



УДК 544.723.21; 628.316.12(13)

## Сорбция катионов меди и никеля на слоистых алюмосиликатах

Свиридов А.В.<sup>1</sup>, Юрченко В.В.<sup>1</sup>, Свиридов В.В.<sup>1</sup>, Ганебных Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФБГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург

<sup>2</sup>Федеральное бюджетное унитарное предприятие Екатеринбургский медицинский научный центр (ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора РФ), Екатеринбург

Поступила в редакцию 08.09.2015 г.

Изучены термодинамические параметры процесса адсорбции ионов меди и никеля из водных растворов на природных и модифицированных гидрозолях монтмориллонита (ММ). Получены изотермы адсорбции ионов меди и никеля на монтмориллоните. Определены значения предельной адсорбции ионов металлов и термодинамические параметры процесса адсорбции. Установлены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов на природных и модифицированных монтмориллонитах.

**Ключевые слова:** термодинамика процесса адсорбции, модифицированный монтмориллонит, ионы тяжелых металлов, коллоидные сорбенты, модификация поверхности, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

## Sorption of copper and nickel cations in the layered aluminosilicates

Sviridov A.V.<sup>1</sup>, Yurchenko V.V.<sup>1</sup>, Sviridov V.V.<sup>1</sup>, Ganebnykh E.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg

<sup>2</sup>Yekaterinburg Medical Research Center, Ekaterinburg

The work is devoted to studying the adsorption of copper and nickel ions on natural and modified layered aluminosilicate - montmorillonite, as well as its determination of thermodynamic parameters. The adsorption process was investigated on model solutions of copper (II) and nickel (II) - ions of heavy non-ferrous metals with high toxicity and abundance as natural pollution and industrial water.

A substantial increase in the sorption capacity of the native-aluminosilicate by modifying its surface. The contributions of energy and structural components of the adsorption process.

Received and investigated sorbents can be used for sewage treatment metallurgical and galvanic production from ions of heavy and non-ferrous metals.

**Keywords:** Thermodynamics of the adsorption process, the modified montmorillonite, heavy metal ions, colloidal sorbents, surface modification, enthalpy, entropy, Gibbs energy

### Введение

В последнее время существенно возрос интерес к сорбционным свойствам слоистых алюмосиликатов, используемых в качестве сорбентов [1-3]. Это связано в первую очередь с особенностями их структуры, подверженной самопроизвольным деформациям в процессах адсорбции [4,5]. Наиболее отчетливо указанные особенности проявляются для такого слоистого алюмосиликата, как

монтмориллонит (ММ). Известно, что структурный слой состоит из двух кремнекислородных слоев, в которых каждый атом кремния находится в тетраэдрической координации с окружающими его атомами кислорода и которые связаны со слоем ионов алюминия, находящимся в октаэдрической координации с кислородом кремнекислородных слоев [4,5]. При этом связи между слоями чрезвычайно слабы, так что вода или другие полярные молекулы могут внедряться между слоями минерала, которые набухают до такой степени, что слои могут оказаться коллоидно-диспергированными в среде набухания.

Ранее нами [6,7] было показано, что сорбционная емкость природного ММ может быть резко увеличена за счет модификации его поверхностных слоев. В основу синтеза сорбентов был положен метод интеркаляции, заключающийся в введении различных по природе прекурсоров в межслоевое пространство саморасширяющихся наноразмерных ячеек ММ [6,7]. Однако причины этих позитивных изменений не вполне объяснимы, и их установление представляет актуальную задачу.

Целью данной работы явился термодинамический анализ результатов сорбции ионов тяжелых цветных металлов на природном и модифицированном ММ.

## Эксперимент

В работе были использованы природные бентонитовые глины Черкасского и Зырянского месторождений общего состава  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (табл. 1), обработанные гидрокарбонатом натрия для перевода образцов в натриевую форму.

Таблица 1. Состав бентонитовых глин Черкасского и Зырянского месторождений

	Состав, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	П.п.п.
Черкасский	51.9	17.1	7.92	1.18	1.53	0.21	0.26	8.78	10.26
Зырянский	54.9	16.1	6.3	1.6	2.2	0.38	0.69	8.50	9.33

Первый этап модификации бентонитовых глин состоял в их обработке растворами кальцинированной соды с целью замещения ионов кальция на ионы натрия. После обработки кальцинированной содой бентонитовые глины в натриевой форме (ММ) содержали 1.6-2.3% Na<sub>2</sub>O; 0.25-0.45% CaO.

Второй этап модификации порошкообразного ММ в Na-форме осуществляли посредством интеркаляционного внедрения в межслоевое пространство прекурсора – алюмината натрия, при непрерывном перемешивании в течение 30 мин до получения однородной массы. При промывке водой ММ прекурсор в водной фазе отсутствовал, что свидетельствовало о его прочном закреплении в фазе сорбента.

Для изучения термодинамических характеристик процесса сорбции на модифицированных и природных гидрозолях ММ использовали модельные растворы солей тяжелых металлов Cu (II), Ni (II). Выбор данных металлов был связан с их высокой токсичностью и распространенностью в качестве загрязнителей природных и промышленных вод.

Объектами проведенных исследований служили модельные водные растворы сульфата меди и сульфата никеля с концентрацией 0.5-55 мг/л по катиону и величиной рН 6.0–9.5. Эксперименты проводили по следующей методике. В испытуемый раствор при интенсивном перемешивании вводили гидрозоль ММ в

количестве 100 мг/л по твердой фазе. После установления адсорбционного равновесия в системе при медленном перемешивании в течение 30 мин твердую фазу отделяли центрифугированием. Остаточное содержание ионов металлов в фугате определяли атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре с пламенной атомизацией AAC-6650 Shimadzu.

### Обсуждение результатов

Процесс интеркаляции природного ММ неорганическими прекурсорами приводил к изменению его физико-химических свойств. Например, при использовании в качестве прекурсора алюмината натрия отрицательный заряд поверхности модифицированного ММ в щелочной среде возрастал в большей степени, чем заряд природного ММ. При уменьшении значений рН отрицательный поверхностный заряд природного ММ снижался незначительно, в то время как на модифицированном ММ он резко падал, а при величине рН равном 6.0 менялся на положительный (рис. 1).

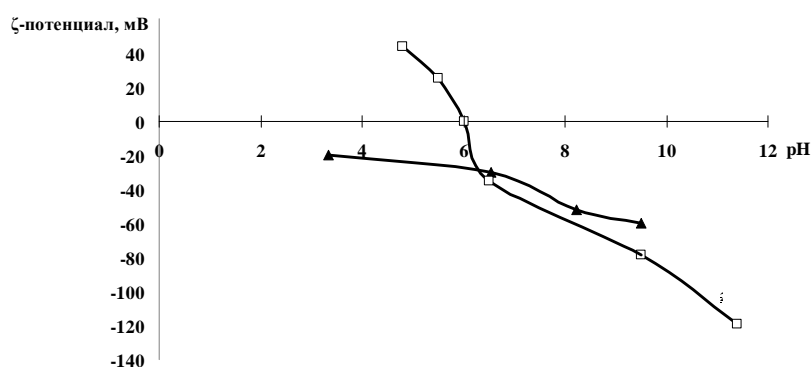


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала ( $\xi$ ) поверхности ММ от рН среды. 1 – природный ММ, 2 – модифицированный ММ.

Увеличение отрицательного заряда поверхности приводит к изменению реологических свойств ММ (рис. 2).

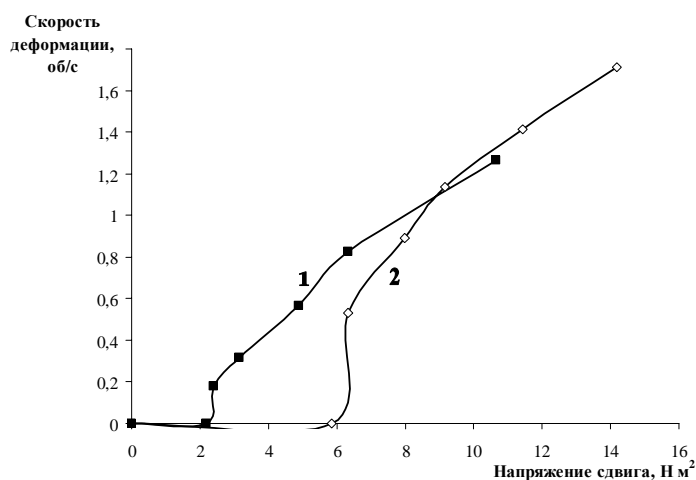


Рис. 2. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для модифицированного ММ (1) и природного ММ (2).

Так, в области значений рН 6.0-8.0 напряжение сдвига для модифицированного ММ становилось значительно меньшим, чем для природного. По нашему мнению, эти изменения связаны с расширением межслоевого пространства ММ вследствие увеличения отрицательного заряда поверхностных слоев. Это подтверждается рентгенографическими исследованиями [5, 8], показавшими, что расстояние между слоями ММ может изменяться в пределах 0.8-1.5 нм.

Последующие эксперименты показали, что выявленные изменения физико-химических свойств ММ позволяют резко увеличить эффективность адсорбции ионов металлов на их поверхности.

В ходе проведенных экспериментов были получены изотермы адсорбции ионов меди и никеля на природном (рис. 3-4) и модифицированном алюминатом натрия ММ (рис. 5-6).

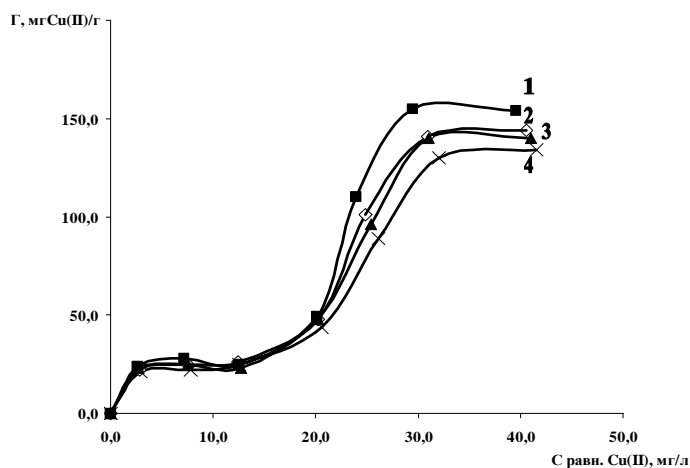


Рис. 3. Изотермы адсорбции меди (Г) на природном ММ в диапазоне температур 278-353 К. 1 – 278 К, 2 – 298 К, 3 – 313 К, 4 – 353 К.

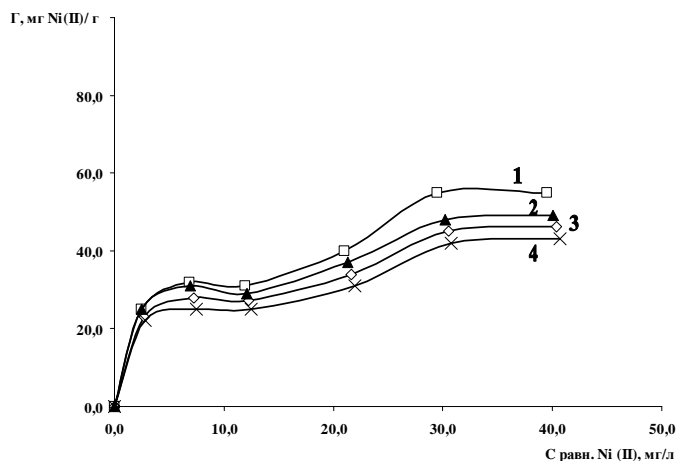


Рис. 4. Изотермы адсорбции никеля (Г) на природном ММ в диапазоне температур 278-353 К. 1 – 278 К, 2 – 298 К, 3 – 313 К, 4 – 353 К.

Для природных немодифицированных ММ (рис. 3-4) характерна двухступенчатая адсорбция. Для ММ после модифицирования характерна одноступенчатая адсорбция. Было установлено, что каждая из изотерм адсорбции и её отдельных участков описывается уравнением адсорбции Ленгмюра.

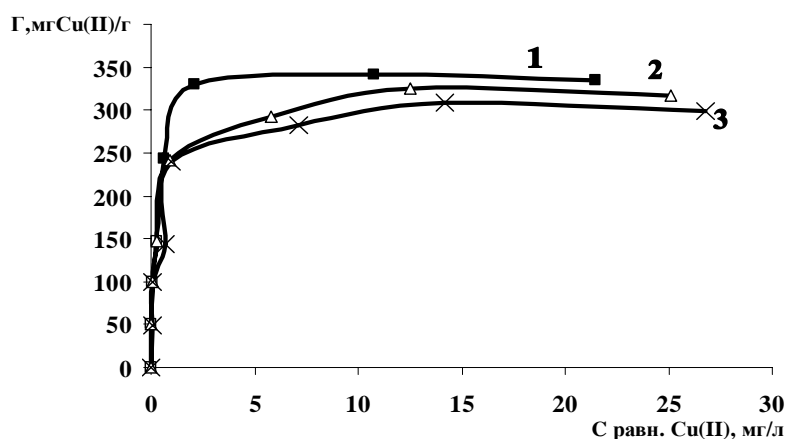


Рис. 5. Изотермы адсорбции меди (Г) на модифицированном ММ в диапазоне температур 278-353 К. 1 – 278 К, 2 – 313 К, 3 – 353 К.

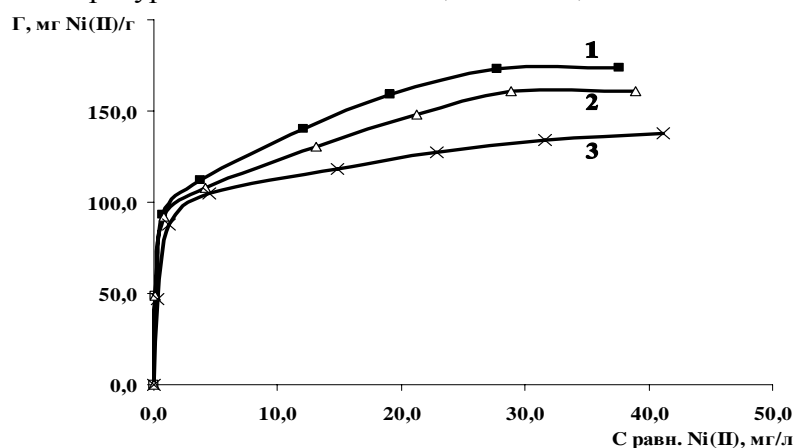


Рис. 6. Изотермы адсорбции никеля (Г) на модифицированном ММ в диапазоне температур 278-353 К. 1 – 278 К, 2 – 313 К, 3 – 353 К.

В каждом из экспериментов определяли предельную адсорбцию и константу адсорбционного равновесия из изотерм адсорбции при различных температурах по линеаризованному уравнению Ленгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, мг/г;  $\Gamma_{\infty}$  – величина предельной адсорбции, мг/г;  $K$  – константа адсорбционного равновесия,  $\text{дм}^3/\text{мг}$ ;  $C$  – равновесная концентрация ионов металлов в объеме,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

Для расчета термодинамических характеристик адсорбции ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ) использовали уравнения изотермы и изобары в интегральном виде, исходя из предположения, что  $\Delta H$  в указанном узком интервале температур не зависит от температуры:

$$\Delta G = -RT \ln K, \ln K = -\frac{\Delta H_T}{RT} + \text{const}$$

По рассчитанным значениям  $\Delta G$  и  $\Delta H$  определяли значения  $\Delta S$  по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Рассчитанные термодинамические параметры процессов сорбции ионов меди и никеля на природном и модифицированном ММ представлены в таблицах 2-3.

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции никеля на монтмориллонитах

Термодинамический параметр	Природный ММ			
	1-я ступень адсорбции			
Температура, К	278	298	313	353
$\Gamma_{\max}$ , мг/г	28.6	33.0	30.1	26.0
$\Delta G$ , кДж/моль	-27.031	-28.484	-32.003	-34.615
$\Delta H$ , кДж/моль	-11.560			
$\Delta S$ , Дж/моль·К	65.3			
	2-я ступень адсорбции			
Температура, К	277	293	313	353
$\Gamma_{\max}$ , мг/г	22.7	28.7	23.2	
$\Delta G$ , кДж/моль	-20.535	-22.314	-23.682	-25.668
$\Delta H$ , кДж/моль	-2.131			
$\Delta S$ , Дж/моль·К	67.4			
Термодинамический параметр	Модифицированный ММ			
Температура, К	288	298	311	333
$\Gamma_{\max}$ , мг/г	149.9	178.6	163.9	139.1
$\Delta G$ , кДж/моль	-23.762	-25.825	-26.900	-28.644
$\Delta H$ , кДж/моль	-1.664			
$\Delta S$ , Дж/моль·К	80.9			

Таблица 3. Термодинамические параметры адсорбции меди на гидрозолях монтмориллонита

Термодинамический параметр	Природный ММ			
	1-я ступень адсорбции			
Температура, К	277	293	313	353
$\Gamma_{\max}$ , мг/г	27.5	25.2	23.0	26.2
$\Delta G$ , кДж/моль	-26.344	–	–	-32.514
$\Delta H$ , кДж/моль	-3.476			
$\Delta S$ , Дж/моль·К	82.3			
	2-я ступень адсорбции			
Температура, К	277	293	313	353
$\Gamma_{\max}$ , мг/г	123.5	126.6	126.6	133.3
$\Delta G$ , кДж/моль	-21.733	-24.467	-23.816	-25.965
$\Delta H$ , кДж/моль	-8.506			
$\Delta S$ , Дж/моль·К	49.9			
Термодинамический параметр	Модифицированный ММ			
Температура, К	278	298	313	333
$\Gamma_{\max}$ , мг/г	309.6	340.1	305.8	289.9
$\Delta G$ , кДж/моль	-29.765	-31.678	-34.045	-34.751
$\Delta H$ , кДж/моль	-3.442			
$\Delta S$ , Дж/моль·К	95.3			

Анализ термодинамических параметров приводит к следующим заключениям: для всех изотерм адсорбции энергетическая составляющая адсорбции

$\Delta H$  имеет отрицательные значения, свойственные для экзотермического процесса. Абсолютные величины  $\Delta H$  отличаются друг от друга и зависят как от природы металла, так и от природы сорбента. Общим является то, что их абсолютные значения находятся в пределах, характерных для физической адсорбции.

Вместе с тем, при анализе структурной (энтропийной) составляющей адсорбции обнаружены специфические особенности её поведения. Обычно при адсорбции на твердых сорбентах структурная составляющая  $T\Delta S$  имеет отрицательные значения, что связывают с упорядочением ионов сорбтива на поверхности сорбента [9]. Необычность изменения структурной составляющей на коллоидных слоистых сорбентах связана во всех случаях с её положительными значениями ( $T\Delta S > 0$ ). По нашему мнению такие изменения обусловлены «разрыхляемостью» поверхностных слоев в нанометрических порах сорбента, т.е. разупорядоченностью диполей воды при взаимодействии ионов металлов с активными участками поверхности. Такие необычные эффекты в практике адсорбции встречаются редко. Некоторую аналогию можно провести лишь с ферментативными процессами адсорбции и катализа [9]. По нашему мнению это не случайно, поскольку, в отличие от твердых сорбентов (с жестким каркасом) ММ обладают свойствами самопроизвольного расширения и сжатия слоистой структуры, а также относительного сдвига активных участков контактирующих слоев.

В пользу этих предположений говорит и тот факт, что внедрение в структуру ММ прекурсоров увеличивает абсолютные положительные значения структурной составляющей. При этом меняется характер изотерм адсорбции и существенно увеличивается значение максимальной (предельной) адсорбции.

Очевидно, что при адсорбции ионов металлов на природном ММ на первом этапе заполняются наиболее активные адсорбционные участки поверхности, а на втором этапе имеет место полислойная адсорбция за счет образования связи «металл-металл». На модифицированном ММ наблюдается монослойная адсорбция, что по нашему мнению связано с увеличением отрицательного заряда поверхности и количества активных участков.

Установлено, что использование прекурсоров при модифицировании поверхности ММ, позволяет существенно увеличить сорбционную емкость по сравнению с природной формой ММ. Предельная адсорбция меди на сорбентах, подвергнутых интеркаляции, достигает 305-340 мг/г (4.8-5.34 ммоль/г), в то время как для природного ММ – 23-26.2 мг/г (0.36-0.41 ммоль/г). Предельная адсорбция никеля на модифицированных сорбентах достигает величин 139-179 мг/г (2.37-3.05 ммоль/г), в то время как для природного ММ – 26-33 мг/г (0.44-0.56 ммоль/г).

Сорбционная емкость синтезированных нанодисперсных сорбентов сопоставим с емкостью традиционных ионообменных материалов. Например, максимальное значение динамической обменной емкости по меди для катионитов КУ-2х8 и КБ-4 в Na-форме составляет 4.1 и 6.3 мг-экв/г [10].

Дополнительным преимуществом исследованных сорбентов является то, что увеличение солевого фона раствора не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на сорбционную емкость (вплоть до концентраций хлорида натрия 500-800 мг/дм<sup>3</sup>). Для большинства ионообменных смол ёмкость по меди в сильной степени зависит от солевого фона растворов. Например, для селективного к меди катионита СТ-1 сорбируемость меди снижается с 30 до 10–16 мг/г при увеличении солевого фона [10].

Отмеченные особенности открывают широкие возможности интеркаляционного синтеза сорбентов и катализаторов на основе ММ с различными по природе и концентрации прекурсорами.

## Заключение

В ходе исследования процесса адсорбции меди и никеля на модифицированных ММ была выявлена высокая эффективность извлечения ионов металлов из водных растворов. Установлена возможность повышения сорбционной емкости природного ММ методом интеркаляции. Существенное увеличение сорбционной емкости модифицированного ММ получено за счет возрастания доли активных сорбционных центров на поверхности и в межпакетном пространстве ММ.

Проведен термодинамический анализ адсорбции меди и никеля на природном модифицированном ММ; определены вклады энергетической и структурной составляющих адсорбции.

## Список литературы

1. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. // *Известия Челябинского научного центра*. 2004. № 1 (22). С. 164-168.
2. Свиридов А.В., Ермаков Д.В., Елизаров В.А., Ганебных Е.В. // *Материалы Международного симпозиума «Чистая вода России-2008»*. Екатеринбург. 2008. С. 574-580.
3. Лы Тхи Иен, Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Бельчинская Л.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 3. С.382-390.
4. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М. Госстройиздат. 1959. 285 с.
5. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев. Наук. Думка. 1981. 208 с.
6. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. // *Экология и промышленность России*. 2009. № 3. С. 28-30.
7. Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. // *Водное хозяйство России*. 2011. № 1. С.58-65.
8. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. М. Техносфера. 2011. 688 с.
9. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М. «Высшая школа». 1977. 280 с.
10. Формазюк Н.И. и др. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учебное пособие. Екатеринбург. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2005. 85 с.

## References

1. Ermakov D.V., Sviridov A.V., Ibatulina Yu.R., *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*, 2004, No 1 (22), pp.164-168.
2. Sviridov A.V., Ermakov D.V., Elizarov V.A., Ganebnykh E.V., *Mezhdunarodnyi simpozium «Chistaya voda Rossii-2008»*, Ekaterinburg, 2008, pp. 574-580.
3. Ly Tkhi Ien, Khokhlov V.Yu., Selemenev V.F., Bel'chinskaya L.I. *Dinamika sorbtсии ионov ammoniya na prirodnom kislотно- и shchelочно-aktivirovannom sorbente M45K20, Sorbtсионnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 3, pp.382-390.
4. Ailer R.K. *Kolloidnaya khimiya kremnezema i silikatov*. Moskva, Gosstroizdat, 1959, 285 p.
5. Tarasevich Yu.I. *Prirodnye sorbenty v protsessakh ochistki vody*. Kiev, Naukova dumka, 1981, 208 p.
6. Sviridov A.V., Ganebnykh E.V., Elizarov V.A., *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2009, No 3, pp.28-30.
7. Sviridov A.V., Nikiforov A.F., Ganebnykh E.V., Elizarov V.A., *Vodnoe khozyaistvo Rossii*, 2011, No 1, pp.58-65.
8. Yu-Ving Mai, Zhong-Zhen Yu., *Polimernye nanokompозity*, Moskva, Tekhnosfera, 2011, 688 p.
9. Berezin I.V., Martinek K. *Osnovy fizicheskoi khimii fermentativnogo kataliza*, Moskva, «Vysshaya shkola», 1977, 280 p.
10. Formazyuk N.I. et al., *Ochistka promyshlennykh stokov ot tyazhelykh metallov:*



---

учебное пособие., Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005, 85 p.

**Свиридов Алексей Владиславович** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии древесины ФБГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург

**Юрченко Владимир Васильевич** – ассистент кафедры химической технологии древесины ФБГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург.

**Свиридов Владислав Владимирович** – д.х.н., профессор кафедры химической технологии древесины ФБГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», Екатеринбург

**Ганебных Евгения Валерьевна** – научный сотрудник Федерального бюджетного унитарного предприятия Екатеринбургский медицинский научный центр, Екатеринбург.

**Sviridov Alexey V.** – Assistant professor of Department of Chemical Technology of wood Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, E-mail: [asv1972@mail.ru](mailto:asv1972@mail.ru)

**Yurchenko Vladimir V.** – Assistant of Department of Chemical Technology of wood Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, E-mail: [navijoy@inbox.ru](mailto:navijoy@inbox.ru)

**Sviridov Vladislav V.** – Professor of Department of Chemical Technology of wood Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, E-mail: [asv1972@mail.ru](mailto:asv1972@mail.ru)

**Ganebnykh Eugene V.** – Researcher of Yekaterinburg Medical Research Center, Ekaterinburg. E-mail: [e-v-g@el.ru](mailto:e-v-g@el.ru)