

УДК 556:628.161.2

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ СВИНЦА (II) ПРИРОДНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ

Полещук И.Н., Усова Е.Л., Полещук В.В.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень,

e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

Сточные воды различных промышленных предприятий содержат множество токсичных веществ. Ионы тяжелых металлов, к которым относится и свинец, являются токсичными и опасными компонентами. Для удаления токсичных тяжелых металлов используются различные технологии. В последние годы для извлечения тяжелых металлов из промышленных сточных вод применяется метод ионного обмена с использованием природных (минеральных) сорбентов. Уральский регион славится множеством минералов разнородных по химическому составу и обладающих сорбционными свойствами. В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования природного глинистого минерала – диатомита. Цель работы: оценка возможности извлечения свинца (II) из водных растворов диатомитом с возможным применением исследуемого сорбента для водоочистки. Химический состав исследуемого минерала был определен методом сканирующей электронной микроскопии. Исследование сорбционной активности диатомита проводили в положении статики на модельных растворах с различной концентрацией. Сорбционную способность диатомита по отношению к катионам свинца исследовали на основе построения изотерм Ленгмюра. Для описания процесса сорбции использовали две модели – Ленгмюра и Фрейндлиха. Для повышения количества поверхностных адсорбционных центров осуществляли обработку изучаемого минерала растворами HCl, NaOH и NaCl. В результате были получены H-, OH- и Na-разновидности исследуемого сорбента. Полученные результаты исследования доказали, что химически модифицированные разновидности природного сорбента обладают большей извлекающей способностью. К наибольшему увеличению сорбционной способности привело щелочное модифицирование. Проведенные исследования позволяют рекомендовать природный сорбент диатомит для очистки водных растворов от ионов свинца (II). Для повышения сорбционной активности минерала необходимо проводить его химическую модификацию.

Ключевые слова: природный сорбент, диатомит, эффективность сорбции, катионы свинца, модифицированные формы сорбента

EXTRACTION OF LEAD (II) CATIONS WITH NATURAL AND MODIFIED DIATOMITE

Poleschuk I.N., Usova E.L., Poleschuk V.V.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru

Wastewater from various industrial enterprises contains many toxic substances. Ions of heavy metals, which include lead, are toxic and dangerous components. Various technologies are used to remove toxic heavy metals. In recent years, the ion exchange method using natural (mineral) sorbents has been used to extract heavy metals from industrial wastewater. The Ural region is famous for a variety of minerals that are heterogeneous in chemical composition and have sorption properties. In the present work, experimental studies of a natural clay mineral – diatomite were carried out. Purpose of the work: assessment of the possibility of extracting lead (II) from aqueous solutions with diatomite with the possible use of the studied sorbent for water purification. The chemical composition of the studied mineral was determined by scanning electron microscopy. The study of the sorption activity of diatomite was carried out in the position of statics on model solutions with different concentrations. The sorption capacity of diatomite with respect to lead cations was studied based on the construction of Langmuir isotherms. Two models, Langmuir and Freundlich, were used to describe the sorption process. To increase the number of surface adsorption centers, the studied mineral was treated with solutions of HCl, NaOH, and NaCl. As a result, H-, OH- and Na-varieties of the studied sorbent were obtained. The obtained results of the study proved that chemically modified varieties of natural sorbent have a greater extraction capacity. Alkaline modification led to the greatest increase in sorption capacity. The conducted studies allow us to recommend the natural sorbent diatomite for the purification of aqueous solutions from lead (II) ions. To increase the sorption activity of the mineral, it is necessary to carry out its chemical modification.

Keywords: natural sorbent, diatomite, sorption efficiency, lead cations, modified forms of sorbent

Ионы тяжелых металлов, содержащиеся в сточных водах, являются ядовитыми компонентами для всех живых существ [1]. Такие ионы можно обнаружить в промышленных сточных водах различных производств. Среди тяжелых металлов свинец выделяется тем, что даже малое его содержание является высокотоксичным [2]. Накопление свинца в природной среде обусловлено наличием тетраэтилсвинца в автомобильном

топливе, а также выбросами на ТЭЦ при сжигании угля. Аккумуляторные заводы являются главными потребителями свинца. Более половины добываемого свинца используется для изготовления аккумуляторных батарей [3]. Гальванический процесс благополучно протекает в основном только с металлическим свинцом, кроме того, устойчивость против коррозии увеличивает эксплуатацию аккумуляторных батарей.

Для удаления токсичных тяжелых металлов используется ряд различных технологий [4-6]. В настоящее время для извлечения тяжелых металлов из промышленных сточных вод увеличилось применение метода ионного обмена с использованием природных (минеральные) сорбентов [7-9].

Целью работы является оценка возможности извлечения свинца (II) из водных растворов диатомитом с возможным применением исследуемого сорбента для водоочистки.

Материал и методы исследования

Для извлечения ионов свинца был использован природный диатомит тонкодисперсный светло-серого цвета. Месторождение исследуемого диатомита – г. Ирбит Свердловской области. Основным компонентом химического состава диатомита является SiO_2 , кроме того минерал содержит оксиды алюминия, железа, магния и другие [10]. Химический состав исследуемого минерала представлен на рисунке 1. Точность определения $\pm 2\%$. Анализ проведен с помощью сканирующей электронной микроскопии.

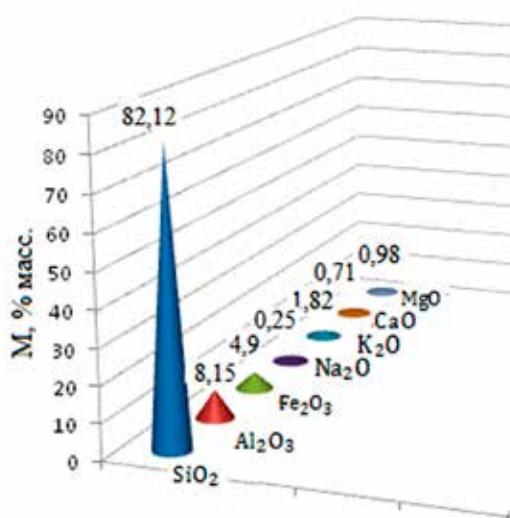


Рис. 1. Химический состав природного диатомита

Исследование сорбционной активности диатомита проводили в положении статики на модельных растворах с различной концентрацией катионов свинца. Для построения изотерм использовали модель Ленгмюра и Фрейндлиха. Исследования проводились в температурном режиме 298, 318 и 333 К. Для повышения количества поверхностных адсорбционных центров осуществляли об-

работку изучаемого минерала растворами HCl , NaOH и NaCl . В результате были получены H- , OH- и Na- разновидности исследуемого сорбента.

Результаты исследования и их обсуждение

Сорбционная активность диатомита вызвана взаимодействием гидроксильных групп глинистого минерала с катионами свинца. Поглощающая способность диатомита связана с реакционной активностью силановых групп и их численностью, что определяется степенью гидратации кремнезема. Описание процесса сорбции можно провести на основе построения изотерм. Вид изотермы характеризует меру сродства исследуемого сорбента к извлекаемым ионам. Кроме того на основе изотермы можно определить максимальную сорбционную способность исследуемого минерала. Количественным параметром сорбционного процесса является удельная сорбция (Γ), которую вычисляли по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V_{p-pa}}{m_c},$$

где C_0 – начальная концентрация ионов свинца в модельном растворе, моль/л;

C_p – равновесная концентрация ионов свинца, моль/л;

V_{p-pa} – объем исследуемого раствора, мл;

m_c – масса исследуемого сорбента, г.

На рисунке 2 показаны изотермы, полученные при сорбции свинца на природном диатомите в различных температурных режимах.

Рисунок 2 демонстрирует, что с увеличением равновесной концентрации ионов свинца в растворе и температуры удельная сорбция увеличивается. При температуре 298 К величина сорбции составила 0,52 моль/г, при 318 К – 0,56 моль/г, при 333 К – 0,64 моль/г. На начальных участках полученных изотерм наблюдается резкий подъем, что доказывает сорбционное сродство природной формы диатомита к ионам свинца. Рисунок 3 показывает изотермы, полученные при сорбции свинца на различных разновидностях минерала.

Объяснить сорбционный процесс можно на основе моделей Ленгмюра и Фрейндлиха [11]:

1) модель Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C},$$

или в линейной форме:

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{C_p}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K_F},$$

где Γ – величина удельной сорбции, моль/г;

Γ_∞ – величина предельной сорбции, моль/г;

C_p – равновесная концентрация свинца, моль/л;

K_F – константа равновесия сорбционного процесса.

2) модель Френдлиха

$$\Gamma = K_F \cdot C_p^{1/n},$$

или в линейной форме:

$$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p$$

где K_F ; n – константы Фрейндлиха.

Изотермы Ленгмюра – это теоретическая модель, которая представляет сорбцию как однослойную на однородной поверхности. Для описания процесса сорбции на разнородной поверхности сорбента можно использовать модель Фрейндлиха. Относительная сорбционная способность в уравнении Фрейндлиха определяется константой K_F . Константа n характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределение центров активности.

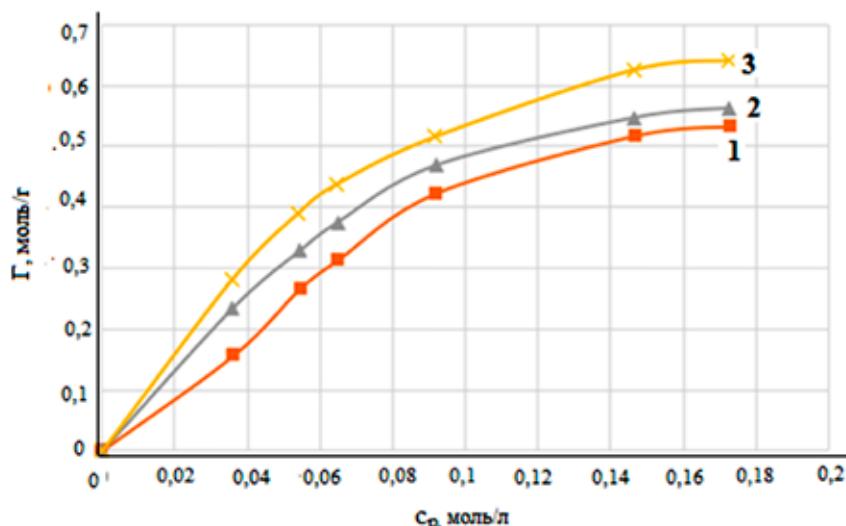


Рис. 2. Изотермы сорбции свинца на природном диатомите при температурах, К: 298(1), 313 (2), 333 (3)

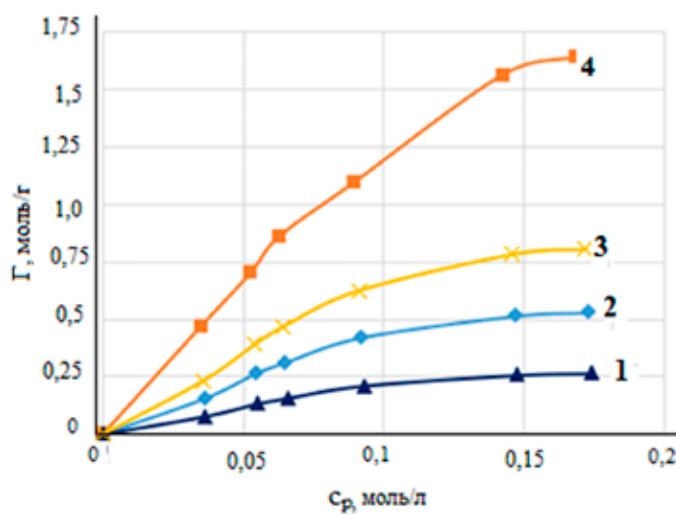


Рис. 3. Изотермы сорбции свинца на различных модификациях диатомита: H-форма (1), природная форма (2), Na-форма (3), OH-форма (4) при температуре 298 К

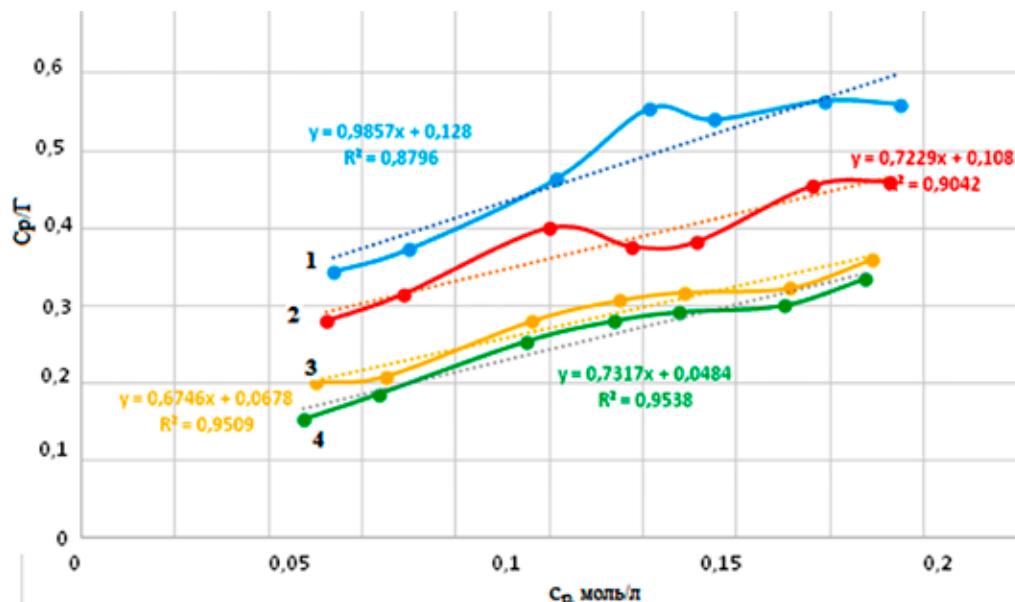


Рис. 4. Сорбционные изотермы свинца по уравнению Ленгмюра линейного вида для разных модификаций сорбента: 1-Н-форма, 2-природная форма, 3- Na-форма, 4- OH-форма

Таблица 1

Постоянные уравнения Ленгмюра для различных форм диатомита

T, K	Постоянные Ленгмюра					
	Нативная форма			ОН-форма		
	Γ_∞ , моль/г	K_L	R^2	Γ_∞ , моль/г	K_L	R^2
298	1,18	0,210	0,9042	3,15	0,297	0,9538
318	1,96	0,089	0,9282	6,1	0,086	0,9787
333	2,4	0,079	0,9512	7,84	0,072	0,9975

T, K	Н-форма			Na-форма		
	Γ_∞ , моль/г	K_L	R^2	Γ_∞ , моль/г	K_L	R^2
298	0,58	0,214	0,8796	1,75	0,22	0,9509
318	0,96	0,09	0,8845	2,97	0,088	0,9651
333	1,15	0,086	0,9264	3,77	0,074	0,9852

Если n равняется 1, это означает, что все сорбционные центры одинаковы по величине.

Когда n оказывается больше 1, энергетическая связь сорбента и сорбтива уменьшается в процессе заполнения всей поверхности сорбента. В том случае, когда величина n имеет значение меньше 1, энергия связи будет увеличиваться и тогда сначала заполняются сорбционные центры с меньшей энергией [11].

Для вычисления констант уравнения Ленгмюра строили графическую зависимость в координатах $C_p / \Gamma - C_p$, представленную на рисунке 4.

Постоянные Ленгмюра для всех форм сорбента приведены в таблице 1.

Результаты, представленные в таблице 1 показывают, что ОН-модификация диатомита является более благоприятной по отношению к катионам свинца. В этой модифицированной форме величина удельной сорбции имеет наибольшие значения.

Для определения констант уравнения Фрейндлиха были построены графики зависимости в координатах $\lg \Gamma - \lg C_p$, изображенные на рисунке 5.

Постоянные Фрейндлиха для всех форм диатомита приведены в таблице 2.

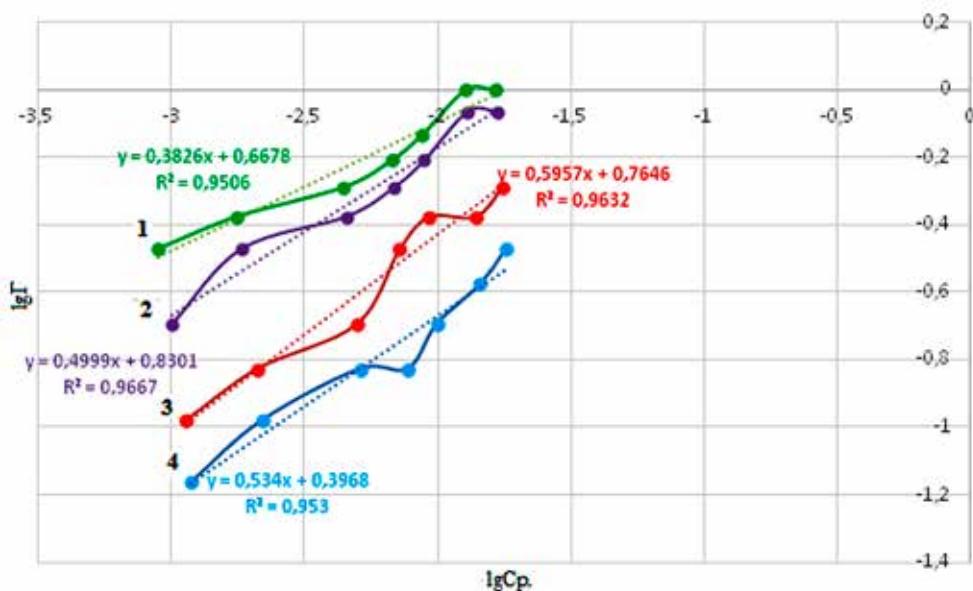


Рис.5. Изотермы сорбции свинца в координатах линейного вида уравнения Фрейндлиха в разных формах сорбента: 1-ОН-форма, 2- Na -форма, 3- природная форма, 4- H- форма

Таблица 2

Постоянные уравнения Фрейндлиха для различных форм диатомита

T, K	Постоянные Фрейндлиха					
	Нативная форма			ОН-форма		
	n	K _F	R ²	n	K _F	R ²
298	0,66	1,06	0,9632	2,71	1,97	0,9506
318	0,74	2,1	0,9748	30,86	3,34	0,9798
333	0,92	2,2	0,9885	181,8	3,38	0,9898
T, K	H-форма			Na-форма		
	n	K _F	R ²	n	K _F	R ²
298	1,25	0,46	0,953	2,7	0,49	0,9667
318	1,54	0,059	0,9722	1,33	1,37	0,9793
333	2,37	0,011	0,9931	1,4	1,43	0,9816

Результаты, представленные в таблице 2 показывают, что постоянная Фрейндлиха n имеет значение больше 1 для всех модифицированных форм диатомита, а значит все эти формы являются выгодными для извлечения ионов свинца. Более выгодным является ОН-модификация диатомита. Величина постоянной Фрейндлиха K_F свидетельствует о свободном перемещении ионов свинца из раствора в фазу сорбента и сорбционной активности ОН-формы диатомита к извлекаемым ионам свинца.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Исследованный природный минерал (диатомит) проявляет сорбционную способность к извлекаемым ионам свинца, поэтому его можно использовать в целях водоочистки.

2. Химическое модифицирование поверхности сорбента позволило повысить сорбционные характеристики диатомита. Наибольшее количество активных центров имеет диатомит при щелочной модификации.

Список литературы

- Фрумин Г.Т. Экологическая токсикология (экотоксикология). Курс лекций. СПб.: РГГМУ, 2013. 179 с.
- Добровольский В.В., Обухов А.И., Лобанова Е.А. и др. Свинец в окружающей среде. М.: Наука, 1987. 179 с.

3. Золотарёва Б.Н., Скрипниченко И.И. Содержание и распределение тяжёлых металлов (свинца, кадмия и ртути) в почвах. М.: Пущино, 1980. 90 с.
4. Халтурина Т.И. Очистка сточных вод промышленных предприятий. Красноярск: СФУ, 2014. 164 с.
5. Терехов Л.Д., Воловник Г.И., Терехова Е.Л. Методы очистки воды. Изд-во: Инфра-Инженерия, 2023. 320 с.
6. Пимнева Л.А., Лебедева А.А. Исследование сорбции ионов меди (II) природным сорбентом // Фундаментальные исследования. 2016. № 12-2. С. 329-333.
7. Убаськина Ю. А., Коростелева Ю.А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. №7. С. 92-96.
8. Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.А., Филиппов Д.В., Москаленко Е.А., Шильке М.А. Адсорбция 2,4-дихлорфенола и фенола из водных растворов силикатным адсорбентом // Журнал физической химии. 2021. № 2. С. 279-284.
9. Белова Т.П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. № 5. С. 630-635.
10. Максатова А.М., Везенцев А.И., Михайлюкова М.О., Калашникова Л.А. Физико-химические основы получения адсорбента на основе диатомита // Вестник современных исследований. 2017. № 7-1. С. 162-169.
11. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Вольниец Н.Ф. Коллоидная химия: Учеб. пособие. СПб: СЗТУ, 2004. 68 с.