

УДК 66.081.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Виктория Викторовна Шакирова**, кандидат химических наук, доцент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, svv\_2004@mail.ru

**Ольга Сергеевна Садомцева**, кандидат химических наук, доцент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, svv\_2004@mail.ru

**Евгений Михайлович Кошкин**, магистрант, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, svv\_2004@mail.ru

**Александра Дмитриевна Кожина**, студент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, svv\_2004@mail.ru

Исследование посвящено использованию природных материалов Астраханской области, а также установлению соответствующего физико-химического базиса с целью решения ряда экологических проблем, связанных с очисткой природных и сточных вод от ионов тяжёлых металлов. Результаты проделанной работы позволяют сделать выводы о том, что поглощательная способность глин Астраханской области достаточно высока по отношению к ионам тяжёлых металлов, и их можно использовать в качестве сорбентов для создания тест-методов определения с использованием сорбционного концентрирования, а также удаления токсиантов из сточных вод промышленных предприятий.

**Ключевые слова:** тяжёлые металлы, адсорбция, глины, сорбент, концентрирование, природные воды, сточные воды

## RESEARCH OF PROCESSES OF SORPTION OF SOME IONS OF HEAVY METALS ON NATURAL MATERIALS

**Shakirova Viktoriya V.**, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, svv\_2004@mail.ru

**Sadomtseva Olga S.**, Ph. D (Chemistry), Associate Professor, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, svv\_2004@mail.ru

**Koshkin Evgeniy M.**, graduate student, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, svv\_2004@mail.ru

**Kozhina Aleksandra D.**, student, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, svv\_2004@mail.ru

Research is devoted to use of clays of the Astrakhan region, and also establishment of the corresponding physico-chemical basis, for the purpose of the solution of a number of the environmental problems connected with cleaning of natural and sewage from ions of heavy metals. Results of the this work, allow to draw conclusions, that absorbing ability of clays of the Astrakhan region is rather high in relation to ions of heavy metals, and can be used as sorbents for the creation of test methods for the determination using sorption concentration, as well as remove toxins from the waste treatment of industrial enterprises.

**Keywords:** heavy metals, adsorption, clays, sorbent, concentration, natural waters, sewage

Источниками загрязнения вод тяжёлыми металлами служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей, чёрной и цветной металлургии, машиностроительных заводов. Тяжёлые металлы входят в состав удобрений и пестицидов и могут попадать в водоёмы вместе со стоком с сельскохозяйственных угодий. Прежде всего представляют интерес те металлы, которые в наибольшей степени загрязняют объекты окружающей среды ввиду использования их в значительных

объёмах в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьёзную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств.

Принимая во внимание высокую токсичность тяжёлых металлов, сорбционное концентрирование их с целью удаления из объектов окружающей среды или определения их содержания является одной из важнейших задач современной экологии и аналитической химии.

Работа посвящена использованию глин Астраханской области, а также установлению соответствующего физико-химического базиса с целью решения ряда экологических проблем, связанных с очисткой природных и сточных вод от ионов тяжёлых металлов. Научно-обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных сорбировать примеси неорганического происхождения, связан с поиском недефицитных природных материалов и исследованием возможностей их модифицирования. Большинство глин работает в качестве сорбента [1]. Это объясняется тем, что кристаллы глинистых минералов имеют сильно разветвлённую поверхность. Кроме того, на поверхности глин есть активные центры адсорбции, что способствует адсорбции полярных и неполярных молекул.

Объектами исследования в работе послужили глины одного из месторождений Астраханского края вблизи с. Оранжевое. Сорбционную активность образцов глины изучали по отношению к ионам тяжёлых токсичных металлов (ртути (II), свинца (II), железа (III), меди (II), никеля (II), цинка и кобальта (II)).

Экспериментальное исследование включало в себя исследование адсорбции ионов металлов на глине: изучение термодинамики и кинетики ионов металлов при температурах 278, 298 и 315 К, расчёт предельной ёмкости глин, констант процесса, а также термодинамических и кинетических характеристик сорбции.

Исследование поглотительной способности глин проводили в статических условиях с использованием модельных растворов с различной концентрацией ионов тяжёлых металлов. По окончании сорбции определяли остаточную концентрацию ионов металлов фотоэлектроколориметрически с использованием индикаторной реакции с пиридилазорезорцином [2]. Изотермы статической сорбции некоторых ионов металлов на глине приведены на рисунках 1–4.

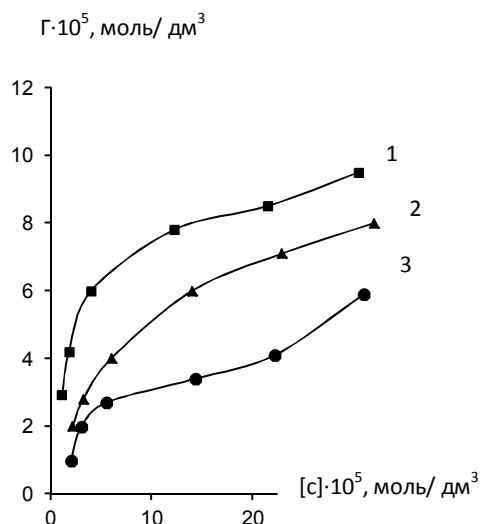


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов ртути (II) глиной из водных растворов:  
1 – 313 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

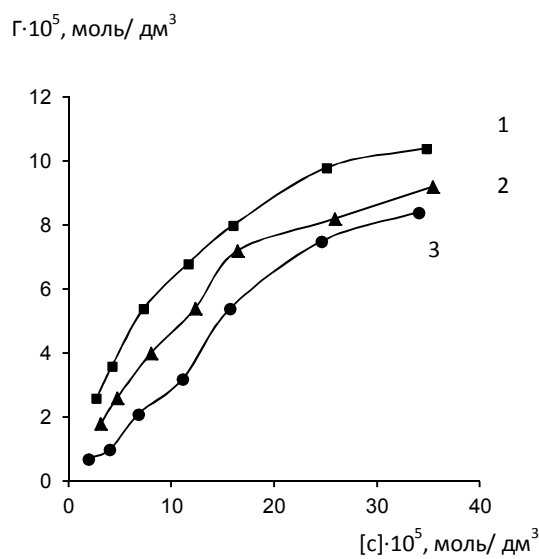


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов свинца (II) глиной из водных растворов:  
1 – 313 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

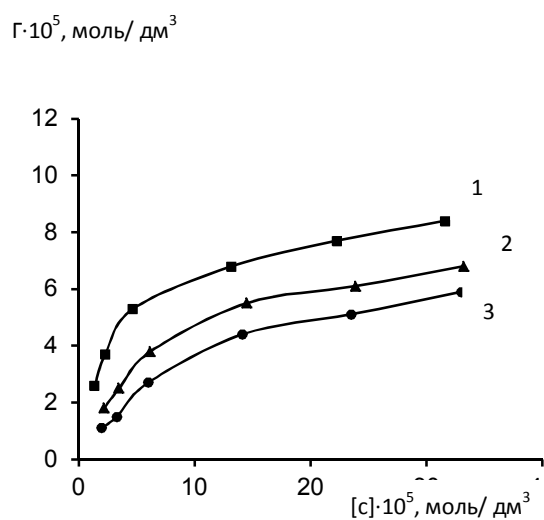


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов железа (III) глиной из водных растворов:  
1 – 313 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

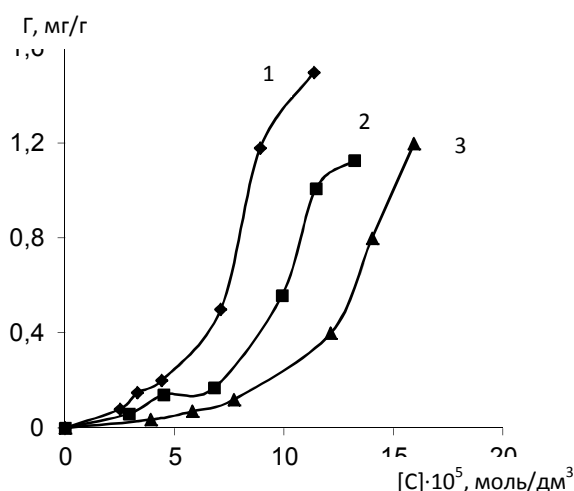


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди (II) глиной из водных растворов:  
1 – 313 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

Изотермы сорбции, представленные на рисунках 1–4, принадлежат к ленгмюровскому типу. Константы сорбции и емкость сорбентов  $\Gamma_{\infty}$  рассчитывали графическим путём с использованием уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме [3]. Полученные константы, а также различие в сорбции при разных температурах позволило рассчитать термодинамические характеристики процесса (табл. 1).

Общепринято считать, что сорбционная способность ионов металлов сильно зависит от радиуса иона и плотности заряда. Из двух ионов одинакового заряда большую сорбционную способность проявляют ионы большего радиуса, так как они сильнее поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента, а ионы меньшего радиуса более склонны к гидратации и формированию гидратной оболочки, снижающей такое электростатическое взаимодействие. Вышесказанное подтверждается экспериментальными данными (табл. 1).

Таблица 1

**Емкость сорбента, константы и основные термодинамические характеристики сорбции ионов металлов на глинах**

Ионы металлов	Константы сорбции · 10 <sup>-4</sup>			$\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}$ , Дж/моль·К	Ёмкость сорбента $\Gamma_{\infty}$ , мг/г
	$K_{315}$	$K_{298}$	$K_{278}$				
Pb <sup>2+</sup>	1,88	1,73	0,93	23,6	24,16	160,28	12,7
Cd <sup>2+</sup>	2,05	1,44	1,09	20,35	23,73	147,85	12,5
Hg <sup>2+</sup>	1,85	1,53	0,81	19,8	23,86	146,51	12,7
Fe <sup>3+</sup>	2,8	1,25	1,32	21,7	23,36	151,21	11,8
Ni <sup>2+</sup>	2,85	1,59	0,92	18,9	23,95	143,81	10,3
Cu <sup>2+</sup>	1,82	1,71	1,23	19,9	24,13	147,77	11,9
Zn <sup>2+</sup>	1,93	1,61	1,02	18,3	23,98	141,90	11,8
Co <sup>2+</sup>	1,98	1,54	0,71	18,8	23,87	143,21	11,9

Анализируя результаты, представленные в таблице 1, отметим, что процесс сорбции при пониженной температуре протекает наименее интенсивно, а при постепенном нагревании происходит ускорение процесса. Положительные значения энтальпии и отрицательные величины изобарно-изотермического потенциала говорят об эндотермическом и самопроизвольном характере адсорбции ионов рассматриваемых металлов. Таким образом, можно предположить, что сорбция сопровождается образованием адсорбционных комплексов, о чём свидетельствует значение величин

ны энтальпии. Однако такое предположение требует доказательств, для этого были изучены закономерности кинетики сорбции в той же температурной зависимости, что и при исследовании термодинамики процесса.

Продолжительность сорбции определяли измерением времени установления адсорбционного равновесия в системе «глина – водный раствор ионов металлов». Полученные данные представлены на рисунках 5–8 в виде кривой в координатах «Оптическая плотность – время». Как видно из рисунков 5–8, скорость процесса адсорбции ионов представленных металлов глиной Астраханской области достаточно высокая. Поглощение основной массы токсикантов на 75–80 % происходит за первые 3–5 мин, а равновесие в системе наступает примерно за 10–15 мин.

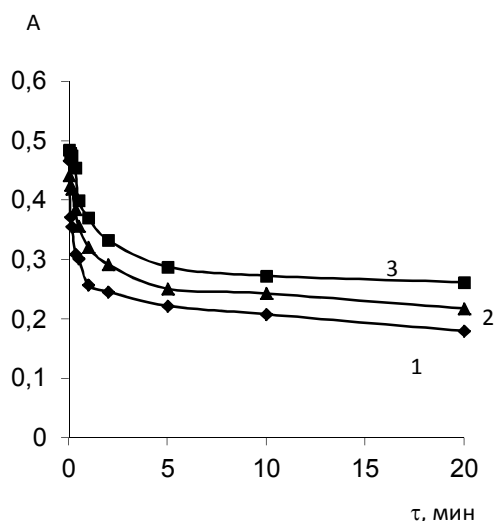


Рис. 5. Кривые кинетики сорбции ионов кадмия глиной из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

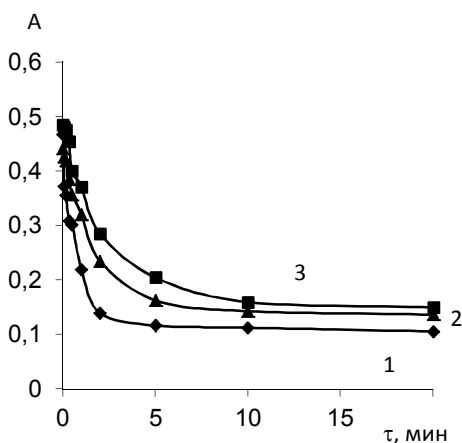


Рис. 6. Кривые кинетики сорбции ионов свинца (Pb) глиной из водных растворов: 1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

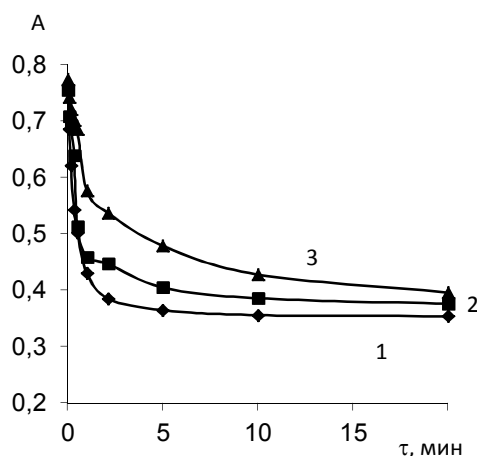


Рис. 7. Кривые кинетики сорбции ионов железа (III) глиной из водных растворов:  
1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

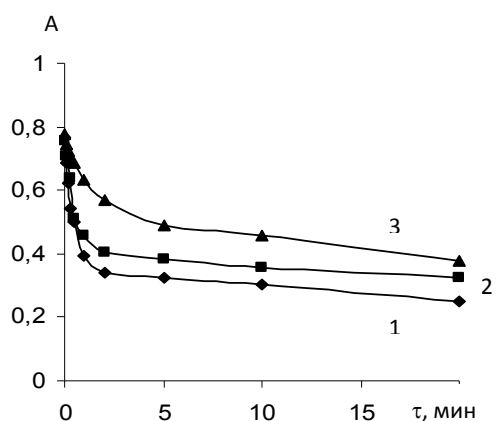


Рис. 8. Кривые кинетики сорбции ионов меди (II) глиной из водных растворов:  
1 – 315 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К

Полученные результаты позволили рассчитать константы скорости сорбции, энергию образования активированного адсорбционного комплекса, а также  $\Delta S^\#$  для этого процесса (табл. 2).

Таблица 2

**Характеристики процесса образования активированного комплекса сорбции ионов металлов на глинах**

Ионы металлов	Константы скорости сорбции, мин <sup>-1</sup>			E <sub>акт</sub> , кДж/моль	-ΔS <sup>#</sup> <sub>298</sub> , Дж/моль·К
	K <sub>315</sub>	K <sub>298</sub>	K <sub>278</sub>		
Pb <sup>2+</sup>	0,181	0,135	0,104	19,36	152,54
Cd <sup>2+</sup>	0,154	0,123	0,101	18,96	152,13
Hg <sup>2+</sup>	0,175	0,148	0,128	19,54	153,37
Fe <sup>3+</sup>	0,224	0,174	0,125	17,78	150,88
Ni <sup>2+</sup>	0,194	0,113	0,0921	18,69	155,04
Cu <sup>2+</sup>	0,186	0,143	0,119	17,23	152,13
Zn <sup>2+</sup>	0,151	0,144	0,137	19,56	150,96
Co <sup>2+</sup>	0,155	0,136	0,126	17,21	151,71

Результаты, полученные при изучении статики и кинетики сорбции, позволили предположить механизм сорбции. Процесс сорбции протекает через несколько стадий: начальная стадия взаимодействия в системе «сорбент – сорбат» – это процесс, связанный с формированием активированного адсорбционного комплекса.

Учитывая все полученные результаты, представляется возможным сделать выводы о том, что адсорбция ионов исследуемых металлов в данном случае представляет собой хемосорбционный процесс, и на это указывает величина изменения энтальпии. В нашем случае наблюдается одновременно формирование слабой водородной связи (хемосорбция) и вандерваальсовых взаимодействий.

Несмотря на вышесказанное, результаты проделанной работы, а также предыдущие наши исследования [1; 3; 4] позволяют сделать предварительные выводы о том, что поглотительная способность глин достаточно высока по отношению к ионам тяжёлых металлов, и их можно использовать в качестве сорбентов для создания тест-методов определения с использованием сорбционного концентрирования, а также удаления токсикантов из сточных вод промышленных предприятий.

#### Список литературы

1. **Шакирова В. В.** Новый сорбент для очистки сточных вод от токсикантов органического и неорганического происхождения / В. В. Шакирова, Е. В. Пакалова, А. В. Типишова // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. – 2012. – № 2 (3). – С. 61–64.
2. **Марченко З.** Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 712 с.
3. **Шакирова В. В.** Новые методики определения ионов тяжелых металлов в сточных водах для дальнейшего мониторинга / В. В. Шакирова, О. С. Садомцева, В. В. Елина, Е. В. Бровко, А. Д. Кожина // Энергетика: Эффективность, надежность. – Томск : Скан, 2013. – С. 197–199.
4. **Шакирова В. В.** Исследование процессов сорбции ионов кобальта на природных материалах / В. В. Шакирова, Р. Н. Бейсова // Сборник статей Международной научно-практической конференции : в 4 ч. – Уфа, 2013. – С. 177–181.

#### References

1. Shakirova V. V., Pakalova E. V., Tipishova A. V. Novyy sorbent dlya ochistki stochnykh vod ot toksikantov organicheskogo i neorganicheskogo proishozhdeniya [New sorbent for wastewater toxicants from organic and inorganic origin]. *Inzhenerno-stroitelnyy vestnik Prikaspiya* [Inzhenerno-construction messenger Prikaspiya], 2012, no. 2 (3), pp. 61–64.
2. Marchenko Z., Baltsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskoy analize* [Spektrofotometriya methods in UF and seen areas in the inorganic analysis.]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2007, 712 p.
3. Shakirova V. V., Sadomtseva O. S., Yelina V. V., Brovko Ye. V., Kozhina A. D. Novye metodiki opredeleniya ionov tyazhelykh metallov v stochnykh vodakh dlya dalneyshego monitoringa [New techniques of definition of ions of heavy metals in sewage for further monitoring]. *Energetika: Effektivnost, nadezhnost, bezopasnost* [Power: Efficiency, reliability, safety]. Tomsk, Skan Publ., 2013, pp. 197–199.
4. Shakirova V. V., Beysova R. N. Issledovanie protsessov sorbsii ionov kobalta na prirodnykh materialakh [Investigation of sorption of cobalt ions on natural materials]. *Sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii: in 4 parts* [Collected papers of the International scientific-practical conference: in 4 parts]. Ufa, 2013, pp. 177–181.