УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) ПРИРОДНЫМ КАОЛИНИТОМ

Пимнева Л.А., Казанцева А.В.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru

Представлены результаты исследований сорбции ионов марганца из водных растворов каолинитом, обработанным раствором NaCl. Определена структурная формула природного каолинита. Рассчитаны значения предельной статической сорбционной емкости каолинита по отношению к ионам марганца, которая составляет 1,6 ммоль/г. Вычислены коэффициенты распределения ионов марганца, значения которых уменьшается с увеличением концентрации исходного раствора. Исследовано равновесие обмена ионов марганца на каолините методом построения изотерм при изменении температуры процесса от 298 до 333 К. Описание сорбционного процесса проводилось моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Расчеты показали, что наилучшим образом данные по сорбции описываются моделью Ленгмюра. Установлена природа взаимодействия ионов марганца с каолинитом в солевой форме. Полученные значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак –3,98 (298 К); –5,23 (313 К); –5,81 (333 К), что соответствует устойчивому закреплению на поверхности каолинита.

Ключевые слова: природный сорбент, сорбция, ионы марганца, изотермы сорбции, количественные характеристики процесса сорбции

STUDY OF THE ADSORPTION OF MANGANESE IONS (II) IN NATURAL KAOLINITE

Pimneva L.A., Kazantseva A.V.

Tyumen University, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru

The results of studies of sorption of manganese ions from aqueous solutions by kaolinite treated with NaCl solution. The structural formula of natural kaolinite.The calculated values for the maximum static adsorption capacity of kaolinite in relation to ions of manganese, which is 1,6 mmol/g. the Calculated distribution coefficients of manganese ions, the value of which decreases with increase in the concentration of the initial solution.Studied the balance of exchange of manganese ions on the kaolinite by the method of constructing the isotherms when the process temperature changes from 298 to 333 K. The description of the sorption process was carried out by the models Langmuir, Freundlich and Temkin. The calculations showed that the best data for the sorption described by Langmuir model. The nature of the interaction of manganese ions with kaolinite in salt form. The obtained values of the Gibbs energy have a negative sign –3,98 (298 K); –5,23 (313 K); –5,81 (333 K), which corresponds to a stable fixation on the surface of kaolinite.

Keywords: natural sorbent, sorption, manganese ions, sorption isotherms, quantitative characteristics of sorption process

Перспективным направлением применения природных глинистых минералов является адсорбция и концентрирование ионов цветных металлов из водных растворов различной природы. В природе гетерогенных систем широко распространено межфазное распределение ионов металлов. Природные воды в настоящее время загрязняются промышленными стоками, что создает серьезную проблему и ухудшает экологическую обстановку. Основной вклад в загрязнение вносят гальванические и травильные производства. Эти производства требуют большого количества воды [4] для промывки обрабатываемых деталей, в результате чего происходит сброс большого количества отходов [5].

В связи с этим ведется поиск эффективных природныхсорбентов для извлечения цветных и тяжелых металлов из сточных вод. Каолинит как природный минерал известен давно [1], является главным составляющим всех глин. Основа – это водные алюмосиликаты $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$ с небольшими примесями железа (III), магния, кальция, натрия, калия.

Целью настоящей работы являются результаты исследований структуры и адсорбционных свойств природного каолинита, который может быть применен для очистки сточных вод от ионов марганца.

Материалы и методы исследования

Природный сорбент каолинит представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами частиц 2–20 мкм и насыпной плотностью 0,3 г/см^3. На рис. 1 представлена СЭМ-микрофотография образца сорбента, полученная на сканирующем электронном микроскопе. По полученным данным, основными его компонентами являются оксиды в количествах, представленных в табл. 1.

Атомное отношение алюминия к кремнию, по представленным данным составляет ~1/2,4, что соответствует максимальному числу и силе кислотных центров поверхности алюмосиликатного каркаса каолинитовой глины [7]. Активными центрами являются подвижные ионы Na^+ и K^+, принимающие участие в обмене на ионы тяжелых металлов.

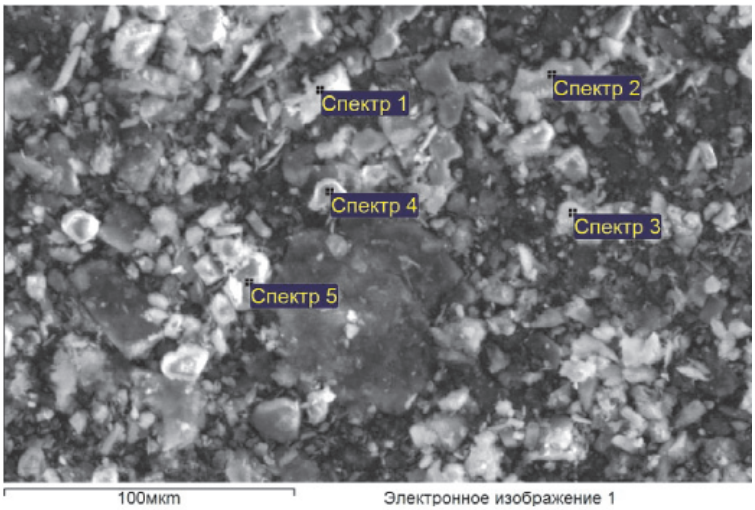

Рис. 1. СЭМ-микрофотография каолинита

Таблица 1

Содержание компонентов в составе каолинита

Содержание	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3
% масс.	43,98	18,73	0,96	0,80	0,06	6,32
Число молей	0,732	0,180	0,015	0,007	0,009	0,057

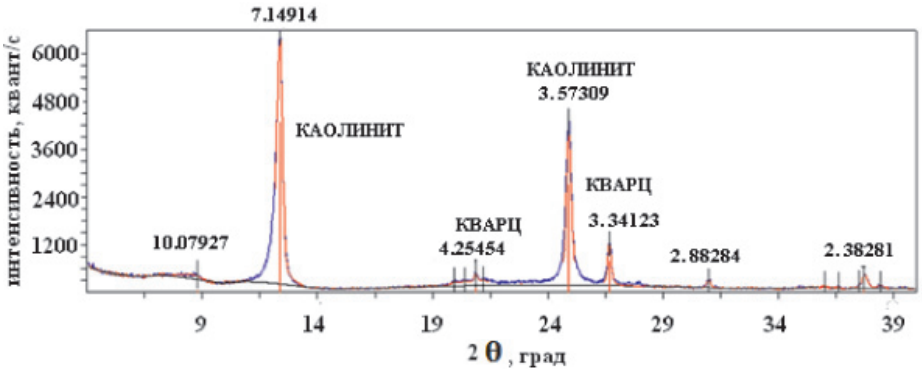

Рис. 2. Рентгенограмма образца каолинита

Минералогический состав каолинита определяли рентгенофазовым анализом. На рис. 2 представлена рентгенограмма, снятая на дифрактометре «ДРОН-7» с медным анодом (λ = 1,5406 Å).

Результаты рентгенофазового анализа дают дополнительные основания для предположения о высокой подвижности и обменной способности катионов Na^+ и K^+, удерживаемых на поверхности каолинита.

Для изучения сорбции ионов марганца (II) на каолините изучали в статических условиях из нитратных растворов с концентрациями от 0,01 до 0,24 ммоль/мл. Сорбент в солевой форме (обработанный раствором NaCl) в количестве 1 г заливали 50 мл раствора. Контакт сорбента с раствором продолжался до установления равновесия в течение 7 суток. Затем сорбент и раствор отделяли и анализировали на содержания ионов марганца и измеряли pH среды. Концентрацию ионов марганца в растворе определяли комплексонометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии индикатора эриохрома черного [9].

Результаты исследования и их обсуждение

На основании полученных данных рассчитали статическую емкость природного каолинита в солевой форме по марганцу (II) (моль/г):

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V;$$

коэффициент распределения K_d, мл/г

$$K_d = \frac{C_0 - C_p}{C_p \cdot m} \cdot V, \text{ мл/г},$$

где C_0 – концентрация марганца в исходном растворе, ммоль/мл; C_p – равновесная (остаточная) концентрация извлекаемого иона в растворе, ммоль/мл; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент распределения, степень сорбции и статическая обменная емкость каолинита при извлечении марганца (II) из растворов при температуре 298 К

C_0, ммоль/мл	0,0188	0,0413	0,0738	0,0938	0,119	0,145
$C_р$, ммоль/мл	0,0185	0,0409	0,0734	0,0933	0,118	0,144
K_d, мл/г	0,676	0,382	0,256	0,234	0,216	0,189
Г, ммоль/г	0,0125	0,0156	0,0188	0,0219	0,0313	0,0313

Модифицированный каолинит, обработанный раствором NaCl, изменяет свои физико-химические свойства. При переводе природной формы каолинита в солевую форму происходит значительное увеличение положительного заряда поверхности. Последующие эксперименты показали, что выявленные изменения физико-химических свойств каолинита позволяют резко увеличить эффективность адсорбции ионов марганца на поверхности. На рис. 3 видно, что количество поглощенных ионов марганца закономерно увеличивается с ростом концентрации в исходном растворе.

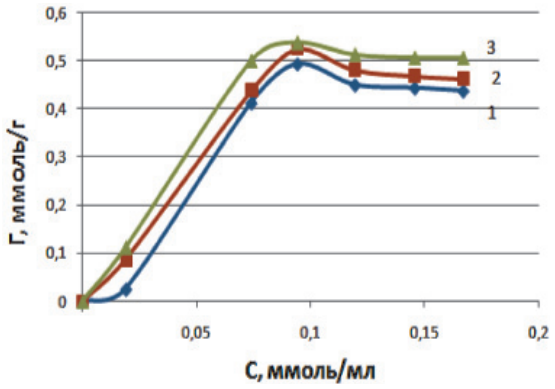

Рис. 3. Зависимость величины адсорбции ионов марганца от исходной концентрации на модифицированной солевой форме каолинита при температурах, К: 298 (1); 313 (2); 333 (3)

На изотермах сорбции, приведенных на рис. 4, виден резкий подъем в области малых равновесных концентраций марганца, что подтверждает увеличение количества поглощенных ионов с ростом их в исходном растворе. На этом отрезке наблюдается линейная зависимость количества поглощенных ионов марганца от равновесной концентрации в растворе (отрезок Генри). Затем изотерма выходит на плато, что характерно для монослойного закрепления ионов марганца на поверхности каолинита.

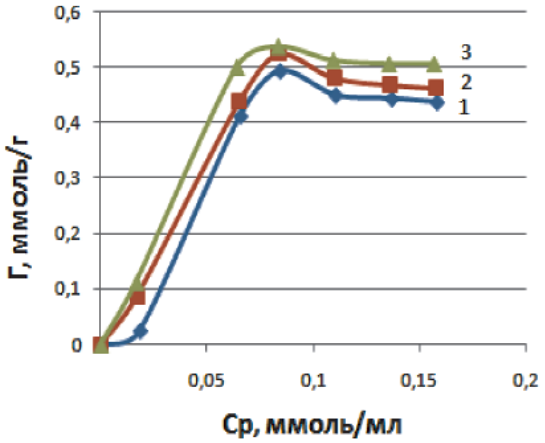

Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов марганца на каолините в солевой форме (Na) при температурах, К: 298 (1), 313 (2), 333 (3)

Для описания адсорбционного процесса было использовано несколько моделей ***Ленгмюра:***

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{k_L \cdot C_P}{1 + k_L \cdot C_P}$$

или

$$\frac{C_P}{\Gamma} = \frac{C_P}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot k_L},$$

где Г – количество сорбированного марганца; Γ_∞ – величина предельной сорбции (ммоль/г); C_P – равновесная концентрация ионов меди в растворе (ммоль/мл); k_L – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, мл/ммоль.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности катионита образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные места обладают равной энергией и энтальпией сорбции.

Фрейндлиха:

$$\Gamma = k_F C_P^{1/n}$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \Gamma = \lg k_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_P,$$

где k_F и n – константы Фрейндлиха.

Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Относительную адсорбционную способность отражает константа k_F, а интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров характеризует константа n.

Темкина:

$$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln(k_T \cdot C_P)$$

или

$$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\infty} \cdot \ln C_P,$$

где k_T и ∞ – константы Темкина.

Модель Темкина содержит параметр k_T, который учитывает взаимодействие между адсорбционными центрами и ионами металлов. Кроме того, данная модель предполагает, что теплота адсорбции молекул в слое линейно уменьшается по мере заполнения слоя из-за отталкивания ионов металла. Снижение теплоты адсорбции происходит по линейному закону.

Линейная обработка изотерм сорбции ионов марганца из водных растворов на Na^+ – форме каолинита представлены в табл. 3.

Результаты табл. 3 показывают, что при сорбции ионов марганца на солевой форме каолинита предельная адсорбция Γ_∞ равна 1,6 ммоль/г, а константа адсорбционного равновесия K, равная 40,5 мл/ммоль (298 К), характеризует энергию взаимодействия ионов марганца с поверхностью сорбента.

Значение константы n в уравнении Фрейндлиха ($n > 1$) свидетельствует о благоприятных условиях адсорбции ионов марганца по первой ступени, энергия связи между сорбентом и ионами марганца уменьшается по мере заполнения поверхности. На первой ступени сорбции не достигается ее предельное значение. Сорбция происходит одновременно на различных активных центрах. На второй ступени сорбция протекает на менее доступных активных центрах.

Значения второй константы Фрейндлиха k_F указывают на легкость перехода ионов марганца из раствора в фазу сорбента и на сорбционную способность по отношению к ионам марганца.

Коэффициент k_T в модели Темкина учитывает взаимодействия между адсорбционными центрами и ионами марганца.

На основании результатов рентгенофазового анализа можно предположить, что мономолекулярная адсорбция ионов марганца протекает по механизму эквивалентного обмена внекаркасных ионов Na^+ и K^+.

Изменение температуры процесса сорбции ведет к изменению термодинамических параметров. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать свободную энергию Гиббса кДж/моль по формуле

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; К – константа адсорбционного равновесия.

Таблица 3

Обработка изотерм сорбции ионов марганца (II) по моделям

Температура, К	I ступень			II ступень		
	Γ_∞, ммоль/г	K, г/ммоль	R^2	Γ_∞, ммоль/г	K, г/ммоль	R^2
Ленгмюра						
298	0,3	40,5	0,975	0,3	32,0	0,998
313	0,4	102,2	0,988	0,6	16,0	0,999
333	0,8	123,3	0,988	0,8	13,3	0,999
Фрейндлиха						
	$\lg k_F$	$1/n$	R^2	$\lg k_F$	$1/n$	R^2
298	1,4	0,28	0,998	0,12	1,5	0,999
313	0,89	0,44	0,999	0,26	1,3	0,998
333	0,66	0,55	0,974	0,38	0,8	0,999
Темкина						
	$\lg k_T$	$1/\alpha$	R^2	$\lg k_T$	$1/\alpha$	R^2
298	0,034	0,013	0,950	0,118	0,094	0,999
313	0,025	0,020	0,999	0,473	0,324	0,999
333	0,010	0,021	0,999	0,665	0,503	0,999

Величина ΔG свидетельствует о спонтанном протекании процесса сорбции. Полученные значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак –3,98 (298 К); –5,23 (313 К); –5,81 (333 К) (кДж/моль), что соответствует устойчивому закреплению на поверхности каолинита. Кроме этого, отрицательные значения энергии Гиббса характеризуют самопроизвольное протекание сорбции ионов марганца на каолините.

Заключение

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

Изотермы сорбции ионов марганца на каолините обработаны моделями изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина.

Установлено, что сорбция ионов марганца из разбавленных растворов лучше описывается моделью Ленгмюра, что подтверждает образование мономолекулярного слоя.

Определены значения предельной статической сорбционной емкости каолинита, которая составляет 1,6 ммоль/г, вычислены коэффициенты распределения, значения которых уменьшаются с увеличением концентрации ионов марганца в растворе.

Рассчитаны значения энергии Гиббса –3,98 (298 К); –5,23 (313 К); –5,81 (333 К) кДж/моль.

Список литературы

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии – учебное пособие. – М.: КДУ, 2007. – 720 с.

2. Иванова Е.С. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области / Е.С. Иванова, Ю.Ю. Гавриловская, В.Н. Пак // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 254 – 259.

3. Калюкова Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами / Е.Н. Калюкова, В.Т. Письменко, Н.Н. Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 194 – 200.

4. Николаев Е.Н. Кинетика ионного обмена на смолах // Кинетика и динамика физической адсорбции. – М., 1973. – С. 32–37.

5. Николаев Н.И. Кинетика сорбции ионов меди комплексующими карбоксильными ионообменниками / Н.И. Николаев, А.А. Эфендиев, А.Т. Шахтинская // ДАН СССР. – 1977. – Т. 235. – № 2. – С. 642–646.

6. Пимнева Л.А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4пх2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 4. – С. 15–20.

7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1976. – 306 с.

8. Хурамшина И.З. Сорбционная доочистка медьсодержащих водных растворов / И.З. Хурамшин, А.Ф. Никифоров // Экология и промышленность России. – Июнь 2013. – С. 29–31.

9. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.