



УДК 541.183

## Сорбционная очистка растворов от катионов свинца(II) концентратом глауконита ГБМТО

Вигдорович В.И.<sup>1</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>2</sup>, Николенко Д.В.<sup>2</sup>, Протасов А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет,

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 25.01.2013 г.

### Аннотация

Исследована сорбция катионов Pb(II) из модельных нитратных проточных растворов с исходной величиной рН, равной 5 и 6, 95%-м концентратом глауконита ГБМТО, подвергнутым предварительно кислотной обработке. Изучено влияние линейной скорости потока, высоты слоя сорбента и продолжительности сорбции. Оценена предельная динамическая емкость сорбента.

**Ключевые слова:** глауконит, сорбция, катионы, свинец, водородный показатель, коэффициент извлечения.

Sorption of Pb (II) cations from model nitrate running solutions with initial pH value equal to 5 and 6 by 95% glauconite concentrate, undergone preliminary acid processing has been studied. Influence of linear rate flux, height of adsorbent layer and sorption duration has been studied. Maximum dynamic capacity of sorbent has been estimated.

**Keywords:** glauconite, sorption, cations, lead, hydrogen index, extraction coefficient

### Введение

Свинец является веществом первого класса опасности [1]. Его предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет  $5 \cdot 10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup> [1], в воде рыбохозяйственного назначения ПДК<sub>в.х.</sub>-0,1 мг/л [2]. При попадании в организм человека соединения свинца в виде нерастворимых солей откладываются в печени, волосах, костях, а также присутствуют в эритроцитах и плазме [3,4]. Поэтому является актуальным вопрос очистки сточных вод от соединений свинца [5]. Известны способы сорбционного удаления свинца в виде катионов цеолитами [6], гидроксидами железа бемита [7], кремнийсодержащего белого шлама [4] и ионообменниками [8, 9] Ранее предварительными исследованиями [10, 11] нами показано, что перспективным природным сорбентом для очистки воды от катионов свинца является глауконит.

Целью настоящей работы явилось изучение сорбции катионов Pb(II) 95%-ым концентратом глауконита ГБМТО из проточных нитратных растворов как функции линейной скорости потока, исходной величины рН и высоты слоя сорбента.

## Эксперимент

Исследована сорбционная способность 95%-го концентрата глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области по отношению к катионам Pb (II) из проточных модельных ( $C_{исх}$  свинца – 184,5 мг/л) сред, которые получали растворением  $Pb(NO_3)_2$  квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Сорбент предварительно обрабатывали 1М HCl в течение одного часа, затем промывали дистиллированной водой до её нейтральной реакции. Использован адсорбер, описанный в [12]. Содержание катионов свинца на входе в адсорбер и на выходе из него контролировали комплексометрическим титрованием пробы раствором трилона Б в присутствии индикатора эриохрома черного Т [13].

Исходная величина pH модельных растворов, направляемых в адсорбер, была равна 5 и 6. Первое значение водородного показателя устанавливается в результате гидролиза катионов Pb (II), второе – достигалось введением раствора аммиака, что не изменяет природы катионов, так как не образуются аммиакаты свинца [14, 15].

Высота слоя сорбента варьировалась в пределах 0,5 – 1,5 см, линейная скорость потока 0,38 – 0,85 м/ч. Коэффициент извлечения катионов Pb(II)  $\rho$  в процессе сорбции оценивали как отношение разности исходной концентрации и наблюдаемой в данный момент времени к её величине в момент входа в адсорбер. Исследования приведены при комнатной температуре.

## Теоретическая часть

### Теоретический анализ состояния катионов и pH растворов.

Величину pH гидратообразования ( $Pb(OH)_2$ ) оценивали из зависимости [16]:

$$K_s = -\lg\left(\frac{K_w}{\sqrt{K_s(Pb(OH)_2) / C(Pb^{2+})}}\right) \quad (1)$$

где  $K_w$ ,  $K_s$ ,  $C(Pb^{2+})$  – соответственно ионное произведение воды, произведение растворимости  $Pb(OH)_2$  и концентрации катионов металла, моль/дм<sup>3</sup>. Величина  $K_s$  варьируется в пределах от  $2 \cdot 10^{-16}$  [14] до  $2,2 \cdot 10^{-16}$  [15] при 25°C. В расчетах использована первая величина.

Результаты расчетов по уравнению (1) приведены на рис. 1. Ниже зависимости, представленной в координатах pH,  $\lg C_{Pb}$  в виде прямой линии, располагается область с pH растворов, в которых образование  $Pb(OH)_2$  не имеет места, выше – возможен процесс гидратообразования.

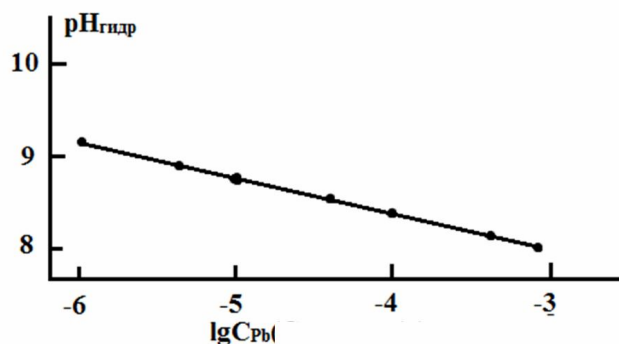
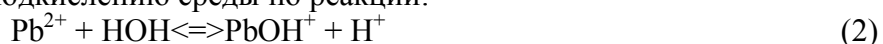


Рис. 1. Влияние концентрации катионов Pb (II) на величину pH гидратообразования при 25°C

Следует учитывать, что в исследуемых условиях происходит гидролиз по катиону, ведущий к подкислению среды по реакции:



Величина pH растворов, обусловленная уравнением гидролиза катионов по реакции (2), зависит от равновесной концентрации их гидролизованной формы. Так как по мере протекания сорбции катионов величина  $C_{\text{Pb}}$  снижается, то устанавливающееся значение водородного показателя во времени возрастает, достигая при прекращении извлечения ионов свинца сорбентом стационарной величины.

Зависимость водородного показателя среды от концентрации катионов Pb (II) можно оценить с использованием уравнения (3):

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \lg C_{\text{Pb}} + 1/2 \lg k_B'', \quad (3)$$

где  $k_B''$  – константа диссоциации  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  по второй ступени. Однако величины  $k_B''$ , для  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в справочной литературе нам найти не удалось [14, 15, 16, 17]. В связи с этим она оценена в данной работе посредством решения обратной задачи. С этой целью был измерен pH раствора нитрата свинца, содержащий  $8,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л. катионов Pb(II). Величина pH такого раствора равна 5. Затем по уравнению (3) была рассчитана величина  $k_B''$ , которая оказывается близка к  $8,9 \cdot 10^{-8}$ . К сожалению, в справочниках очень мало данных по величинам  $K_B$  для различных ступеней диссоциации. Но некоторые сопоставления, тем не менее, сделать можно. Так для  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  величина  $k_B'$  равна  $9,6 \cdot 10^{-4}$  [16, 17]. Вместе с тем для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $k_B''$ , и  $k_B'''$  равны соответственно  $1,82 \cdot 10^{-11}$  и  $1,35 \cdot 10^{-12}$ , для  $\text{Hg}(\text{OH})_2$   $k_B''$  составляет  $5 \cdot 10^{-11}$ . Таким образом, полученное значение  $k_B''$  ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) находится в разумных пределах как по значению отношения  $k_B''/k_B'$ , так и по абсолютной величине. Это подтверждается приведенными ниже расчетными величинами степени гидролиза катионов  $\text{Pb}^{2+}$ , которая описывается уравнением прямой линии (рис. 2), с  $dpH/d \lg C_{\text{Pb}}^{2+} = -1$ .

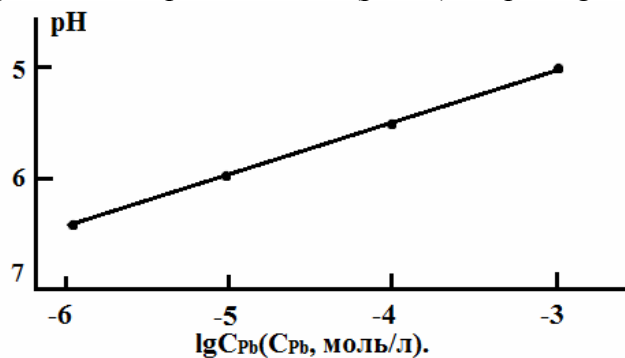


Рис. 2. Влияние концентрации катионов Pb(II) на величину pH растворов солей с негидролизующимся анионом

Представляло интерес оценить величину коэффициента извлечения  $\rho$  катионов  $\text{Pb}^{2+}$  с учетом использованной исходной концентрации, коэффициент превышения  $K$ , характеризующий отношение  $C_{\text{Pb, равн}}/\text{ПДК}_{\text{в.х}}$  и степень гидролиза  $h$  ионов  $\text{Pb}^{2+}$  для ряда фиксированных  $C_{\text{Pb}}$ . Величину  $h$  оценивали из зависимости (4) [18, 19] при ранее указанных величинах  $K_W$  и  $k_B''(\text{Pb}(\text{OH})_2)$ .

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{k_B''(Pb(OH)_2)C_{Pb}}} \quad (4)$$

Соответствующие данные обобщены в таблице 1. Из таблицы следует, что даже при коэффициенте извлечения  $\rho$ , равном 99,9%, фактическая  $C_{Pb}$  превышает более, чем в два раза, ПДК<sub>в.х.</sub>. Однако, это вполне допустимо, так как при сбрасывании сточных вод в водоемы обычно разведение составляет 100 и более раз. Одновременно, учитывая абсолютное значение  $h$ , можно полагать, что глауконит сорбирует, прежде всего, не гидролизованные катионы свинца.

Таблица 1. Связь концентрации катионов Pb(II) с величинами  $h$ ,  $K$  и  $\rho$ .

$C_{Pb}$ , моль/л.	$h$ , %	$\rho$ , %	$K$
$8.9 \cdot 10^{-4}$ (исх.)	1.0	-	1856.0
$5 \cdot 10^{-4}$	1.5	43.8	10400
$10^{-4}$	3.3	88.8	208.0
$5 \cdot 10^{-5}$	4.7	94.4	104.0
$10^{-5}$	10.5	98.9	20.8
$5 \cdot 10^{-6}$	15.0	99.4	10.4
$10^{-6}$	33.5	99.9	2.1

### Обсуждение результатов

Растворы с  $pH = 5$ . При извлечении катионов свинца из исходного слабокислого раствора адсорбентом с высотой поглощающего слоя 0,5 см эффективность сорбции ионов  $Pb^{2+}$  или  $PbOH^+$  невелика и быстро снижается во времени (рис. 3).

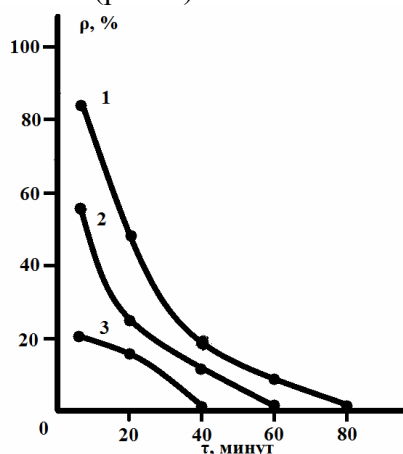


Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения катионов Pb(II) из нитратного модельного раствора с исходной величиной  $pH = 5$  от линейной скорости потока и продолжительности сорбции при высоте слоя сорбента 0,5 см.

Величина  $v$ , м/ч: 1 - 0,38; 2 - 0,57; 3 - 0,85

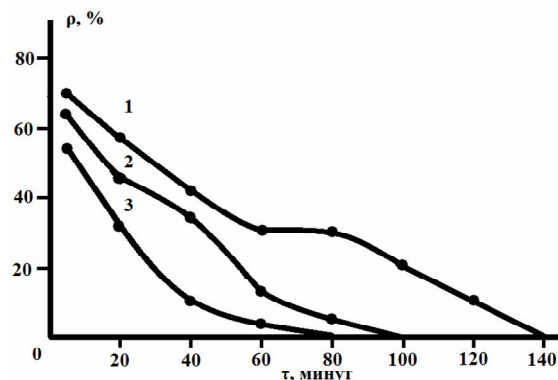


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения катионов Pb(II) из модельных нитратных растворов с исходной величиной  $pH = 5$  от линейной скорости потока и продолжительности сорбции при высоте слоя сорбента 1,5 см.

Величина  $v$ , м/ч: 1 - 0,38; 2 - 0,57; 3 - 0,85.

При линейной скорости потока  $v = 0,38$  м/ч сорбция прекращается через 80 минут ( $\tau_0$ ), а при повышении ее до 0,85 м/ч  $\tau_0$  составляет менее часа. Снижение величины  $\rho$  нельзя связать с повышением рН по мере извлечения загрязнителя, так при  $v = 0,85$  м/ч уже при небольшом снижении  $C_{Pb}$  сорбция быстро прекращается. Кроме того, как будет показано ниже, рост рН среды существенно повышает величину  $\rho$ . Следует полагать, что в реализуемой в этом случае области рН мала динамическая емкость сорбента, хотя негативный вклад может вносить и невысокая скорость сорбции, что приводит к недостаточному времени контакта элюата с сорбентом. Увеличение слоя сорбента в 3 раза (1,5 см) ведет к заметному повышению глубины сорбции, особенно при линейных скоростях потока 0,57 и 0,85 м/ч (рис. 4). Удлиняется и величина  $\tau_0$ , но даже в начальные моменты процесса не удается полностью извлечь свинец из первых порций элюата.

Это также подтверждает предположение о преимущественном влиянии водородного показателя раствора. Вместе с тем повышение величины рН по мере уменьшения  $C_{Pb}$  оказывается недостаточным для поддержания  $\rho$  на требуемом высоком уровне.

Связь величины предельной динамической емкости сорбента со значением  $v$  и продолжительностью сорбции показана на рис.5.

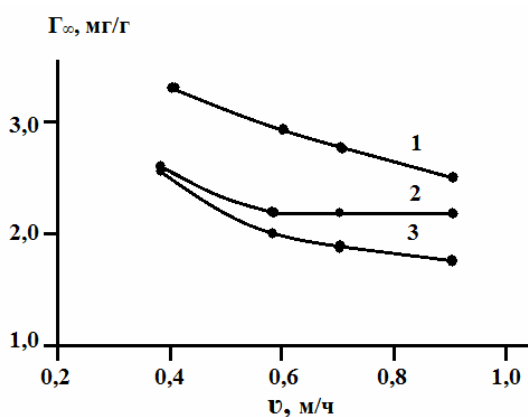


Рис. 5. Зависимость предельной динамической сорбционной емкости 95%-го концентрата глауконита по катионам Pb(II) от высоты слоя сорбента и линейной скорости потока.  $h$ , см: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

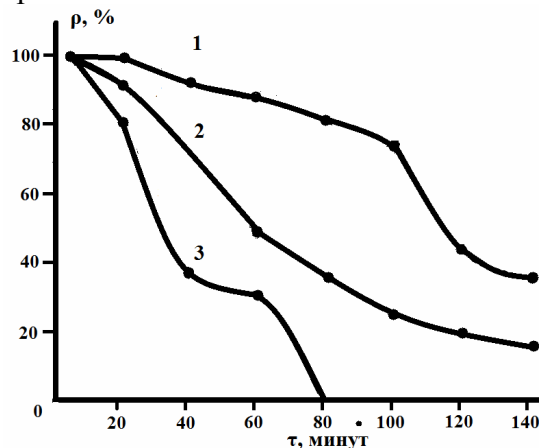


Рис. 6. Зависимость коэффициента извлечения катионов Pb(II) из модельного нитратного раствора с исходным рН = 6 от линейной скорости потока элюата и продолжительности сорбции при высоте слоя сорбента 0,5 см. Величина  $v$ , м/ч: 1 – 0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

Растворы с рН = 6. Повышение исходной величины рН модельных растворов посредством введения аммиака существенно меняет наблюдаемую картину. Уже при минимальной высоте поглощающего слоя сорбента, при прочих неизменных условиях, резко возрастает коэффициент извлечения катионов Pb (II) (рис. 6).

Повышение высоты слоя сорбента в три раза позволяет при  $v = 0,38$  м/ч полностью (в пределах чувствительности анализа) извлекать катионы свинца в течении 80 минут, затем величина  $\rho$  в начале снижается до 94%, а затем и более. Рост  $v$  до 0,57 и 0,85 м/ч уменьшает продолжительность полного извлечения

соответственно до 60 и 20 мин. (рис. 7). Одновременно в 6,5 – 8 раз вырастает предельная динамическая адсорбционная емкость (рис. 8 и 5) при постоянных линейной скорости потока и сечении адсорбера. Таким образом, можно считать, что определяющее влияние на величину  $\Gamma_{\infty}$  оказывает рН элюата. Изменение линейной скорости потока, определяющей время контакта элюата с сорбентом, имеет, видимо, второстепенное влияние.

Учитывая, что при небольших линейных скоростях потока (до 1 м/ч), когда не происходит опрессовывания сорбента и возрастания его удельного гидродинамического сопротивления, технологическая величина  $h$  составляет не менее 60 см. В таких условиях продолжительность работы адсорбера с полным извлечением катионов Pb (II) достигнет 40 – 50 ч без корректировки сорбента. Объемная скорость подачи сорбента будет напрямую связана лишь с рабочим сечением адсорберов, которые могут быть включены последовательно в систему очистки стоков.

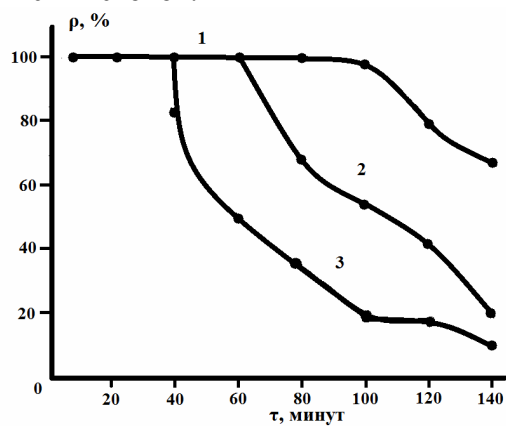


Рис. 7. Зависимость коэффициента извлечения катионов Pb (II) из модельного нитратного раствора с исходной величиной рН = 6 от линейной скорости потока и продолжительности сорбции при высоте слоя сорбента 1,5 см. Величина  $v$ , м/ч: 1 – 0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

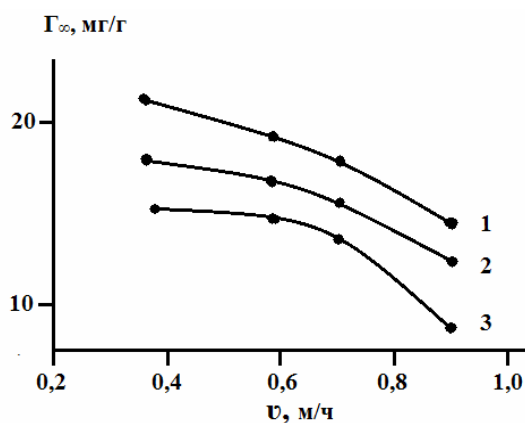


Рис. 8. Зависимость предельной динамической сорбционной емкости глауконита  $\Gamma_{\infty}$  по отношению к катионам Pb (II) от высоты слоя сорбента и линейной скорости потока элюата.  $h$ , см: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

Таким образом, установлена возможность эффективной адсорбционной очистки водных растворов от катионов Pb (II) с использованием в качестве сорбента 95%-го концентрата глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области.

Сорбцию свинца целесообразно проводить из растворов с исходным содержанием рН > 6. Со снижением величины рН<sub>исх</sub> динамическая сорбционная емкость глауконита резко падает.

### Список литературы

1. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313 – 03 Предельно - допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. (Утверждены Главным санитарным врачом РФ 24.04.2003г., введены – 15.06.2003г.). М.:2003.

2. Перечень предельно – допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: МЕДИКОР. 1995. 220 с.
3. Мартин Р. Бионеорганическая химия токсичных ионов металлов // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир. 1993. С. 24 – 61.
4. Вредные вещества в промышленности. (под ред. Н.В. Лазарева). Л.: Химия. 1971. 624 с.
5. Государственный доклад « О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2008 г.» М.: ООО «РППР РусКонсалтингГруп». 2009. 488 с.
6. Патент С2 RU № 2397959, 2008.
7. Патент С1 RU № 2328341, 2007.
8. Авторское свидетельство СССР № 706335, кл. С02Г1/28, 1979.
9. Патент А1 RU № 94028859, 1994.
10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Богданова Е.П., Николенко Д.В. Влияние рН на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов меди (II) и свинца (I) из разбавленных растворов// Сорбционные и хроматографические процессы. 2011г. Т. 11. №6. С. 913 – 921.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Богданова Е.П., Николенко Д.В., Акулов А.И. Влияние предварительной термической и химической обработки глауконита ГБРТО на его рентгеноструктурные характеристики и сорбционную емкость катионов меди (II) и свинца (II) // Конденсированные среды и межфазные границы 2012. Т.14. №1. С. 20-24.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хромато-графические процессы. 2010. Т.10. №6. С. 930-937.
13. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексометрическое титрование М.: Химия . 1970. 360 с.
14. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. - М.: Мир. - 1975. - 531 с.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 454 с.
16. Рабинович В.А., Хавин Э.Я. Краткий справочник химика. Л.: Химия. 1977. 376 с.
17. Справочник химика [под ред. Б.П. Никольского]. М.: - Л.: Химия. 1964. Т. 3. 1005 с.
18. Алексеев В.Н. Количественный анализ М.: Химия 1972. 504 с.
19. Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа. - 1999. - В кн. 1 «Общие вопросы. Методы разделения». - 391с

---

**Вигдорович Владимир Ильич** – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, проф. кафедры «Химия наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета. Тамбов

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского

**Vigdorovich Vladimir I.** – Doctor of Chemistry, professor of department «Chemistry of Nanomaterials», Tambov State Technical University, Tambov

**Tsygankova Lyudmila E.** – Doctor of Chemistry, professor, chief of Analytical and Inorganic Chemistry department, Tambov State

государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

University named after G. R. Derzhavin, Tambov

**Николенко Денис Валерьевич** – аспирант 3-го года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Nikolenko Denis V.** – post-graduate student of the third course, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov

**Протасов Артем Сергеевич**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Protasov Artyom S.** - Candidate of Chemistry, Senior Lecturer of Analytical and Inorganic Chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov