



УДК 546.39 : 66.081

Кинетика и сорбционное равновесие ионов аммония на природном и кислотноактивированном алюмосиликатном сорбенте $M_{45}K_{20}$

Лы Тхи Иен, Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Бельчинская Л.И.

Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 9.10.010 г.

Аннотация

Исследована кинетика и сорбционное равновесие ионов аммония на природном и обработанном 2,33 М раствором H_2SO_4 алюмосиликате, имеющем две основные структурные составляющие: монтмориллонит и клиноптилолит ($M_{45}K_{20}$). Рассчитаны коэффициенты диффузии и константа адсорбционного равновесия. Обнаружено возрастание сорбционной емкости алюмосиликата после кислотной обработки.

Ключевые слова: сорбция, кислотная активация, алюмосиликатный сорбент, ионы аммония

Kinetic and sorption equilibrium of ammonium ions on natural and activated by 2,33 M H_2SO_4 solution aluminosilicate, containing two main structural components – montmorillonite and clinoptilolite ($M_{45}K_{20}$), is investigated. The diffusion coefficients and adsorption equilibrium constant are calculated. Increase of sorption capacity of aluminosilicate after acid activation is detected.

Keywords: sorption, acid activation, aluminosilicate sorbent, ammonia ions

Введение

Ион аммония - неорганическая форма соединений азота, содержащихся в коммунальных и сельскохозяйственных сточных водах [1]. Избыточное содержание азота приводит к эвтрофикации водных бассейнов, нарушает экологическое равновесие и снижает качество воды [2-4], что является актуальной экологической проблемой. В настоящее время очистка сточных вод от иона аммония путем адсорбции на природных алюмосиликатных сорбентах представляется весьма перспективным по сравнению с другими биологическими и физико-химическими методами. Это связано с широким распространением алюмосиликатов в природе, высокой селективностью к ионам аммония и низкой стоимостью [3, 5]. Улучшения сорбционных характеристик алюмосиликатов можно достичь в результате их предварительной обработки [6-9]. Как показано в работах М.К. Акимовой [6], Л.И.

Бельчинской [8], Ю.И. Тарасевича [10, 11], и др. [9, 12-15], кислотная обработка является одним из эффективных способов модифицирования нативного сорбента, которая приводит к увеличению удельной поверхности, замещению щелочных и щелочно-земельных катионов в ионообменном комплексе ионами водорода, изменению кислотных свойств поверхности и в различной степени деформированию его структуры, что будет приводить к изменению его сорбционных характеристик.

Поэтому, целью данной работы явилось исследование закономерностей сорбции ионов аммония на природном и активированном раствором серной кислоты алюмосиликатном сорбенте $M_{45}K_{20}$.

Эксперимент

В данной работе объектом исследования является природный алюмосиликат месторождения Сакирница (Украина) $M_{45}K_{20}$, имеющий наноразмерные поры (2,6 нм) (табл. 1). Сорбент структурно неоднороден, включает слоистую глинистую составляющую – монтмориллонит (М)-45% и цеолитную структурную составляющую – клиноптилолит (К)-20%. Кроме перечисленных основных структурных компонентов в образце присутствует гетит (10%), гидрослюда (15%) и кальцит (10%). К основным катионообменным ионам в исследуемом сорбенте относятся K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} [9-12].

Активацию природного сорбента (фракции <0,25 мм) проводили 2,33 М раствором H_2SO_4 в соотношении твердая фаза : кислота 1: 3,4 при непрерывном перемешивании и температуре 371 К в течение 6 часов. Полученную пульпу фильтровали с помощью вакуумного насоса через фильтр из синтетического волокна. Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой до $pH = 4$, высушивали до постоянной массы [8].

Обменную емкость природного минерала определяли по сумме вытесненных катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые входят в состав алюмосиликата $M_{45}K_{20}$, ионом NH_4^+ [16]. Адсорбционно-структурные характеристики минералов определяли по методике, описанной в [15].

На основании практических и расчетных данных полученные адсорбционно-структурные характеристики природного и активированного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ приведены в таблице 1.

Кинетику сорбции ионов аммония изучали методом ограниченного объема [17] при соотношении твердой и жидкой фаз (масса воздушно-сухого сорбента, г : объем раствора, $см^3$) 1:1000. Сорбция велась при концентрации внешнего раствора NH_4Cl 5 ммоль/ $дм^3$. Содержание ионов NH_4^+ во внешнем растворе в ходе сорбции контролировалось ионометрически с использованием NH_4^+ -селективного электрода [18].

Сорбционное равновесие в системе алюмосиликат – ион аммония изучалось при температуре 298 К в статических условиях методом переменных концентраций [17]. Для этого навески воздушно-сухого сорбента массой $0,2 \pm 0,0002$ г помещались в плоскодонные колбы объемом 250 см^3 и заливались растворами NH_4Cl ($V = 0,2 \text{ дм}^3$) в интервале концентраций 0,5-50 ммоль/ $дм^3$. Содержимое колб периодически перемешивали. Время достижения равновесия определяли из кинетических опытов. После достижения равновесия в системе раствор отделяли от частиц сорбента фильтрованием. В фильтрате определялось содержание ионов Na^+ , K^+ (метод пламенной фотометрии), Ca^{2+} и Mg^{2+} (метод комплексонометрического титрования).

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики природного и активированного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$

Наименование показателя	алюмосиликат $M_{45}K_{20}$	
	природный	активированный серной кислотой
Размер частиц, мм	<0.25	<0.25
pH водной вытяжки	8.85	4.05
Плотность (г/см ³)		
-насыпная	1.17	1.09
-кажущаяся	2.75	2.18
-истинная	4.30	4.08
Пористость, (%)	36.05	46.57
Суммарный объем пор, (см ³ /г)	0.1	0.2
Средний диаметр пор, (нм)	2.6	3.2
Удельная поверхность, $S_{уд}$ по воде, м ² /г	196.6	260.5

Обсуждение результатов

На первом этапе работы исследовалась кинетика адсорбции иона аммония на природном и активированном серной кислотой алюмосиликатном сорбенте $M_{45}K_{20}$ с целью определения лимитирующей стадии сорбции, а так же оценки влияния кислотной обработки на кинетические характеристики природного сорбента $M_{45}K_{20}$.

Кинетические кривые сорбции ионов аммония представлены на рис. 1. Из данных рис. 1 следует, что тип кинетических кривых сорбции аналогичен и описывается уравнением $a = a_m (1 - e^{-\beta t})$, где a – величина сорбции, t – время сорбции, a_m и β – постоянные величины. Постоянная « a_m » характеризует емкость сорбента при насыщении, β – крутизну кривой.

Скорость адсорбции ионов аммония как на природном, так и на активированном алюмосиликатном сорбентах максимальна в течение первых 20 минут, затем, по мере насыщения сорбатом, она падает. Время достижения состояния равновесия ($t_{равн.}$) у обработанного и у природного образцов составляет 60 и 120 минут соответственно. Величина сорбционной емкости на активированном образце на 0,37 ммоль/г (41,1 %) выше, чем на природном (рис. 1).

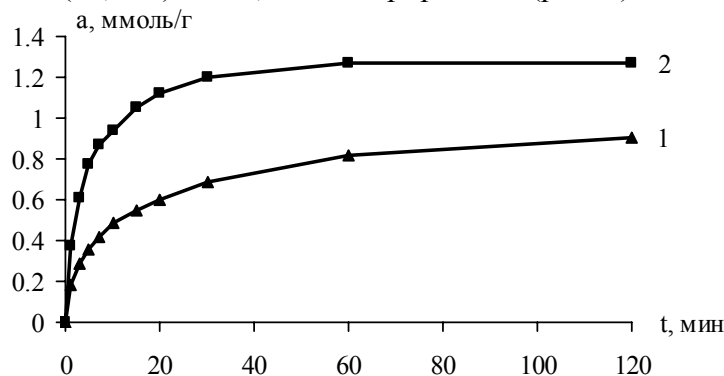


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов аммония на природном (1) и активированном (2) алюмосиликате $M_{45}K_{20}$

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения F от времени адсорбции, где $F = C_R/C_{\max}$, C_R – сорбционная емкость сорбента за определенное время сорбции (t), C_{\max} – максимальная сорбционная емкость сорбента.

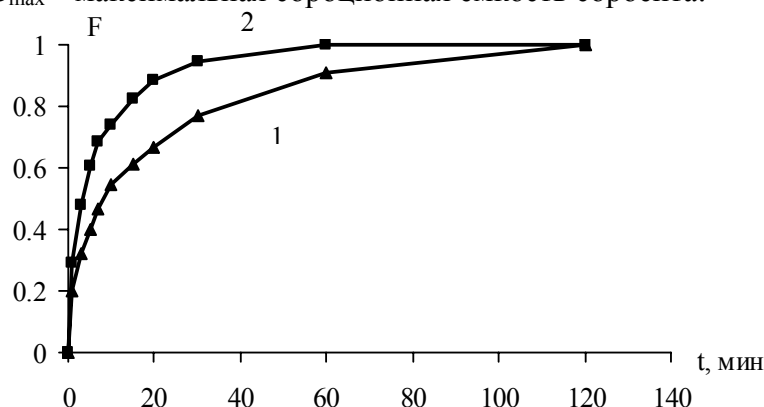


Рис. 2. Зависимость степени превращения (F) от времени адсорбции аммония на природном (1) и активированном (2) алюмосиликате $M_{45}K_{20}$

Как видно из рис. 2, скорость сорбции на активированном образце $M_{45}K_{20}$ превышает эту величину на природном образце примерно в 2 раза, что свидетельствует о существенном влиянии кислотной обработки на кинетические характеристики последнего.

С целью выявления лимитирующей стадии сорбции проанализирована типовая зависимость $F - \sqrt{t}$ (рис. 3).

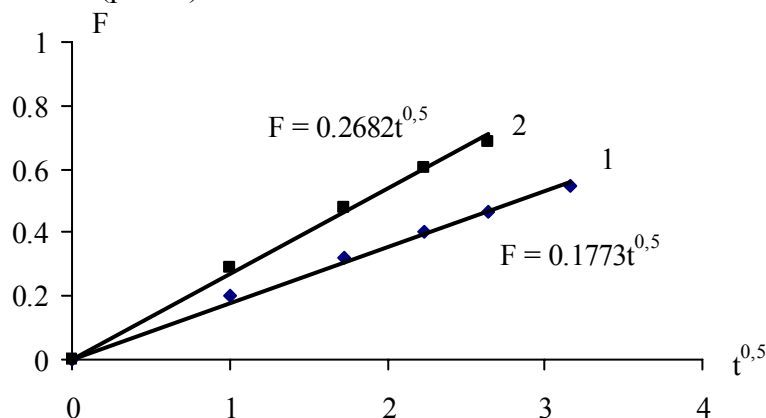


Рис. 3. Зависимость $F - \sqrt{t}$ при адсорбции аммония на природном (1) и активированном (2) алюмосиликате $M_{45}K_{20}$

Приведенная зависимость как у природного, так и у обработанного сорбентов при низких значениях t представляет собой прямую, что характерно для внутридиффузионного лимитирования адсорбционного процесса [17].

Расчет коэффициентов диффузии аммония природным и кислотнoактивированным алюмосиликатами осуществляли по формуле [20]:

$$\bar{D} = - \frac{2 * R^2 * F * \lg(1 - F)}{p^2 * t} \quad (1)$$

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии для природного и активированного алюмосиликатов равны $1,02 * 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $2,69 * 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. Для оценки эффективности внутридиффузионных процессов,

наряду с величиной коэффициента диффузии \bar{D} использовался критерий Фурье \bar{D}/r^2 (с^{-1}) как менее критичный к средней величине размера частиц сорбента и их распределения, равный $6,53 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при диффузии ионов аммония на природном образце и $17,22 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ – на кислотноактивированном, что также подтверждает более высокие кинетические характеристики обработанного сорбента по сравнению с необработанным.

Следующим этапом явилось изучение равновесия сорбции аммония на исследуемых сорбентах и расчет сорбционных характеристик – константы сорбционного равновесия (K_a) и максимальной сорбционной емкости сорбента (a_{max}). Изотермы адсорбции ионов аммония представлены на рис.4

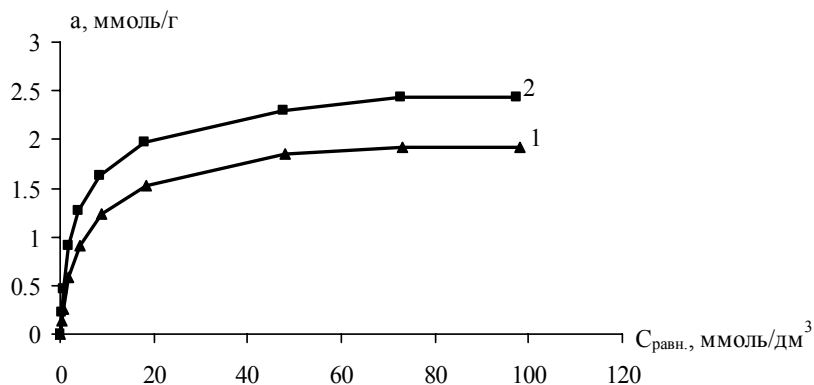


Рис.4. Изотермы адсорбции аммония на природном (1) и активированном (2) алюмосиликате $M_{45}K_{20}$

Как следует из рис. 4, величина адсорбции аммония на алюмосиликате $M_{45}K_{20}$, активированном раствором серной кислоты, превышает адсорбцию на природном алюмосиликате $M_{45}K_{20}$ во всем интервале концентраций. Полученная зависимость $a = f(C_{\text{равн.}})$ может быть описана уравнением Ленгмюра [15] в виде

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\text{max}}} + \frac{1}{a_{\text{max}} * K_a * C} \quad (2)$$

где a – количество адсорбированного иона аммония на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; a_{max} – максимальная адсорбционная емкость сорбента, ммоль/г; C – равновесная концентрация сорбата в водной фазе, ммоль/дм³; K_a – константа адсорбционного равновесия.

Константы уравнения Ленгмюра определяли графически по экспериментальным данным (рис.5).

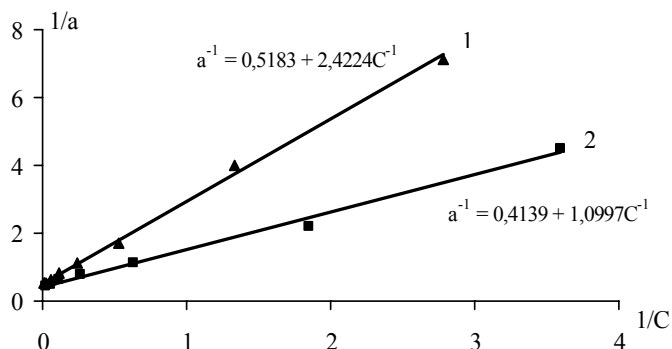


Рис. 5. Зависимость $1/a - 1/C$ при адсорбции аммония на природном (1) и активированном (2) алюмосиликате $M_{45}K_{20}$

Рассчитанные адсорбционные характеристики природного и активированного сорбентов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Адсорбционные характеристики природного и активированного сорбентов ($M_{45}K_{20}$)

Алюмосиликатный сорбент $M_{45}K_{20}$	a_{\max} , ммоль/г	K_a
природный	1.92	0.22
активированный	2.42	0.37

Из данных таблицы 2 следует, что максимальная адсорбционная емкость по иону аммония у кислотноактивированного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ на 0,5 ммоль/г выше, чем у природного образца, константа адсорбционного равновесия увеличивается в 1,7 раза.

Для определения ионообменной составляющей сорбции иона аммония исследуемыми сорбентами определяли содержания вытесненных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , являющихся обмениваемыми катионами в минерале (табл. 3, 4).

Таблица 3. Содержание катионов в растворе после обработки природного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ раствором NH_4Cl

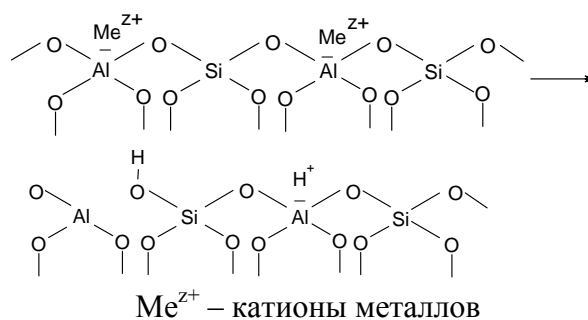
$C_{NH_4^+}$ равновесная, ммоль/дм ³	Количество ионообменных катионов, мг-экв /г				$\sum Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$, мг-экв /г	$C_{NH_4^+}$ в фазе сорбента, ммоль/г
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		
0.36	0.0213	0.0083	0.0694	0.0231	0.122	0.14
0.75	0.0425	0.0149	0.1273	0.0347	0.219	0.25
1.91	0.0851	0.0208	0.3702	0.0925	0.569	0.59
4.10	0.1206	0.0257	0.5091	0.2083	0.864	0.90
8.77	0.1333	0.0291	0.7405	0.3008	1.204	1.23
18.47	0.1447	0.0340	0.9487	0.3702	1.498	1.53
48.15	0.1702	0.0398	1.1107	0.5091	1.830	1.85
73.09	0.1702	0.0415	1.1801	0.5091	1.901	1.92
98.09	0.1702	0.0415	1.1801	0.5091	1.901	1.92

Таблица 4. Содержание катионов в растворе после обработки активированного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ раствором NH_4Cl

$C_{NH_4^+}$ равновесная, ммоль/ дм ³	Количество ионообменных катионов, мг-экв/г				$\sum Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$, мг-экв /г	$C_{NH_4^+}$ в фазе сорбента, ммоль/г
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		
0.28	0.0071	0.0042	0.1851	0.0231	0.220	0.22
0.54	0.0184	0.0083	0.3818	0.0347	0.443	0.46
1.59	0.0326	0.0125	0.7636	0.0463	0.855	0.91
3.73	0.0397	0.0149	0.9372	0.0578	1.050	1.27
8.37	0.0482	0.0166	0.9487	0.0694	1.083	1.63
18.03	0.0525	0.0174	0.9487	0.0925	1.111	1.97
47.71	0.0525	0.0191	0.9487	0.0925	1.113	2.29
72.57	0.0525	0.0191	0.9487	0.0925	1.113	2.43
97.57	0.0525	0.0191	0.9487	0.0925	1.113	2.43

Согласно данным таблицы 3, максимальное количество в растворе вытесненных ионообменных катионов после обработки природного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ раствором NH_4Cl равно 1,901 ммоль/г и составляет 99% от количества аммония, поглощенного фазой сорбента. Из полученных данных следует, что сорбция ионов аммония из раствора происходит фактически по ионообменному механизму, что согласуется с литературными данными [1-3, 12-14].

Из данных таблицы 3 и 4 видно, что максимальное количество катионов, вытесненных в раствор в ходе сорбции, и следовательно количество обменных катионов в обработанном алюмосиликате, меньше, чем в природном. Снижение количества обмениваемых катионов (на 41,5%) происходит, по видимому, в результате замещения их на ионы водорода в процессе кислотной обработки [10-14]. В отличие от природного сорбента, обработанный сорбент поглощает ионы аммония в количестве, значительно большем, чем количество вытесненных катионов. Поэтому можно предполагать появление новых активных центров взаимодействия с ионами аммония. Вероятно, под действием кислоты происходит декатионирование алюмосиликата и разрыв связи $Si - O - Al$, в результате чего образуются силанольные группы и трехкоординированные атомы алюминия, а также брэнстедовский центр по схеме [12]:



Кроме декатионирования, под действием кислоты в данном случае, вероятно, происходит процесс деалюминирования, в результате которого также образуются свободные силанольные группы [14]. Образующиеся активные центры, наряду с оставшимися в минерале после кислотной обработки катионами, участвуют в сорбции ионов аммония, что приводит к увеличению сорбционной емкости обработанного сорбента. Данный факт подтверждается изменением адсорбционно-структурных характеристик алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ под действием кислотной обработки: происходит увеличение пористости в 1,3 раз, удельной поверхности в 1,3 раз, среднего диаметра пор в 1,2 раз (табл. 1).

Таким образом, появление новых активных центров, в том числе и водородных, способных взаимодействовать с ионами аммония, увеличение удельной поверхности и пористости при кислотной обработке приводит к возрастанию сорбционной емкости обработанного сорбента.

Заключение

Полученные экспериментальные данные указывают на различие химических и адсорбционно-структурных характеристик природного и активированного сорбента при сорбции иона аммония.

Установлено, что адсорбционная способность (емкость, коэффициент диффузии, константа равновесия) природного алюмосиликата $M_{45}K_{20}$ увеличивается в результате кислотной активации.

Список литературы

1. Ahmet Demir. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite // Water SA. – 2002. – Vol. 28, №3. – p.329-335.
2. Rahmani A.R., Mahvi A.H., Mesdaghinia A.R., Nasser S. Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite // International Journal of Environmental Science & Technology. – 2004. – Vol. 1, №2. – p. 125-133.
3. Ivanova E., Karsheva M., Koumanova B. Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2010. – Vol. 45, №3. – p. 295-302.
4. Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод / Учебник для вузов. – М.: АСВ, 2002. – 704 с.
5. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
6. Акимова, М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: Автореферат дисс. канд. хим. наук.- Фрунзе. 1973. – 24 с.
7. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
8. Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Ресснер Ф. Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т.5. Вып.6. – С.798-805.
9. Ходосова Н.А. Снижение концентрации формальдегида в окружающей среде алюмосиликатными сорбентами: Автореферат дисс. канд. хим. наук.- Воронеж. 2009. – 20 с.
10. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 352 с.
11. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
12. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. – Тб.: Мецниереба, 1978. – 268 с.
13. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – Киев: Наук. думка, 1966. – 132 с.
14. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
15. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
16. Богданова В.И. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов / В.И. Богданова [и др.] – Инструкция №25, Комитет РФ по геологии и использованию недр, НСОММИ, – Новосибирск, 1993. – 16 с.
17. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. – 160 с.
18. РД 52. 24. 394-95 Методические указания. Определение ионов аммония в водах с использованием ионоселективного электрода.
19. Грег С., Синх К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 112 с.

20. Знаменский Ю.П. Аппроксимирующее выражение для решение уравнения диффузии в шар // Журнал физической химии. – 1993. – Т.67. №9. – С.1924-1925.

Лы Тхи Иен – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Хохлов Владимир Юрьевич – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Бельчинская Лариса Ивановна – д.т.н., профессор, заведующая кафедрой химии, Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж

Lu Thi Yen – the postgraduate student of the department of analytical chemistry, chemical faculty, the Voronezh State University, Voronezh, e-mail: yeenlu@yahoo.com

Khokhlov Vladimir Yrievich – Dr. Sci. (Chemistry), associate professor of the department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru

Selemenev Vladimir Fedorovich – Dr. Sci. (Chemistry), professor, head of the department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh

Belchinskaya Larisa Ivanovna – Dr. Sci. Tech., professor, head of chemistry department, the Voronezh State Forest Academia, Voronezh