



УДК 541.183: 543.54

Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине

Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И.

ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган

Поступила в редакцию 26.12.2011 г.

Аннотация

Исследована адсорбция ионов меди и свинца на бентонитовых глинах Зырянского месторождения в зависимости от времени контакта, pH и температуры. Установлено, что силанольные и алюмоинольные группы глины участвуют в ионном обмене, а также в образовании комплексов с ионами тяжелых металлов, причем в зависимости от pH превалирует тот или иной процесс. Изучена адсорбция ионов меди и свинца из бинарных эквимольных растворов. С увеличением температуры от 293 К до 333 К адсорбция ионов на глине увеличивается. Характер изотерм сорбции не зависит от температуры в выбранном интервале. Предложены механизмы сорбции ионов Cu (II) и Pb(II).

Ключевые слова: бентонитовая глина, адсорбция, медь, свинец, механизм сорбции

The study adsorption of copper ions and lead by bentonite clays Zyriansky deposits as a function of contact time, pH and temperature. It is established that silanol and alyuminolnye groups clays are involved in ion exchange and complex formation with heavy metal ions in the dependence by pH dominates a particular process. Studied the process adsorption of ions of copper and lead from equimolar binary solutions. With increasing temperature from 293 K to 333 K adsorption of ions on the clay increases. The nature of the sorption isotherms is independent of temperature in the selected interval. Proposed mechanisms of ion sorption Cu (II) and Pb (II)

Keywords: bentonite clay, adsorption, copper, lead, sorption mechanism

Введение

Тяжелые металлы относят к экотоксикантам, имеющим приоритетное значение по степени опасности для окружающей среды и здоровья человека. Скорость негативного воздействия и интенсивность влияния тяжелых металлов на объекты окружающей среды уже не соответствует пределам биологической приспособляемости живых организмов к изменениям среды обитания. Возникает угроза здоровью человека, поэтому необходимо разрабатывать способы уменьшения концентрации экотоксикантов в различных природных объектах. Из всего перечня приоритетных загрязнителей тяжелых металлов - кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец и хром - выделяют Zn, Cd, Pb и Cu, которые наиболее распространены. В природных объектах цинку, как правило, сопутствует кадмий, а свинец и медь часто совместно присутствуют как в естественной, так и в искусственной окружающей среде. Свинец и медь находятся совместно, например, в

виде сопутствующих сульфидных минералов (бурнонит - CuPbSbS_3 , менегинит - $\text{Pb}_{13}\text{CuSb}_7\text{S}_{24}$, хатчинсонит - $(\text{Ti,Pb})_2(\text{Cu,Ag})\text{As}_5\text{S}_{10}$). Широко распространены медно-свинцовые переключатели, электроконтакты, припой, которые во время эксплуатации поддаются как химической (окисление), так физической (выброс металлов в результате электроразрядов, механического истирания) коррозии.

Для исследований выбраны два тяжелых металла — свинец и медь. Изучены возможности влияния бентонитовой глины Зырянского месторождения на концентрации этих металлов. Монтмориллонит, основной порообразующий минерал глины, обладает высокой удельной поверхностью и емкостью катионного обмена, поэтому процессы сорбции на таком природном материале должны быть весьма эффективны. Предложены механизмы сорбции ионов металлов и изучены процессы сорбции при их совместном присутствии в модельном растворе.

Эксперимент

Среднюю пробу бентонитовой глины грубого помола высушивали до постоянной массы при температуре 105 ± 5 °С в течение 3 часов и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

Для определения сорбционной способности глины навеску минерала массой 1,0000 г помещали в 50,00 мл модельного раствора нитрата меди (II) или свинца (II) с концентрацией 0,004 ммоль/л - 0,1 ммоль/л при комнатной температуре, либо эквивалентные количества растворов двух солей и оставляли на 24 часа (статические условия). Концентрацию ионов металлов в растворе до и после сорбции определяли методом инверсионной вольтамперометрии («Комплекс вольтамперометрический СТА» ООО «ЮМХ» и научно-исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета. Интервал определяемых концентраций 0,0005 — 0,1 мг/л, случайная погрешность не более 5%).

Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot 1000}{m_2},$$

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

ИК - спектр регистрировали на спектрометре ИКС-40, погрешность измерения коэффициента пропускания - $\pm 5\%$

Определены термодинамические и кинетические параметры сорбции в интервале температур от 293 К до 333 К

Обсуждение результатов

Характеристика бентонитовой глины. Проведенные ранее исследования показали, что в образцах бентонитовой глины Зырянского месторождения можно выделить следующие фазы: монтмориллонит, низкотемпературный кварц, иллит, каолинит, палыгоскит [1]. Основным порообразующим минералом в нативной глине Зырянского месторождения является монтмориллонит. Его состав, по данным Бриндлея [2], соответствует формуле $\text{Na}_{0,3}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

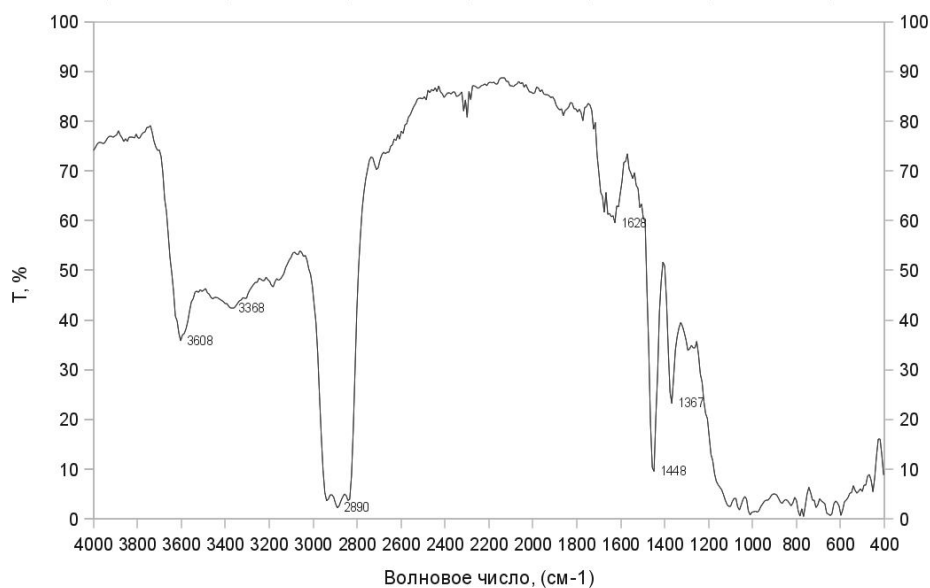


Рис. 1. ИК-спектр бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области

ИК-спектроскопическое исследование бентонитовой глины в виде суспензии в тонком слое вазелинового масла показало, что в спектре можно выделить две широкие полосы в области 3608 и 3368 см^{-1} , которые, очевидно, относятся к релаксирующим ОН-силанольным (Si-OH) группам и Н-ОН (вода), соответственно [3] (рис.1). Также колебаниям связей в молекуле воды соответствует пик в области 1628 см^{-1} . Остальные пики в области от 1300 см^{-1} до 400 см^{-1} соответствуют колебаниям связи Si-O и в данных условиях не могут быть описаны количественно.

Изучение скорости сорбции

Исследование кинетических параметров сорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на предварительно набухшей бентонитовой глине показало, что время установления равновесия ($t = 293$ K) не превышает 1 час (рис. 2,3). В первые 20 минут скорость сорбции исследуемых ионов максимальна.

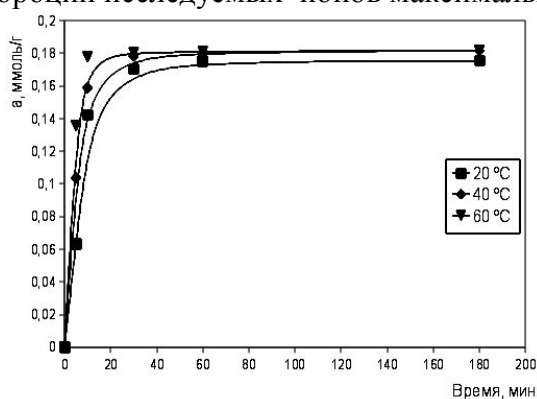


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов свинца ($C_0 = 0,1$ ммоль·л $^{-1}$)

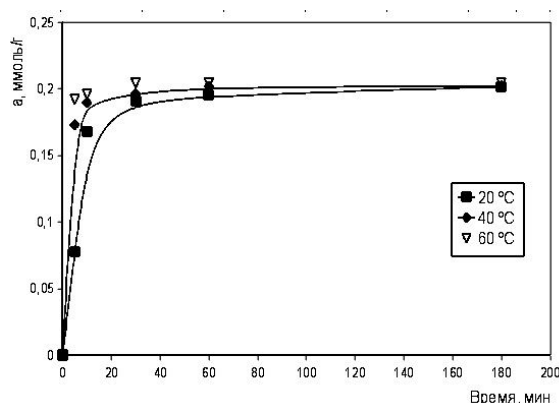


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди ($C_0 = 0,1$ ммоль·л $^{-1}$)

Эмпирические уравнения (модель диффузии [3]), выражающие зависимость равновесной концентрации ионов металла от времени его контакта с глиной при различных температурах: $C = k \cdot t^n$, где C - равновесная концентрация иона металла

(ммоль/л); t - время контакта (мин); k , n — константы уравнения диффузии; представлены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость равновесной концентрации иона металла (Cu^{2+} , Pb^{2+}) в растворе от времени его контакта с бентонитовой глиной

Система	T, K	k	n
Pb^{2+} (0,05 ммоль/л)	293	0.0170	0.1962
Pb^{2+} (0,05 ммоль/л)	313	0.0250	0.1143
Pb^{2+} (0,05 ммоль/л)	333	0.0325	0.0554
Cu^{2+} (0,05 ммоль/л)	293	0.0065	0.3586
Cu^{2+} (0,05 ммоль/л)	313	0.0247	0.0531
Cu^{2+} (0,05 ммоль/л)	333	0.0286	0.0247

Анализ зависимостей показывает, что при увеличении температуры константа k закономерно увеличивается, а n - уменьшается во всех случаях, это свидетельствует об увеличении скорости переноса ионов к поверхности глины, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на процессе сорбции [3].

Влияние pH среды на сорбцию ионов Cu^{2+} и Pb^{2+}

Изучено влияние pH среды в интервале от 1 до 13 на процессы сорбции ионов меди и свинца бентонитовой глиной (рис. 4,5). Молярные концентрации ионов металлов составляли 0,025 ммоль/л и 0,1 ммоль/л. Для регулирования pH использовали 1 М растворы азотной кислоты и гидроксида натрия.

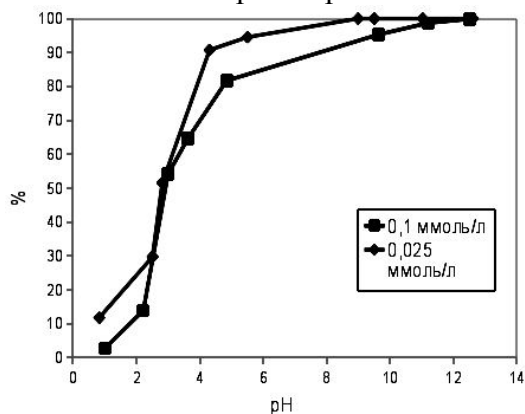


Рис. 4. Кривая сорбции ионов Pb^{2+} в интервале pH 1,0 — 13,0 ($C_{\text{исх}} = 0,1; 0,025 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$)

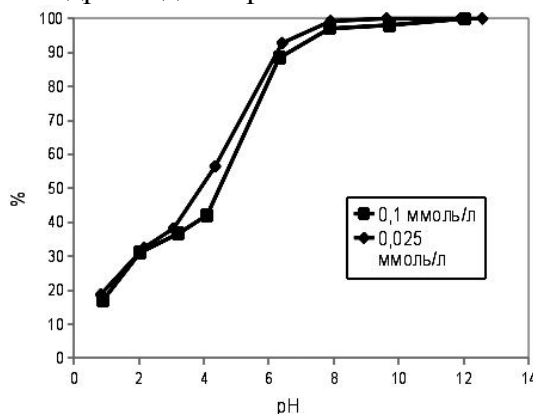


Рис. 5. Кривая сорбции ионов Cu^{2+} в интервале pH 1,0 — 13,0 ($C_{\text{исх}} = 0,1; 0,025 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$)

На кривых сорбции выделим три участка[4,5]. В интервале pH 1-4 сорбируется около 40 % ионов меди, при значениях pH от 4 до 6,5 сорбция ионов меди проходит на 40-90 % и при $\text{pH} > 6,5$ - выше 90%. Для ионов свинца участки смещены в сторону более низких значений pH, а вид кривой аналогичен (интервал pH 1-2,5 — сорбируется около 30% ионов свинца; pH 2,5-4,5 — 30-90% ; pH выше 4,5 — более 90%).

Сорбция тяжелых металлов на глинах включает два основных механизма: механизм ионного обмена и образование хелатных комплексов с поверхностными гидроксогруппами минерала. В случае протекания ионного обмена в условиях

десорбции ионов водорода для разбавленных растворов ионов металлов уравнение реакции:

$2RH + Me^{2+} \leftrightarrow MeR_2 + 2H^+$, тогда условная константа равновесия (K') данного процесса:

$$K' = \frac{[M^{n+}]_c \cdot [H^+]_p^n}{[M^{n+}]_p},$$

а K'_D - условная константа распределения $K'_D = \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_p}$, тогда

$$K' = K'_D \cdot [H^+]^n$$

$$\lg K' = \lg K'_D + n \cdot \lg [H^+]$$

$$\lg K'_D = \lg K' - n \cdot \lg [H^+] = \lg K' + n \cdot pH = const + n \cdot pH,$$

где $[M^{n+}]_p$ - равновесная концентрация иона металла в растворе, $[M^{n+}]_c$ - равновесная концентрация иона металла на поверхности сорбента, $[H^+]_p$ - равновесная концентрация ионов водорода в растворе.

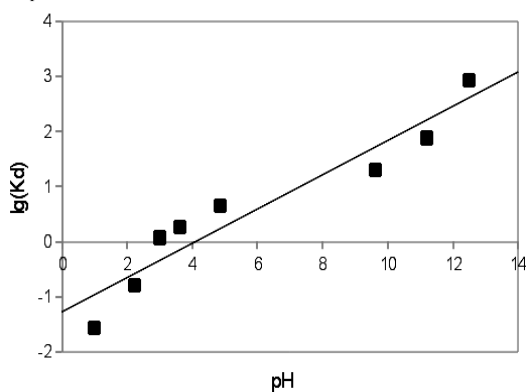


Рис. 6. Зависимость $\lg K_D$ - pH для ионов свинца ($C_0=0,1$ ммоль/л)

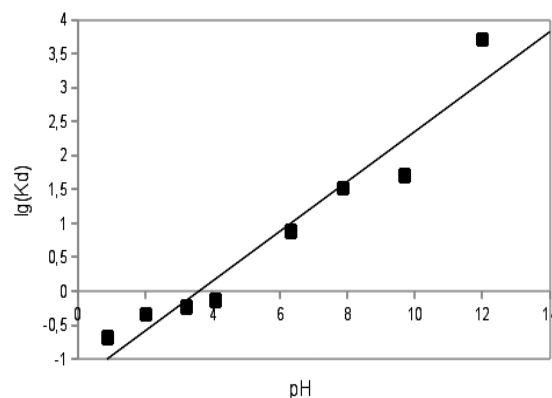


Рис. 7. Зависимость $\lg K_D$ - pH для ионов меди ($C_0=0,1$ ммоль/л)

Если механизм сорбции включает только ионный обмен, то тангенс угла наклона прямой ($\operatorname{tg} \alpha$), построенной в координатах $\lg K_D$ - pH будет равен двум для двухзарядных ионов металлов[4]. Для сорбции ионов меди и свинца $\operatorname{tg} \alpha$ равны - 0,37; - 0,31 соответственно (рис. 6,7), значит, взаимодействие ионов свинца и меди с бентонитовой глиной не является только ионным обменом, а включает другие механизмы. Линейная зависимость $\lg K_D$ от pH свидетельствует о том, что условная константа распределения сорбционного процесса зависит от кислотности среды (коэффициент корреляции для иона меди составляет 0,969, а для иона свинца — 0,955). Величина кислотности в точке полусорбции ($pH_{50\%}$, в координатах $\ln(A)$ - pH) совпадает с началом образования комплексов $Me(OH)^+$ на диаграммах гидроксокомплексов (рис. 8,9). Таким образом, поверхностные гидроксильные группы участвуют как в ионном обмене, так и в образовании гидроксокомплексов с ионами тяжелых металлов, причем в области значений pH выше значения $pH_{50\%}$ происходит процесс образования хелатных гидроксокомплексов на поверхности сорбента с ионами тяжелых металлов. К тому же в области высоких значений pH происходит процесс депротонирования поверхности минерала. В итоге поверхность монтмориллонита заряжается отрицательно, что способствует электростатическому

взаимодействию положительных ионов тяжелых металлов с отрицательной поверхностью глины [5].

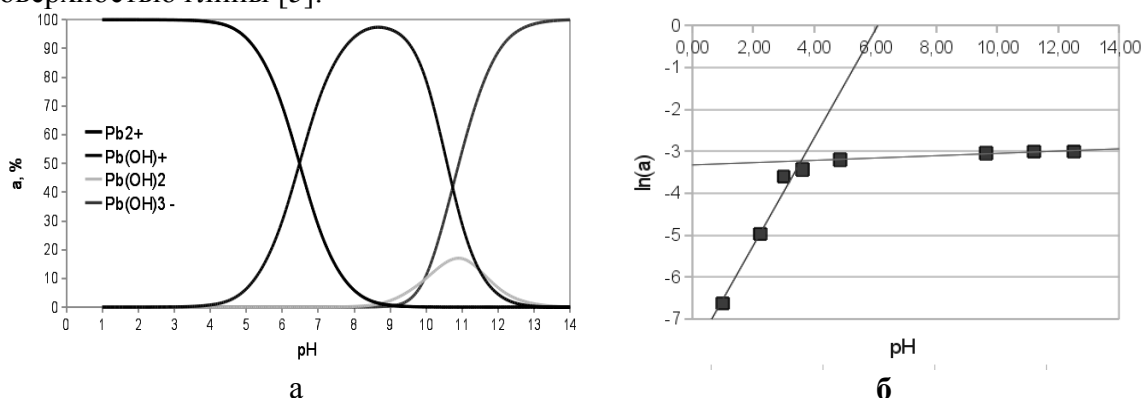


Рис. 8. а - Диаграммы состояний гидроксокомплексов свинца;
б - Зависимость $\lg A$ - pH для ионов свинца ($C_0=0,1$ ммоль/л)

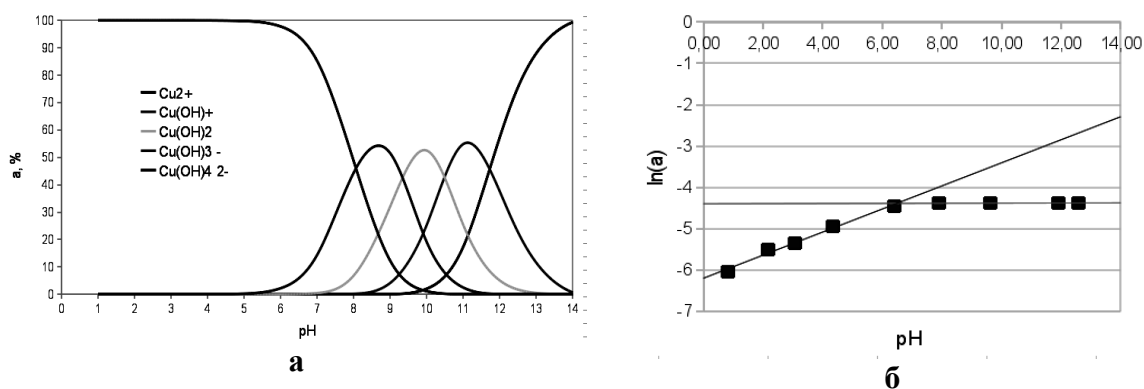


Рис. 9. а - Диаграммы состояний гидроксокомплексов меди;
б - Зависимость $\lg A$ - pH для ионов меди ($C_0=0,1$ ммоль/л)

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на бентонитовой глине

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в интервале исходных концентраций от 0,004 ммоль/л до 0,1 ммоль/л представлены на рис. 10. Изотерма сорбции ионов меди в системе раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — глина имеет вид классической изотермы Френдлиха (нет порога насыщения) с коэффициентом корреляции (r) равным 0,993, при описании полученных данных с использованием уравнения Ленгмюра коэффициент корреляции составил 0,963. Изотерма сорбции ионов свинца в системе раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — глина лучше описывается уравнением Ленгмюра ($r = 0,917$), чем уравнением Френдлиха ($r = 0,844$) (табл. 2).

Известным является тот факт, что поглощательная способность сорбентов по отношению к одинаково заряженным ионам металлов зависит от их ионного радиуса [6]. Большую сорбционную способность проявляют ионы с большим радиусом, так как они менее склонны к образованию гидратной оболочки снижающей силы электростатического притяжения. Так как свинец имеет больший ионный радиус (0,126 нм) по сравнению с ионами меди (0,080 нм), он должен сорбироваться лучше на полярных сорбентах, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рис. 10). Полученные экспериментально данные свидетельствуют о том, что в области малых концентраций эффективность сорбции ионов свинца выше, чем ионов меди, а при переходе к большим концентрациям порог «насыщения» у свинца ниже, чем у меди, это отражает модель мономолекулярной сорбции Ленгмюра ($a_\infty(\text{Pb}^{2+}) = 2,19$; $a_\infty(\text{Cu}^{2+}) = 2,42$).

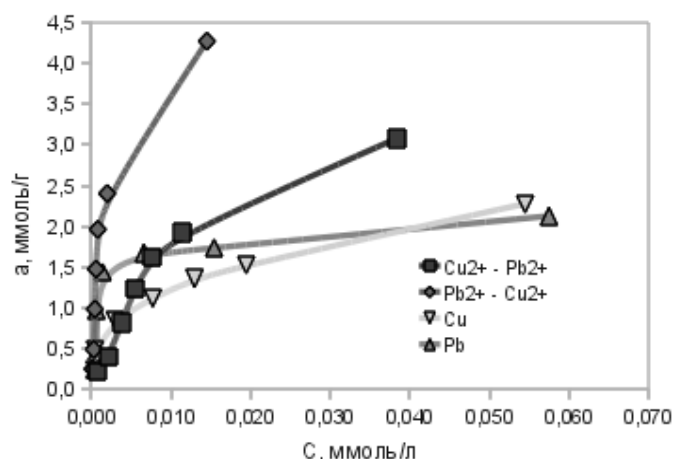


Рис. 10. Изотермы сорбции ионов свинца(II) и меди (II)

Таблица 2. Изотермы сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине Зырянского месторождения

Изотерма Ленгмюра $a = a_{\infty}(C/(K+C))$			
Система	a_{∞}	K	γ
Cu^{2+} - глина	2.421	0.0064	0.963
$\text{Cu}^{2+}(\text{Pb}^{2+})$ - глина	4.430	0.0161	0.994
Pb^{2+} - глина	2.188	0.0022	0.917
$\text{Pb}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ - глина	4.848	0.0019	0.982
Изотерма Френдлиха $a = k \cdot C^n$			
Система	k	n	γ
Cu^{2+} - глина	7.53	0.396	0.993
$\text{Cu}^{2+}(\text{Pb}^{2+})$ - глина	42.79	0.721	0.955
Pb^{2+} - глина	7.56	0.346	0.844
$\text{Pb}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ - глина	76.21	0.584	0.929

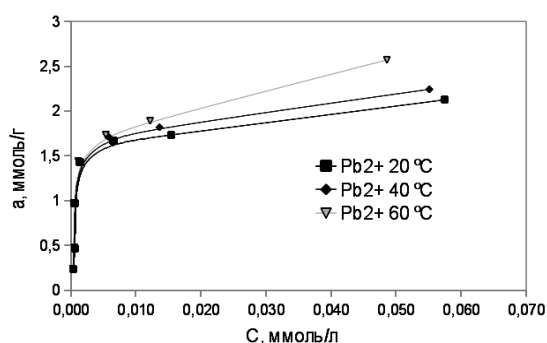


Рис. 11. Изотермы сорбции ионов свинца(II) при различных температурах

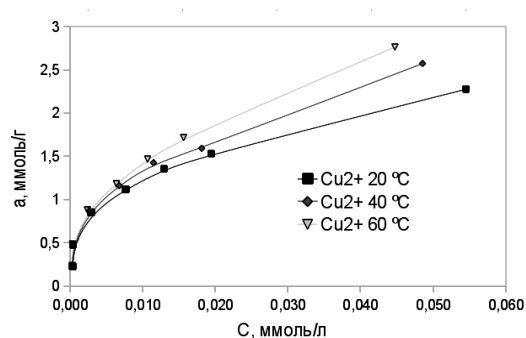


Рис. 12. Изотермы сорбции ионов меди (II) при различных температурах

При совместном присутствии ионов свинца и меди в растворе кривая сорбции ионов свинца имеет более крутой подъем, чем ионов меди. В области высоких

концентраций, таким образом, эффективность сорбции ионов свинца выше по сравнению с ионами меди (рис.10).

Изучена сорбция бентонитовой глиной ионов металлов при различных температурах (рис. 11, 12). Изотермы сорбции сходны при разных температурах, что позволяет заключить, что механизм сорбции не меняется.

Рассчитаны энергии Гиббса для данных процессов (табл.а 3). Отрицательные значения ΔG свидетельствуют о самопроизвольности протекания процесса сорбции.

Таблица 3. Результаты расчетов энергии Гиббса для сорбционных процессов на бентонитовой глине Зырянского месторождения при различных температурах

Система	T, K	ΔG , кДж/моль
Pb ²⁺ - бентонитовая глина	293	-8.4
	313	-9.3
	333	-10.1
Cu ²⁺ - бентонитовая глина	293	-7.8
	313	-8.3
	333	-9.1

Как следует из величины ΔG - с повышением температуры прочность связи сорбент-сорбат возрастает. Можно предположить, что увеличение сорбции с повышением температуры связано с несколькими причинами:

1) изменяются размеры пор в структуре монтмориллонита, а также возрастает число активных участков сорбции из-за нарушения некоторых внутренних связей на поверхности монтмориллонита — такие процессы более вероятны при высоких температурах;

2) повышение температуры может привести к увеличению доли и активности ионов тяжелых металлов в растворе, сродства ионов к поверхности, а также увеличению потенциала заряда поверхности монтмориллонита;

3) увеличивается скорость диффузии ионов в поры монтмориллонита с ростом температуры[5].

Заключение

Результаты исследования показали, что:

1) поверхностные силанольные и алюмоильные группы глины участвуют как в ионном обмене, так и в образовании комплексов с ионами тяжелых металлов;

2) в области высоких значений pH происходит процесс депротонирования поверхности минерала, и она приобретает отрицательный заряд, что способствует электростатическому взаимодействию ионов тяжелых металлов с поверхностью;

3) изотермы сорбции ионов Cu²⁺ и Pb²⁺ в интервале исходных концентраций от 0,004 ммоль/л до 0,1 ммоль/л при контакте глины с индивидуальными и бинарными растворами солей металлов хорошо описываются как уравнением Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха с высокими значениями коэффициентов корреляции

4) при изучении сорбции из индивидуальных растворов ионов металлов в области малых концентраций эффективность сорбции ионов свинца выше, чем

ионов меди, а при переходе к большим концентрациям сорбция свинца ниже, чем меди;

5) для бинарных эквимольных растворов эффективность сорбции ионов свинца выше, чем ионов меди во всем исследуемом интервале концентраций;

6) изотермы сорбции ионов металлов на бентонитовой глине сходны при разных температурах, что свидетельствует о неизменном механизме сорбции, время установления равновесия не превышает 1 час, увеличение температуры благоприятно влияет на процесс сорбции.

Список литературы

1. Мостальгина Л., Елизарова С., Костин А.. Бентонитовые глины: сорбционные процессы в природоохранных технологиях / Lambert Academic Publishing, 2011, 176
2. Brindley G., Penn State Univ., University Park, PA, USA., ICDD Grant-in- Aid, (1977)
3. Wu X.L., Zhao D., Yang S.T.. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite // Desalination 269 (2011) 84–91
4. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Модина Е.А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. №4. с. 23–30.
5. Yan L., Shan X., Wen B., Owens G. Adsorption of cadmium onto Al₁₃-pillared acid-activated montmorillonite // Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 499–508
6. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам // Химия растительного сырья. 2008. №4. с. 147–152.

Костин Александр Вадимович – старший преподаватель кафедры «Физическая и прикладная химия», Курганский государственный университет, Курган, тел. 8(3522)46-72-73

Бухтояров Олег Иванович – ректор, д.х.н., проф., Курганский государственный университет, рабочий, Курган

Мостальгина Лидия Витальевна – к.х.н., доц., зав. кафедрой «Физическая и прикладная химия», Курганский государственный университет, Курган

Kostin Alexander V. – the senior teacher of the chair of Physical and applied chemistry, Kurgan state university, Kurgan, e-mail: analyt@kgsu.ru

Bukhtoyarov Oleg I. – rector, Doctor of Chemistry, professor Kurgan state university, Kurgan

Mostalygina Lydia V. – HoD of Physical and applied chemistry, Cand. Chem. Sci., associate professor, Kurgan state university, Kurgan