

УДК 541.183

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАОЛИНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)

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 в статических условиях. Исследована степень извлечения ионов меди из растворов в зависимости от концентрации исходного раствора. Показано, что степень извлечения ионов меди из растворов от 0,01М до 0,06М близка к 100%. Изучено влияние на степень извлечения ионов меди отношение количества навески сорбента к объему исходного раствора. С увеличением объема раствора сульфата меди с концентрацией 0,02 М при постоянной навески каолинита происходит увеличение величины сорбции. Исследовано равновесие обмена ионов меди на каолинитом методом построения изотерм при изменении температуры процесса от 298 К до 333К. Полученные результаты показывают, что с увеличением температуры величина сорбции ионов меди возрастает от 2,97 до 3,46 ммоль/г. Показано, что параметр сорбционного взаимодействия (К) характеризует энергию взаимодействия ионов меди с сорбентом.

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

THE SORPTION PROPERTIES OF KAOLINITE WITH REGARD TO COPPER (II) IONS

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 with natural mineral kaolinite sorbent under static conditions. Investigated the degree of extraction of copper ions from solutions depending on the concentration of the initial solution. It is shown that the degree of extraction of copper from solutions from 0.01 M to 0.06 M close to 100%. The influence on the degree of extraction of copper ions the ratio of the attachment of the sorbent to the volume of the initial solution. With increase the result of increased volume of copper sulfate solution with a concentration of 0.02 M at a constant sample of kaolinite increases the amount of sorption. Investigated the equilibrium exchange of copper ions on the kaolinite by the method of construction of isotherms when the process temperature changes from 298K to 333K. The results show that with increasing temperature, the sorption of copper ions is increased from 2.97 to 3.46 mmol/g. it is Shown that the sorption interaction parameter (K) characterizes the energy of interaction of copper ions with the sorbent.

Keywords: natural sorbents, sorption, sorption mechanism, sorption isotherms, the number of major characteristics of the sorption process

Для извлечения ионов меди из сточных вод различных промышленных предприятий широко применяются сорбционные методы [1, 3, 5, 6]. При сорбции из растворов происходит поглощение сорбентом как ионов меди, так и молекул воды. При извлечении из водных растворов ионов металлов, молекулы воды составляют им конкуренцию. В результате сорбции наблюдается конкуренция двух видов межмолекулярных взаимодействий: гидратация ионов металлов и взаимодействие ионов металлов с сорбентом [2].

Гидратная оболочка препятствует сорбции ионов меди вследствие уменьшения электрического взаимодействия. Чем больше у иона величина ионного потенциала, тем сильнее он гидратируется в воде. Катион Cu^{2+} характеризуется радиусом гидратированного иона равный 4,19.

Для очистки сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов основной практической задачей является подбор местных

материалов, их доступность и обладающих достаточной глубиной очистки.

Целью данной работы является исследование ионообменных свойств каолинита по отношению к катионам меди, определение его сорбционных характеристик, а также экспериментальное подтверждение целесообразности применения сорбента для очистки природных и сточных вод промышленных предприятий.

Материалы и методы исследования

Исследована сорбционная способность каолинита по отношению к катионам меди (II) на природном сорбенте – каолинитом. Для изучения процесса сорбции использовали природный минерал каолинит с размером частиц 2,5÷3,5 мм.

Сорбцию проводили в статических условиях по отношению к ионам меди методом переменных концентраций при температуре от 25 до 60 °С с использованием термостатированного шкафа с точностью ± 1 °С. Сорбент массой 1 г помещали в колбу и заливали 50 мл раствора. Растворы готовили методом раз-

бавления раствора сульфата меди с концентрациями ионов меди от 0,01 М до 0,24 М.

Концентрацию ионов меди определяли по методике [4].

Результаты исследования и их обсуждение

На основании полученных данных рассчитали статическую емкость сорбции ионов меди Γ , (ммоль/г) :

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{g} \cdot V, \text{ ммоль/г}$$

коэффициент распределения K_d , мл/г

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

и степень сорбции α (%)

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

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.

Полученные данные по сорбции (табл. 1) ионов меди (II) показывают о высокой сорбционной активности каолинита. Степень извлечения до 0,06 М раствора близка к 100%. На рис. 1 представлены результаты степени извлечения ионов меди при изменении температуры процесса. Из графической зависимости видно, что с увеличением исходной концентрации степень очистки растворов от ионов меди снижается. Это можно объяснить тем, что с увеличением концентрации исходного раствора ионная сила растворов увеличивается, при этом активность ионов меди уменьшается. Таким образом, свободных ионов меди в растворе становится меньше и степень сорбции должна уменьшаться.

С практической точки зрения эффективность очистки растворов зависит от соотношения расхода сорбента и объема очищаемого раствора. Известно, что величина сорбции (Γ , ммоль/г) определяется соотношением массы сорбента и содержания ионов в очищаемом растворе, то есть, его кон-

центрацией и объемом. На рис. 2 видно, что с увеличением объема раствора сульфата меди с концентрацией 0,02 М при постоянной навески каолинита происходит увеличение величины сорбции.

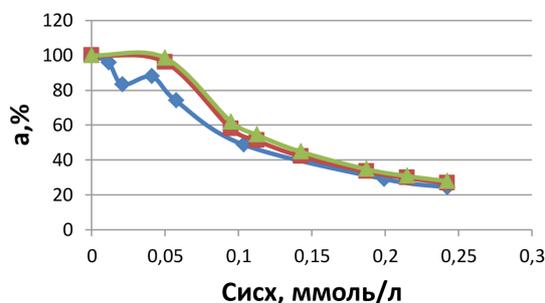


Рис. 1. Изменение степени извлечения ионов меди (II) при сорбции в зависимости от температуры, К: 1. – 298, 2. – 307, 3. – 313

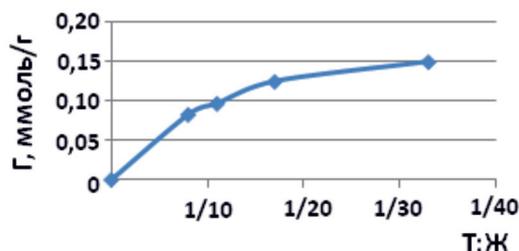


Рис. 2. Зависимость сорбции ионов меди из раствора с концентрацией 0,02 М раствора от соотношения T/Ж

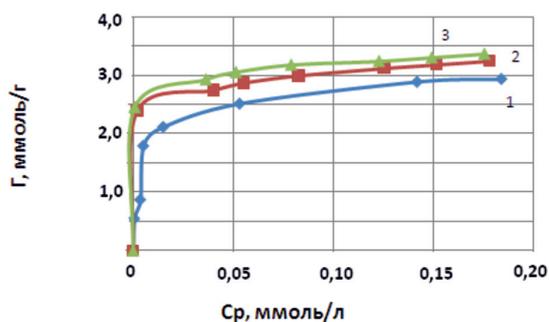


Рис. 3. Изотермы сорбции меди на каолините при температурах, К: 298 (1); 313 (2); 333 (3)

Таблица 1

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

| | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C_0 , ммоль/мл | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,10 | 0,20 | 0,24 |
| C_p , ммоль/мл | 0,0005 | 0,0035 | 0,005 | 0,015 | 0,053 | 0,142 | 0,184 |
| K_d , мл/г | 1100 | 250 | 360 | 141,7 | 47,6 | 20,5 | 16,1 |
| α , % | 95,65 | 83,33 | 87,80 | 73,91 | 48,79 | 29,07 | 24,33 |
| Γ , ммоль/г | 0,55 | 0,88 | 1,8 | 2,13 | 2,53 | 2,90 | 2,95 |

Значит, при снижении отношения Т:Ж содержание ионов меди в растворе обеспечивает частичное заполнение активных центров поверхности.

Количество поглощенных ионов закономерно увеличивается с ростом их содержания в исходном растворе. Статистическая обменная емкость каолинита, контактирующего с растворами, исходная концентрация которых более 12 г/л составляет 4,6 мг/г (или 2,9 ммоль/г).

По полученным результатам строили изотермы сорбции, дающие основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ. На рис. 3 представлены изотермы сорбции ионов меди на природном каолините при разных температурах. Полученные результаты показывают, что с увеличением концентрации в исходном растворе величина сорбции возрастает. Изотерма имеет резкий подъем в области малых равновесных концентраций, на котором количество сорбированного иона металла практически пропорционально его содержанию в растворе (участок Генри), и характерный участок насыщения сорбента в данных условиях.

Изотермы сорбции ионов меди на каолините описываются изотермой I типа [], что позволило рассчитать адсорбционные параметры с использованием теории мономолекулярной адсорбции по уравнению Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{C_0}{C_c} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K} + \frac{C_c}{\Gamma_\infty},$$

где Γ_∞ – предельная емкость сорбента, ммоль/г; C_c – количество сорбированных ионов меди, ммоль/г; K – константа сорбционного взаимодействия, характеризующая интенсивность сорбции, мл/ммоль.

Результаты расчета приведены в табл. 2.

С увеличением температуры с 298 до 333 К происходит возрастание величины сорбции. Это означает, что при более

высокой температуре величина сорбции ионов меди возрастает с 2,97 ммоль/г до 3,46 ммоль/г.

Таблица 2
Параметры сорбции ионов меди на каолините

| Параметр сорбции | 298 К | 318 К | 333 К |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| Γ_∞ , ммоль/г | 2,97 | 3,39 | 3,46 |
| K , мл/ммоль | 0,333 | 0,307 | 0,296 |

Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что природный каолинит обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам меди. Сорбция ионов меди достигает максимального значения при определенном соотношении твердое/жидкость для исследуемой концентрации раствора сульфата меди.

Список литературы

1. Вигдорович В.И. Сорбционная очистка проточных растворов от меди (II) концентратом глауконита ГБМТО / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 4. – С. 442–448.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
3. Марков В.Ф. Извлечение меди из промышленных стоков с помощью композиционного сорбента сильнокислотный катионит – гидроксид железа / Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2007. – № 3 (47). – С. 144–149.
4. Пимнева Л.А. Закономерности сорбции катионов меди (II) каолинитом / Л.А. Пимнева, А.А. Лебедева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9. – Часть 2. – С. 268–271.
5. Полещук И.Н. Сорбционная активность каолинита по отношению к ионам цинка / И.Н. Полещук, В.В. Малышкина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9. – Часть 2. – С. 272–274.
6. Хурамшина И.З. Сорбционная доочистка медьсодержащих водных растворов / И.З. Хурамшина, А.Ф. Никифоров // Экология и промышленность России, июнь 2013 г. – С. 29–31.