

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) ПРИРОДНЫМ СОРБЕНТОМ

Пимнева Л.А., Лебедева А.А.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru

Представлены результаты исследований сорбции ионов меди из водных растворов каолининовой глины обработанным раствором NaCl. Определена структурная формула каолининовой глины. Определены значения предельной статической сорбционной емкости каолининовой глины, которая составляет 5,0 ммоль/г. Вычислены коэффициенты распределения ионов меди, значения которых уменьшаются с увеличением концентрации исходного раствора. Исследовано равновесие обмена ионов меди на каолининовой глине методом построения изотерм при изменении температуры процесса от 298 К до 333 К. Описание сорбционного процесса проводилось моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Расчеты показали, что наилучшим образом данные по сорбции описываются моделью Ленгмюра. Установлена природа взаимодействия ионов меди с каолининовой глиной в солевой форме. Полученные значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак – 10,25 (298 К); – 12,01 (313 К); – 14,71 (333 К) кДж/моль, что соответствует устойчивому закреплению ионов меди на поверхности каолининовой глины.

Ключевые слова: природный сорбент, сорбция, ионы меди, изотермы сорбции, количественные характеристики процесса сорбции

THE STUDY OF SORPTION OF COPPER IONS (II) NATURAL SORBENT

Pimneva L.A., Lebedeva A.A.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru

The results of studies of sorption of copper ions from aqueous solutions by kaolinite clay treated with NaCl solution. The structural formula of kaolinite clay. Determined the values for the maximum static adsorption capacity of kaolinite clay, which is 5.0 mmol/g. The calculated distribution coefficients of copper ions, the value of which decreases with increase in the concentration of the initial solution. We investigated the equilibrium exchange of copper ions on kaolinite clay construction method of the isotherms when the process temperature changes from 298K to 333K. The description of the sorption process was carried out by the models Langmuir, Freundlich and Temkin. The calculations showed that the best data for the sorption described by Langmuir model. The nature of the interaction of copper ions with kaolinite clay in the salt form. The obtained values of the Gibbs energy have a negative sign – 10,25 (298 K); – 12,01 (313 K); – 14,71 (333 K) kJ/mol, which corresponds to the steady fixation of copper ions on the surface of kaolinite clay.

Keywords: natural sorbent, sorption, copper ions, sorption isotherms, quantitative characteristics of sorption process

В настоящее время серьезной проблемой является загрязнение природных вод промышленными стоками, что ухудшает экологическую обстановку. Сточные воды, как правило, представляют собой сложные гетерогенные системы, содержащие неорганические и органические вещества, находящиеся в растворенном, коллоидном и нерастворенном состояниях. Основной вклад в загрязнение вносят гальванические и травильные производства. Эти производства требуют большого количества воды [5] для промывки обрабатываемых деталей, в результате чего происходит сброс большого количества отходов [6]. В связи с этим ведется поиск эффективных и экологически выгодных методов очистки сточных вод от цветных и тяжелых металлов.

Каолинит как природный минерал известен давно [1], является главным составляющим всех глин. Основа – это водные алюмосиликаты $A_4[Si_4O_{10}][OH]_8$ с небольшими примесями железа (III), магния, кальция, натрия, калия. Для каолинита характерна триклинная сингония $a_0 = 5,14$;

$b_0 = 8,90$; $c_0 = 14,45$; $\beta = 100^\circ 12'$ [1]. Цвет минерала от белого, нередко с желтым, буроватым, красноватым, иногда зеленоватым или голубоватым оттенком. Твердость около 1 по десятибалльной шкале. Удельный вес в пределах 2,58–2,60 г/см³. Каолинит не плавится, устойчив к HCl и HNO₃, но при нагревании с H₂SO₄ легко разлагается. При нагревании выше 300° каолинит полностью разрушается.

В последнее время глинистые минералы являются объектами многочисленных исследований [3–6, 9] с целью использования их как местного сырья для решения региональных экологических проблем. Это связано с очисткой сточных вод различного происхождения. Использование местного сырья для извлечения цветных металлов из сточных вод характеризуется высокой экономичностью и малым расходом сорбента.

Цель – настоящей работы результаты исследований структуры и сорбционных свойств каолининовой глины, которая может быть применена для очистки сточных вод от ионов меди.

Материалы и методы исследования

Природный сорбент каолинистая глина представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами частиц 2–20 мкм и насыпной плотностью 0,3 г/см³. На рис. 1 представлена СЭМ-микрофотография образца сорбента, полученная на сканирующем электронном микроскопе. По полученным данным основными компонентами являются оксиды в количествах, представленных в табл. 1.

Атомное отношение алюминия к кремнию по представленным данным составляет ~ 1/2,4 и это соответствует максимальному числу и силе кислотных центров поверхности алюмосиликатного каркаса каолинистой глины [8]. Активными центрами являются подвижные ионы Na⁺ и K⁺, принимающие участие в обмене на ионы тяжелых металлов.

Минералогический состав каолинистой глины определяли рентгенофазовым анализом. На рис. 2 представлена рентгенограмма, снятая на дифрактометре «ДРОН-7» с медным анодом ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Результаты рентгенофазового анализа дают дополнительные основания для предположения о высокой подвижности и обменной способности катионов Na⁺ и K⁺, удерживаемых на поверхности каолинистой глины.

Изучение сорбции ионов меди (II) на каолинистой глине проводили в статических условиях из сульфатных растворов с концентрациями от 0,01 до 0,24 ммоль/мл. Сорбент в солевой форме (обработанный раствором NaCl) в количестве 1 г заливали 50 мл растворами. Контакт сорбента с раствором продолжался до установления равновесия в течение 7 суток.

Затем сорбент и раствор отделяли и анализировали на содержание ионов меди и измеряли pH среды. Концентрацию катионов меди в растворе определяли комплексонометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии индикатора ПАН [10].

Результаты исследования и их обсуждение

По полученным экспериментальным данным рассчитали статическую емкость каолинистой глины в солевой форме по меди (II) (ммоль/г)

$$\text{СОЕ} = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

коэффициент распределения K_d , мл/г

$$K_d = \frac{C_0 - C_p}{C_p \cdot m} \cdot V, \text{ мл/г},$$

и степень сорбции α (%)

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 – концентрация меди в исходном растворе, ммоль/мл; C_p – равновесная (остаточная) концентрация извлекаемого иона в растворе, ммоль/мл; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Содержание компонентов в составе каолинистой глины

Содержание	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
% мас.	43,98	18,73	0,96	0,80	0,06	6,32
Число молей	0,732	0,180	0,015	0,007	0,009	0,057

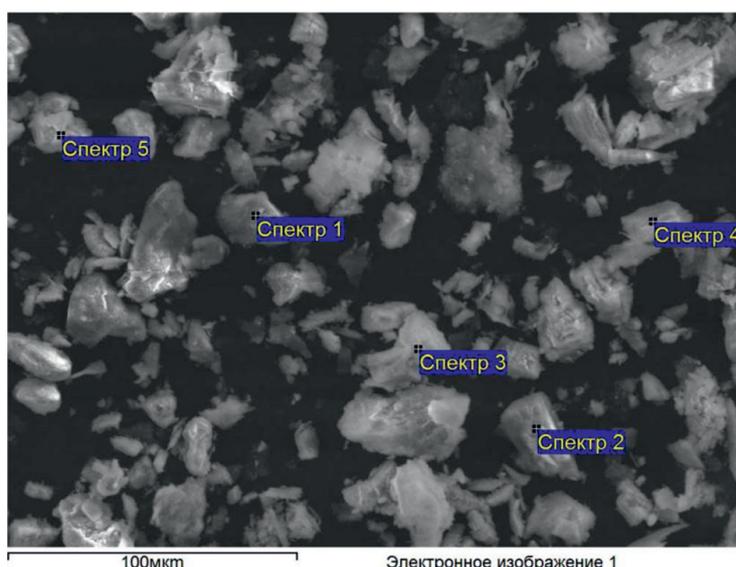


Рис. 1. СЭМ-микрофотография каолинита

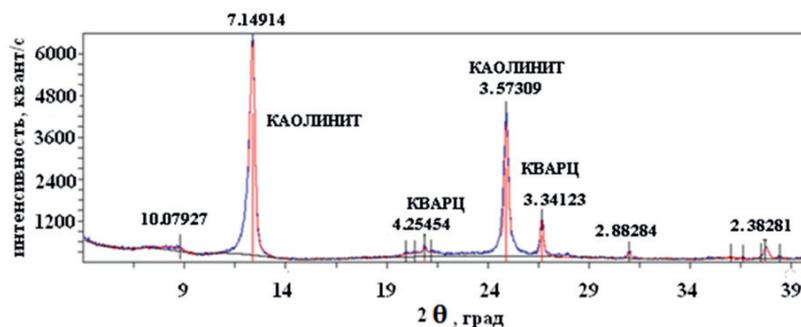


Рис. 2. Рентгенограмма образца каолинитовой глины

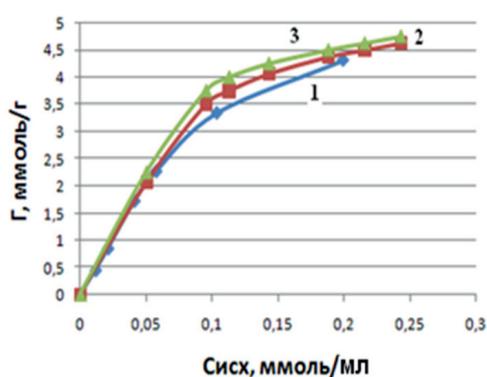


Рис. 3. Зависимость величины сорбции ионов меди на модифицированной солевой форме каолинитовой глины при температурах, К: 298 (1); 313 (2); 333 (3)

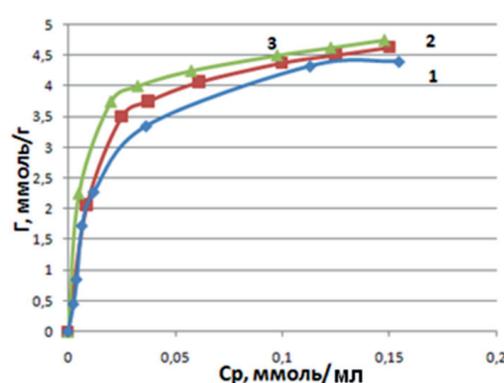


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди на каолинитовой глине в солевой форме (Na) при температурах, К: 298 (1); 313 (2); 333 (3)

Таблица 2

Коэффициент распределения, степень сорбции и статическая обменная емкость каолинитовой глины при извлечении ионов меди (II) из растворов при температуре 298 К

C_o , ммоль/мл	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,20	0,24
C_p , ммоль/мл	0,0025	0,0040	0,0065	0,0120	0,0365	0,1130	0,1545
K_d , мл/г	510,00	340,50	265,38	189,58	91,78	38,27	28,48
α , %	99,65	93,33	87,80	79,13	64,73	43,36	36,29
СОЕ, ммоль/г	0,45	0,85	1,73	2,28	3,35	4,33	4,40

Модифицированная каолинитовая глина, обработанная раствором NaCl, изменяет физико-химические свойства. При переводе природной формы каолинитовой глины в солевую форму происходит значительное увеличение положительного заряда поверхности. Последующие эксперименты показали, что выявленные изменения физико-химических свойств каолинитовой глины позволяют резко увеличить эффективность сорбции ионов меди на

поверхности. На рис. 3 видно, что количество поглощенных ионов меди закономерно увеличивается с ростом концентрации в исходном растворе.

Более полную характеристику равновесия процесса сорбции можно получить с помощью изотерм. Вид изотерм показывает степень сродства сорбируемых ионов к сорбенту. Изотерма сорбции позволяет определить максимальную обменную емкость сорбента и рассчитать некоторые

энергетические характеристики процесса. На изотермах сорбции, приведенных на рис. 4, виден резкий подъем в области малых равновесных концентраций меди. На этом отрезке наблюдается линейная зависимость количества сорбированных ионов меди от равновесной концентрации в растворе (отрезок Генри).

Для описания сорбционного процесса было использовано несколько моделей:

Ленгмюра:

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

или в линейной форме

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

где Γ – количество сорбированной меди и Γ_{∞} – величина предельной сорбции (ммоль/г), C_p – равновесная концентрация ионов меди в растворе (ммоль/мл), k_L – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, мл/ммоль;

Фрейндлиха:

$$\Gamma = k_F C_p^{1/n}$$

или в логарифмической форме

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

где k_F и n – константы Фрейндлиха;

Темкина:

$$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln(k_T \cdot C_p)$$

или

$$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\infty} \cdot \ln C_p$$

где k_T и ∞ – константы Темкина.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности катионита образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные места обладают рав-

ной энергией и энтальпией сорбции [2]. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности [2]. Относительную сорбционную способность отражает константа k_F , а интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров характеризует константа n . Если $n = 1$, то все сорбционные центры в сорбенте будут эквивалентны, при $n > 1$ энергия связи между сорбентом и сорбируемым ионом уменьшается по мере заполнения поверхности, а при $n < 1$ энергия связей возрастает. В этом случае в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с наименьшей энергией, что сопровождается непрерывным изменением энергии сорбции [7]. Энергия сорбции в изотерме Фрейндлиха находится в логарифмической зависимости от степени заполнения поверхности, в отличие от модели Темкина, в которой данная зависимость линейна.

Линейная обработка изотерм сорбции ионов меди из водных растворов на Na^+ – форме каолинитовой глины представлены в табл. 3.

Результаты табл. 3 показывают, что наилучшим образом экспериментальные данные описываются моделью Ленгмюра. Полученные результаты подтверждают, что при сорбции ионов меди на солевой форме каолинитовой глине предельная сорбция Γ_{∞} равна 5,0 ммоль/г, а константа сорбционного равновесия K равная 67,0 мл/ммоль (298 К), которая характеризует энергию взаимодействия ионов меди с поверхностью сорбента.

Значение константы n в уравнении Фрейндлиха больше 1, что свидетельствует о благоприятных условиях связанных с уменьшением энергии связи сорбент – сорбат по мере заполнения поверхности. Значение константы k_F подтверждает легкость перехода сорбируемых ионов меди из раствора в фазу сорбента.

Таблица 3

Обработка изотерм сорбции ионов меди (II) по моделям

T, K	Ленгмюра					Фрейндлиха			Темкина		
	$\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$	$\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$	$\frac{\Gamma_{\infty}}{\text{ммоль}} \cdot \frac{\text{мл}}{\text{г}}$	$\frac{K}{\text{мл}} \cdot \frac{\text{ммоль}}{\text{мл}}$	Коэффициент корреляции	$\lg k_F$	1/n	Коэффициент корреляции	$\lg k_T$	1/a	Коэффициент корреляции
298	0,003	0,201	5,00	67,00	0,999	0,916	0,286	0,985	6,099	1,964	0,991
313	0,002	0,202	4,95	101,0	0,999	0,790	0,150	0,998	5,814	1,446	0,999
333	0,001	0,203	4,93	203,0	0,999	0,768	0,112	0,998	5,657	1,123	0,995

Свободную энергию Гиббса, кДж/моль, рассчитали по формуле

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; K – константа адсорбционного равновесия. Полученные значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак – 10,25 (298 К); – 12,01 (313 К); – 14,71 (333 К) кДж/моль, что соответствует устойчивому закреплению ионов меди на поверхности каолининовой глины.

Заключение

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

Изотермы сорбции ионов меди хорошо описываются различными моделями сорбции.

Определены значения предельной статической сорбционной емкости каолининовой глины, которая составляет 5,0 ммоль/г, вычислены коэффициенты распределения, значения которых уменьшаются с увеличением концентрации ионов меди в растворе.

Рассчитаны значения энергии Гиббса 10,25 (298 К); 12,01 (313 К); 14,71 (333 К) кДж/моль.

Каолининовая глина, переведенная в солевую форму, представляет собой перспективный природный сорбент для извлечения ионов меди из водных растворов.

Список литературы

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии – учебное пособие / А.Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2007. – 720 С.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
3. Иванова Е.С. Структура и сорбционные свойства N-формы глины Луковского месторождения Псковской области / Е.С. Иванова, Ю.Ю. Гавриловская, В.Н. Пак // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 254–259.
4. Калюкова Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами / Е.Н. Калюкова, В.Т. Писменко, Н.Н. Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 194–200.

менко, Н.Н. Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 194–200.

5. Николаев Е.Н. Кинетика ионного обмена на смолах / Е.Н. Николаев // Кинетика и динамика физической адсорбции. – М., 1973. – С. 32–37.

6. Николаев Н.И. Кинетика сорбции ионов меди комплексообразующими карбоксильными ионообменниками / Н.И. Николаев, А.А. Эфендиев, А.Т. Шахтинская // ДАН СССР – 1977. – Т. 235, № 2. – С. 642–646.

7. Пимнева Л.А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КВ-4ph2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 4. – С. 15–20.

8. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1976. – 306 с.

9. Хурамшина И.З. Сорбционная доочистка медьсодержащих водных растворов / И.З. Хурамшин, А.Ф. Никифоров // Экология и промышленность России. – июнь 2013. – С. 29–31.

10. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка – М.: Химия, 1970. – 360 с.

References

1. Betehtin A.G. Kurs mineralogii uchebnoe posobie / A.G. Betehtin. M.: KDU, 2007. 720 p.
2. Vojuckij S.S. Kurs kolloidnoj himii. / S.S. Vojuckij. M.: Himija, 1976. 512 p.
3. Ivanova E.S. Struktura i sorbcionnye svojstva N-formy gliny Lukovskogo mestorozhdenija Pskovskoj oblasti / E.S. Ivanova, Ju.Ju. Gavrilovskaja, V.N. Pak // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2014. T. 14. Vyp. 2. pp. 254–259.
4. Kaljukova E.N. Adsorbicija kationov marganca i zheleza prirodnyimi sorbentami / E.N. Kaljukova, V.T. Pismenko, N.N. Ivanskaja // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2010. T. 10. Vyp. 2. pp. 194–200.
5. Nikolaev E.N. Kinetika ionnogo obmena na smolah / E.N. Nikolaev // Kinetika i dinamika fizicheskoj adsorbicii. M., 1973. pp. 32–37.
6. Nikolaev N.I. Kinetika sorbcii ionov medi kompleksujushhimi karboksilnymi ionoobmennikami / N.I. Nikolaev, A.A. Jefendiev, A.T. Shahtinskaja // DAN SSSR 1977. T. 235, no. 2. pp. 642–646.
7. Pimneva L.A. Izotermij sorbcii ionov barija, medi i ittrija nakarboksilnom kationite KB-4ph2 / L.A. Pimneva, E.L. Nesterova // Sovremennye naukoemkie tehnologii. 2008. no. 4. pp. 15–20.
8. Tanabe K. Tverdye kisloty i osnovanija. M.: Mir, 1976. 306 p.
9. Huramshina I.Z. Sorbcionnaja doochistka medsoedержащих vodnyh rastvorov / I.Z. Huramshin, A.F. Nikiforov // Jekologija i promyshlennost Rossii. ijun 2013. pp. 29–31.
10. Shvarcenbah G. Kompleksometricheskoe titrovanie / G. Shvarcenbah, G. Flashka M.: Himija, 1970. 360 p.