

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА НА ПРИРОДНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЛИНЕ

Гайсина Резеда Камильевна

студент, Оренбургский государственный университет, РФ, г. Оренбург

Башкатова Виктория Сергеевна

студент, Оренбургский государственный университет, РФ, г. Оренбург

Осипова Елена Александровна

научный руководитель, старший преподаватель, Оренбургский государственный университет, РФ, г. Оренбург

Аннотация. В статье рассмотрено применение природных глинистых минералов в качестве адсорбентов для сорбции тяжелых металлов. Представлены результаты исследований их сорбционной способности по отношению к ионам меди и цинка. Рассмотрен кислотный способ модификации природных глинистых минералов с целью изменения их сорбционной активности. Установлены зависимости величин сорбции от pH. Исследованы адсорбционные модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, глины, тяжелые металлы, модификация, сорбция.

Введение

Очистка сточных вод предприятий от тяжелых металлов является одной из главных экологических задач. Преобладающими источниками загрязнения вод являются химические, гальванические и металлургические предприятия. В последние годы увеличиваются сбросы сточных вод промышленных объектов, поэтому технология очистки вод играет значительную роль для человечества [1].

К основным физико-химическим способам очистки сточных вод, подразумевающих собой удаление из них растворенных органических и неорганических веществ, относят:

- коагуляцию;
- экстракцию;
- сорбцию;
- флотацию;
- ионный обмен;
- диализ и др.

Наиболее эффективным методом является сорбционный. Достоинствами данного способа считаются: высокая степень очистки, простота конструкции, хорошая управляемость процессом, отсутствие повторного загрязнения и безопасность.

На данный момент для очистки вод от вредных примесей и ионов тяжелых металлов все чаще используются глинистые минералы. Их широкое применение можно объяснить тем, что они обладают высокой сорбционной активностью, существенной емкостью, химической стойкостью, избирательностью и доступностью [2].

Поглотительная способность природных глинистых пород ограничена и до конца не изучена, поэтому их использование в качестве сорбентов осуществлено не в полной мере. Однако глинистые минералы, обладающие вышеперечисленными свойствами, устанавливающими повышенную адсорбционную способность, указывают на присутствие большого потенциала глин для использования в качестве высокоэффективных сорбентов. Неоднократные исследования монтмориллонит содержащих глин свидетельствуют о возможности их активации и модифицирования путем физического или химического воздействия, которые приводят к изменению адсорбционной емкости. Изменяя условия процесса модифицирования и активации можно получить разные сорбционные материалы с оптимальными характеристиками.

Материалы и методы исследования

В исследовании использовали бентонитовая глина Зырянского месторождения и монтмориллонитовая глина Южно-Оренбургского месторождения.

Средний химический состав бентонитовой и монтмориллонитовой глины представлен в таблице 1[3,4].

Таблица 1.

Химический состав бентонитов и монтмориллонитов

Компонент	Содержание	
	Монтмориллонит	Бентонит
SiO ₂	55,9	57,37
TiO ₂	0,86	0,15
Al ₂ O ₃	18,63	19,40
Fe ₂ O ₃	9,51	5,97
FeO	-	0,94
CaO	0,72	1,81
MgO	2,05	3,01
K ₂ O	3,24	1,03
P ₂ O ₅	-	0,04
Na ₂ O	1,9	0,78
SO₃²⁻	-	0,10
Ппп	7,08	9,4
Всего	99,89	100

Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись: природная бентонитовая и монтмориллонитовая глины, Зырянского и Южно-Оренбургского месторождения соответственно, и их модифицированные образцы, модельные растворы ТМ.

Для приготовления растворов, содержащих ионы металлов, взяты твердые реактивы CuSO₄·5H₂O (ч.д.а) и ZnSO₄·10 H₂O (ч.д.а).

Для модифицирования глины обрабатывали соляной кислотой различных концентраций (0,2 М; 2 М; 4 М) при температуре 88 °С в течение двух часов. После глины остужали, промывали несколько раз дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- . Затем высушивали в течение 12 часов при комнатной температуре, потом в течение 12 часов – при температуре 65 °С до воздушно-сухого состояния [5].

Сорбцию тяжелых металлов из модельных растворов осуществляли при постоянном встряхивании в статическом режиме. Для этого в конические колбы вносили навески сорбентов, растворы с заданными концентрациями сорбатов, выдерживали при перемешивании на колбовстряхивателе при определенном рН. Для поддержания определенной рН использовали растворы аммиака и серной кислоты. рН раствора при сорбции контролировали с помощью лабораторного иономера И-160-М. Степень сорбционного извлечения (%) определяли по уменьшению содержания ионов металлов до и после сорбции, остаточные концентрации ионов меди и цинка определяли с помощью фотометрических определений с аммиаком и сульфарсазеном соответственно.

Результаты

Установлено, что модифицирование методом кислотной обработки увеличивает сорбционную способность природных глин, так как происходит образование пор в результате растворения полуторных оксидов.

Была исследована зависимость процесса сорбции на глинах при различных рН.

Зависимости степени извлечения сорбции от рН раствора представлены на рисунке 1.

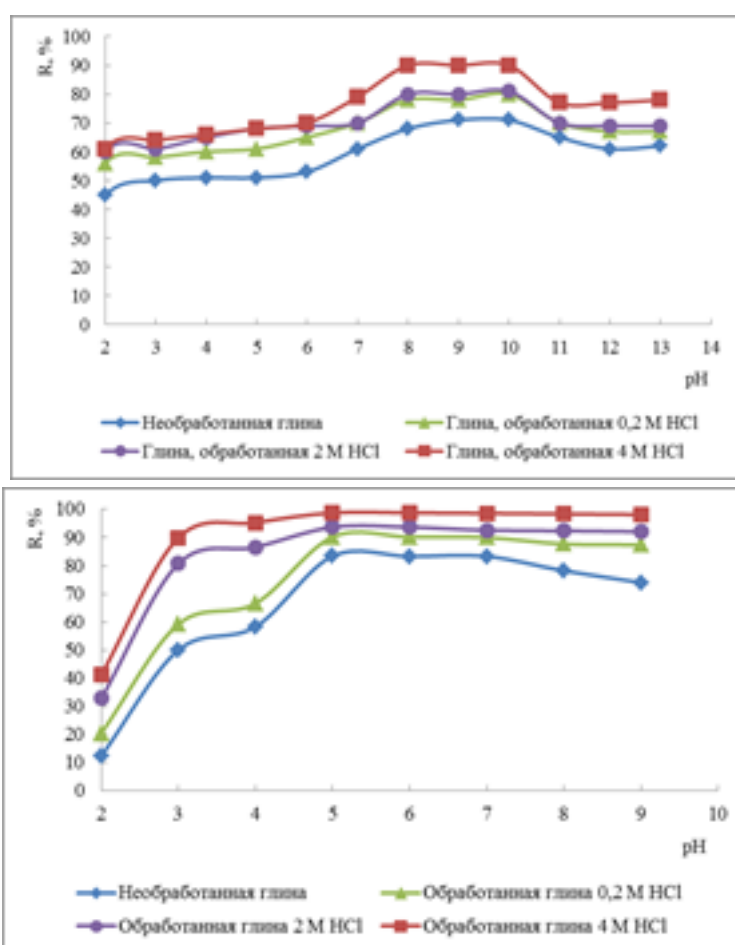


Рисунок 1. Зависимости степени извлечения ионов меди от рН бентонитовой

глины (а) и ионов цинка на монтмориллонитовой глине (б)

Наибольшее извлечение ионов тяжелых металлов происходит при использовании глин, обработанных 4 М HCl: Cu^{2+} – при pH 6 и составляет 90 %, так как в промежутке pH от 5 до 6 наблюдается адсорбция меди без ее осаждения в виде гидроксида, а Zn^{2+} – при pH 5 и составляет 98,8 %, в связи с тем, что при pH от 5 до 7 цинк находится в ионном состоянии.

По результатам исследования были построены изотермы адсорбции ионов меди и ионов цинка на природной и модифицированной бентонитовой и монтмориллонитовой глинах соответственно (рисунок 2). Вид изотерм адсорбции демонстрируют процесс мономолекулярной адсорбции. Они отражают степень сродства ионов металлов к сорбентам. По изотермам адсорбции определяются некоторые характеристики процесса.

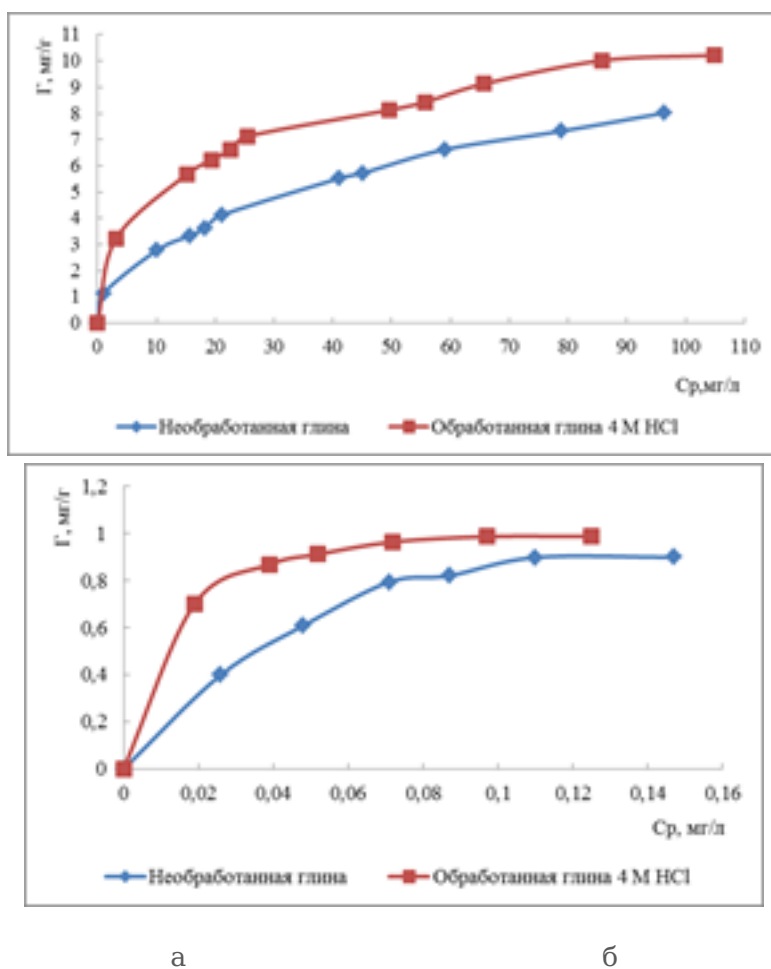


Рисунок 2. Изотермы адсорбции ионов меди на бентонитовой глине (а) и ионов цинка на монтмориллонитовой глине (б)

С помощью уравнения Ленгмюра обработали изотермы адсорбции:

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

в линейной форме:

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

где Γ – величина адсорбции, мг/г;

Γ_{∞} – предельная величина адсорбции, мг/г;

K_L – константа адсорбционного равновесия;

C_p – равновесная концентрация, мг/л.

По линейным изотермам Ленгмюра (рисунок 3) графически определили следующие параметры: Γ_{∞} (предельная величина адсорбции) и K_L (константа адсорбционного равновесия). Результаты представлены в таблице 2.

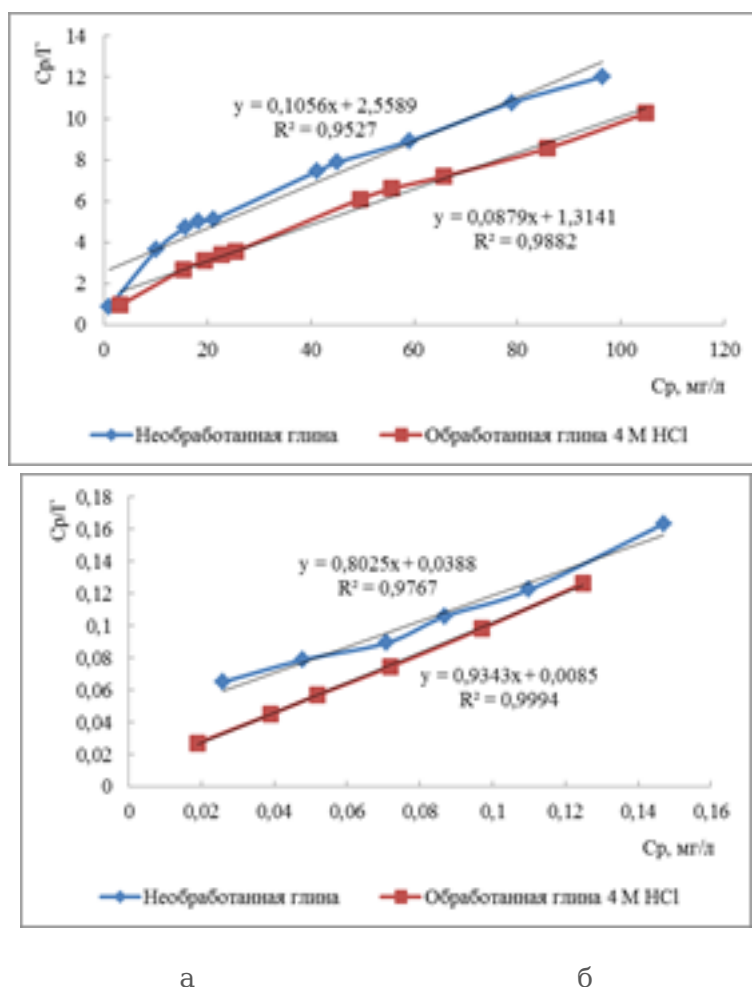


Рисунок 3. Изотермы адсорбции в линейных координатах уравнения Ленгмюра ионов меди на бентонитовой глине (а) и ионов цинка на монтмориллонитовой глине (б)

Полученные данные говорят о том, что чем больше значения констант адсорбционного равновесия, тем сильнее проявляются взаимодействия между адсорбентами и адсорбатами.

Для расчетов также используется уравнение Фрейндлиха [6-7]:

Параметры адсорбции ионов меди и цинка на бентонитовой и монтмориillonитовой глинах

Название глины	Форма глины	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Γ_{∞} , мг/г	KL	R^2	KF	n	N
Бентонитовая глина (извлечение Cu^{2+})	природная форма	10,05	14,45	0,9882	1,89		2,2
	Н-форма	11,76	15,56	0,9527	1,25		4,0
Монтмориллонитовая глина (извлечение Zn^{2+})	Природная форма	1,14	13,42	0,9767	1,21		2,3
	Н-форма	1,33	79,09	0,9994	1,54		4

Благодаря константам уравнения Фрейндлиха можно проводить сравнение активности адсорбционного материала по отношению к тяжелым металлам в различных формах. Из полученных результатов следует, что бентонитовая и монтмориллонитовая глины, которые содержат монтмориллонит в Н-форме, являются более активными, чем природная.

Заключение

По результатам исследований установлено, что модифицирование методом кислотной обработки увеличивает сорбционную способность природных глин, это можно объяснить тем, что происходит образование пор в результате растворения полуторных оксидов. Также можно сделать вывод, что глины, обработанные именно 4 М соляной кислотой, обладают более высокими адсорбционными характеристиками по отношению к ионам меди и цинка чем их природные формы.

Наиболее эффективной кислотностью для изучения процесса сорбции меди на бентоните является $\text{pH}=6$, а для сорбции цинка на монтмориллоните - $\text{pH}=5$.

Изотермы адсорбции цинка и меди хорошо описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха.

Бентонитовая и монтмориллонитовая глины представляют собой наиболее перспективными природными адсорбентами для извлечения ионов меди и цинка из водных растворов.

Список литературы:

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году», 2014. – 463 с.
2. Рамазанов, А. Ш. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил, Д. А. Свешникова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, – Вып. 5. – С. 672-682.
3. Каныгина, О. Н. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной / О. Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9(170). – С. 160-163.
4. Костин, А. В. Особенности сорбции ионов никеля и меди на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области / А. В. Костин [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2009. – № 12. – С. 37-41.
5. Мосталыгина, Л. В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л. В. Мосталыгина, Е. А. Чернова, О. И. Бухтояров // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2012. – № 24. – С. 57-61.
6. Пимнева, Л. А. Снижение содержания ионов цинка в природных водах глиной, содержащей монтмориллонит / Л. А. Пимнева, Д. О. Рогов, К. А. Ларионова // Успехи современного естествознания. – 2020. – № 4. – С. 135-139.
7. Марков, В. Ф. Коллоидная химия: примеры и задачи / В. Ф. Марков, [и др.]. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2015. – С. 188. ISBN 978-5-7996-1435-5.