

УДК 541.183

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕДИ (II) КАОЛИНИТОМ****Пимнева Л.А., Лебедева А.А.***Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень,  
e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Исследованы основные закономерности ионного обмена катиона меди (II) из водных растворов природным минеральным сорбентом каолинитом и его модифицированными формами в статических условиях. Сорбционная емкость форм каолинита по ионам меди составляет (моль/г): Na-форма – 15,8; OH- форма – 12,0; H – форма – 9,9; природный каолинит – 7,4. Установлена природа взаимодействия сорбата и сорбента. Исследовано равновесие обмена ионов меди на каолините методом построения изотерм. Полученные результаты указывают на большее количество активных центров на сорбенте в солевой форме и при этом на значительно большее сродство этого сорбента к ионам меди по сравнению с природным каолинитом. Показано, что параметр сорбционного взаимодействия (K) характеризует энергию взаимодействия ионов меди с сорбентом.

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

**REGULARITIES OF SORPTION OF CATIONS OF COPPER (II) BY KAOLINITE****Pimneva L.A., Lebedeva A.A.***Tyumen state University of architecture and construction, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

The basic principles of ion exchange of the cation of copper (II) from aqueous solutions by natural mineral kaolinite sorbent and its modified forms in static conditions. The sorption capacity of the forms of kaolinite by copper ions is (mol/g): Na-form – 15,8; HE's a shape – 12,0; H – form – 9,9; natural kaolinite is 7.4. The nature of interaction between the sorbate and sorbent. Investigated the equilibrium exchange of copper ions on the kaolinite method of constructing isotherms. The results showed a greater number of active sites on the sorbent in the salt form, and at a much greater affinity of the sorbent to copper ions in comparison with the natural kaolinite. It is shown that the sorption parameter of interaction (K) characterizes the energy of interaction of copper ions with the sorbent.

**Keywords:** natural sorbents, sorption, sorption mechanism, sorption isotherms, the quantitative characteristics of the sorption process

Одной из актуальных задач современности является повышение степени эффективности извлечение тяжелых металлов из сточных вод. Известно, что тяжелые металлы являются стойкими химическими загрязнителями, обладающие специфическими токсическими свойствами.

В различных процессах химической технологии, адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования ценных компонентов из сточных вод применяются как синтетические, так и природные сорбенты. Последние десятилетия в виду высокой стоимости и дефицитности синтетических сорбентов стали уделять больше внимания природным сорбентам, таким как каолинит, монтмориллонит и других алюмосиликатов. Природные сорбенты нашли применение для решения экологических проблем: очистки сточных вод промышленных предприятий, содержащих тяжелые металлы [1, 2, 5, 6, 8, 9]. Мониторинг состояния водных ресурсов Тюменской области 2011 года [4] показал увеличение содержания в природной воде ионов меди.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности каолинита при извлечении ионов меди из водных растворов.

**Материалы и методы исследования**

Исследована сорбционная способность каолинита по отношению к катионам меди (II) на природном сорбенте – каолините. Для изучения процесса сорбции использовали 4 формы сорбента: природный минерал, Na-форма (обработан раствором NaCl), OH-форма (обработан раствором NaOH), H-форма (обработан раствором HCl). Для исследования использовали фракцию каолинита с размером частиц 2,5÷3,5 мм.

Эксперимент проводили при температуре 25 °С. Сорбцию катионов меди на каолините изучали в статических условиях из сульфатных растворов с концентрациями 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; и 1 ммоль/мл. Сорбент в разных формах 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 содержания ионов меди и измеряли pH среды. Концентрацию катионов меди в растворе определяли комплексометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии мурексида [12]. Количество вещества, сорбированного единицей массы сорбента  $\Gamma$ , ммоль/г, рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{g} \cdot V,$$

где  $C_0$  – концентрация элемента в исходном растворе, ммоль/л;  $C_p$  – равновесная (остаточная) концентрация извлекаемого иона в растворе, ммоль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $g$  – масса сорбента, г.

По полученным результатам строили изотермы сорбции, дающие основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ.

### Результаты исследования и их обсуждение

Перед рассмотрением и анализом экспериментальных данных по изучению основных закономерностей сорбции катионов Cu (II), рассмотрим ионное состояние исходных растворов. В водных растворах свободные катионы меди практически не существуют вследствие сильной гидратации. В исследуемых растворах возможны гидратообразование с выделением нерастворимого гидроксида Cu(OH)<sub>2</sub> и гидролиз катионов Cu<sup>2+</sup>.

В водных растворах медь образует четыре гидроксокомплекса, которые характеризуются следующими констант нестойкости: [Cu(OH)]<sup>+</sup> (pK<sub>1</sub> = 7,0); [Cu(OH)<sub>2</sub>] (pK<sub>1,2</sub> = 13,68); [Cu(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (pK<sub>1,2,3</sub> = 17,0); [Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (pK<sub>1,2,3,4</sub> = 18,5) [3]. Кроме этого, в растворе существует сульфатный комплекс меди [CuSO<sub>4</sub>] (pK<sub>1</sub> = 2,36) [10]. Такое

поведение катионов меди будет оказывать влияние на результаты сорбции.

В процессе сорбции концентрация катионов меди в растворе снижается, что способствует гидролизу по уравнению



при этом происходит изменение водородного показателя среды. Величина pH может быть рассчитана из зависимости (K<sub>w</sub> ионное произведение воды принято равно 10<sup>-14</sup>)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_B - \frac{1}{2} \lg C, \quad (2)$$

где K<sub>B</sub> и C – соответственно константа диссоциации слабого основания, образующейся соль, по второй ступени, равная для Cu(OH)<sub>2</sub> 3,4·10<sup>-7</sup> [7, 10], и концентрация гидролизующих катионов, моль/л. Результаты расчетов по уравнению (2) представлены на рис. 1, а, из которого следует, что по мере снижения содержания ионов меди pH раствора возрастает.

Эти данные подтверждают и экспериментальные измерения pH растворов до и после сорбции ионов меди (рис. 1, б).

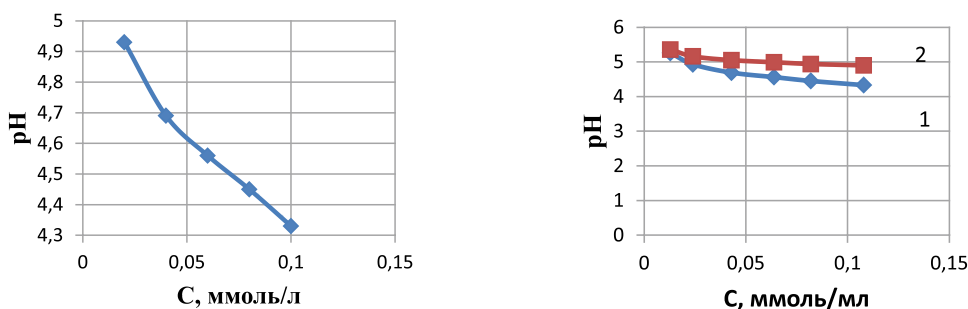


Рис. 1. Зависимость pH раствора сульфата меди от концентрации ионов Cu(II): а) расчетные данные по уравнению 2; б) исходных растворов до сорбции (1) и растворов после сорбции (2)

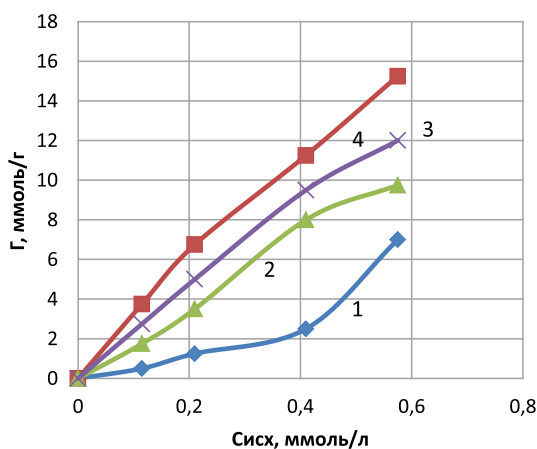
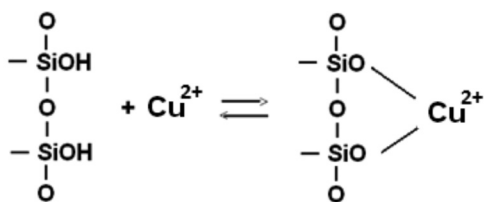


Рис. 2. Зависимость сорбции ионов меди из растворов сульфата меди на различных формах каолинита: 1 – каолинит, 2 – OH – форма, 3 – H – форма, 4 – Na – форма

Для установления закономерностей сорбции ионов меди на различных формах каолинита было изучено влияние концентрации исходного раствора на величину сорбции. В результате было установлено, что с увеличением концентрации ионов меди возрастает величина удельной сорбции. Полученные данные показывают, что солевая, щелочная и кислотная обработка каолинита приводит к увеличению сорбируемости ионов меди, по отношению к исходному сорбенту. Сорбционная емкость в солевой форме – 15,8; щелочной – 12,0; кислотной – 9,6; исходной – 7,4 ммоль/г.

У исходного каолинита, по-видимому, имеет место блокировка его активных центров. С увеличением концентрации сорбция на исходном каолините возрастает и в области 0,2 ммоль/л наблюдается перегиб, указывающий на изменение механизма сорбции. На первой ступени сорбции меди предельное значение не достигается и выше отмеченной концентрации сорбция проходит одновременно на различных активных центрах. Сорбция проходит по ионообменному механизму по схеме:



Выявление сорбционных параметров предельной удельной сорбции  $\Gamma_{\infty}$  и константы, указывающей на сродство сорбата к сорбенту  $K$ , проведено обработкой результатов в соответствии с линейной формой уравнения Ленгмюра [11]:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{K \cdot \Gamma_{\infty}} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная емкость сорбента, ммоль/г;  $\Gamma$  – количество сорбированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , ммоль/г;  $K$  – константа сорбционного взаимодействия, характеризующая интенсивность сорбции, л/ммоль,  $C$  – равновесная концентрация, ммоль/л.

Такая линейная изотерма (рис. 3) позволяет графически определить оба постоянных параметра адсорбционной изотермы Ленгмюра ( $\Gamma_{\infty}$  и  $K$ ). Экстраполяция прямолинейной изотермы до оси ординат дает отрезок, равный  $1/\Gamma_{\infty} \cdot K$ , а тангенс угла наклона прямой  $\text{tg}\alpha = 1/\Gamma_{\infty}$  [8]. Рассчитанные значения постоянных уравнения Ленгмюра приведены в таблицы.

Данные рис. 2 и расчеты параметров сорбции указывают на большее количество активных центров на сорбенте в солевой форме и при этом на значительно большее сродство этого сорбента к ионам меди по сравнению с природным каолинитом.

Параметр сорбционного взаимодействия ( $K$ ) характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше его величина. Значения  $K$  для солевой и щелочной форм каолинита близки друг к другу, что свидетельствует о незначительной разнице в структуре рассматриваемых веществ.

В отличие от монослойной модели Ленгмюра, модель Фрейндлиха не ограничивает число доступных адсорбционных центров, но предполагает их неоднородность [11]. Средние участки изотерм сорбции различными формами каолинита обрабатывали с помощью эмпирического уравнения Френдлиха:

$$\Gamma = \beta \cdot C p^n,$$

где  $\beta$  и  $n$  – константы сорбционного процесса.

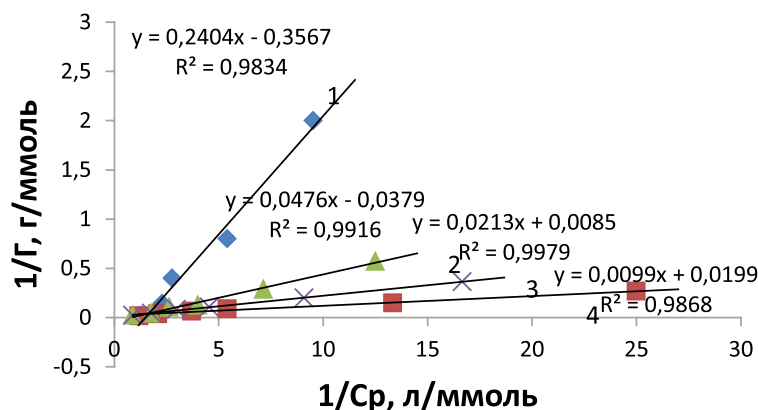


Рис. 3. Изотермы сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  различными формами каолинита: 1 – каолинит, 2 – OH – форма, 3 – H – форма, 4 – Na – форма

Параметры сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  из водных растворов различными формами калионита

| Сорбент    | $\Gamma_{\infty}$ , моль/г | K, л/ммоль | $\beta$ | 1/n  |
|------------|----------------------------|------------|---------|------|
| каолинит   | 10,0                       | 0,50       | 1,80    | 0,47 |
| H – форма  | 12,5                       | 1,75       | 1,75    | 0,82 |
| ОН – форма | 14,3                       | 2,63       | 1,71    | 0,98 |
| Na – форма | 16,6                       | 5,00       | 1,65    | 1,09 |

Для определения констант  $\beta$  и  $n$  уравнение прологарифмировали:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + n \lg C_p.$$

Параметр  $n$  в уравнении Фрейндлиха характеризует взаимодействие сорбент-сорбируемый компонент, параметр  $\beta$  характеризует скорость адсорбции и эффективность извлечения иона металла [11]. На основании анализа полученных констант выявлено, что Na- форма и ОН- форма проявляют более высокую адсорбционную активность при извлечении ионов меди из водных растворов.

**Заключение**

Определены сорбционно-структурные характеристики каолинита в разных формах. Установлено, что каолинит в солевой форме обладает более высокой сорбционной способностью по отношению к ионам меди по сравнению с природным каолинитом.

Изотермы сорбции ионов меди в широком интервале концентраций раствора сульфата меди подчиняется уравнению Ленгмюра; рассчитаны предельные значения сорбции.

По величине сорбционной способности каолинит в разных формах можно расположить в ряд: Na-форма > ОН-форма > H – форма > природный каолинит.

**Список литературы**

1. Зубарева Г.И. Способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов / Г.И. Зубарев, А.В. Гуринович, М.И. Дегтев // Экология и промышленность России. – 2008. Январь.
2. Леонов С.Б. Гидрометаллургия. Ч. II. Выделение металлов из растворов и вопросы экологии: Учебник / С.Б. Леонов, Г.Г. Минеев, И.А. Жучков. – Иркутск: Издательство ИрГТУ, 2000. – 492 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Изд-во Химия, 1979. – 480 с.
4. Отчет о научном исследовании № 11.G34.31.0036 от 25.11.2010 г. «Качество вод в условиях антропогенных нагрузок и изменении климата в регионах Западной Сибири». / ред. Т.И. Моисеенко. – Тюмень: ТюмГУ, 2012. – 287 с.
5. Пимнева Л.А. Исследование процесса извлечения меди и цинка из промывных вод гальванического производства / Л.А. Пимнева, Е.С. Малышкина. – Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 3. – Часть 1. – С. 81–83.
6. Пимнева Л.А. Сорбционная очистка промышленных сточных вод от ионов марганца и никеля / Л.А. Пимнева, М.Н. Королева – Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 3. – Часть 1. – С. 83–84.
7. Рабинович В.А. Краткий справочник химика / В.А. Рабинович, З.Я. Захавин. – Л.: Химия, 1977. – 336 с.
8. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
9. Соколов Э.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами / Э.М. Соколов, В.М. Панарин, Е.М. Рылеева // Экология и промышленность России, 2008. Ноябрь.
10. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. – М.: Наука, 1964. – Т. 3. – 1006 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1982.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 С.