



УДК 661.183.124

Адсорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам хрома(III)

Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н.

ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», Ульяновск

Поступила в редакцию 26.04.2010 г.

Аннотация

Исследован процесс адсорбции катионов хрома(III) из растворов на природных сорбентах опока, диатомит, доломит и шунгит. Получены количественные характеристики процесса адсорбции катионов хрома(III). Для исследованных образцов установлена более высокая адсорбционная способность опоки по сравнению с другими сорбентами.

Ключевые слова: адсорбция, природные сорбенты, изотермы сорбции, количественные характеристики процесса адсорбции

The process of chromium (III) cations adsorption from solution to natural sorbents like opoka, diatomite, dolomite and shungite was investigated. Quantitative characteristics of the adsorption process for chromium (III) cations are defined. For the studied samples a higher adsorption property of opoka compared to other sorbents was found.

Keywords: adsorption, natural sorbents, sorption isotherms, the quantitative characteristics of the adsorption process

Введение

Для выделения хрома из сточных вод различных промышленных предприятий довольно широко применяются сорбционные методы, позволяющие повторно использовать очищенную воду в замкнутых системах водного хозяйства предприятий [1, 2].

При адсорбции из растворов происходит поглощение адсорбентом как молекул загрязнителя, так и молекул воды. Поэтому молекулы растворителя составляют конкуренцию молекулам адсорбтива. Кроме того, при очистке водных растворов, происходит конкуренция двух видов межмолекулярных взаимодействий: гидратация молекул загрязнителя и взаимодействие молекул загрязнителя с адсорбентом [3].

Гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов вследствие уменьшения электрического взаимодействия. Ион гидратируется тем сильнее, чем больше его ионный потенциал. Катион Cr^{3+} характеризуется довольно высоким ионным потенциалом, равным 4,84 (отношение заряда к его радиусу). Энергия взаимодействия ионов Cr^{3+} с молекулами воды может превышать энергию адсорбции.

В качестве сорбентов для катионов металлов из водной среды используют различные искусственные и природные пористые материалы, имеющие развитую или специфическую поверхность (синтетические сорбенты, активированные угли, отходы производства – зола, шлаки, опилки, кирпич, цемент и др.) [2, 4–12]. Минеральные сорбенты для адсорбции ионов хрома из сточных вод используются в меньшей степени [13–15].

При очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов основная практическая задача заключается в подборе местных материалов, имеющих невысокую стоимость, но достаточную глубину очистки. Природные местные сорбенты в десятки раз дешевле искусственных, поэтому их использование в процессе очистки воды позволяет исключить стадию регенерации адсорбента [6, 16–18].

Целью данной работы было исследование сорбционной способности по отношению к катионам хрома(III) некоторых природных сорбентов, таких как опока, диатомит, доломит и шунгит.

Опока – осадочная микропористая порода, состоящая из мелкозернистого аморфного кремнезема с примесью глины, песка, глауконита и др.

Диатомит – рыхлая или сцементированная кремнистая горная порода, более чем на 50% состоит из панцирей диатомей. Диатомиты обладают большой пористостью, малой плотностью (не тонут в воде). Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезема.

Природный доломит – осадочная карбонатная горная порода целиком или преимущественно состоящая из порообразующего минерала класса карбонатов – доломита.

Шунгитовые породы представляют собой равномерное распределение высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице.

Эксперимент

В работе исследовали природные сорбенты: опоку и диатомит из месторождений Ульяновской области, шунгит – из Карелии, доломит из месторождений Урала. Опока и доломит использовали в виде зерен размером 1–2 мм, диатомит и шунгит – в виде тонкомолотого порошка. Сорбционные свойства сорбентов определяли статическим методом. Сорбент массой 1 г помещали в колбу вместимостью 100 мл и заливали 50 мл модельного раствора. Модельные растворы готовили методом разбавления раствора сульфата хрома(III) с концентрациями катионов Cr^{3+} от 5 мг/л до 100 мг/л. В процессе исследований pH в растворах не корректировался. Смесь перемешивали в течение 1 ч, сорбент отфильтровывали через 1 сутки. Концентрацию катионов хрома(III) определяли в исходном растворе и в фильтрате фотометрическим методом на фотокolorиметре КФК–2 МП согласно ПНД Ф 14.1:2.52-96 [19].

О сорбционных свойствах природного материала можно судить по изотермам, характеризующим зависимость сорбционной способности исследуемого сорбента от концентрации в растворе сорбируемого компонента при постоянной температуре. Количественно адсорбция (Γ) определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесным количеством данного вещества в растворе. Сравнивая значения исходной концентрации катиона в растворе с остаточной концентрацией ионов металла после контакта раствора с сорбентом, можно сделать

вывод об адсорбционной способности данного иона на исследуемом сорбенте и свойствах самого сорбента [3, 20]. Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}) \cdot V_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация катионов хрома(III) в растворе, ммоль/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация катионов хрома в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Полученные данные обрабатывали с использованием критерия Стьюдента. Значение заданной доверительной вероятности, $\alpha = 0,95$. Общее число определений, $n = 4$ [21].

Обсуждение результатов

По полученным экспериментальным данным была рассчитана адсорбция Γ ионов Cr^{3+} из растворов сульфата хрома на исследуемых природных сорбентах с разной исходной концентрацией, и построены изотермы адсорбции (рис. 1).

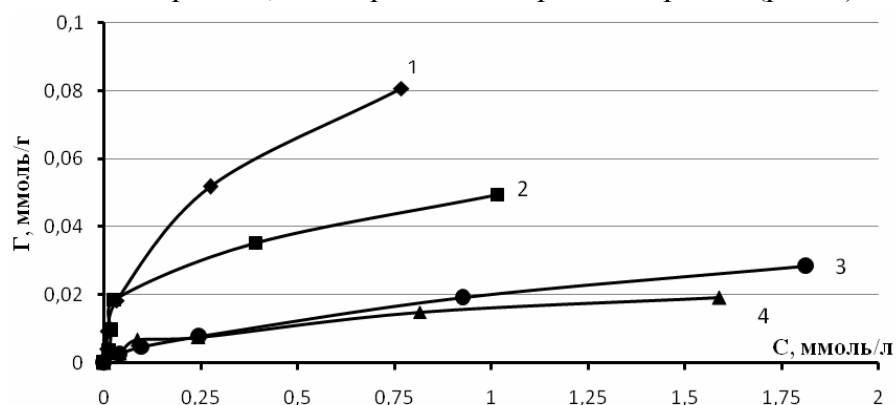


Рис. 1. Изотерма сорбции катионов Cr^{3+} на природных сорбентах в зависимости от концентрации исходного раствора: 1 – опока, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – доломит

Изотермы, полученные для всех исследуемых природных сорбентов, по внешнему виду похожи. По классификации БЭТ они больше напоминают изотерму IV-а типа, которая характерна для сорбента со смешанной структурой [22]. Нижнюю выпуклую часть таких изотерм связывают с наличием в сорбенте микро- и макропор. Из графика на рис. 1 видно, что на опоке величина адсорбции гораздо выше по сравнению с величиной адсорбции на других исследуемых природных материалах при одних и тех же исходных концентрациях.

С увеличением концентрации исходного раствора степень извлечения катионов Cr^{3+} из растворов уменьшается (рис. 2). Степень очистки растворов определяли по формуле (2):

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}})}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация катионов хрома(III) в растворе, мг/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация катионов хрома(III) в растворах после процесса сорбции, мг/л.

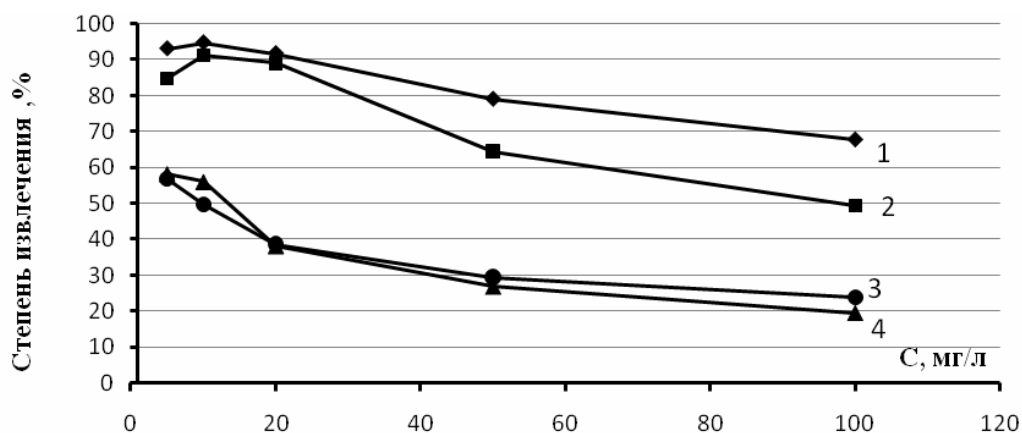


Рис. 2. Изменение степени извлечения катионов Cr^{3+} в зависимости от вида сорбента и исходной концентрации: 1 – опока, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – доломит

По результатам исследований можно сделать вывод, что степень извлечения катионов хрома(III) на опоке и других исследуемых сорбентах зависит от исходной концентрации раствора (рис. 2). С увеличением исходной концентрации степень очистки растворов от катионов хрома(III) снижается. С увеличением концентрации исходного раствора ионная сила растворов увеличивается, а активность катионов хрома(III) уменьшается, следовательно, свободных ионов Cr^{3+} в растворе становится меньше, поэтому и степень адсорбции ионов должна уменьшаться. Величина адсорбции и степень извлечения катионов Cr^{3+} на сорбентах доломит и шунгит намного ниже по сравнению с процессом сорбции на опоке и диатомите.

На практике для анализа и расчетов часто используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха [3]. Вид уравнения следующий:

$$\Gamma = \beta C^{1/n} \quad (3)$$

где: β и $1/n$ – константы; C – равновесная концентрация.

Из зависимости $\lg \Gamma - \lg C_{\text{равн}}$ графически были определены константы уравнения Фрейндлиха. Для определения максимальной адсорбции построили графики в координатах $1/\Gamma - 1/C$ и определяли значение максимальной адсорбции, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение количественных характеристик процесса сорбции катионов хрома(III) в зависимости от вида сорбента

Сорбент	Степень адсорбции, %	Уравнение Фрейндлиха	Γ , ммоль/г ($C_{\text{равн}} = 1$ ммоль/л)	Γ , ммоль/г ($C_{\text{равн}} = 0,1$ ммоль/л)	$\Gamma_{\text{макс}}$, ммоль/г
Опока	95–68	$\Gamma = 0,105 C^{0,57}$	0,105	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,11
Диатомит	93–49	$\Gamma = 0,045 C^{0,5}$	0,045	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,05
Доломит	58–19	$\Gamma = 0,016 C^{0,48}$	0,016	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,02
Шунгит	56–24	$\Gamma = 0,019 C^{0,84}$	0,019	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,02

Величина адсорбции « Γ », рассчитанная по уравнению Фрейндлиха для равновесных концентраций 0,1 и 1 ммоль/л (табл. 1) для всех сорбентов, соответствует значениям на изотермах сорбции, приведенным на графике (рис. 1).

Величина адсорбции на опоке почти в 2 раза выше по сравнению с диатомитом, и почти в 5 раз выше по сравнению с доломитом и шунгитом.

Величина максимальной адсорбции (Γ_{\max}) также имеет самое большое значение для опоки, которая почти в 2,2 раза больше максимальной адсорбции, полученной для диатомита, и в 5,5 раза – для доломита и шунгита.

Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что опока обладает более высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам хрома(III) по сравнению с остальными природными сорбентами. По величине адсорбционной способности сорбенты можно расположить в ряд: опока < диатомит < шунгит \approx доломит.

Список литературы

1. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома(III) и хрома(VI) из воды активированными углеродными сорбентами // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. № 2. С. 385–388.
2. Кравцов Е.Е., Глинина Е.Г., Булахтина Е.В. и др. Изучение комбинированного способа очистки раствора от хрома // Вестник АГТУ. 2004. № 4 (23). С. 20–23.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 207 с.
5. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел [Ч. Джайлс и др.] / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. Пер. изд. : Adsorption from solution at the solids liquid interface. М.: Мир, 1986. 488 с.
6. Блохин А. И. и др. Сорбенты на пути загрязнения водоёмов // Экология и промышленность России. 2000. №2. С. 25–28.
7. Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman, M. Ali Khan Sorption of strontium on bentonite // Waste Management. 1995. Vol. 15. I. 8. P. 641–650.
8. Purna Chandra Rao G., Satyaveni S., Ramesh A. et al. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite // Journal of Environmental Management. 2006. Vol. 81. I. 3. P. 265–272.
9. Renman A., Renman G., Gustafsson J.P., Hylander L. Metal removal by bed filter materials used in domestic wastewater treatment // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 166. I. 2–3. P. 734–739.
10. Zhang Q., Pan B., Zhang W. et al. Selective removal of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) ions from waters by an inorganic exchanger $Zr(HPO_3S)_2$ // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170. I. 2–3. P. 824–828.
11. Nityanandi D., Subbhuraam C.V. Kinetics and thermodynamic of adsorption of chromium(VI) from aqueous solution using puresorbe // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170. I. 2–3. P. 876–882.
12. Katsou E., Malamis S., Haralambous K. Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 182. I. 1–3. P. 27–38.

13. Saad Ali Khan, Riaz-ur-Rehman, M. Ali Khan Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite // Waste Management. 1995. Vol. 15. I. 4. P. 271–282.
14. Yuan P., Fan M., Yang D. et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 166. I. 2–3. P. 821–829.
15. Guerra D.L., Oliveira H.C.P., Correa da Costa P.C. et al. Adsorption of chromium(VI) ions on Brazilian smectite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation // Catena. 2010. Vol. 82. I. 1. P. 35–44.
16. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 324 с.
17. Дистанов У.Г., Конюхова Т.П. Минеральное сырье. Сорбенты природные : Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. 42 с.
18. Мандзий М.Р., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В. Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами // Экология и промышленность России. 2003. №1. С. 35–37.
19. ПНД Ф 14.1:2.52-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. 2004. 15 с.
20. Калюкова Е. Н., Иванская Н. Н. Письменко В.Т. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 194–200
21. Урбах В.Ю. Математическая статистика для биологов и медиков. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 323 с.
22. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.

Калюкова Евгения Николаевна - к.х.н., доцент кафедры химии, ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», Ульяновск, тел./факс +7 (8422) 430 237

Иванская Наталья Николаевна - к.б.н., доцент кафедры химии, ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет», Ульяновск

Kaljukova Eugenia N. - Candidate of chemistry science, assistant professor Department of Chemistry, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, e-mail: naivanskaya@yandex.ru

Ivanskaya Natalia N. - Candidate of biology science, assistant professor Department of Chemistry, Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk