



УДК 546.6:574.4

Сорбционная способность природного и модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам меди в присутствии органических кислот

Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сяндюкова К.В., Музафаров Е.Н.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула

Поступила в редакцию 27.04.2016 г.

Физико-химическими методами охарактеризованы природный монтмориллонит (Саригюхское месторождение, Армения) и его монозамещенная натриевая форма: получены кислотно-основные характеристики и рентгенограммы анализируемых образцов. Приведены изотермы сорбции и кинетические характеристики процесса сорбции катионов меди на природной и модифицированной формах монтмориллонита в присутствии органических кислот и без них. Установлено, что сорбция на катионзамещенной натриевой форме монтмориллонита выше, чем на природной, что связано с увеличением емкости катионного обмена. Присутствие винной кислоты в растворе приводит к снижению сорбции катионов меди на всех формах монтмориллонита, так как в этом случае в растворе находятся комплексные соединения – тартраты меди. Аланин незначительно уменьшает сорбцию катионов меди на формах монтмориллонита, что связано с уменьшением pH раствора в процессе сорбции и неустойчивостью образующихся в кислой среде аминоккомплексов меди.

Ключевые слова: адсорбция, бентонит, ионы тяжелых металлов, органические кислоты, модификация глин.

Sorption capacity of natural and modified montmorillonite in relation to copper ions in the presence of organic acids

Dmitrieva E., Goryacheva A., Siundiukova K., Muzafarov E.

Tula State University, Tula, Russia

Natural montmorillonite (Sarigyukh deposit, Armenia) and its monosubstituted sodium form were characterized by physical and chemical methods. The acid-base characteristics and X-ray pictures of the analyzed samples are obtained. Sorption isotherms and kinetic characteristics are reported for sorption of copper cations on natural and modified forms of montmorillonite in the presence of organic acids and without them. It was found that sorption on cation-substituted sodium form of montmorillonite is higher than natural montmorillonite, due to the increase in the capacity of cationic exchange. The presence of tartaric acid in the solution leads to decrease of sorption of copper cations on all forms of montmorillonite, as in this case, the complex compounds are present as copper tartarate in the solution. Alanine insignificantly reduces the sorption of copper cations on montmorillonite, due to a decrease pH of solution in sorption process and instability of aminocomplexes of copper in acidic media.

Keywords: bentonite clay, Na-bentonite, adsorption, ions of heavy metals, copper, organic ligands

Введение

Высокие адсорбционные, каталитические и ионообменные свойства минералов подкласса слоистых силикатов, возможность регулирования их структуры и

свойств, наличие крупных промышленных месторождений и дешевизна этих материалов создают серьезные предпосылки их использования во многих отраслях научно-производственной деятельности. В индустриальном плане это связано с широкими перспективами применения наноразмерных функциональных и композиционных слоисто-силикатных материалов в качестве катализаторов [1], сорбентов [2], сенсоров [3], электродов [4], антибактериальных материалов [5], фармацевтических препаратов [6], материалов лакокрасочной [7] и керамической промышленности [8] и др. [9]. В экологическом аспекте это обусловлено тем, что в настоящее время поиск сорбентов, наиболее эффективных для экологизации производственной деятельности в части защиты окружающей среды от загрязнения предполагает использование природных объектов [10, 11]. Монтмориллонит, основной порообразующий минерал глины, обладает высокой удельной поверхностью и емкостью катионного обмена, поэтому процессы сорбции на таком природном материале весьма эффективны. Однако, в реальных природных системах мы сталкиваемся чаще всего не с единичными неорганическими или органическими загрязнителями, а с их смесями [12]. В связи с этим, целью работы было изучение адсорбции ионов меди природной и натриевой формой бентонита в присутствии органических кислот.

Эксперимент

Для эксперимента был использован бентонит Саригюхского месторождения, которое находится в Тавушской области Республики Армения, с содержанием монтмориллонита 75-85%. Содержание обменных катионов в исходном материале составляет 68-93 мг-экв/100 г, емкость катионного обмена – 105 мг-экв/100г, оксидный состав: SiO₂–58.3%, Al₂O₃–14.2%, Fe₂O₃–4.4%, Na₂O–2.3%, MgO–3.6%, K₂O–1.2%, CaO–2.1%.

Моноионную натриевую форму монтмориллонита готовили по методике, описанной ранее [12]. Рентгенографические измерения исходного и натриевого бентонита проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 («Буревестник», С.-Петербург) с использованием генератора с вращающимся анодом фирмы Rigaku (12 кВт) с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика (дифрактограмма). Использовали CuK α -излучение ($\lambda=0.154$ нм, графитовый монохроматор). Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения, разработанного в МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва, Россия). Кислотно-основные характеристики образцов определяли по методикам [13, 14].

Способность исследуемых образцов поглощать катионы тяжелых металлов определяли путем построения изотерм адсорбции методом переменных концентраций в статических условиях [15]. Навеску минерала заливали модельным раствором сульфата меди (II) с концентрацией 0.2-2.0 ммоль/дм³, либо раствором сульфата меди (II) в присутствии винной кислоты или аланина с концентрациями 0.6; 1.2 ммоль/дм³ и оставляли на 4 часа при перемешивании. По окончании процесса суспензии центрифугировали и в супернатанте определяли остаточную концентрацию катионов меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии на ААС МГА-915М с электротермической атомизацией. Определены кинетические параметры сорбции ионов меди на исходной и натриевой формах монтмориллонита.

Обсуждение результатов

Характеристика бентонитовой глины. Основным порообразующим минералом в нативной форме является монтмориллонит. Одним из способов увеличения

сорбционной способности является перевод глин в натриевую форму. В результате происходит насыщение активных обменных центров ионами Na^+ . Для процесса катионного обмена наиболее значима обменная кислотность, так как протоны водорода этого типа кислотности вступают в реакции обмена в первую очередь и таким образом являются первыми конкурентами для обменных катионов. Значения рН водной вытяжки для исходной и натриевой форм составило 11.2 и 9.9 соответственно. Значения рН солевой вытяжки этих же образцов составило 10.3 и 8.4, что указывает на наличие определенной доли обменной кислотности, которая обусловлена незначительным содержанием подвижных обменных протонов.

Рентгеноструктурный анализ. Благодаря упорядоченной структуре, силикатные пластины монтмориллонита можно исследовать методом рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы исследуемых образцов приведены на рисунке 1. Межпакетное расстояние исходного образца, Na-формы бентонита составило 1.249 и 1.245 нм, соответственно. Таким образом, получение моноионной натриевой формы бентонита не сопровождается изменением межпакетного расстояния.

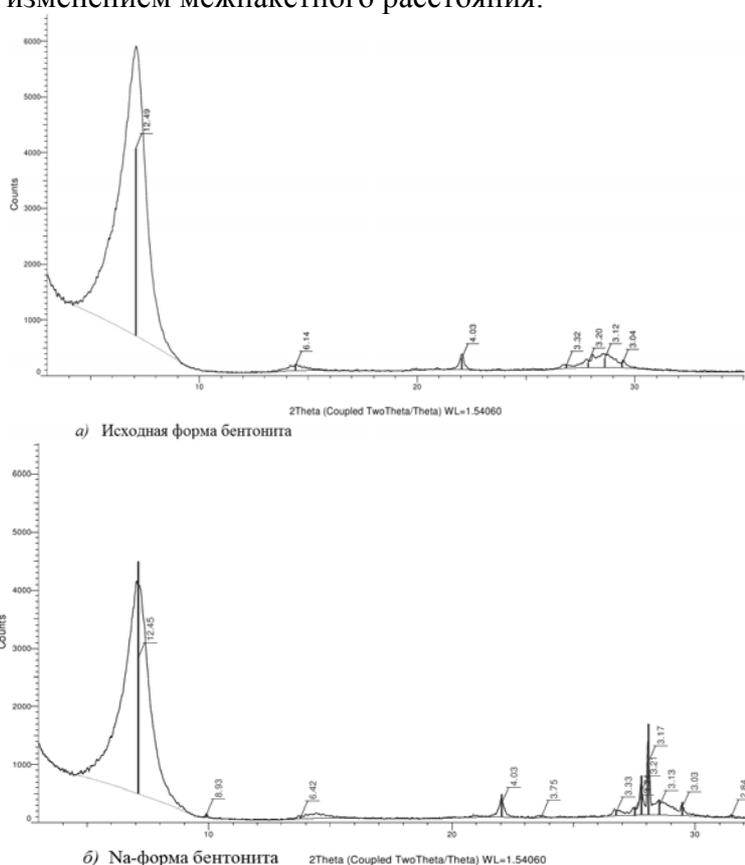


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов бентонита: а) исходная форма монтмориллонита, б) Na-форма монтмориллонита

Изучение скорости сорбции. Важным моментом при изучении сорбционных характеристик является установление кинетики процесса с целью определения времени до достижения сорбционного равновесия. Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 2. Наибольшая скорость сорбции наблюдается в первые 15 минут эксперимента. За это время концентрация ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в растворе уменьшилась с 1.6 до 0.960 ммоль/дм³ для натриевой формы ММТ и до 1.066 ммоль/дм³ для исходного бентонита. Значение скорости сорбции в первые 15 мин составило 0.043 для натриевой и 0.036 ммоль/(дм³·мин) для исходной формы. Значение макси-

мальной сорбции составило для натриевой 0.07 и для исходной 0.05 ммоль/г. Скорость и эффективность сорбции ионов Cu(II) для натриевой формы ММТ в 1.2 раза и 1.3 раза соответственно больше, чем у исходной формы. Повышение сорбционных свойств катионзамещенной формы глины, связано с появлением в обменных положениях ионов натрия, активно обменивающихся на ионы меди из раствора.

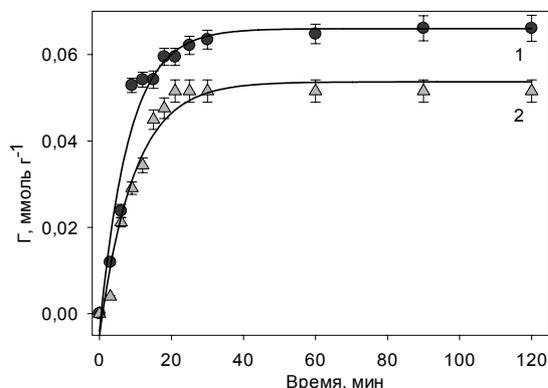


Рис. 2. Кинетические зависимости сорбции ионов Cu(II) ($C_0 = 1.6$ ммоль/дм³) исходным (2) и натриевым (1) монтмориллонитом (ММТ)

Изотермы сорбции ионов Cu(II). Сорбция ионов тяжелых металлов на поверхности почвенных частиц может происходить в трех различных формах: в виде внутрисферных комплексов (специфическая адсорбция), в виде внешнесферных комплексов (неспецифическая адсорбция) и в диффузном слое [16]. Схема адсорбции ионов меди представлен на рис. 3.

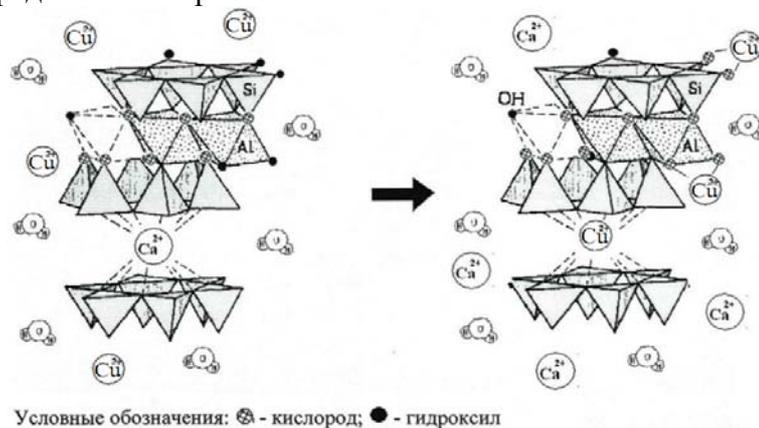


Рис. 3. Общая схема поглощения ионов Cu(II) монтмориллонитом

Оценивая эффективность глинистого адсорбента в отношении ионов микроэлементов, необходимо учитывать, что в реальных природных системах присутствуют сложные соединения и смеси, в том числе, и органические соединения. Глины взаимодействуют со многими органическими соединениями с образованием комплексов, различных по своей устойчивости и свойствам. Взаимодействия в системе «глинистый минерал – органическое вещество» представляют собой многопараметрические реакции с участием силикатных слоев, неорганических катионов, воды и органических молекул. Химическое сродство между органическим соединением и глинистым минералом зависит от структуры органической молекулы и присутствующих в ней функциональных групп, таких как: гидрофобные группы (-СССС-),

положительно заряженные группы ($-\text{NH}_3^+$), отрицательно заряженные группы ($-\text{COO}^-$, фенольные, $-\text{SO}_3^-$) электроотрицательные группы ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COC}-$, $-\text{OH}$) и др.

Кроме того, органические лиганды (например, анионы органических кислот), которые образуют прочные комплексы с ионами микроэлементов, могут уменьшать или предотвращать их поглощение отрицательно заряженными сорбентами, в том числе слоистыми силикатами, в результате образования растворимых отрицательно заряженных комплексов с катионами. В качестве органических кислот были выбраны двухосновная гидроксикислота винная и аминокислота аланин, которые входят в группу неспецифических органических соединений, присутствующих в почвах [16]. Изотермы адсорбции ионов меди в присутствии винной кислоты с концентрациями 0.6, 1.2 ммоль/дм³ представлены на рис. 4.

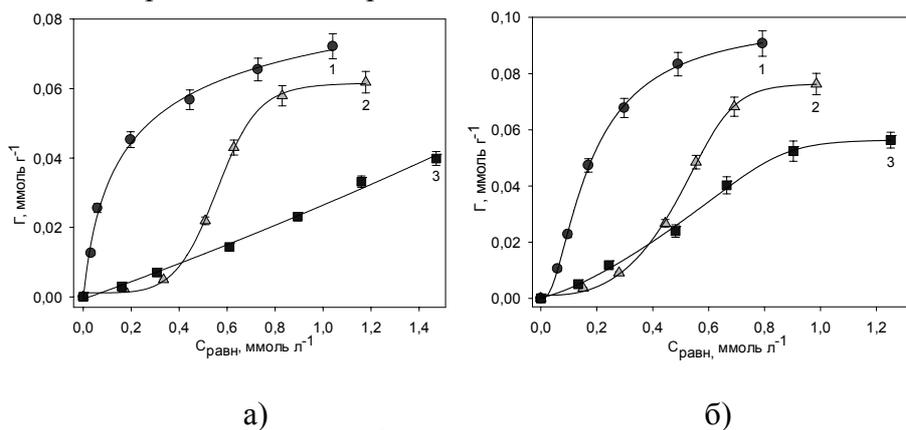


Рис. 4. Изотерма адсорбции Cu^{2+} на исходной (а) и натриевой (б) формах монтмориллонита: 1 – без кислоты, 2 – в присутствии винной кислоты $C=0.6$ ммоль/дм³, 3 – в присутствии винной кислоты $C=1.2$ ммоль/дм³

Изотермы сорбции без кислоты имеют вид классической изотермы Ленгмюра (L-форма изотермы), выход кривых на плато соответствует образованию насыщенного мономолекулярного слоя [16]. При адсорбции меди на натриевом и исходном бентоните в присутствии винной кислоты с концентрацией 1.2 и 0.6 ммоль/дм³ наблюдаются изотермы S-формы, описываемые уравнением Фрейндлиха. Полученные виды изотерм объясняются тем, что при малых концентрациях Cu^{2+} основная часть ионов этого металла остается в растворе в виде комплексных соединений – тартратов меди с различными координационными числами: $K_{\text{H}}(\text{Cu}(\text{Tart})_2^{2-})=7.76 \cdot 10^{-6}$, $K_{\text{H}}(\text{Cu}(\text{Tart})_3^{4-})=1.74 \cdot 10^{-6}$, $K_{\text{H}}(\text{Cu}(\text{Tart})_4^{6-})=6.31 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{H}}(\text{CuTart})=1.00 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{H}}(\text{Cu}(\text{HTart})_2)=5.00 \cdot 10^{-4}$. Адсорбция в присутствии винной кислоты уменьшается, т.е. сродство с органическими лигандами у ионов меди выше, чем с поверхностью глины. При увеличении концентрации металла в растворе без возрастания концентрации лигандов способность органической кислоты образовывать комплексы с $\text{Cu}(\text{II})$ оказывается исчерпанной, и ионы металла начинают интенсивно адсорбироваться на поверхности твердой фазы системы. Изотерма в присутствии винной кислоты с концентрацией 1.2 ммоль/дм³ получилась почти линейной, а ярко выраженная S-форма изотермы в случае винной кислоты с $C=0.6$ ммоль/дм³ – из-за комплексобразования ионов меди с винной кислотой, чем больше кислоты, тем больше образуется комплексов.

Изотермы сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ на исходном и натриевом монтмориллоните в присутствии аланина представлены на рис. 5. Изотермы сорбции катионов меди на натриевой и исходной формах бентонита, при концентрациях аланина 1.2 и 0.6 ммоль/дм³, имеют S-форму и могут быть аппроксимированы уравнением Фрейндли-

ха. При этом происходит образование комплексных соединений Cu^{2+} с рассматриваемой кислотой, образуются следующие аланилаты меди $K_H(\text{Cu}(\text{Ala})^+)=3.1 \cdot 10^{-9}$, $K_H(\text{Cu}(\text{Ala})_2)=4.2 \cdot 10^{-16}$. В присутствии аланина сорбция катионов меди уменьшается, т.е. сродство с органическими лигандами у ионов меди выше, чем с поверхностью глины. Присутствие аланина в меньшей степени влияет на сорбцию ионов меди, чем винная кислота. Это связано с тем, что в процессе сорбции катионов меди на глинистых минералах происходит уменьшение pH раствора, а комплексы с аминокруппами в кислой среде разрушаются.

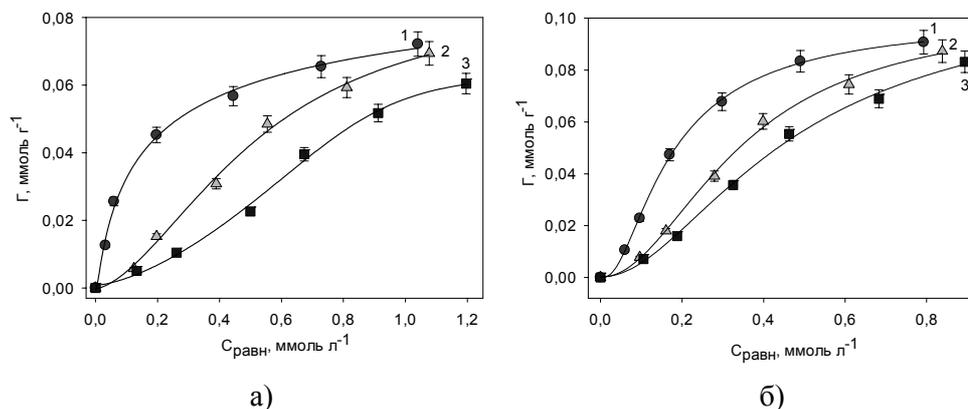


Рис. 5. Изотерма адсорбции Cu^{2+} на исходной (а) и натриевой (б) формах монтмориллонита: 1 – без кислоты, 2 – в присутствии аланина $C=0.6$ ммоль/дм³, 3 – в присутствии аланина $C=1.2$ ммоль/дм³

Таблица 1. Параметры сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ на исходной и натриевой форме монтмориллонита (ММТ)

Изотермы Ленгмюра	R	K	Γ_{∞} , ммоль/г
Исходный ММТ	0.98	0.079	0.072 ± 0.008
Na-форма ММТ	0.98	0.043	0.09 ± 0.01
<i>Сорбция в присутствии винной кислоты</i>			
Изотермы Фрейндлиха	R	K	n
Исходный ММТ (1.2 ммоль/дм ³ кислоты)	0.99	0.026	0.85
Na-форма ММТ (1.2 ммоль/дм ³ кислоты)	0.98	0.054	0.89
Исходный ММТ (0.6 ммоль/дм ³ кислоты)	0.97	0.068	0.52
Na-форма ММТ (0.6 ммоль/дм ³ кислоты)	0.97	0.107	0.56
<i>Сорбция в присутствии аланина</i>			
Исходный ММТ (1.2 ммоль/дм ³ аланина)	0.99	0.055	0.84
Na-форма ММТ (1.2 ммоль/дм ³ аланина)	0.98	0.113	0.85
Исходный ММТ (0.6 ммоль/дм ³ аланина)	0.97	0.078	0.89
Na-форма ММТ (0.6 ммоль/дм ³ аланина)	0.97	0.134	0.89

Полученные данные аппроксимировали с помощью уравнений Ленгмюра (без кислоты), Фрейндлиха (в присутствии винной кислоты и аланина). Полученные дан-

ные представлены в таблице 1. Константа K в уравнении Фрейндлиха характеризует сродство адсорбента к адсорбату. Показано, что наибольшее значение K у натриевой формы ММТ, поэтому Cu(II) более эффективно адсорбируется на натриевом бентоните.

Заключение

На основе бентонита BentoGroupMinerals (Саригюхское месторождение Армении) с высоким содержанием монтмориллонита получена моноионная натриевая форма. Определены кислотно-основные характеристики, проведен рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов. Анализ рентгенограмм показал, что в процессе замещения обменных катионов на катионы натрия в натриевом монтмориллоните базальное расстояние не изменилось.

Установлено, что сорбция на катионзамещенной натриевой форме монтмориллонита выше, чем на природной, что связано с увеличением емкости катионного обмена.

Присутствие винной кислоты в растворе приводит к снижению сорбции катионов меди на всех формах монтмориллонита, так как в этом случае в растворе находятся комплексные соединения – тартраты меди. Аланин незначительно уменьшает сорбцию катионов меди на формах монтмориллонита, что связано с уменьшением рН раствора в процессе сорбции и неустойчивостью образующихся в кислой среде аминоккомплексов меди.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ (Задание № 5.241.2014/К)

Список литературы

1. Araújo F.R., Baptista J.G., Marçal L. et. al. // *Catalysis Today*. 2014. Vol. 223. pp. 105-115.
2. Zhu R., Chen Q., Liu H. et. al. // *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 88-89. pp. 33-38.
3. Pontes L.F.B.L., de Souza J.E.G., Galembeck A. et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. Vol. 177. pp. 1115-1121.
4. Dong Y. P., Ding Y., Zhou Y. et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. Vol. 717–718 (15). pp. 206-212.
5. Dědková K., Matějová K., Lang J. et. al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2014. Vol. 135 (5). pp. 17-22.
6. Carretero M. I., Pozo M. // *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 47, (3-4). pp. 171-181
7. Roselli S., Bellotti N., Deyá C. et. Al. // *Journal of Rare Earths*. 2014. V. 32 (4). pp. 352-359.
8. Junkes J.A., Prates P.B., Hotza D., et. al. // *Applied Clay Science*. 2012. Vol. 69. pp. 50-57.
9. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. // *Инженерный вестник Дона*. 2014. №2. С. 1-30URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.
10. Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M. et. al. // *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 85. pp. 53-63.
11. Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B. // *Developments in Clay Science*. 2013. Vol. 5. pp. 677-710.
12. Perelomov L., Sarkarb B, Rahman M., Goryacheva A. et al. // *Appl. ClaySci*. 2015. T. 119. С. 417-423. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.004>
13. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. Изд-во стандартов, 1985. 4с.
14. ГОСТ 26483-85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение рН по методу ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1985. 6 с.
15. Дмитриева Е.Д., Сюдюкова К.В., Горячева А.А., Переломов Л.В. и др. // *Известия ТулГУ. Естественные науки*. 2015. Выпуск 4. С. 205-219.

16. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым

главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.

References

1. Araújo F. R., Baptista J. G., Marçal L. et al., *Catalysis Today*, 2014, Vol. 223. pp. 105-115.
2. Zhu R., Chen Q., Liu H. et. al., *Applied Clay Science*, 2014, Vol. 88-89, pp. 33-38.
3. Pontes L.F.B.L., de Souza J.E.G., Galembek A. et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, Vol. 177, pp. 1115-1121.
4. Dong Y. P., Ding Y., Zhou Y. et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, Vol. 717-718 (15), pp. 206-212.
5. Dědková K., Matějová K., Lang J. et. al., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2014, Vol. 135 (5), pp. 17-22.
6. Carretero M.I., Pozo M., *Applied Clay Science*, 2010, Vol. 47, No 3-4, pp. 171-181.
7. Roselli S., Bellotti N., Deyá C. et. al., *Journal of Rare Earths*, 2014, Vol. 32 (4), pp. 352-359.
8. Junkes J.A., Prates P.B., Hotza D. et. al., *Applied Clay Science*, 2012, Vol. 69, pp. 50-57.
9. Kudryavsev P.G., Figovskiy O.L., *Inzhenerny vestnik Dona*, 2014, No 2. pp. 1-30 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.
10. Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M. et. al., *Applied Clay Science*, 2013, Vol. 85, pp. 53-63.
11. Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B., *Developments in Clay Science*, 2013, Vol. 5, pp. 677-710.
12. Perelomov L., Sarkarb B., Rahman M., Goryacheva A. et al., *Applied Clay Science*, 2015. Vol. 119. pp. 417-423 <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.004>
13. GOST 264323-85, Pochvy. Metody opredeleniya udel'noj ehlektricheskoy provodimosti, pH i plotnogo ostatka vodnoj vytyazhki, M.: Izd-vo standartov, 1985. 4 p.
14. GOST 26423-85, Pochvy. Prigotovlenie solevoj vytyazhki i opredelenie pH po metodu CINA0, M.: Izd-vo standartov, 1985, 6 p.
15. Dmitrieva E, Siundiukova K., Goryacheva A., Perelomov L. et al., *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki*, 2015, Vol. 4, pp. 205-219.
16. Sokolova T.A., Trofimov S.YA., Sorbционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв., Тула: Гриф и К, 2009, 172 p.

Дмитриева Елена Дмитриевна – канд. хим. наук, доцент Тульского государственного университета

Горячева Анастасия Анатольевна – канд. хим. наук, доцент Тульского государственного университета

Сюндюкова Кристина Викторовна – аспирантка Тульского государственного университета

Музафаров Евгений Назибович – д.б.н., профессор Тульского государственного университета

Dmitrieva Elena D. – candidate of chemical sciences, associate professor, Chemistry Department, Tula State University, E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Goryacheva Anastasia A. – candidate of chemical sciences, associate professor, Chemistry Department, Tula State University E-mail: goryachevanastya@rambler.ru

Siundiukova Kristina V. postgraduate student of Tula State University, E-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Muzafarov Eugeny N. – Sc.D., professor, Tula state University, E-mail: enmuzafarov@mail.ru