

УДК 621.318:548.2

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРМЫ КАОЛИНИТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

¹Пимнева Л.А., ²Андреев О.В.

¹Тюменский государственный индустриальный университет, Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru;

²Тюменский государственный университет, Тюмень

Представлены результаты влияния процесса активации на изменение адсорбционных свойств образцов каолинита. Истощение природных ресурсов и загрязнение окружающей природной среды заставляют искать способы получения сырья из производственных отходов. Природные и промышленные сточные воды содержат большое количество ионов тяжелых металлов, оказывающих токсичное действие на живые и растительные организмы. Извлечение тяжелых металлов из вод вызывает необходимость использовать недорогие и доступные методы. Решить эти задачи возможно при использовании замкнутых технологических схем, комплексного использования сырья и безотходных технологий с применением природных адсорбентов. В работе представлены результаты исследования кинетики и термодинамики адсорбции ионов меди (II) из водных растворов природными (нативными) и модифицированными формами. Установлено время адсорбционного равновесия ионов меди. Рассчитаны константы скорости ионов меди, значения которых изменяются в ряду: Na – форма > OH – форма > нативная форма > H – форма. Рентгенофазовым анализом установлен состав компонентов каолинита. Предложен ионообменный механизм взаимодействия ионов меди (II) с каолинитом. Химический, фазовый состав, установленная поглотительная способность каолинита свидетельствуют о перспективности его применения для извлечения ионов меди из природных и промышленных сточных вод.

Ключевые слова: сорбция, природные сорбенты, изотермы сорбции, количественные характеристики процесса сорбции

MODIFIED FORMS OF KAOLINITE FOR THE EXTRACTION OF COPPER IONS FROM NATURAL AND WASTE WATERS

¹Pimneva L.A., ²Andreev O.V.

¹Industrial Tyumen State University, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru;

²Tyumen State University, Tyumen

The effect of activation process on the change of adsorption properties of kaolinite samples. The depletion of natural resources and pollution of the environment make it necessary to look for ways to obtain raw materials from industrial waste. Natural and industrial wastewater contains a large amount of heavy metal ions, which have a toxic effect on living and plant organisms. The removal of heavy metals from waters necessitated the use of affordable and affordable methods. It is possible to solve these problems with the use of closed technological schemes, complex use of raw materials and waste-free technologies with the use of natural adsorbents. The paper presents the results of the study of kinetics and thermodynamics of adsorption of copper ions (II) from aqueous solutions by natural (native) and modified forms. The time of adsorption equilibrium of copper ions is established. The rate constants of copper ions are calculated, the values of which vary in a row: Na – form > OH – form > native form > H – form. X-ray phase analysis established the composition of components of kaolinite. Chemical, phase composition, established absorption capacity of kaolinite indicates the prospects of its use for the extraction of copper ions from natural and industrial wastewater.

Keywords: sorption, natural adsorbents, sorption isotherms, quantitative characteristics of sorption process

Очистка природных, технологических и сточных вод от ионов меди (II) с точки зрения создания ресурсосберегающих технологий представляет большой интерес. Сорбционные технологии являются перспективными для концентрирования и выделения тяжелых металлов из растворов сложного состава [1–3], поэтому все большее применение находят природные минеральные сорбенты.

В последние годы уделяется большое внимание адсорбционным свойствам слоистых глинистых минералов, применяемых в качестве сорбентов [4–6]. Эти минералы имеют малые размеры частиц и высокую удельную поверхность, что повышает их адсорбционную способность и ионообменные свойства. Представителем таких глинистых минералов

является каолинит. Каолинит имеет двухслойную структуру, в которой на один слой кремнекислородных тетраэдров приходится один слой алюмогидроксидных октаэдров [7], слои каолинита прочно связаны друг с другом посредством водородных связей. Кристаллизуется каолинит в моноклинной сингонии с жесткой структурной ячейкой [8], поэтому процесс сорбции протекает только в поверхностном слое кристаллов. Таким образом, особенность структуры каолинита характеризует его адсорбционные свойства.

Целью настоящей работы является исследование кинетических и термодинамических свойств природного и модифицированного каолинита, который может быть применен для очистки природных и промышленных сточных вод.

Таблица 1

Содержание компонентов в составе каолинита

Содержание	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Cu	SO ₄
Состав каолинита до сорбции								
% мас.	54,55	27,23	1,29	0,96	3,81	9,94	–	–
Число молей	0,909	0,267	0,021	0,010	0,068	0,062	–	–
Состав каолинита после сорбции								
% мас.	53,98	25,28	0,022	0,06	2,86	2,88	0,35	0,53
Число молей	0,899	0,248	0,0004	0,0006	0,0510	0,018	0,006	0,006

Материалы и методы исследования

В качестве сорбента использовали каолинит. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что исследуемый сорбент на 98% состоит из каолинита и 2% гидрослюд. В табл. 1 представлены количественные данные основных оксидов каолинита до и после сорбции ионов меди, полученные на сканирующем электронном микроскопе (SEM).

Представленные данные позволяют определить атомное соотношение оксида алюминия к диоксиду кремния, которое составляет ~1/2.1, что соответствует числу и силе кислотных центров поверхности алюмосиликатного каркаса каолинита [7, 9]. В качестве активных центров в каолините являются подвижные ионы Na⁺, K⁺, а также Ca²⁺, принимающие участие в обмене на ионы тяжелых металлов.

Процесс адсорбции изучали, используя 4 формы каолинита: каолинит в нативной (исходной) форме, Na-форме (обработан 2М раствором NaCl), OH-форме (обработан 2М раствором NaOH), H-форме (обработан 2М раствором HCl). При такой обработке природных глинистых сорбентов происходит увеличение поровых пространств, удельной поверхности и соответственно возрастает сорбционная емкость [9]. Для исследования использовали фракцию каолинита с размером частиц 90÷130 мкм. Концентрацию ионов меди в растворе определяли комплексометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии индикатора мурексида.

Кинетику сорбционного извлечения ионов меди из раствора соли исследовали методом ограниченного объема. Сорбент массой 0,1 г помещали в коническую колбу со 100 мл раствора меди заданной концентрации (0,01, 0,03, и 0,05 М). Скорость перемешивания 150 об/мин. Время контакта навесок каолинита с раствором составило 60 мин. Объем отобранных проб за время эксперимента не превышал 2% от общего количества.

Определение термодинамических параметров сорбции осуществляли по изотермам сорбции в интервале температур 298, 313, 333 К.

Результаты исследования и их обсуждение

При определении оптимальных условий извлечения, концентрирования и разделения тяжелых ионов из сточных вод необходимы сведения по характеру кинетики и значениям основных кинетических и термодинамических параметров. Кинетические параметры необходимы при расчетах и проектировании аппаратуры. Из кинетических кривых устанавливается скорость достижения равновесия, максимальная рабочая емкость ионита для определенного состава раствора и температуры, механизм взаимодействия ионов с сорбентом при ионном обмене.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости адсорбции ионов меди от времени на различных (модифицированных) формах каолинита. Из рисунка видно, что для всех форм величины адсорбции достигают постоянных значений за 20–30 мин. Установление времени адсорбционного равновесия необходимо для характеристики и описания равновесных процессов. Для каолинита модифицированного раствором соляной кислоты время достижения адсорбционного равновесия устанавливается за 20 мин. Объясняется это тем, что кислота подавляет диссоциацию силановых групп.

Сорбционный процесс является сложным и многостадийным. Скорость многостадийного процесса в формальной кинетике описывается уравнением кинетики наиболее медленной стадии. Согласно данным [10, 11] скорость адсорбции в гетерогенных системах рассчитывается по уравнению

$$\ln(C_t - C_\infty) = \ln(1 - F) = -Kt \quad (1)$$

или в интегральной (дифференциальной) форме:

$$\frac{dC}{dt} = K(C_t - C_\infty), \quad (2)$$

где C_t и C_∞ – концентрации частиц в растворе в момент времени (t) и после установления сорбционного равновесия соответственно, мг/л; $F = Q_1/Q_2$ – безразмерная

величина, характеризующая степень достижения сорбционного равновесия; K – константа скорости реакции, c^{-1} .

Из уравнения (2) следует, что зависимость $\ln(1-F) = f(t)$, представляющая прямую линию, указывает на внешнедиффузионный характер адсорбции, который наблюдается в течение первых минут [12]. По тангенсу угла наклона прямой линии (рис. 2) определяется величина константы

скорости процесса сорбции. Значения констант скоростей при температурах 298, 313, 333 К представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что значения констант скорости адсорбции ионов меди для всех форм каолинита увеличиваются с ростом температуры. Наиболее заметное увеличение константы скорости адсорбции наблюдается для Na-формы каолинита.

Таблица 2

Значение констант скоростей при адсорбции ионов меди на каолините в различных формах

Форма каолинита	Константа скорости ($k \cdot 10^3, c^{-1}$)		
	298 К	313 К	333 К
нативная	0,7	1,1	1,5
H-форма	0,5	0,8	1,0
Na-форма	1,1	2,0	3,8
ОН-форма	1,0	1,7	2,7

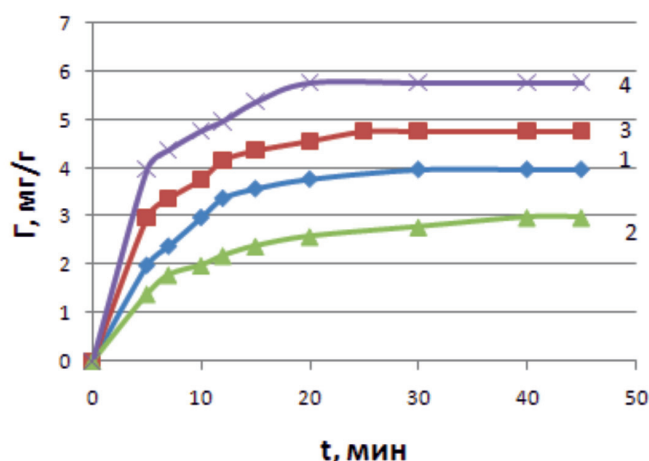


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции ионов меди различными формами каолинита: 1 – каолинит в нативной форме, 2 – H-форма, 3 – Na-форма, 4 – ОН-форма при $T = 298\text{ К}$

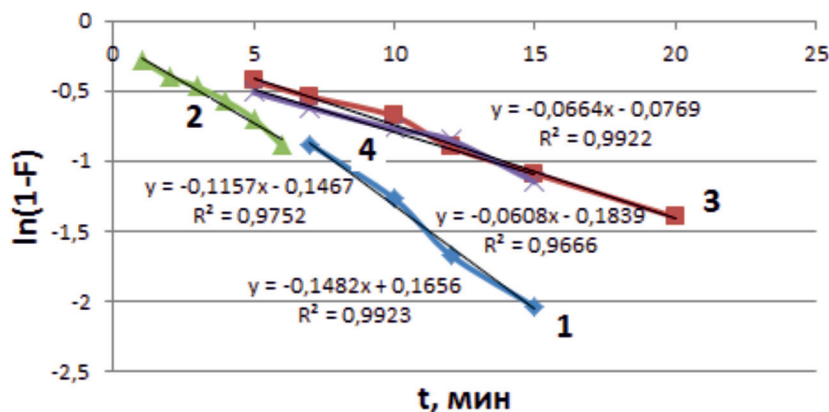


Рис. 2. Зависимость $\ln(1-F)$ от времени t для сорбции ионов меди на каолините в нативной форме (1), H-форме (2), Na-форме (3), ОН-форме (4)

Энергия активации (E_a) процесса адсорбции ионов меди на каолините определена из зависимости $\ln k - 1/T$ по уравнению Аррениуса [13]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{const}, \quad (3)$$

где k – константа скорости, с^{-1} ; E_a – энергия активации, кДж/моль ; R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$). Результаты расчета представлены в табл. 3.

Согласно литературным данным [13] при адсорбционном процессе, если энергия активации диффузии изменяется в пределах $8,5$ – $12,6 \text{ кДж/моль}$ – происходит диффузия в пленке, а $12,6$ – $42,0$ – диффузия в зерне.

Рассчитанные значения энергии активации для каолинита в Н – форме показывают на протекание смешанно-диффузионного режима процесса адсорбции ионов меди, а на остальных формах наибольший вклад

вносит диффузия внутри зерна. Таким образом, диффузия ионов через пленку раствора, диффузия в зерне и взаимодействие ионов меди с водородом силановой группы вносят свой вклад в общую скорость процесса адсорбции.

Различия в адсорбции ионов меди при разных температурах позволило рассчитать термодинамические характеристики адсорбции: изменение энтальпии (ΔH) и энергии Гиббса (ΔG), позволяющие предположить механизм сорбции.

Расчет ΔH проводили с использованием уравнения изостеры в интегральном виде согласно уравнению:

$$\Delta H = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}, \quad (4)$$

где C – равновесная концентрация ионов меди в растворе, мг/г ; T – температура, К ; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль .

Таблица 3

Значения энергии активации процесса адсорбции ионов меди на каолините

Форма сорбента	нативная форма	Н-форма	Na – форма	ОН форма
E_a , кДж/моль при 298,313 К	23,3	24,3	30,4	27,5
E_a , кДж/моль при 313,333 К	13,4	9,5	27,8	20,1

Таблица 4

Термодинамические параметры сорбции ионов меди

Постоянные Лэнгмюра, термодинамические функции	298 К	312 К	333 К
Каолинит в нативной форме			
Γ_{∞} , г/г	1,0	1,0	1,0
$K \cdot 10^{-3}$, мл/мг	3,00	3,26	3,38
ΔG , кДж/моль	-14,38	-14,84	-15,74
ΔH , кДж/моль	0,59		
Каолинит в Н – форме			
Γ_{∞} , г/г	0,25	0,33	0,5
$K \cdot 10^{-3}$, мл/мг	12,58	12,88	8,97
ΔG , кДж/моль	-10,82	-11,31	-13,04
ΔH , кДж/моль	1,37		
Каолинит в Na – форме			
Γ_{∞} , г/г	0,33	0,5	1,0
$K \cdot 10^{-3}$, мл/мг	14,85	9,95	4,93
ΔG , кДж/моль	-10,41	-11,97	-14,71
ΔH , кДж/моль	1,78		
Каолинит в ОН – форме			
Γ_{∞} , г/г	0,5	0,5	1,0
$K \cdot 10^{-3}$, мл/мг	6,71	7,75	4,35
ΔG , кДж/моль	-12,38	-12,63	-15,04
ΔH , кДж/моль	0,71		

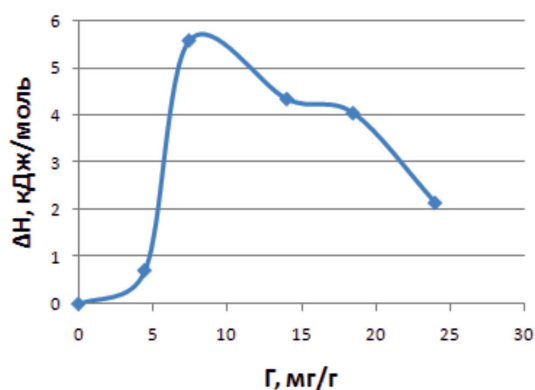


Рис. 3. Изменение энтальпии сорбции ионов меди (II) от величины адсорбции на каолините в ОН-форме

Энергию Гиббса ΔG определяли в соответствии с уравнением [13]:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K, \quad (5)$$

где ΔG – энергия Гиббса, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; K – константа равновесия. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Результаты приведены на рис. 3 и показывают, что в начальной области заполнения активных центров наблюдается резкое увеличение теплоты адсорбции, а затем происходит уменьшение ΔH . Такая зависимость характерна для всех модифицированных форм каолинита. То есть по мере заполнения активных центров на поверхности в процесс начинают вступать менее активные центры, поэтому изменение ΔH по мере заполнения адсорбционного пространства каолинита постепенно снижается.

Спонтанное протекание процесса адсорбции подтверждается значениями энергии Гиббса (ΔG), это в свою очередь соответствует устойчивому закреплению ионов меди на поверхности каолинита и характеризует самопроизвольное протекание адсорбции ионов.

На основании полученных результатов исследования можно сделать следующие выводы.

Установлено, что константы скорости ионов меди увеличиваются с ростом температуры в следующем ряду: Na-форма > ОН-форма > нативная форма > Н-форма. Значения энергии активации изменяются от 9,5 до 30,4 кДж/моль.

Отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала (энергия Гиббса) подтверждают самопроизвольный характер адсорбции. Экспериментально определенные кинетические и термодинамические

параметры адсорбции ионов меди на каолините позволяют прогнозировать решения практических задач по количеству расхода каолинита с целью эффективного извлечения ионов меди из природных и промышленных сточных вод.

Список литературы

1. Шилина А.С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / А.С. Шилина, В.К. Милинчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 237–245.
2. Пимнева Л.А. Извлечение катионов марганца и никеля природным сорбентом из природных сточных вод / Л.А. Пимнева, М.Н. Королева // Вестник Тюменского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 1. – С. 77–80.
3. Пимнева Л.А. Исследование сорбции ионов меди (II) природным сорбентом / Л.А. Пимнева, А.А. Лебедева // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 12. – С. 329–333.
4. Вигдорович В.И. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николаенко и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 6. – С. 930–937.
5. Хурамшина И.З. Сорбционное извлечение меди из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кристоболитовых пород / И.З. Хурамшина, А.Ф. Никифоров, И.Н. Липунов, И.Г. Первова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 338–344.
6. Михайлов Г.Г. Особенности необратимой сорбции катионов тяжелых металлов гранулированным сорбентом на основе силикатов и алюмосиликатов кальция / Г.Г. Михайлов, А.Г. Морозова, Т.М. Лонзингер [и др.] // Вестник ЮУрГУ. – 2011. – № 12. – С. 46–53.
7. Иванова Е.С. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области / Е.С. Иванова, Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 254–259.
8. Бетехтин А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2008. – С. 613–615.
9. Щумяцкий Ю.И. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями / Ю.И. Щумяцкий, Ю.М. Афанасьев. – М.: Высшая школа, 1998. – 76 с.
10. Никифоров А.Ф. Межфазные переходы в адсорбционных процессах: учебное пособие / А.Ф. Никифоров, Л.В. Василенко, Т.В. Лобухина. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ; УГЛТУ. – 2010. – 186 с.
11. Марков В.Ф. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ2х8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) / В.Ф. Марков, Е.В. Иканина, Л.Н. Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 6. – С. 830–839.
12. Марков В.Ф. Извлечение меди (II) из промышленных стоков с помощью композиционного сорбента сильнокислотный катионит – гидроксид железа. / В.Ф. Марков, Н.И. Формазюк, Л.Н. Маскаева и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – № 3 (47). – С. 144–149.
13. Курмышева А.Ю. Термодинамические и кинетические характеристики процесса адсорбции молибдат-ионов на оксиде алюминия / А.Ю. Курмышева, Е.В. Сотникова, Е.О. Забенькина и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 303–311.