащей глине.

## Эксперимент

Сорбент для ТМ готовили из глины белого цвета, добытого в Левашинском районе Республики Дагестан. Исходный материал размалывали, отсеивали мелкие и крупные частицы, оставляя фракцию с диаметром 0.16-0.25 мм, материал промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы, при этом также удалялись и другие растворимые в дистиллированной воде примеси, и высушивали в течение 3 ч при температуре 373-378 К в сушильном шкафу. Полученный сорбент с удельной поверхностью  $16.9 \text{ м}^2/\text{г}$  по  $N_2$  и содержанием только мезопор с радиусом 1.5-50 нм ( $V_{me}=0.044 \text{ см}^3/\text{г}$ ) состоял из кальциевой разновидности монтмориллонита 82%, кальцита 15% и кварца 3% [13].

Сорбционную активность глины относительно  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  изучали на модельных растворах, которые готовили растворением соответствующих нитратов марки ХЧ в дистиллированной воде. Концентрации ТМ в растворах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки *contraAA 700 (AnalytikJena, Германия)* с применением соответствующих ГСО.

Исследования сорбции ТМ из водных растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании, для чего в коническую колбу вносили навеску сорбента, раствор с определенной концентрацией сорбата, выдерживали при  $pH\ 5.5 \pm 0.5$  в течение заданного времени и определенной температуре [13]. Заданную температуру интервале 288-313 К и перемешивание обеспечивали водяной баней *Water bath Shaker type 357* (Польша). Ионное равновесие в исследуемых растворах и  $pH$  поддерживали 0.01 М раствором ацетата аммония. Контроль за  $pH$  раствора при сорбции осуществляли применением  $pH$ -метра серии «ЭКСПЕРТ-001». Сорбционную емкость ( $a$ , ммоль/г) оценивали по уменьшению содержания ТМ в объеме раствора до и после сорбции методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки *contraAA 700* (*Analytik Jena*, Германия).

### Обсуждение результатов

Из рис. 1, на котором представлены зависимости сорбции исследуемых ионов от времени, видно, что для всех изученных систем величины сорбции достигают постоянных значений за 40-60 мин.

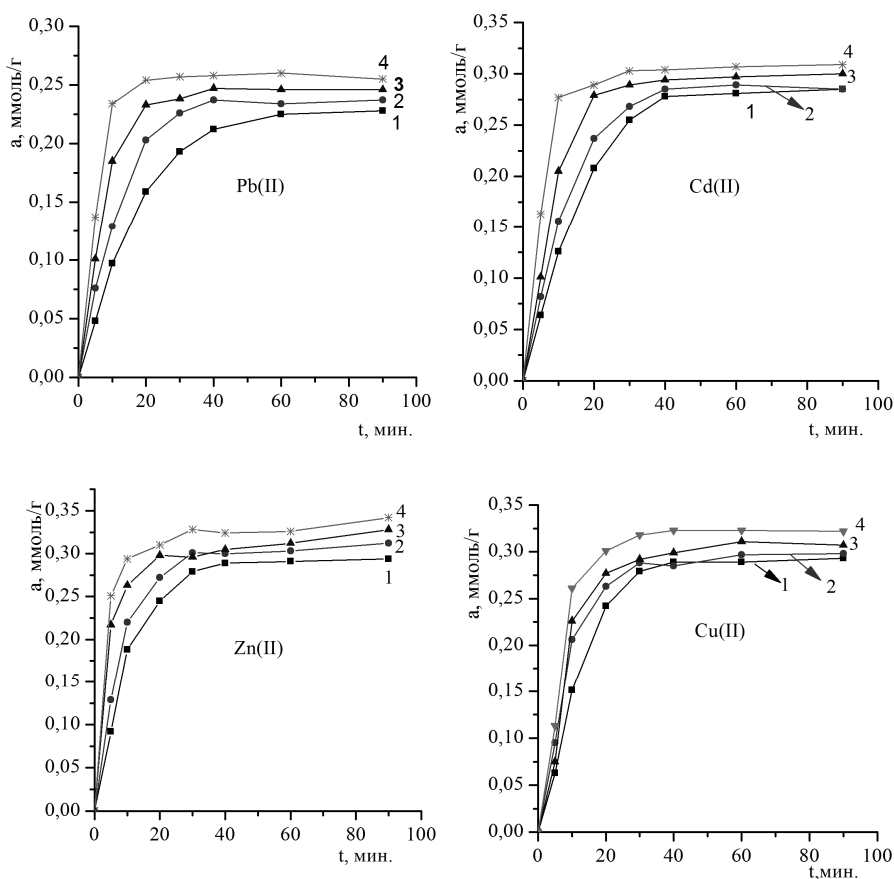


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов ТМ ( $C=100\text{ мг/дм}^3$ ) на Са-монтмориллонит содержащей глине при температурах: 288 К (1), 293 К (2), 303 К (3), 313 К (4)

Вклад внешней диффузии в процесс сорбции ионов ТМ на природной глине может быть описан уравнением [18]:

$$\ln(1-F) = -\gamma \cdot t \quad (1)$$

где  $F$  – скорость достижения равновесия, рассчитываемая по формуле  $F=a_t/a_\infty$  ( $a_t$  – величина сорбции (ммоль/г) во время  $t$ ,  $a_\infty$  – величина сорбции в равновесном состоянии (ммоль/г));  $\gamma$  – некоторая величина, постоянная для данных условий;  $t$  – время сорбции (сек). Принимая во внимание, что  $\gamma = \frac{3D_{\text{вн}}}{r_0 \delta K_p}$ , где

$D_{\text{вн}}$  – коэффициент внешней диффузии,  $r_0$  – радиус частиц сорбента,  $\delta$  – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента, значение которой принималось равным  $5 \cdot 10^{-3}$  см [19],  $K_p$  – коэффициент распределения, определяемый аналогично [20] по уравнению:  $K_p=a/C_p$ , где  $a$  – количество сорбированных ионов (ммоль/г), а  $C_p$  – равновесная концентрация этих ионов в растворе (ммоль/см<sup>3</sup>), из тангенса угла наклона прямой  $-\ln(1-F) - t$  можно вычислить  $D_{\text{вн}}$ .

Обработка кинетических кривых сорбции исследуемых ионов, по уравнению (1) показала, что время, в течение которого имеет место прямолинейность функции  $-\ln(1-F) = f(t)$ , зависит, в первую очередь от температуры опыта. Так, если при температурах 288-293 К прямолинейность вышеуказанной функции наблюдается в первые 20-30 минут, то при температурах 303-313 К это время сокращается до 5-10 минут, что может быть обусловлено снижением с ростом температуры сопротивления внешней диффузии. По этой же причине с ростом температуры увеличивается и коэффициент внешней диффузии (табл.1).

Для того чтобы оценить вклад внутренней диффузии в процесс сорбции используется эмпирическое уравнение [21]:

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

где  $a_t$  – величина сорбции (ммоль/г) во время  $t$ ,  $k_d$  – константа скорости внутренней диффузии (ммоль·г<sup>-1</sup>·сек<sup>-0.5</sup>);  $t$  – время сорбции (сек).

Таблица 1. Диффузионные параметры сорбции ионов ТМ на Са-монтмориллонит содержащей глине

Ион	$t$ , К	$D_{\text{вн}}$ , см <sup>2</sup> /сек	$k_d$ , ммоль·г <sup>-1</sup> ·сек <sup>-0.5</sup>	$D_i$ , см <sup>2</sup> /сек	$Bi$
Pb <sup>2+</sup>	288	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	5.00
	293	$4.93 \cdot 10^{-5}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	3.37
	303	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	3.00
	313	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$9.30 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	3.10
Cd <sup>2+</sup>	288	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	3.13
	293	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$6.70 \cdot 10^{-3}$	$7.24 \cdot 10^{-8}$	3.37
	303	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$8.94 \cdot 10^{-8}$	3.21
	313	$5.85 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	2.35
Zn <sup>2+</sup>	288	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$6.30 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	3.37
	293	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$7.40 \cdot 10^{-3}$	$7.66 \cdot 10^{-8}$	3.19
	303	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$8.90 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	4.35
	313	$2.58 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$9.37 \cdot 10^{-8}$	4.74
Cu <sup>2+</sup>	288	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$6.39 \cdot 10^{-8}$	3.36
	293	$1.41 \cdot 10^{-5}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$8.09 \cdot 10^{-8}$	3.19
	303	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$8.40 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	6.02
	313	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$9.20 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	4.38

В большинстве же случаев [18] зависимость  $a_t - t^{1/2}$  является мультилинейной, которая характеризуется 2-3 участками, и описывается уравнением:

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A, \quad (3)$$

где  $A$  – отрезок, отсекаемый на зависимости  $a_t = f(t^{1/2})$ , на оси ординат. Величина  $A$  в уравнении (3) характеризует толщину граничного слоя.

Начальный участок описывает диффузию сорбата через слой раствора к поверхности сорбента. Второй участок, из наклона которого определяется константа скорости внутренней диффузии, описывает собственно внутридиффузионный процесс [18].

Следует отметить, что во всех случаях процесс диффузии ионов ТМ на природной глине описывается уравнением (3), т.е. имеет место смешанная кинетика. Анализ экспериментальных данных показал, что с ростом температуры значения  $k_d$  увеличиваются (табл.1). Аналогичная зависимость была установлена и в работе [17] при изучении сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине.

Для расчета коэффициентов внутренней диффузии ( $D_i$ ) было использовано классическое уравнение внутренней диффузии из ограниченного объема в тело, имеющее форму шара, предложенное в работе Бойда и Адамсона [22]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 t}{r^2}\right), \quad (4)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $r$  – радиус зерна сорбента,  $\text{см}$ ;  $t$  – время,  $\text{с}$ .

$\frac{D_i \pi^2 t}{r^2} = B_t$  – критерий гомохромности Фурье. По определенным  $B_t$  строят зависимость  $B_t - t$ , по тангенсу наклона которой определяют  $D_i$ .

Температурная зависимость коэффициента внутренней диффузии выражается уравнением [23]:

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $\Delta E_a$  – энергия активации суммарного диффузионного процесса,  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель.

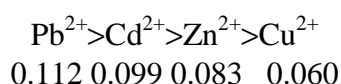
Для оценки долей внешней и внутренней диффузии в общем процессе вычисляется так называемый коэффициент Био [24]:

$$Bi = \frac{D_{en} r}{D_i \delta K_p} \quad (6)$$

Как отмечается в [24], при  $Bi \geq 20$  процесс сорбции лимитируется внутренней диффузией, при  $Bi \leq 1$  – внешней диффузией, промежуточные значения свидетельствуют о смешанной диффузионной кинетике.

Из табл. 1 видно, что коэффициенты внешней диффузии, являясь по существу величинами одного порядка, зависят от типа иона, и в области температур 293-313 К меняются в ряду:  $D_{\text{внРb}^{2+}} > D_{\text{внCd}^{2+}} > D_{\text{внZn}^{2+}} > D_{\text{внCu}^{2+}}$ .

Коэффициенты внутренней диффузии ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  увеличиваются с ростом температуры, в то время, как для ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  явной зависимости  $D_i$  от температуры не наблюдается. Исследования показали, что значения  $D_i$  (а, следовательно, и скорость внутренней диффузии) исследуемых ионов зависят от их кристаллографических радиусов, уменьшаясь, с увеличением последних, аналогичная зависимость была отмечена и в работе [25]. Исследуемые ионы по кристаллографическим радиусам могут быть расположены в ряд:



Полученные нами результаты указывают на смешанный диффузионный механизм процесса сорбции ионов ТМ на исследуемой глине с некоторым преобладанием внешнедиффузионного, об этом же свидетельствуют и значения критерия  $Bi$  от 3.0 до 6.02 (табл.1).

Предполагается, что существенный вклад в кинетику всего процесса может вносить стадия собственно сорбции. Поэтому для описания закономерности этой кинетической стадии использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков реакции, которые в линейной форме выражены уравнениями (7) и (8) [18]:

$$\ln(a_{\infty} - a_t) = \ln a_{\infty} - k_1 t, \quad (7)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{\infty}^2} + \frac{1}{a_{\infty}} t, \quad (8)$$

где  $a_{\infty}$  и  $a_t$  – величина равновесной сорбции и величина сорбции в момент времени  $t$ , соответственно (ммоль/г),  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости сорбции реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно.

Из уравнения (7) следует, что зависимость  $\ln(a_{\infty} - a_t) - t$  должна представлять прямую линию, из которой могут быть определены величины  $k_1$  и  $a_{\infty}$ . Вычисленные из этих зависимостей значения  $k_1$  и  $a_{\infty}$  приведены в табл.2. Следует отметить, что, несмотря на достаточно высокие коэффициенты корреляции ( $R^2$ ), значения  $a_{\infty}$ , полученные из прямой  $\ln(a_{\infty} - a_t) - t$ , в большинстве случаев не совпадают с экспериментальными значениями  $a_{\infty}$ .

Таблица 2. Кинетические параметры процесса сорбции ионов ТМ на Са-монтмориллонит содержащей глине

Ион	Т, К	$a_{\infty}$ , эксп.	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
			$k_1$	$a_{\infty}$	$R^2$	$k_2$	$a_{\infty}$	$R^2$
$\text{Pb}^{2+}$	288	0.228	0.0721	0.27	0.994	0.001	0.28	0.991
	293	0.237	0.1040	0.27	0.994	0.003	0.26	0.994
	303	0.247	0.1214	0.23	0.964	0.005	0.26	0.998
	313	0.258	0.2861	0.35	0.987	0.016	0.26	0.999
$\text{Cd}^{2+}$	288	0.285	0.0780	0.31	0.965	0.003	0.34	0.988
	293	0.289	0.1039	0.35	0.980	0.004	0.32	0.993
	303	0.300	0.1029	0.27	0.969	0.007	0.32	0.998
	313	0.309	0.1032	0.19	0.909	0.017	0.32	0.999
$\text{Zn}^{2+}$	288	0.294	0.0826	0.25	0.957	0.005	0.32	0.997
	293	0.312	0.0623	0.18	0.846	0.008	0.33	0.999
	303	0.328	0.0431	0.14	0.771	0.014	0.33	0.999
	313	0.332	0.0623	0.10	0.712	0.024	0.34	0.999
$\text{Cu}^{2+}$	288	0.293	0.0826	0.26	0.916	0.004	0.34	0.984
	293	0.298	0.0914	0.26	0.966	0.006	0.32	0.997
	303	0.311	0.0847	0.27	0.952	0.006	0.34	0.989
	313	0.323	0.1401	0.33	0.988	0.011	0.34	0.996

Из зависимостей  $t/a_t - t$  по уравнению (8) были рассчитаны  $k_2$  и  $a_{\infty}$ . Сравнение результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 2) для описания кинетики сорбции исследуемых ионов показывает, что в большинстве случаев уравнение псевдо-второго порядка позволяет описать

экспериментальные данные с более высокими коэффициентами корреляции  $R^2$ . Кроме того, рассчитанные по уравнению (8) значения  $a_\infty$  дают лучшее совпадение с экспериментальными  $a_\infty$ .

Из табл. 2 видно также, что значения констант скорости  $k_2$  для всех исследуемых ионов увеличиваются с ростом температуры. Из зависимостей  $\ln k_2 - 1/T$  по уравнению Аррениуса [23]:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + const \quad (9)$$

определены энергии активации ( $E_a$ ) процесса сорбции ионов ТМ природной глиной, кДж/моль:  $Pb^{2+}$  75.5;  $Cd^{2+}$  51.1;  $Zn^{2+}$  45.6;  $Cu^{2+}$  26.1.

Достаточно высокие значения энергии активации могут свидетельствовать об активированной сорбции исследуемых ионов на природной глине.

Таким образом, в случае сорбции  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на природной глине сорбционная кинетика представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики (с некоторым преобладанием внешнедиффузионной) и описывается моделью реакции псевдо-второго порядка.

Из рис. 2, на котором приведены изотермы сорбции  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  при 293 К видно, что при сорбции исследуемых ионов в области концентраций 0.8-1.2 ммоль/дм<sup>3</sup> наблюдается тенденция к насыщению сорбента.

Для объяснения экспериментальных данных были применены уравнения изотерм Ленгмюра (11), Фрейндлиха (12) и Темкина (13), которые в линейной форме могут быть представлены следующим образом [26]:

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_\infty} b + \frac{C_p}{a_\infty} \quad (10) \quad \lg a = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p \quad (11), \quad a = A + \frac{2.303}{f} \lg C \quad (12)$$

где  $a_\infty$  - максимальная сорбционная емкость (ммоль/г),  $C_p$  равновесная концентрация исследуемых ионов в растворе (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $b$  - константа уравнения Ленгмюра,  $A$  и  $f$  - константы уравнения Темкина,  $n$ ,  $K$  - константы уравнения Фрейндлиха.

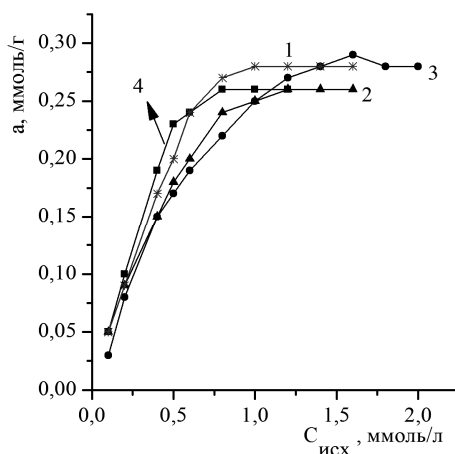


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов ТМ на Са-монтмориллонит содержащей глине:  $Pb^{2+}$  (1),  $Cd^{2+}$  (2),  $Zn^{2+}$  (3) и  $Cu^{2+}$  (4) ( $V=50$  см<sup>3</sup>;  $m=0.1$  г;  $pH 5.5 \pm 0.5$ ;  $\tau=60$  мин;  $t=293$  К)

Константы уравнений (10-12) и коэффициенты корреляции суммированы в табл. 3, из которой видно, что для описания сорбции исследуемых ионов на природной глине наиболее предпочтительна изотерма Ленгмюра (см. корреляции  $R^2$  и удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных по

уравнению (11) значений  $a_{\infty}$ ), что свидетельствует о монослойном покрытии поверхности сорбента ионами ТМ. В работах [3, 5, 6, 16, 17] также отмечается, что сорбция ионов ТМ на бентонитовых глинах лучше описывается уравнением Ленгмюра и моделью реакции псевдо-второго порядка.

Таблица 3. Константы уравнений изотерм сорбции ионов ТМ на Са-монтмориллонит содержащей глине

Ион	Уравнение Фрейндлиха			Уравнение Ленгмюра			Уравнение Темкина		$a_{\infty \text{КС}}$ , ммоль/Г
	$n$	$\lg K$	$R^2$	$a_{\infty}$ , ммоль/Г	$b$	$R^2$	$f$	$R^2$	
Pb <sup>2+</sup>	9.880	-3.223	0.858	0.26	135.795	0.999	9.22	0.984	0.26
Cd <sup>2+</sup>	2.677	-2.381	0.950	0.31	8.405	0.997	10.21	0.995	0.28
Zn <sup>2+</sup>	3.185	-2.556	0.976	0.28	15.489	0.998	11.06	0.984	0.26
Cu <sup>2+</sup>	2.667	-2.223	0.909	0.29	28.851	0.999	9.26	0.976	0.28

Из зависимости  $\ln K_p$  от величины обратной температуры ( $1/T$ ) для исходной концентрации ионов ТМ 100 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3), где  $K_p$  – коэффициент распределения, используя уравнение Вант-Гоффа [27]:

$$\ln K_p = \Delta S/R - \Delta H/RT, \quad (13)$$

рассчитаны значения  $\Delta S$  и  $\Delta H$ , которые приведены в табл.4. Там же даются значения свободной энергии адсорбции  $\Delta G$ , рассчитанные по уравнению [27]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

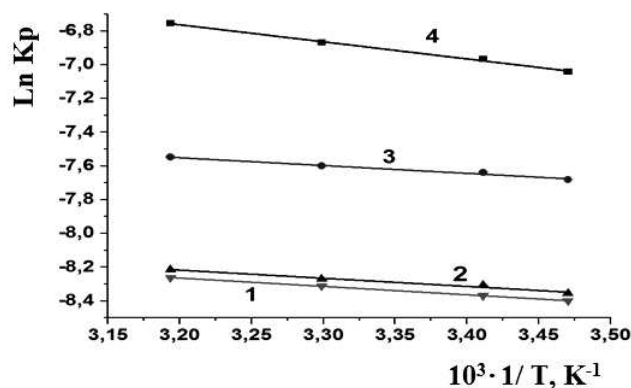


Рис. 3. Зависимость  $\ln K_p$  от температуры при сорбции ионов ТМ ( $C = 100$  мг/дм<sup>3</sup>) на Са-монтмориллонит содержащей глине: Cu<sup>2+</sup> (1), Zn<sup>2+</sup> (2), Cd<sup>2+</sup> (3) и Pb<sup>2+</sup> (4)

Таблица 4. Термодинамические параметры сорбции ионов ТМ ( $C=100$  мг/дм<sup>3</sup>) на Са-монтмориллонит содержащей глине в интервале температур 288-313 К

Ион	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , кДж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>			
			288 К	293 К	303 К	313 К
Pb <sup>2+</sup>	8.436	0.086	-16.2	-16.6	-17.5	-18.4
Cd <sup>2+</sup>	3.816	0.064	-14.7	-15.0	-15.7	-16.3
Zn <sup>2+</sup>	4.010	0.059	-13.1	-13.4	-14.0	-14.6
Cu <sup>2+</sup>	4.150	0.059	-13.0	-13.3	-13.8	-14.4



Положительные значения  $\Delta H$  и отрицательные  $\Delta G$ , уменьшающиеся с ростом температуры в интервале 288-313 К, свидетельствуют о том, что процесс сорбции ионов тяжелых металлов на исследуемой глине носит эндотермический характер и более предпочтителен при повышенных температурах [3].

Известно [13, 15], что сорбция ионов ТМ на монтмориллонитах может протекать по нескольким механизмам: 1) ионный обмен; 2) образование хелатных комплексов с поверхностными гидроксогруппами минерала; 3) с помощью валентных «оборванных» связей на краях и углах, на сдвиговых ступенях роста кристаллов монтмориллонита. В случае исследуемого природного Са-монтмориллонитовой глины процесс сорбции протекал по ионообменному механизму с замещением в основном катионов кальция, натрия и магния на ионы ТМ. В качестве примера в табл. 5 приведены результаты определения содержания катионов в  $Pb^{2+}$  содержащем растворе атомно-абсорбционным методом до и после сорбции на Са-монтмориллонит содержащей глине.

Таблица 5. Содержание обменных катионов\* в растворе до и после сорбции  $Pb^{2+}$  на Са-монтмориллонит содержащей глине ( $V=50 \text{ см}^3$ ,  $m=0.4 \text{ г}$ ,  $\tau=30 \text{ мин.}$ ,  $pH=5.5\pm 0.5$ ,  $t=293 \text{ К}$ , фон  $0.01 \text{ М}$  раствор  $CH_3COONH_4$ )

Ион	$C_{исх}$ , мг / дм <sup>3</sup>	$C_{кон}$ , мг / дм <sup>3</sup>	$\Delta C$ , мг / дм <sup>3</sup>	$\Delta C$ , ммоль-экв. / дм <sup>3</sup>
$Pb^{2+}$	41.44	0.43	41.01	0.40
$Na^+$	0.00	3.78	3.78	0.16
$K^+$	0.00	0.40	0.40	0.01
$Mg^{2+}$	0.00	0.63	0.63	0.05
$Ca^{2+}$	0.00	3.84	3.84	0.19

\* $\sum \Delta C (Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, K^+) = 0.41 \text{ ммоль-экв./дм}^3$

Из приведенных данных видно, что при сорбции ионов ТМ на глине замещается эквивалентное количество  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $K^+$ .

## Заключение

Результаты исследований показали, что сорбция  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на Са-монтмориллонит содержащей природной глине протекает в основном по ионообменному механизму, имеет эндотермический характер и хорошо описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики с преобладанием внешней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке сорбционной технологии очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием Са-монтмориллонит содержащей глины.

## Список литературы

1. Третинник В.Ю. // *Химия и технология воды*. 1998. Т. 20. № 2. С. 34-42.
2. Meunier A. *Clays*. Heidelberg: Springer, 2005. 472 p.
3. Karapinar N., Donat R. // *Desalination*. 2009. Vol. 249. pp. 123-129.
4. Abdel Salam Omar E., Reiad Neama A., El-Shafei Maha M. // *Journal of Advanced Research*. 2011. pp. 297-303.

5. Melichova Z., Hromada L. // *Pol. J. Environ. Stud.* 2013. Vol. 22. No 2. pp. 457-464.
6. Melichova Z., Hromada L., Luptakova A. // *Rev. Roum. Chim.* 2014. Vol. 59. No 3-4. pp. 165-171.
7. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 808-815.
8. Иванова Е.С., Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 254-259.
9. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. // *Росс. хим. журн.* 2006. Т. 50, No 5. С. 55-63.
10. Милютин В.В., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Некрасова Н.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 879-883.
11. Подопригра Р.В., Голик В.И., Еналдиев А.Ф. // *Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал).* 2004. №10. С. 117-119.
12. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. и др. // *Вестник Дагестанского Гос. Ун-та.* 2013. Вып. 1. С. 212-217.
13. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К. // *Вестник Дагестанского Гос. Ун-та.* 2014. Вып. 1. С. 179-183.
14. Al-Degs Yahya S., El-Barghouthi Musa I., Issa Ayman A. et al. // *Water Research.* 2006. No 40. pp. 2645-2658.
15. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10. Вып. 1. С.115-120.
16. Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H. // *Int. Agrophys.* 2010. No 24. pp. 253-259.
17. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 949-957.
18. Алосманов Р.М. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2.Химия.* 2011. Т. 52. № 2. С. 145-148.
19. Сигодина А.Б., Николаев Н.И., Туницкий Н.Н. // *Успехи химии.* 1964. Т. 33. Вып. 4. С. 440-461.
20. Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12. Вып.. 5. С. 789-796.
21. Choy K.K.H., Ko D.C.K., Cheung Ch.W. et al. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2004. Vol. 271. pp. 284-295.
22. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. *Хроматографический метод разделения ионов.* М.: ИЛ. 1969. 333 с.
23. Тимофеев Д.П. *Кинетика адсорбции.* М.: Изд-во Академии наук СССР. 1962. 252 с.
24. Киекпаев М.А., Строева Э.В. // *Вестник ОГУ.* 2006. № 5. С. 35-39.
25. Пименова Л.А., Нестерова Е.Л. // *Фундаментальные исследования.* 2008. № 4. С. 24-28.
26. Кировская, И.А. *Адсорбционные процессы.* Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1995. 304 с.
27. Huang X., Gao N., Zhang Q. // *J. Environ. Sci.* 2007. Vol. 19. pp. 1287-1292.

## References

1. Tretinnik V.Yu., *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1998, Vol. 20, No 2, pp. 34-42.
2. Meunier A., Meunier A. *Clays.* Heidelberg: Springer, 2005, 472 p.
3. Karapinar N., Donat R., *Desalination*, 2009, Vol. 249, pp. 123-129.
4. Abdel Salam Omar E., Reiad Neama A., El-Shafei Maha M.A., *Journal of Advanced Research*, 2011, pp. 297-303.
5. Melichova Z., Hromada L, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2013, Vol. 22, No 2, pp. 457-464.
6. Melichova Z., Hromada L., Luptakova A., *Rev. Roum. Chim.*, 2014, Vol. 59, No 3-4, pp. 165-171.
7. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol.13, No 6, pp. 808-815.
8. Ivanova E.S., Gavronskaya Yu.Yu., Pak V.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 254-259.
9. Myasoedova G.V., Nikashina V.A., *Ross. khim. Zhurn*, 2006, Vol. 50, No 5, pp. 55-63.
10. Milyutin V.V., Vezentsev A.I., Sokolovskiy P.V., Nekrasova N.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 879-883.
11. Podoprighora R.V., Golik V.I., Enaldiev A.F., *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (Nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*, 2004, No 10, pp.117-119.

12. Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Saraeva I.V. et al., *Vestnik Dagestanskogo Gos. Un-ta.*, 2013, Vol. 1, pp. 212-217.
13. Ramazanov A. Sh., Esmail G.K., *Vestnik Dagestanskogo Gos. Un-ta.*, 2014, Vol. 1, pp. 179-183.
14. Al-Degs Yahya S., El-Barghouthi Musa I., Issa Ayman A. et al., *Water Research*, 2006, No 40, pp. 2645-2658.
15. Vezentsev A.I., Korol'kova S.V., Volovicheva N.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, pp. 115-120.
16. Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., *Int. Agrophys*, 2010, No 24, pp. 253-259.
17. Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 6, pp. 949-957.
18. Alosmanov R.M., *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser.2. Khimiya*, 2011, Vol. 52, No 2, pp. 145-148.
19. Sigodina A.B., Nikolaev N.I., Tunitskiy N.N., *Uspekhi khimii*, 1964, Vol. 33, No 4, pp. 440-461.
20. Sveshnikova D.A., Kunzhueva K.G., Ataev D.R. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 5, pp. 789-796.
21. Choy K.K.H., Ko D.C.K., Cheung Ch.W. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, 2004, Vol. 271, pp. 284-295.
22. Boyd D.E., Adamson A.V., Mayers L.S., *Khromatograficheskiy metod razdeleniya ionov* [Chromatographic method for separation of ions], M.: IL. 1969, 333 p.
23. Timofeev D.P., *Kinetika adsorbtsii* [Kinetics of adsorption], M.: Izd-vo Akademii nauk SSSR, 1962, 252 p. (in Russian).
24. Kiekpaev M.A., Stroeva E.V., *Vestnik OGU*, 2006, No 5, pp. 35-39.
25. Pimenova L.A., Nesterova E.L., *Fundamental'nye issledovaniya*, 2008, No 4. pp. 24-28.
26. Kirovskaya, I.A. *Adsorbtsionnye protsessy* [Adsorption processes], Irkutsk: Izd-vo Irkutskogo un-ta, 1995, 304 p.
27. Huang X., Gao N., Zhang Q., *J. Environ Sci.*, 2007, Vol. 19, pp. 1287-1292.

**Рамазанов Арсен Шамсудинович** - профессор, д.х.н., заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета, Махачкала, тел. 8928 556 37-77

**Есмаил Гамил Касим** – аспирант кафедры аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета, Махачкала

**Свешникова Жаннет Алексеевна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

**Ramazanov Arsen Sh.** – Professor, doctor of chemical sciences, head of chair of analytical and pharmaceutical chemistry at Daghestan State University, Makhachkala, e-mail: a\_ramazanov\_mail.ru

**Esmail Gameel Qasim** – postgraduate student of analytical and pharmaceutical chemistry at Daghestan State University, Makhachkala

**Sveshnikova Dzhannet A.** –candidate of chemical sciences, leading scientist of Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala