

УДК 544.723

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ НА КАОЛИНЕ**Пимнева Л.А., Искакова А.И.***Тюменский индустриальный университет, Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Природные и сточные воды в своем составе содержат опасные и токсичные тяжелые металлы. Природные адсорбенты на основе глин нашли широкое применение для очистки водных систем. В настоящей работе исследован процесс адсорбции ионов кадмия на природном каолине. Исследована структура алумосиликатного адсорбента (природного каолина), методом сканирующей электронной микроскопии установлен количественный состав основных оксидов каолина. Исследована адсорбция ионов кадмия от концентрации их в растворе и температур процесса в статических условиях. Емкость каолина по ионам кадмия составляет 0,88 ммоль/мл при температуре 25 °С. Адсорбционное равновесие изучали методом переменных концентраций. Полученные изотермы сорбции были описаны с применением теорий Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина. Значения коэффициентов корреляции показывают, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные лучше, чем модель Фрейндлиха и модель Темкина. Из полученных изотерм определены предельные значения адсорбционной емкости природного каолина по ионам кадмия, ммоль/г: 1,21 (25 °С); 1,25 (45 °С); 1,29 (60 °С). Определены термодинамические параметры адсорбции ионов кадмия на каолините. Показана возможность применения природного сорбента для очистки природных и сточных вод.

Ключевые слова: адсорбция, каолин, ионы кадмия, адсорбционная емкость, изотермы адсорбции

THERMODYNAMICS OF CADMIUM IONS ADSORPTION ON KAOLIN**Pimneva L.A., Iskakova A.I.***Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Natural and waste water in its composition contain dangerous and toxic heavy metals. Natural adsorbents based on clays are widely used for purification of water systems. In this paper, the adsorption process of cadmium ions on natural kaolin is investigated. The structure of aluminosilicate adsorbent (natural kaolin) was investigated, the quantitative composition of the main kaolin oxides was determined by scanning electron microscopy. Adsorption of cadmium ions from their concentration in solution and process temperatures under static conditions was investigated. The capacity of kaolin by cadmium ions is 0.88 mmol/ml at a temperature of 25 °C. Adsorption equilibrium was studied by the method of variable concentrations. The obtained sorption isotherms were described using Langmuir, Freundlich, and Temkin theories. The limiting values of the adsorption capacity of natural kaolin for cadmium ions, mmol/g were determined from the obtained isotherms: 1,21 (25 °C); 1,25 (45 °C); 1,29 (60 °C). Thermodynamic parameters of adsorption of cadmium ions on kaolinite are determined. The possibility of using a natural sorbent for the purification of natural and waste waters is shown.

Keywords: adsorption, kaolin, cadmium ions, adsorption capacity, adsorption isotherms

В последние годы стали уделять большое внимание вопросам загрязнения окружающей среды отходами производства [1]. Интенсивный рост промышленности приводит к увеличению и отходов производств, которые требуют их переработки. В отходы попадают и ценные компоненты, являющиеся сырьем в различных технологиях [2]. Как правило, природные и производственные воды содержат тяжелые металлы, обладающие высокой токсичностью [3]. Эффективно решить такую проблему возможно с использованием сорбционных технологий [4–6]. Наиболее широкое применение в качестве адсорбентов нашли природные глины. Глины в зависимости от химического состава оксидов металлов обладают разной сорбционной способностью, поэтому важно исследовать их сорбционную способность. Для решения технологических задач по извлечению, концентрированию редких и цветных металлов необходимы сведения по термодинамике.

Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов, термодинамические расчеты позволяют определить максимальную рабо-

чую емкость адсорбентов и механизм взаимодействия ионов металлов с адсорбентом.

Поиск новых недорогих сорбентов с высокой сорбционной способностью и разработка сорбционной технологии по извлечению ионов тяжелых металлов из водных систем ведется Тюменским индустриальным университетом [7–9].

Данная работа посвящена оценке адсорбционных и термодинамических свойств каолина по отношению к ионам кадмия, необходимых для проектирования сорбционных установок.

Выбор данного металла связан с его высокой токсичностью. Растворимые соединения кадмия в воде оказывают раздражающее действие на кожу, а при попадании внутрь организма могут вызывать отравление. Кроме этого токсичность кадмия объясняется его сродством с молекулами нуклеиновых кислот. При его присоединения к молекулам ДНК происходит нарушение их функциональности [10]. Извлечение ионов кадмия из природных вод является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

В качестве адсорбента был использован природный каолин. Сканирующим электронным микроскопическим методом был установлен количественный состав основных оксидов, входящих в состав каолина, приведенный в табл. 1.

Таким образом, по содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169-75, глина относится к высокоосновным. Фазовый состав представлен свободным кварцем, каолинитом (96%), гидрослюдами (2%).

Для изучения адсорбционных и термодинамических характеристик на каолине использовали модельные растворы нитрата кадмия. Эксперимент проводили при температурах 25, 45, 60 °С. Используя метод переменных концентраций, в статических условиях получали изотермы сорбции. Навеску каолина 1 г заливали 50 мл растворами нитрата кадмия концентрациями от 0,02 до 0,15 ммоль/мл. После установления равновесия (7 суток) определяли остаточное содержание Cd²⁺ комплексометрическим титрованием по методике [11].

Статическую адсорбционную емкость каолина вычисляли по формуле

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C₀ и C_p – исходная и равновесная концентрации ионов кадмия в растворе, ммоль/мл; m – навеска каолина, г; V – объем раствора, мл.

Результаты исследования и их обсуждение

Для расчета термодинамических параметров адсорбции ионов Cd²⁺ были получены изотермы сорбции (рис. 1). Проанализировав полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что адсорбционная емкость поглощения ионов кадмия увеличивается с ростом содержания их в исходном растворе. Влияние concentra-

ции Cd²⁺ в большей степени влияет в области низких значений, где величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации Cd²⁺. Затем идет постепенное насыщение поверхности адсорбента.

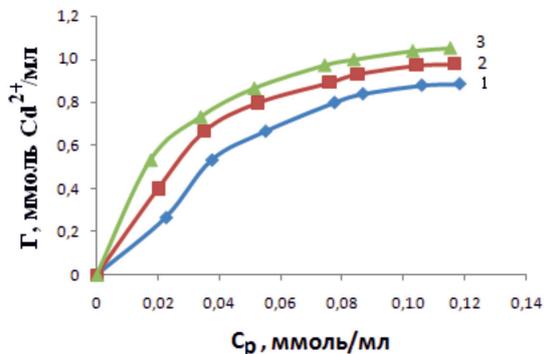


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Cd²⁺ на каолине при температурах, C: 25°, 45°, 60°

Для объяснения экспериментальных данных использовали уравнения изотерм Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3), Темкина (4) в линейной форме (рис. 2):

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{C_p}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot k_L}, \quad (2)$$

$$\ln \Gamma = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p, \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\infty} \cdot \ln C_p, \quad (4)$$

где Γ_∞ – предельная адсорбция монослоя (ммоль/г), C_p – равновесная концентрация ионов металла (ммоль/мл), k_L – концентрационная константа адсорбционного равновесия, мл/ммоль; k_F и n – константы Фрейндлиха; k_T и ∞ – константы Темкина.

Линейная обработка изотерм адсорбции ионов кадмия из водных растворов на каолине представлена в табл. 2.

Таблица 1

Содержание оксидов в составе каолина

Содержание	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cd
Состав каолина до сорбции								
% мас.	49,22	46,87	0,13	0,42	0,86	1,21	0,97	–
Число молей	0,82	0,46	0,002	0,0045	0,015	0,0076	0,012	
Состав каолина после сорбции								
% мас.	48,44	45,81	0,10	0,37	0,66	1,12	0,94	0,94
Число молей	0,81	0,45	0,0016	0,004	0,012	0,007	0,012	0,008

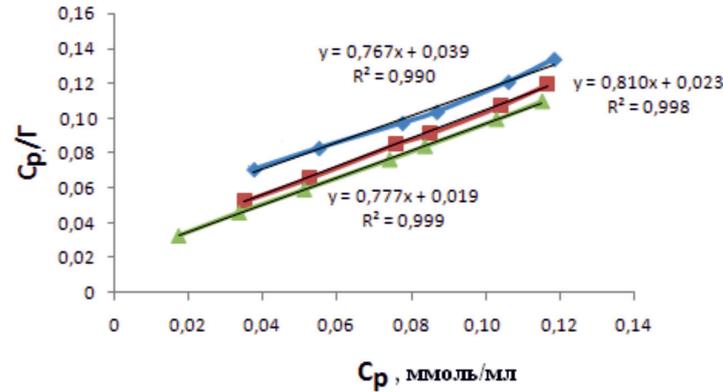


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов кадмия по линейному уравнению Ленгмюра

Таблица 2

Обработка изотерм адсорбции ионов кадмия по моделям

Т, К	Ленгмюра			Фрейндлиха			Темкина		
	Γ_{∞} ммоль г	k_L мл ммоль	R^2	$\ln k_F$	$1/n$	R^2	$\ln k_T$	$1/\alpha$	R^2
298	1,21	19,66	0,990	1,481	0,691	0,914	4,62	0,375	0,978
318	1,25	34,82	0,998	1,107	0,485	0,922	5,89	0,325	0,972
333	1,29	40,84	0,999	0,881	0,361	0,973	6,00	0,281	0,992

Значения коэффициентов корреляции показывают, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные лучше, чем модель Фрейндлиха и модель Темкина. На рис. 2 показано, что экспериментальные данные хорошо укладываются на прямых линиях. Графическим методом были определены значения Γ_{∞} и k_L . Результаты расчета подтверждают, что предельная адсорбция Γ_{∞} ионов кадмия на каолине составляет 1,21 ммоль/г. Константа адсорбционного равновесия k_L имеет значение 19,66 мл/ммоль (298 К).

Определив экспериментально емкость монослоя Γ_{∞} , можем рассчитать удельную поверхность адсорбента по уравнению

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 \quad (5)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одним адсорбированным ионом, м²; N_A – число Авогадро, ммоль⁻¹.

Для расчета удельной поверхности использовали значение гидратированного радиуса иона кадмия, равного 4,26 А. Удельная поверхность для каолина составляет 408 м²/г.

Различные значения величины адсорбции при изменении температуры позволяют определить значения термодинамических характеристик адсорбции: энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и энергии Гиббса (ΔG).

Для расчета ΔH использовали в интегральном виде уравнения изостеры. Метод расчета теплоты адсорбции основан на применении уравнения Клаузиуса – Клапейрона [12].

$$\frac{\Delta \ln CH}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta}{R} \text{ при } \Gamma = \text{const}, \quad (6)$$

где C – равновесная концентрация, ммоль/мл; T – температура, К; ΔH – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

На рис. 3 представлены изостеры адсорбции ионов Cd^{2+} на каолине. По углу наклона изостер определили тепловой эффект процесса адсорбции.

Результаты расчета приведены на рис. 4, они показывают, что с увеличением величины адсорбции ионов кадмия на каолине начинает возрастать ΔH .

В области малых концентраций ионы кадмия адсорбируются на самых активных местах поверхности каолина, что сопровождается увеличением энтальпии. По мере заполнения активных центров остаются менее активные центры, заполнение которых сопровождается уменьшением энтальпии.

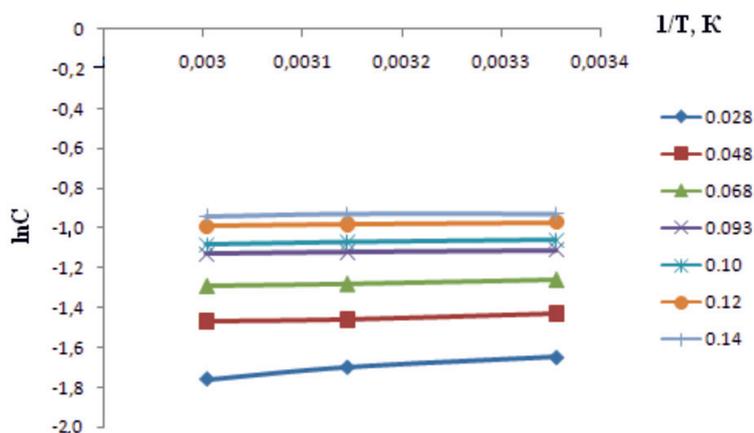


Рис. 3. Изостеры адсорбции ионов Cd^{2+} на природном адсорбенте каолине

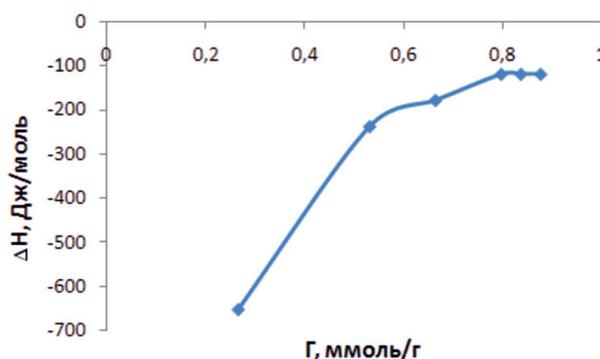


Рис. 4. Изменение энтальпии адсорбции ионов Cd^{2+} от величины сорбции на каолине

Энергию Гиббса ΔG и ΔH определяли в соответствии с уравнениями [13]:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln k_L, \quad (7)$$

$$\ln k_L = -\Delta H_T / RT + \text{const}, \quad (8)$$

где ΔG – энергия Гиббса, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; k_L – константа равновесия. По рассчитанным значениям ΔG и ΔH определили значения ΔS из уравнения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (9)$$

Результаты расчета термодинамических параметров адсорбции приведены в табл. 3.

На основе анализа полученных значений термодинамических параметров можно констатировать, что для всех изотерм адсорбции ΔH имеет отрицательные значения, характерные для экзотермического процесса.

Величина значения ΔH подтверждает физическую адсорбцию ионов кадмия на природном каолине. В первую очередь на самых активных местах поверхности ка-

олина, характеризующихся наибольшей величиной адсорбционного поля, адсорбируются ионы кадмия. После заполнения самых активных мест адсорбционной поверхности, происходит заполнение менее активных центров, а также начинает проявляться полислойная адсорбция за счет образования связи «металл – металл» [14]. Это приводит к снижению теплового эффекта адсорбции.

Литературные данные [15] по отрицательным значениям $T\Delta S$ при адсорбции на твердых адсорбентах, характеризуют процесс упорядочения ионов адсорбтива на поверхности адсорбента. В свою очередь, глинистые минералы представляют собой коллоидные системы со слоистой структурой, в таких системах значения $T\Delta S > 0$.

Значения энергии Гиббса (ΔG) свидетельствуют, что процесс адсорбции протекает за счет устойчивого закрепления ионов кадмия на поверхности каолина и характеризует самопроизвольное протекание адсорбции ионов [15].

Таблица 3

Термодинамические параметры адсорбции кадмия на каолине

Температура, К	Γ_{∞} , ммоль/г	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	$T\Delta S$, Дж/моль·К
298	1,21	-7,38	-0,65	6,73
318	1,25	-9,38		8,73
333	1,29	-10,27		9,62

Заклучение

Таким образом, значения коэффициентов корреляции подтверждают, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные лучше, чем модель Фрейндлиха и модель Темкина, что свидетельствует об образовании мономолекулярного сорбционного слоя при адсорбции.

Термодинамические параметры, полученные в ходе исследования, важны при использовании сорбционной технологии очистки водных систем от ионов кадмия с использованием природного каолина.

Список литературы

1. Лупандина Н.С., Свергузова Ж.А. Очистка сточных вод от тяжелых металлов как фактор повышения экологической безопасности // Безопасность жизнедеятельности. 2012. № 4. С. 19–22.
2. Гарипова С.А. Очистка сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов // Экология производства. 2011. № 10. С. 66–69.
3. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
4. Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Липунов И.Н. и др. Сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кристобалитовых пород // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 338–344.
5. Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2х8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 830–839.
6. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Стрекаловская А.Д. и др. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной // Вестник ОГУ. 2014. № 5. С. 160–163.
7. Пимнева Л.А., Андреев О.В. Модифицированные формы каолинита для извлечения ионов меди из природных и сточных вод // Фундаментальные исследования. 2018. № 5. С. 13–17.
8. Пимнева Л.А. Исследование ионов кобальта (II) каолинитом // Современные наукоемкие технологии. 2017. № 7. С. 61–65.
9. Lyudmila Pimneva Absorption of copper ions of natural montmorillonite clay. MATEC Web of Conferences 106. 03008 (2017). DOI: 10.1051/mateconf/201710603008.
10. Общая химия. Химия биогенных элементов: учебник / Под ред. Ю.А. Ершова. М.: Высшая школа, 2002. 360 с.
11. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учебное пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 160 с.
12. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. 470 с.
13. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
14. Свиридов А.В., Юрченко В.В., Свиридов В.В. и др. Сорбция катионов меди и никеля на слоистых алюмосиликатах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 78–86.
15. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: «Высшая школа», 1977. 280 с.
16. Пимнева Л.А., Казанцева А.В. Исследование адсорбции ионов марганца (II) природным каолинитом // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 12–1. С. 57–61.