

## СТАТЬИ

УДК 622.772:544.723  
DOI 10.17513/use.38075

## ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СОРБЦИИ ЗОЛОТА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Белова Т.П.

*Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: tpbel@yandex.ru*

Экспериментально проведена сравнительная характеристика сорбционных свойств природных цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края морденит-клиноптилолитового типа (МРД-КЛП) и Середочного месторождения Хабаровского края гейландит-клиноптилолитового типа (ГЛД-КЛП) по отношению к солянокислым растворам золота в диапазоне концентраций от 2,0 до 10,0 мг/л. Определены значения предельной сорбционной емкости цеолитов и константы адсорбционного равновесия по уравнению Ленгмюра. Рассчитаны значения свободной энергии Гиббса, которые позволяют сделать вывод о самопроизвольном процессе сорбции хлоридных комплексов золота из слабокислых растворов. Значения энергии Гиббса равны, кДж/моль:  $\Delta G = -28,3$  и  $\Delta G = -26,2$  для цеолитовых туфов Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно. Установлены эмпирические коэффициенты уравнения Фрейндлиха –  $k'$  равные  $2,1 \cdot 10^{-3}$  и  $5,2 \cdot 10^{-3}$ , показатели степени  $n$ , равные 3,66 и 2,26, для цеолитов Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно. Анализ экспериментальных данных с использованием модели Дубинина-Радушкевича показал, что в зависимости от исходной концентрации золота и степени заполнения поверхности механизмы сорбции различаются. В диапазоне концентраций от 2,0 до 6,0 мг/л преобладает ионообменный механизм, в диапазоне концентраций от 6,0 до 10,0 мг/л – механизм физико-химической сорбции. Полученные результаты показывают, что природные цеолиты могут быть использованы как эффективные сорбенты для извлечения золота из дренажных вод, образующихся при хранении кеков выщелачивания золотоизвлекающих фабрик.

**Ключевые слова:** природные цеолиты, золото, сорбционная емкость, константа адсорбционного равновесия, энергия Гиббса

## APPLICATION OF ADSORPTION MODELS FOR DESCRIPTION OF GOLD SORPTION FROM CHLORIDE SOLUTIONS BY NATURAL ZEOLITES IN A STATIC MODE

Belova T.P.

*Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,  
Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: tpbel@yandex.ru*

Comparative analysis of natural zeolites sorption properties of the Yagodninskoe deposit of mordenite-clinoptilolite type in Kamchatka Territory and the Seredochnoe deposit of geylandite-clinoptilolite type in Khabarovsk Krai in relation to chloride solutions of gold in the concentration range from 2.0 to 10.0 mg/l is carried out experimentally. The values of the ultimate sorption capacity of zeolites and the adsorption equilibrium constants are determined using the Langmuir equation. The values of Gibbs free energy are calculated, which allow to conclude about the spontaneous sorption process of gold chloride complexes from weakly acidic solutions. The Gibbs energy values are:  $\Delta G = -28.3$  kJ/mol and  $\Delta G = -26.2$  kJ/mol for zeolite tuffs of Yagodninskoe and Seredochnoe deposits, respectively. Empirical Freundlich's equation coefficients  $k'$  equalling  $2.1 \cdot 10^{-3}$  and  $5.2 \cdot 10^{-3}$  and degree indexes  $n$  equalling 3.66 and 2.26 are determined for zeolites from Yagodninskoe and Seredochnoe deposits respectively. Experimental data analysis with the help of the Dubinin-Radushkevich model shows that the sorption mechanisms differ depending on the initial gold concentration and degree of surface coverage. In the concentration range from 2.0 to 6.0 mg/l the ion-exchange mechanism prevails, and in the concentration range from 6.0 to 10.0 mg/l the mechanism of physical-chemical sorption prevails. The results obtained show that natural zeolites can be used as effective sorbents for gold recovery from drainage water generated during the storage of cakes from gold leaching plants.

**Keywords:** natural zeolites, gold, sorption capacity, adsorption equilibrium constant, Gibbs energy

Природные цеолиты представляют собой структурированные алюмосиликатные минералы с высокой способностью к катионному обмену и адсорбции ионов. Их структура состоит из каркаса кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , соединенных по углам друг с другом общими атомами кислорода. Изоморфное замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрических узлах приводит к избы-

точному отрицательному заряду, который уравнивается катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов обеспечивают цеолитам ионообменные и молекулярно-ситовые свойства. С другой стороны, высокоразвитая внутренняя поверхность цеолитов за счет пор и каналов объясняет их молекулярно-ситовые свойства.

Цеолиты довольно широко применяют- ся как сорбенты при очистке сточных вод и как катализаторы при синтезе органиче- ских соединений. Они являются эффектив- ными сорбентами по отношению к тяжелым металлам, таким как никель, медь, свинец, кадмий и др. [1–3]. Применение природ- ных сорбентов для очистки рудничных вод от тяжелых металлов [3] показало, что в ди- намических условиях морденитовый туф способен поглощать ионы свинца, кадмия, меди, вольфрама. При изучении кинетики и механизмов сорбции тетрагидрохлоро- родной кислоты [4] цеолитовыми туфами месторождений Забайкалья установлено, что лимитирующей стадией является вну- тридиффузионный механизм. Цеолитовые субстраты используются также при очистке сточных вод. Ранее авторы изучали сорб- цию цветных металлов из технологических растворов бактериально-химического вы- щелачивания кобальт-медно-никелевых руд [1], сорбцию бора и лития из геотермальных теплоносителей [5] природными и модифи- цированными цеолитами.

Анализ литературных данных показал, что в печати имеются ограниченные сведе- ния по сорбции золота натуральными, син- тетическими цеолитами и цеолитовыми ту- фами, поэтому проблема изучения сорбции золота природными материалами в настоя- щее время является актуальной.

Целью настоящей работы является установление характеристик сорбции зо- лота цеолитами морденит-клиноптило- литового типа (МРД-КЛП) Ягоднинского месторождения Камчатского края и цео- литами гейландит-клиноптилолитового типа (ГЛНД-КЛП) Середочного место- рождения Хабаровского края в статиче- ском режиме.

#### Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования про- водили в статическом режиме методом ограниченного объема при комнатной тем- пературе (20±2°C). Навески подготовлен- ных образцов цеолитов с размерами гранул 0,25–0,5 мм приводили в контакт с соляно- кислыми растворами золота различной кон- центрации. Стандартизацию растворов про- водили по ГСО 8429-2003. Соотношение твердого к жидкому поддерживали на уров- не 1:50. Через 24 часа сорбент отделяли от раствора. Равновесное содержание зо- лота анализировали методом ICPE-9000 с ин- дуктивно-связанной плазмой фирмы Shi- madzu (Япония).

Минеральный состав цеолитовых туфов определяли на рентгеновском дифрактоме- тре RIGAKU Ultima-IV (Япония) (Cu Kα). Мощность генератора рентгеновского из- лучения – 40 кВ и 30 мА, скорость скани- рования – 1,0 град./мин., с шагом 0,02 град., в угловом диапазоне от 3 до 50 град. (2 theta). Расшифровку дифрактограмм выполняли методом Ритвельда с использованием про- граммы PDXL, работающей на персональ- ном компьютере. Для идентификации кри- сталлических фаз использовали базы данных ICDD – Международного центра дифракци- онных данных для неорганических веществ.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для оценки адсорбции золота цеоли- тами двух дальневосточных месторожде- ний – Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного место- рождения Хабаровского края – были вы- браны три важнейшие модели, описывае- мые уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича.

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

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

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

Для описания изотермы адсорбции ис- пользовали уравнение Лэнгмюра:

$$A = A_{max} \frac{kC_t}{1 + kC_t},$$

где  $A_{max}$  – предельная сорбционная ем- кость ммоль/г,  $k$  – константа адсорбционно- го равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбента и адсорбата. Линейная форма уравнения Лэнгмюра име- ет вид:

$$\frac{C_t}{A_t} = \frac{C_t}{A_{max}} + \frac{1}{A_{max}k} \quad (1)$$

Характеристики уравнения Ленгмюра могут быть выражены безразмерной кон- стантой, называемой коэффициентом рас- пределения (или параметром равновесия)  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + kC_0}.$$

Адсорбция считается необратимой при  $R_L=0$ , благоприятной при  $0 < R_L < 1$ , линейной при  $R_L=1$  и неблагоприятной при  $R_L > 1$  [6; 7].

Свободную энергию Гиббса  $\Delta G$  рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln k,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град К;  $T$  – температура в градусах Кельвина;  $k$  – константа адсорбционного равновесия.

Для изотерм сорбции, имеющих параболический характер, зависимость сорбционной емкости от концентрации может быть описана эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$A = k' C_t^{1/n},$$

где  $1/n$  – константа, показатель степени, зависящий от температуры и природы адсорбата,  $k'$  – константа Фрейндлиха. В логарифмических координатах – это уравнение прямой:

$$\lg A = \lg k' + \frac{1}{n} \lg C_t. \quad (2)$$

Коэффициенты в уравнениях (1 и 2) определяли графически.

Изотерма Дубинина-Радушкевича [6; 7], применяемая для обработки экспериментальных данных, линеализуется в логарифмической форме:

$$A = A_{max} \exp(-k_{DR} \cdot \varepsilon^2) \\ \ln A = \ln A_{max} - k_{DR} \cdot \varepsilon^2, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – потенциал Поляни  $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_t} \right)$ ,

$k_{DR}$  – константа адсорбционного равновесия Дубинина-Радушкевича.

Цеолитовое сырье Ягоднинского месторождения Камчатского края по минеральному составу относится к клиноптилолитовому типу, к клиноптилолитовому и морденит-клиноптилолитовому подтипу. По данным рентгеноструктурного анализа, минералы в партии цеолитового туфа Ягоднинского месторождения, используемого для экспериментальной части настоящей работы, представлены клиноптилолитом-Са (52,1%), клиноптилолитом-На (23,0%) и морденитом (до 12,9%), анортитом (10,7%), альбитом (0,84%), кристобалитом (0,46%). Таким образом, цеолитовые минералы составляют 88% от массы цеолитового туфа. Степень замещенности кремния на алюминий в кремнекислородных тетраэдрах можно оценить по соотношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . В цеолитовой фракции МРД-КЛП такое соотношение составило 5,52. Содержание обменных катионов располагается в ряд  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ .

Цеолитовый туф Середочного месторождения представлен клиноптилолитом (61,0%), гейландитом (3,4%), морденитом (0,6%), кварцем различных модификаций (до 21%), анортитом (9,8%) и до 4% глинистых минералов типа иллита. На долю цеолитовых минералов приходится 65% общей массы цеолитового туфа. Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равно 3,56. Содержание обменных катионов располагается в ряд  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$ .

Результаты экспериментальных исследований отображены на графиках (рис. 1–3) и в таблицах 1 и 2.

На графике (рис. 1) представлены экспериментальные результаты координат уравнения Ленгмюра (уравнение 1).

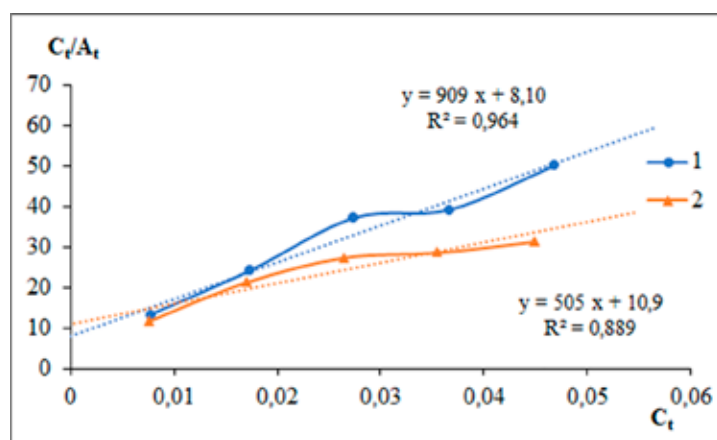


Рис. 1. Зависимость отношения равновесной концентрации к сорбционной емкости цеолитов от величины равновесной концентрации золота в растворе (модель Ленгмюра): 1 – МРД-КЛП; 2 – ГЛНД-КЛП

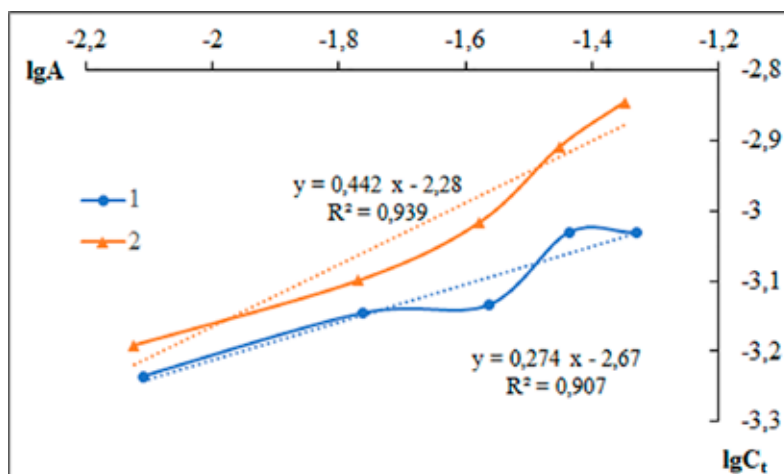


Рис. 2. Зависимость логарифма сорбционной емкости цеолитов от логарифма равновесной концентрации цветных металлов (модель Фрейндлиха): 1 – МРД-КЛП; 2 – ГЛНД-КЛП

Подчеркнем, что теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра не учитывает химическое взаимодействие адсорбата с активными центрами адсорбента, кроме этого, в теории существует допущение, что все активные центры твердой фазы однородны. В действительности при работе с природными материалами, такими как цеолиты, эти допущения должны иметь погрешности. Внутренняя поверхность цеолитов имеет сложную геометрию, разнородный минеральный состав, а также не только индивидуальные кристаллы минералов, но и сростки минеральных зерен. Тем не менее при расчетах сорбционных характеристик цеолитовых туфов МРД-КЛП и ГЛНД-КЛП по уравнению Ленгмюра получены высокие значения коэффициентов корреляции  $R^2$ , равные 0,964 и 0,989 соответственно. Отметим, что сорбционная емкость ГЛНД-КЛП почти в два раза выше, чем емкость МРД-КЛП, и составляет 1,10 и 1,98 ммоль/кг (табл. 1). Высокие значения констант адсорбционного взаимодействия  $k$ : 112 ед. при сорбции на МРД-КЛП и 46 ед. при

сорбции золота на ГЛНД-КЛП, характеризуют энергию взаимодействия ионов на общей поверхности твердой фазы. Рассчитанные значения энергии Гиббса, равные  $\Delta G = -28,3$  кДж/моль при сорбции золота из солянокислых растворов на МРД-КЛ и  $\Delta G = -26,2$  кДж/моль при сорбции на ГЛНД-КЛП, позволяют предположить, что соответствующие ионы устойчиво закрепляются на поверхности цеолита, сорбция проходит уверенно.

При расчетах, проведенных по адсорбционной теории Фрейндлиха (рис. 2, уравнение 2), получены коэффициенты корреляции  $R^2$ , равные 0,939 при сорбции золота туфом МРД-КЛП и 0,907 при сорбции туфом ГЛНД-КЛП. Константа адсорбции Фрейндлиха зависит от природы адсорбента и адсорбата. Физический смысл константы заключается в том, что при равновесной концентрации, равной единице, она численно равна сорбционной емкости. Рассчитанные значения  $k'$  при сорбции на МРД-КЛП составляют  $2,1 \cdot 10^{-3}$ , а при сорбции на ГЛНД-КЛП –  $5,2 \cdot 10^{-3}$  (табл. 1).

Таблица 1

Сорбционные характеристики поглощения ионов золота цеолитами Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края

Цеолит, месторождение	Уравнение Ленгмюра				$\Delta G$ , кДж/моль	Уравнение Фрейндлиха		
	$A_{max}$ , ммоль/Г	$k$	$R^2$	$R_L$		$n$	$k'$	$R^2$
Ягоднинское	$1,10 \cdot 10^{-3}$	112	0,964	0,160	-28,3	3,66	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,939
Середочное	$1,98 \cdot 10^{-3}$	46	0,989	0,326	-26,2	2,26	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,907

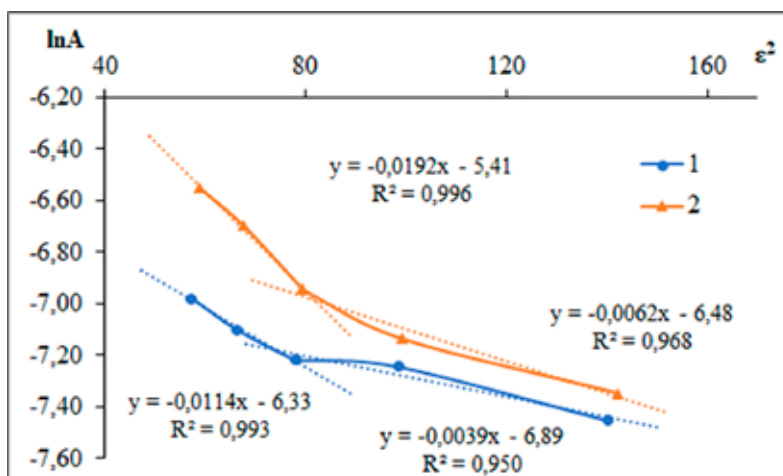


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма сорбционной емкости от квадрата потенциала Поляни (модель Дубинина-Радушкевича): 1 – МРД-КЛП; 2 – ГЛНД-КЛП

Таблица 2

Сорбционные характеристики поглощения ионов золота цеолитами Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края (параметры модели Дубинина-Радушкевича)

Цеолит	$C_0$ , мг/л	$A_{max}$ , ммоль/г	$K_{DR}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$R^2$
МРД-КЛП	2–6	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,0039	11,3	0,950
	6–10	$1,78 \cdot 10^{-3}$	0,0114	6,62	0,993
ГЛНД-КЛП	2–6	$1,53 \cdot 10^{-3}$	0,0062	8,98	0,968
	6–10	$4,47 \cdot 10^{-3}$	0,0192	5,10	0,996

В отличие от моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, модель Дубинина-Радушкевича позволяет определить характер взаимодействия адсорбата и адсорбента. Критерием является величина свободной энергии адсорбции  $E$ , которая связана с константой Дубинина-Радушкевича следующим уравнением:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k_{DR}}}$$

По литературным данным [7] известно, что при низких значениях свободной энергии адсорбционного взаимодействия (<8 кДж/моль) наблюдается физическая адсорбция, при более высоких значениях (>8 кДж/моль) механизм адсорбции ионообменный. Практическое применение теории Дубинина-Радушкевича показало следующие результаты.

Как видно из графика, представленного на рисунке 3, зависимость  $\ln A$  от  $\epsilon^2$  мультилинейна. Прослеживаются два участка, ко-

торые можно разграничить по диапазонам концентрации адсорбата. В таблице 2 представлены результаты графоаналитических расчетов по модели Дубинина-Радушкевича.

При сорбции из растворов, содержащих от 2 до 6 мг/л ионов золота, свободная энергия адсорбции на МРД-КЛП равна 11,32 кДж/моль, на ГЛНД-КЛП – 8,98 кДж/моль, что соответствует ионообменному механизму. При сорбции из растворов с содержанием золота от 6 до 10 мг/л свободная энергия адсорбции на МРД-КЛП составляет 6,62 кДж/моль, на ГЛНД-КЛП – 5,1 кДж/моль, что свидетельствует о физической адсорбции, вероятно, за счет порового пространства.

### Заключение

Цеолиты Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края представляют собой перспективные сорбенты для извлечения из водных растворов ионов золота в диапазоне концентраций от 2 до 10 мг/л.

Рассчитанные константы в уравнениях Ленгмюра характеризуют взаимодействие ионов золота с поверхностью цеолитовых туфов, включая внутреннюю поверхность. Значения энергии Гиббса равны, кДж/моль:  $\Delta G = -28,3$  и  $\Delta G = -26,2$  для цеолитовых туфов Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно.

Анализ экспериментальных данных с использованием модели Дубинина-Радушкевича показал, что в зависимости от исходной концентрации золота механизм сорбции различается. Так, в диапазоне концентраций от 2 до 6 мг/л преобладает ионообменный механизм, в диапазоне концентраций от 6 до 10 мг/л – механизм физико-химической сорбции.

#### Список литературы

1. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Сорбционное извлечение никеля из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № S32. С. 303–309.
2. Камбарова Э.А., Гавриленко М.А., Бектенов Н.А. Модифицированные полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой цеолиты для извлечения ионов свинца из сточных вод // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 1. С. 7–13. DOI: 10.18799/24131830/2021/1/2994.
3. Санжанова С.С., Зонхоева Э.Л. Очистка рудничных вод природными сорбентами // Вода: химия и экология. 2016. № 6 (96). С. 58–63.
4. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Сорбция ионов золота природными цеолитами и цеолитовыми туфами // Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования. 2016. С. 57–66.
5. Belova T.P. The analysis of sorption extraction of boron and lithium from the geothermal heat-carriers // Proceedings World Geothermal Congress 2010 (Bali, Indonesia, 25–29 april 2010). 2010. P. 1–4
6. Шумилова М.А., Петров В.Г. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 4. С. 32–38.
7. Meroufel B., Benali O., Benyahia M., Zenasni M.A., Merlin A., George B. Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design // Journal of Water Resource and Protection, 2013. Vol. 5. P. 669–680. DOI: 10.4236/jwarp.2013.57067.