

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ, КАДМИЯ И ЦИНКА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНОЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ ИНДИВИДУАЛЬНОМ И СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

© 2014 Л. В. Мосталыгина, А. В. Костин, О. И. Бухтояров, А. Г. Мосталыгин

*Курганский государственный университет, ул. Гоголя, 25, 640669 Курган, Россия
e-mail: analyt@kgsu.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2014 г.

АННОТАЦИЯ. Получены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в интервале исходных концентраций от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л. Установлена разница в сорбционном поведении глины в системах, содержащих один, два и три металла одновременно. В системе глина — индивидуальный раствор соли металла наблюдается увеличение сорбции в ряду $\text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Для бинарных эквимольных растворов и растворов, содержащих одновременно три иона, происходит увеличение сорбции каждого из ионов, в большей степени для солей цинка и меди. Порядок в ряду сорбции остается таким же, как для индивидуальных растворов

Ключевые слова: изотерма сорбции, ионы меди, кадмия и цинка, бентонитовая глина.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы являются отходами промышленных процессов. Среди приоритетных загрязнителей выделяют кадмий, медь, свинец, цинк, причем в природных объектах и промышленных водах они часто встречаются вместе в разных сочетаниях. Поведение металлов в таких системах при их совместном присутствии отличается от их поведения в индивидуальном растворе. Попадая в организм человека, тяжелые металлы вызывают острые или хронические отравления. Известно, что тяжелые металлы выводятся из организма с большим трудом. До настоящего времени актуальной остается проблема поиска эффективных природных сорбентов, способных мягко влиять на концентрации таких металлов, как в природных объектах, так и в живом организме. К числу таких сорбентов, несомненно, относятся бентонитовые глины. В последние годы многие исследования посвящены изучению бентонитовых глин разных месторождений (месторождения Белгородской области, Мухорталинское месторождение, Камалинское месторождение, глины Туниса, Южной Африки и др.) [1—14]. Нами на протяжении десяти лет исследуются бентонитовые глины Зырянского месторождения Курганской области, которые имеют особенности в сравнении с глинами других месторождений [15—20]. В литературе имеются отдельные

работы по изучению поведения ионов металлов на некоторых сорбентах при совместной сорбции из растворов [21—23].

Целью данной работы являлось изучение сорбции ионов трех тяжелых — меди, кадмия и цинка из растворов их солей при индивидуальном и совместном присутствии, выявление влияния ионов металлов при совместном их присутствии в растворе на сорбционное поведение глины. Для установления характера взаимодействия тяжелых металлов с сорбентом, в том числе при совместной сорбции, определялись термодинамические параметры сорбции и зависимость величины сорбции от pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве природного сорбента нами использовалась бентонитовая глина Зырянского месторождения Курганской области. Нативную глину комковую получали на предприятии ОАО «Бентонит» (г. Курган). Глину измельчали в лабораторных условиях и высушивали при температуре 105 ± 5 °С в сушильном шкафу в течение 3 часов. Глину растирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния и использовали для дальнейших исследований. Характеристики бентонитовой глины Зырянского месторождения изучены нами ранее [16]. Показано, что пороодообразующим минералом

бентонитовой глины Зырянского месторождения является монтмориллонит, соответствующий формуле $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и обладает высокой удельной поверхностью и емкостью катионного обмена, поэтому сорбция на таком природном материале должна быть эффективна.

Для исследования брали навеску глины массой 1.0000 г (аналитические весы — GR-200 фирмы A&D (Япония) в расчете на 50.00 мл модельного раствора. Модельные растворы нитратов меди (II), кадмия (II) и цинка (II) имели концентрации от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л. Исходные растворы солей тяжелых металлов готовили из ГСО. Растворы с меньшими концентрациями готовили методом последовательного разбавления. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии («Комплекс вольтамперометрический СТА» ООО «ЮХМ», Россия, интервал определяемых концентраций 0.0005—0.1 мг/л, случайная погрешность не более 5%). Раствор соли соответствующего металла или раствор смеси солей в эквимольных количествах оставляли в контакте с глиной в течение 24 часов. После этого глину отделяли центрифугированием и определяли содержание металла в растворе после сорбции.

Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m_2}$$

где a — адсорбция (ммоль/г); C_0 — исходная концентрация иона металла (ммоль/л); C_p — равновесная концентрация иона металла (ммоль/л); V — объем раствора соли металла (л); m_2 — масса глины (г).

Для определения сорбционной способности глины при различных pH модельного раствора устанавливали соответствующее значение pH с помощью 0.1M раствора HNO_3 и 0.1M раствора NaOH . Значение pH контролировали с помощью pH-метра-иономера «Эксперт-001» (ООО «Эко-никс-Эксперт», Россия).

Определялись термодинамические и кинетические параметры сорбции в интервале температур от 293 К до 333 К. Постоянная температура поддерживалась с помощью термостатирования в ультратермостате УТ-15У42.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия Гиббса является критерием направления процесса и равновесия в системе при изобарно-изотермических условиях, которая связана известным соотношением с двумя другими важными термодинамическими функциями: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Для установления характера взаимодействия тяжелых металлов с сорбентом определены термодинамические параметры сорбции, которые рассчитаны из изотерм сорбции ионов меди, кадмия и цинка полученных при трех температурах 293, 303, 313 К.

Из уравнения Вант-Гоффа определены величины ΔS^0 и ΔH^0 , а затем ΔG^0 . Уравнение Вант-Гоффа для сорбционных процессов:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \text{ где}$$

ΔS^0 — стандартная энтропия сорбционного процесса (Дж/моль·К);

ΔH^0 — стандартная энтальпия сорбционного процесса (Дж/моль);

R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

T — абсолютная температура (К);

K_D — константа распределения ионов металла между сорбентом и раствором. Константу распределения рассчитывают по формуле:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p}, \text{ где}$$

C_0 — исходная концентрация иона металла (моль/л);

C_p — равновесная концентрация иона металла (моль/л);

Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции ионов меди, кадмия и цинка

Ион металла	T , К	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль
1	2	3	4
Cu^{2+}	293	-7.51	4.26
	313	-8.31	4.26

Окончание табл. 1

1	2	3	4
	333	-9.12	4.26
Cd ²⁺	²⁹ 3	-3.65	5.95
	313	-4.31	5.95
	333	-4.96	5.95
Zn ²⁺	293	-2.63	7.89
	313	-3.35	7.89
	333	-4.07	7.89

Отрицательные значения ΔG^0 указывают на самопроизвольное протекание процесса сорбции ионов данных металлов бентонитовой глиной. Величины ΔH^0 свидетельствуют, что процесс сорбции всех металлов эндотермический. Процесс диффузии ионов к поверхности твердого вещества является эндотермическим, так как образование аква- и гидроксокомплексов ионов металлов в растворе также идет с поглощением тепла. Реакции ионного обмена с катионами обменного комплекса глины протекают с поглощением тепла, так как на разрыв связи О-Н / О-Na (K, Mg, Ca) необходима энергия. Очевидно, именно три этих процесса влияют в большей степени на величину ΔH^0 .

Значения ΔS^0 положительны для всех изученных систем, что может свидетельствовать о структурных изменениях сорбата и сорбента в процессе сорбции и приводит к увеличению неупорядочен-

ности частиц сорбента в растворе при поглощении ионов металлов.

Исследована сорбция ионов цинка, кадмия и меди при индивидуальном и совместном присутствии в растворе. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} в интервале исходных концентраций от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л представлены на рис. 1—3. Установлена разница в сорбционном поведении глины в системах, содержащих один, два и три металла одновременно. Максимальная сорбция иона металла наблюдалась из индивидуального раствора соли меди, минимальная — из раствора соли кадмия (табл. 2). Однако присутствие в растворе ионов двух металлов одновременно приводило к возрастанию величины сорбции для каждого из них (рис. 1—3, табл. 2).

Из табл. 2 следует, что сорбция хорошо описывается как тем, так и другим уравнением.

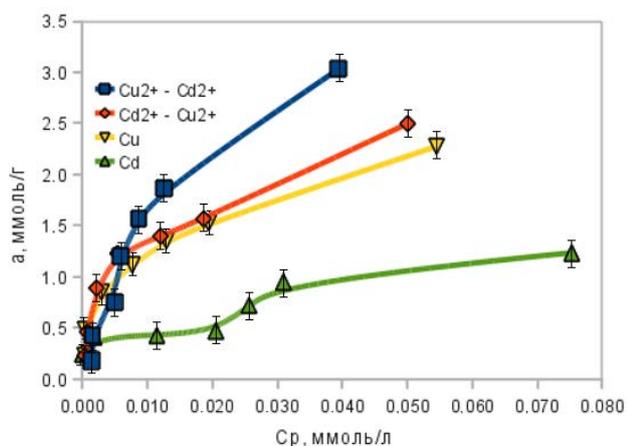


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди (Cu^{2+}), кадмия (Cd^{2+}), меди в присутствии кадмия (Cu^{2+} — Cd^{2+}) и кадмия в присутствии меди (Cd^{2+} — Cu^{2+})

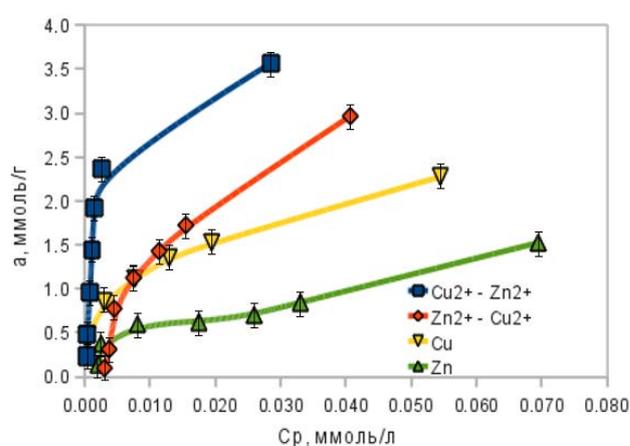


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}), меди в присутствии цинка (Cu^{2+} — Zn^{2+}) и цинка в присутствии меди (Zn^{2+} — Cu^{2+})

Таблица 2. Расчет параметров сорбции и коэффициентов корреляции (r) по уравнению Ленгмюра (a_{∞} , K) и Фрейндлиха (n , K) ионов меди, цинка и кадмия из индивидуальных растворов и при совместном присутствии

Система	Расчет по уравнению Ленгмюра			Расчет по уравнению Фрейндлиха		
	a_{∞}	K	r	n	K	r
Cu	2.420	0.0064	0.9633	0.3958	7.527	0.9933
Cu-Cd	4.986	0.0235	0.9884	0.7783	50.701	0.9553
Cu-Zn	3.919	0,0027	0.9707	0.5429	38.851	0.8647
Cu-Cd-Zn	5.131	0.0033	0.9721	0.4723	12.674	0.7784
Cd	1.356	0.0159	0.8574	0.1691	1.308	0.9060
Cd-Cu	2.658	0.0066	0.9692	0.4479	10.486	0.9827
Cd-Zn	1.450	0.0045	0.9667	0.3210	9.676	0.9395
Cd-Cu-Zn	1.915	0.01502	0.9771	0.9732	188.278	0.9573
Zn	1.790	0.0243	0.9139	0.5081	5.2733	0.9597
Zn-Cu	4.697	0.0246	0.9873	1.1060	158.758	0.9366
Zn-Cd	2.515	0.0046	0.9777	0.5316	17.437	0.8435
Zn-Cd-Cu	4.339	0.0037	0.9879	0.5551	39.182	0.9502

Сорбция ионов меди и кадмия при совместном присутствии в растворе (эквимольные количества) увеличивалась в 2 раза. Сорбция ионов меди в присутствии цинка возросла в 1.6 раз, а ионов цинка в присутствии ионов меди — в 2.6 раз. Сорбция ионов цинка и кадмия при совместном присутствии увеличивалась на 30% и 10% соответственно, по

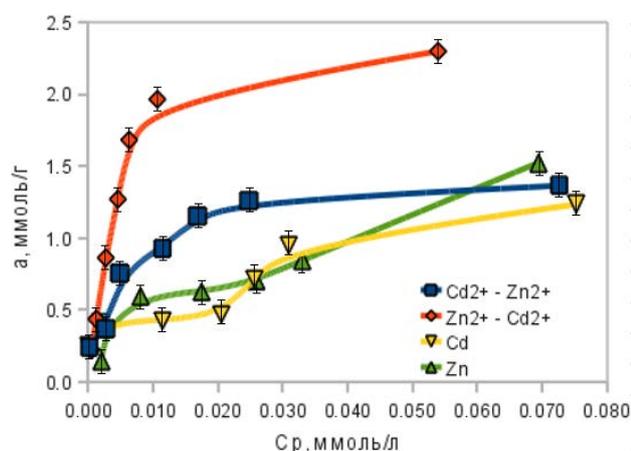


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов кадмия (Cd^{2+}), цинка (Zn^{2+}), кадмия в присутствии цинка ($Cd^{2+} - Zn^{2+}$) и цинка в присутствии кадмия ($Zn^{2+} - Cd^{2+}$)

сравнению с сорбцией этих ионов из индивидуальных растворов.

Для выяснения причин увеличения сорбции при совместном присутствии ионов металлов в растворе изучали зависимости сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов их солей от pH. Предварительные исследования показали, что системы раствор соли металла — глина имеют pH 8.2—9.8. По логарифмической зависимости сорбции от pH определили pH полусорбции ($pH_{50\%}$) для

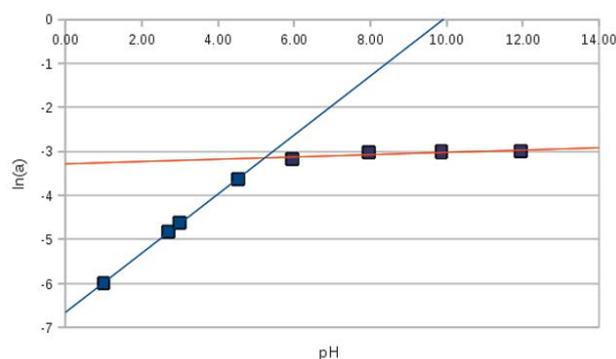


Рис. 4. Логарифмическая зависимость сорбции от pH в растворе соли кадмия

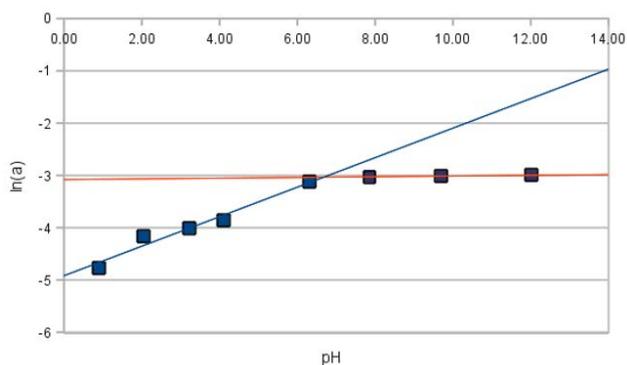


Рис. 5. Логарифмическая зависимость сорбции от pH в растворе соли меди

ионов меди, кадмия и цинка, которые совпадают с началом образования комплексов $Me(OH)^+$ (рис. 4—6). Для ионов кадмия $pH_{50\%}$ равно — 4.9; меди — 6.7; цинка — 5.3.

Таким образом, в условиях получения изотерм сорбции основным лимитирующим процессом является образование гидрокомплексов ионов металлов $Me(OH)^+$ на поверхности бентонитовой глины, наряду с этим, как показывают распределительные диаграммы, при pH больше 9 начинается образование малорастворимых комплексов $Me(OH)_2$, что подтверждается имеющимися литературными данными [24]. Рядом исследователей установлено, что поглощательная способность монтмориллонита по отношению к положительно заряженным гидрокомплексам тяжелых металлов $Me(OH)_x^{n-x}$ выше, чем к ионам Me^{n+} [11, 13]. Наряду с этим на поверхности глины могут образовываться внешнесферные комплексы, в том числе полядерные [25, 26], при этом происходит образование связи между лигандами поверхности и координационной водой металла. При увеличе-

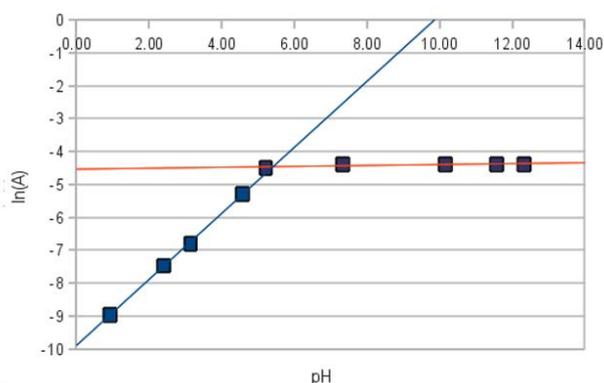


Рис. 6. Логарифмическая зависимость сорбции от pH в растворе соли цинка

нии концентрации ионов металла возможно образование более устойчивых внутрисферных комплексов с высвобождением молекул воды [26]. Таким образом, увеличение сорбции при совместном присутствии ионов металлов в растворе можно связать с образованием смешанных гидроксокомплексов металлов.

Исследование растворов включающих ионы трех металлов показало, что сорбция иона металла из индивидуального раствора ниже, чем из раствора, содержащего все три катиона в эквимольных количествах (табл. 2). Сорбция ионов цинка в присутствии ионов кадмия и меди увеличилась в 2.4 раза, сорбция меди в присутствии кадмия и цинка — в 2.1 раз, а сорбция кадмия (в присутствии меди и цинка) увеличилась на 30%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процессы сорбции ионов меди, кадмия и цинка при индивидуальном и совместном присутствии и выявлены следующие закономерности:

1) сорбция ионов тяжелых металлов бентонитовой глиной представляет собой самопроизвольный эндотермический процесс специфической обратимой адсорбции;

2) в процессе адсорбции происходит увеличение энтропии для всех изученных систем, что может свидетельствовать о структурных изменениях сорбата и сорбента в процессе сорбции;

3) в системе глина — индивидуальный раствор соли металла наблюдается увеличение сорбции в ряду $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$

4) для бинарных эквимольных растворов и растворов, содержащих одновременно три иона, происходит увеличение сорбции каждого из ионов, в большей степени для солей цинка и меди. Порядок в ряду сорбции остается таким же, как для индивидуальных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Везенцев А. И., Трубицин М. А., Романцак А. А. // Горный журнал. 2004. № 1. С. 51—52.
2. Везенцев А. И., Голдовская Л. Ф., Кормош (Баранникова) Е. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 410—413.
3. Везенцев А. И., Голдовская Л. Ф., Воловичева Н. А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807—811.
4. Везенцев А. И., Королькова С. В., Воловичева Н. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 115—120.
5. Бадмаева С. В., Ханхасаева С. Ц. // Вода: Химия и экология. 2014. № 5 (71). С. 110—115.

6. Гаськова О. Л., Кабанник В. Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. № 4. С. 359—369.
7. Кондратьев Е. В., Комарова Л. Ф. // Экология и промышленность России. 2010. № 3. С. 54—57.
8. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. № 1. С. 179—183.
9. Юнусов М. Ю., Кариев А. Р., Пиров Т. Т. и др. // Доклады Академии наук республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 2. С. 145—148.
10. Naseem, R., Tahir S. S. // Wat. Res. 2001. V. 35. № 16. P. 3982—3986.
11. Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. P. 114—131.
12. Ghorbel-Abid, Jrad A., Nahdi K., et al. // Desalination. 2009. V. 246. № 1—3. P. 595—604.
13. J. Zhu, et al. // Chemosphere. 2011. P. 484—489.
14. Wu X. L., Zhao Donglin, Yang S. T. // Desalination. 2011. V. 269. P. 84—91.
15. Костин А. В., Мосталыгина Л. В., Филистеев О. В. и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2009. № 12 (145). С. 37—41.
16. Бухтояров О. И., Мосталыгина Л. В., Камарев Д. Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 4. С. 518—524.
17. Мосталыгина Л., Елизарова С., Костин А. Бен-тонитовые глины: сорбционные процессы в природо-охраных технологиях. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, 2011. 176 с.
18. Щурова М. А., Мосталыгина Л. В., Елизарова С. Н. и др. // Инновации в науке. 2012. № 2. С. 19—24.
19. Костин А. В., Мосталыгина Л. В., Бухтояров О. И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 1. № 6. С. 949—957.
20. Костин А. В., Мосталыгина Л. В., Бирюкова Н. В. и др. // Материалы IV Международной конференции. Белгород, 2012. С. 221—226.
21. Степанова Е. А. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Н. Новгород., 2006. 135 с.
22. Маркова М. Е., Урьяш В. Ф., Степанова Е. А. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2008. Т. 36. С. 118—124.
23. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С. и др. // Аналитика и контроль. 2001. Т. 15. № 1. С. 87—95.
24. Charles F., et al. New York: Wiley, 1976. 489 p.
25. Jolivet J. P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis — From Solution to Solid State / John Wiley & Sons, Ltd. 2000. 321 p.
26. Kopylovich M. N., et al. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. P. 163—178.

Мосталыгина Лидия Витальевна — к. х. н., доцент, начальник научно-исследовательского отдела, заведующий кафедрой физической и прикладной химии, Курганский государственный университет; тел.: (912) 8320517, e-mail: mlida59@rambler.ru.

Костин Александр Вадимович — старший преподаватель кафедры физической и прикладной химии, Курганский государственный университет; тел.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Бухтояров Олег Иванович — д. х. н., профессор, советник ректората, Курганский государственный университет; тел.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Мосталыгин Александр Григорьевич — к. т. н., доцент, кафедра инноватики и менеджмента качества, Курганский государственный университет; тел.: (3522) 467273; e-mail: analyt@kgsu.ru

Mostalygina Lydia V. — Cand. Ssci. (Chem.), Associate Professor, Head of Research Department, Head of Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University; tel.: (912) 8320517, e-mail: mlida59@rambler.ru.

Kostin Alexandr V. — Senior Lecturer, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University; tel.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Bukhtoyarov Oleg Ivanovich — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Adviser of Administration, Kurgan State University; tel.: (3522) 467273, e-mail: analyt@kgsu.ru

Mostalygin Alexandr Grigorjevis — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Innovation and Quality Management Subdepartment, Kurgan State University; (3522) 467273; e-mail: analyt@kgsu.ru