

УДК 556:628.161.2
DOI 10.17513/use.38293

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЕ: РАВНОВЕСИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА

Пимнева Л.А., Поleshchuk И.Н., Решетова А.А., Усова Е.Л.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

В статье представлены результаты исследования сорбционной способности природной монтмориллоновой глины по отношению к катионам тяжелых металлов: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} . Исследования проводились на модельных растворах с концентрациями от 0,01 до 0,2 ммоль/мл. Для определения химического состава исследуемой глины применялся метод рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием сканирующего растрового микроскопа JEOLJSM 6510 LV (Япония). Процесс адсорбции исследуемых ионов металлов проводился статическим способом при температурах 25, 45 и 60°C до установления равновесного состояния. Для характеристики сорбционной возможности монтмориллоновой глины по отношению к исследуемым катионам тяжелых металлов применялись модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Были определены константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитаны термодинамические функции сорбционного процесса. Для расчета теплоты сорбции применялось уравнение Клаузиуса–Клапейрона. По значениям величин сорбируемости исследуемых двухзарядных катионов металлов было установлено уменьшение сорбционной способности монтмориллонита в порядке: $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Исследовано влияние температуры на величину сорбируемости исследованных ионов. При увеличении температуры величина сорбции у всех катионов металлов возрастает. Вычисленные термодинамические функции показывают, что процесс сорбции на поверхности монтмориллоновой глины протекает самопроизвольно. Таким образом, на основании полученных значений сорбции исследованных ионов установлена возможность использования монтмориллоновой глины в целях извлечения катионов исследованных тяжелых металлов из водных сред.

Ключевые слова: тяжелые металлы, монтмориллоновая глина, сорбционная способность, изотермы сорбции, термодинамические функции

SORPTION OF HEAVY METAL IONS ON NATURAL MONTMORILLONITE CLAY: EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS

Pimneva L.A., Poleshchuk I.N., Reshetova A.A., Usova E.L.

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

The article presents the results of a study of the sorption capacity of natural montmorillonite clay in relation to heavy metal cations: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} . The studies were carried out on model solutions with concentrations from 0,01 to 0,2 mmol/ml. To determine the chemical composition of the clay under study, the X-ray diffraction analysis (XRD) method was used using a scanning scanning microscope JEOLJSM 6510 LV (Japan). The adsorption process of the studied metal ions was carried out statically at temperatures of 25, 45 and 60°C until the equilibrium state was established. Langmuir and Freundlich models were used to characterize the sorption capacity of montmorillonite clay in relation to the studied heavy metal cations. The constants of the Langmuir and Freundlich equations were determined, and the thermodynamic functions of the sorption process were calculated. The Clausius–Clapeyron equation was used to calculate the heat of sorption. According to the values of the sorption values of the studied double-charged metal cations, a decrease in the sorption capacity of montmorillonite was found in the order of: $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. The effect of temperature on the sorption capacity of the studied ions is investigated. As the temperature increases, the sorption value of all metal cations increases. The calculated thermodynamic functions show that the sorption process on the surface of montmorillonite clay proceeds spontaneously. Thus, based on the obtained values of sorption of the studied ions, the possibility of using montmorillonite clay in order to extract cations of the studied heavy metals from aqueous media has been established.

Keywords: heavy metals, montmorillonite clay, sorption capacity, sorption isotherms, thermodynamic functions

Введение

Удаление различного рода загрязнений из природных и сточных вод является одной из приоритетных проблем XXI века. Тяжелые металлы (ТМ) при повышенной концентрации оказывают токсическое воздействие на все живые организмы [1, с. 16]. Во всех водных объектах Тюменской области присутствуют ионы железа, марганца и меди, согласно мониторингу [2]. Марганец в водных объектах может находиться в раз-

ных степенях окисления: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Для удаления тяжелых металлов из водной среды перспективным методом является сорбционная технология [3–5]. В качестве сорбентов используют различные материалы, обладающие обменной емкостью [6]. Уральский регион богат глинистыми минералами, способными проявлять сорбционную активность.

Цель исследования – оценка сорбционной активности монтмориллоновой гли-

ны по отношению к ионам ТМ: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} с дальнейшим применением исследуемого сорбента для водоочистки.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовалась природная монтмориллонитовая глина. На рисунке 1 представлен химический состав монтмориллонита, полученный рентгеноструктурным анализом (РСА) с применением сканирующего растрового микроскопа JEOLJSM 6510 LV (Япония).

Исследование сорбционных свойств природной монтмориллонитовой глины по отношению к ионам Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} проводилось на модельных растворах с концентрациями от 0,01 до 0,2 ммоль/мл. Растворы готовились путем растворения реактивов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Процесс адсорбции исследуемых ионов металлов проводился статическим способом при температурах 25, 45 и 60°C до установления равновесного состояния. При проведении эксперимента во всех случаях объем раствора составлял 50 мл, в который добавляли 1 г монтмориллонита. После установления равновесия определялась остаточная концентрация ионов металлов комплексонометрическим титрованием [7, с. 229, с. 233, с.251, с. 293].

Используя значения концентраций ионов металлов до и после сорбции, расчи-

тывали сорбционную емкость монтмориллонита по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн.}}) \cdot V}{m},$$

где Γ – обменная емкость, ммоль/г; $C_{\text{исх}}$ – начальная концентрация ионов металлов, ммоль/мл; $C_{\text{равн.}}$ – равновесное значение концентраций ионов металлов, ммоль/мл; V – объем исходного раствора, мл; m – масса сорбента, г.

По полученным значениям строили изотермы адсорбции, которые обрабатывали моделями Ленгмюра и Фрейндлиха.

Результаты исследования и их обсуждение

Сорбционные свойства монтмориллонитовой глины при сорбции ионов меди, марганца, свинца и железа определяли с помощью изотерм. По полученным экспериментальным данным рассчитывали величину адсорбции Γ исследованных ионов с разной исходной концентрацией. На рисунке 2 представлены изотермы сорбции исследуемых катионов металлов на природной глине с содержанием монтмориллонита.

Полученные изотермы по классификации БЭТ для меди, марганца и свинца напоминают изотерму I типа, которая характеризует мономолекулярную адсорбцию, для железа – IV-а типа, характеризующую образование нескольких слоев.

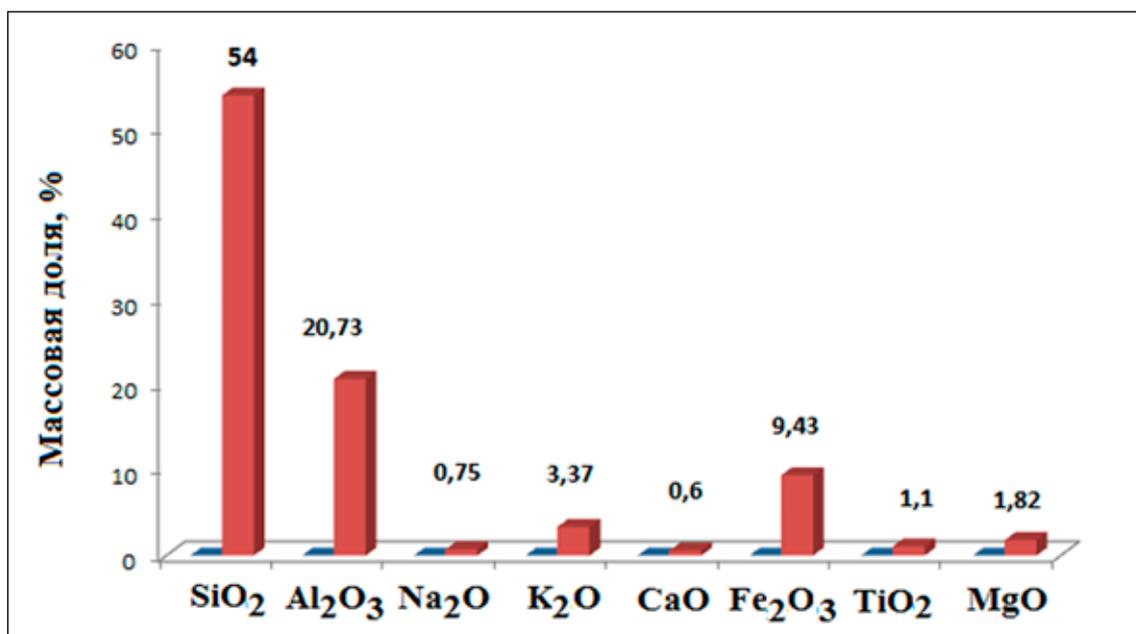


Рис. 1. Химический состав природной монтмориллонитовой глины

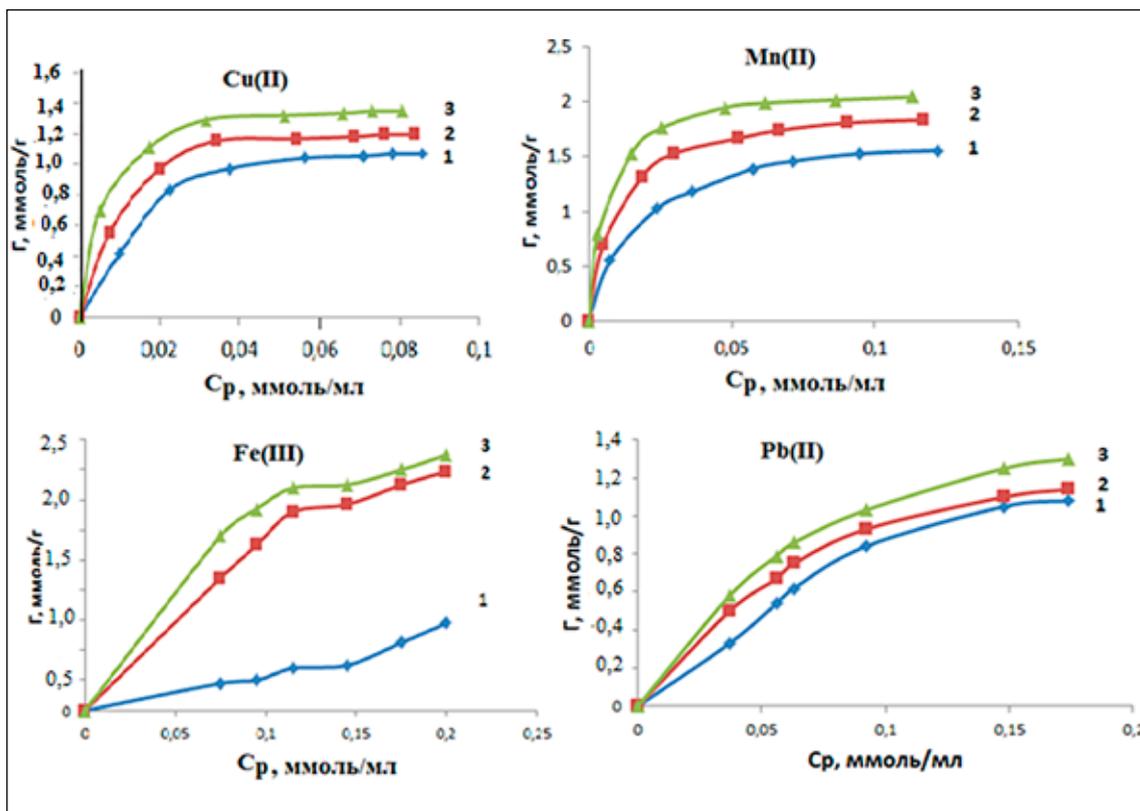


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} на природной гле с содержанием монтмориллонита при T, K : 298 (1), 318 (2), 333 (3).

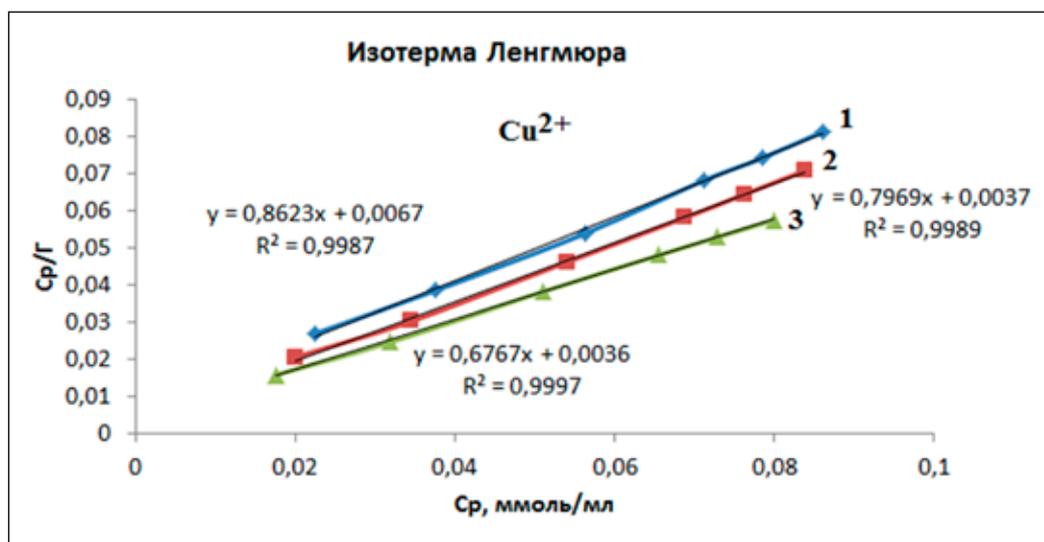


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди (II) представленные в линейных координатах уравнения Ленгмюра

Наличие выпуклой части изотерм у меди, марганца и свинца обычно связывают с тем, что в сорбенте присутствуют микро- и макропоры. У изотермы железа при

$T = 298K$ отсутствует выпуклый участок – это означает, что адсорбция за счет микропор почти не происходит. Для получения количественных характеристик процесса

сорбции экспериментальные данные обрабатывали с использованием уравнения изотермы Ленгмюра (рис. 3) в линейной форме:

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

где C_p – равновесная концентрация, K_L – константа уравнения Ленгмюра, Γ_∞ – величина предельной сорбции; и уравнения изотермы Фрейндлиха (рис. 4):

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

где Γ – количество адсорбированного иона, ммоль/г, K_F и n – константы Фрейндлиха.

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности K_F в уравнении Фрейндлиха определяли экспериментально. Для этого использовали логарифмические значения в координатах $(\lg \Gamma) - (\lg C_p)$ и строили линейные изотермы. Используя

линейное уравнение Ленгмюра, находили значения Γ_∞ и K_L . В таблице 1 представлены результаты расчета констант по уравнению Ленгмюра и в таблице 2 – параметры уравнения Фрейндлиха.

Предельную величину адсорбции Γ_∞ определяли по графической линейной зависимости по отрезку прямой, отсекаемой на оси ординат. Константу сорбционного равновесия K_L определяли по тангенсу угла наклона прямой.

Сорбируемость уменьшается с увеличением радиусов сорбируемых ионов. По значениям величин сорбируемости исследуемые двухзарядные ионы можно расположить в следующий ряд: $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Известно [8], что изменение температуры оказывает существенное влияние на величину сорбируемости. При увеличении температуры величина сорбции у всех катионов металлов возрастает.

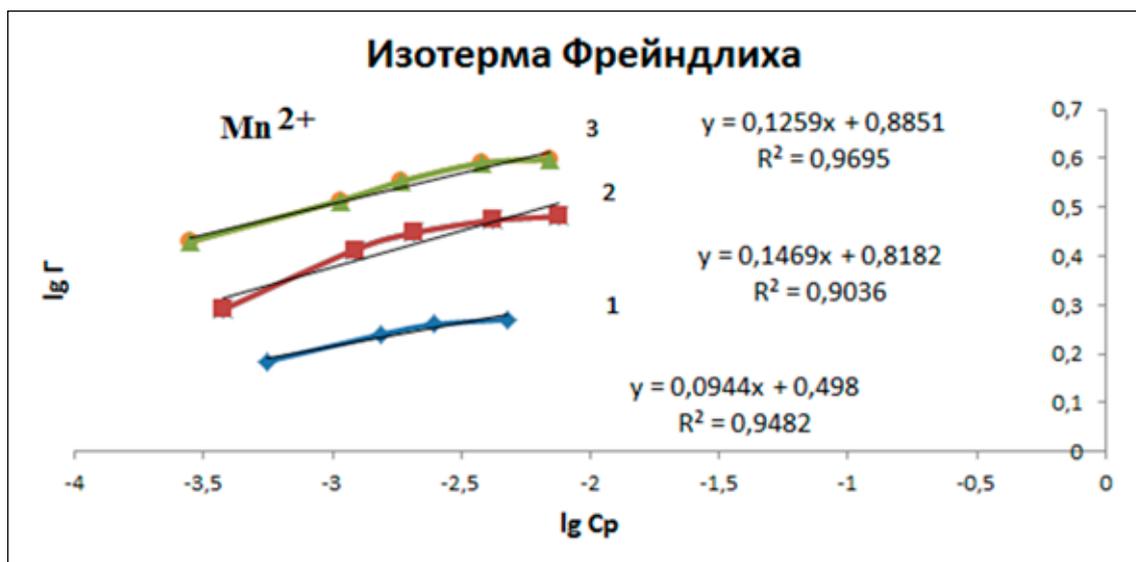


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов марганца (II) представленные в линейных координатах уравнения

Таблица 1

Значения предельной величины сорбции Γ_∞ и константы сорбционного равновесия K_L

Ионы металлов	Величина сорбции Γ_∞ , ммоль/г			Константа сорбции K_L		
	298К	318К	333К	298К	318К	333К
Cu^{2+}	1,21	1,25	1,43	108,7	225,5	265,5
Mn^{2+}	1,58	1,77	1,95	45,2	113,0	128,0
Pb^{2+}	0,97	1,15	1,31	87,1	180,6	212,7
Fe^{3+}	1,05	1,18	1,30	30,03	75,1	85,04

Таблица 2

Сорбционные константы уравнения Фрейндлиха

Ионы металлов	Константа K_F			Константа n		
	298К	318К	333К	298К	318К	333К
Cu ²⁺	1,15	1,10	8,93	28,98	23,31	1,05
Mn ²⁺	7,67	6,58	5,98	10,59	6,80	7,94
Pb ²⁺	0,92	0,80	0,72	23,18	18,64	8,84
Fe ³⁺	5,1	4,38	3,98	7,04	5,66	5,28

Таблица 3

Термодинамические параметры исследуемых ионов металлов

Постоянные Лэнгмюра, термодинамические функции	298 К	312 К	333 К
Cu ²⁺			
Γ_{∞} , ммоль/г	1,21	1,25	1,43
$\ln K_L$	4,69	5,42	5,58
ΔG , кДж/моль	-11,5	-15,84	-16,2
ΔH , кДж/моль	-10,52		
ΔS , Дж/моль·К	3,28	17,00	17,14
Mn ²⁺			
Γ_{∞} , ммоль/г	1,58	1,77	1,95
$\ln K_L$	3,81	4,73	4,85
ΔG , кДж/моль	-9,44	-12,51	-13,43
ΔH , кДж/моль	-4,16		
ΔS , Дж/моль·К	17,73	26,25	27,84
Pb ²⁺			
Γ_{∞} , ммоль/г	0,97	1,15	1,31
$\ln K_L$	4,47	5,2	5,36
ΔG , кДж/моль	-11,07	-13,48	-14,83
ΔH , кДж/моль	-8,43		
ΔS , Дж/моль·К	8,86	16,18	19,22
Fe ³⁺			
Γ_{∞} , ммоль/г	1,05	1,18	1,30
$\ln K_L$	3,4	4,32	4,45
ΔG , кДж/моль	-8,42	-11,20	-12,31
ΔH , кДж/моль	-2,76		
ΔS , Дж/моль·К	18,99	27,05	28,68

Сравнивая изотермы сорбции катионов Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ при разных температурах получаем следующие закономерности:

$$T = 298\text{K} \text{ Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$$

$$T = 318\text{K} \text{ Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$$

$$T = 333\text{K} \text{ Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$$

Исследование влияния температуры на величину сорбции позволило рассчи-

тать термодинамические параметры. Для расчета свободной энергии Гиббса использовали константу сорбционного равновесия K_L :

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

Энтальпию ΔH^0 рассчитывали, используя уравнения изостеры. Метод расчета теплоты

сорбции основан на применении уравнения Клаузиуса–Клапейрона:

$$\frac{\Delta \ln C_p}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H}{R}, \text{ при } \Gamma = \text{const}$$

где C_p – равновесная концентрация, ммоль/мл; T – температура, К; ΔH – изостерическая дифференциальная теплота сорбции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

По рассчитанным значениям ΔG и ΔH определяли значения энтропии по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Полученные расчетные данные по термодинамическим параметрам представлены в таблице 3.

Отрицательные значения свободной энергии Гиббса (табл. 3) показывают, что процесс сорбции на поверхности сорбента протекает самопроизвольно. Уменьшение ΔG^0 с повышением температуры показывает благоприятное протекание сорбции.

Полученные результаты изотерм сорбции исследованных ионов металлов показывают, что величина ΔH имеет отрицательные значения. Это характеризует протекание сорбции как экзотермического процесса. Монтмориллонит относится к коллоидным слоистым сорбентам. При сорбции происходит изменение структуры сорбента, связанное с разрыхлением поверхностного слоя. В порах сорбента происходит разупорядоченность диполей воды при взаимодействии ионов металлов с активными центрами поверхности. Известно, что природный монтмориллонит имеет подвижную кристаллическую структуру, при увеличении содержания воды расстояние между слоями увеличивается. Это подтверждается и значениями величин энтропии $\Delta S > 0$.

Заключение

Сорбционная способность монтмориллонитовой глины описана моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Определены константы этих уравнений и рассчитаны термодинамические функции сорбционного процесса. Вычисленные термодинамические функции показывают, что процесс сорбции на поверхности монтмориллонитовой глины протекает самопроизвольно. Таким образом, на основании полученных данных по сорбции исследованных ионов установлена возможность использования монтмориллонитовой глины в целях извлечения катионов тяжелых металлов из водных сред.

Список литературы

1. Фрумин Г.Т. Экологическая токсикология (экоотксикология). Курс лекций. СПб.: РГМУ, 2013. 179 с.
2. Доклад об экологической ситуации в Тюменской области в 2021 г. Правительство Тюменской области. Тюмень, 2022. [Электронный ресурс]. URL: https://admtymen.ru/files/upload/OIV/D_nedro/Доклад%20об%20экологической%20ситуации%20в%20Тюменской%20области%20в%202021%20году.pdf (дата обращения: 15.05.2024).
3. Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Сорбция ионов молибдена (VI) на природных минеральных сорбентах // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 11. С. 1917-1923.
4. Королёв В.А., Самарин Е.Н., Панфилов В.А., Романова И.В. Сорбционные свойства брусита и глинистых смесей на его основе // Экология и промышленность России, 2016. Т. 20, № 1. С. 18-24.
5. Агейкина О.В., Голянская С.А., Качалова Г.С. Сорбционная очистка промышленных сточных вод диатомитом от ионов цинка // Успехи современного естествознания. 2024. № 4. С. 71-78. DOI: 10.17513/use.38251.
6. Дударев В.И., Иринчинова Н.В., Филатова Е.Г. Адсорбция ионов никеля (II) из водных растворов углеродными адсорбентами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, № 1. С. 75-80.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
8. Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Куковинец О.С. Химико-химические закономерности сорбции ионов марганца (II) яблочным пектином, модифицированным органическими фармакофорами // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 8. С. 1188-1194.