

УДК 661.183.124

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) НА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н.

*Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия
E-mail: naivanskaya@yandex.ru*

Для процесса адсорбции катионов никеля(II) и меди(II) на нативной опоке и комбинированном сорбенте определены порядок реакции, скорость реакции и константы скорости реакции. Выявлена зависимость скорости реакции от используемого сорбента и адсорбируемого катиона.

Ключевые слова: адсорбция, природные сорбенты, опока, изотерма адсорбции, скорость реакции, константа скорости реакции, порядок реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционная очистка имеет ряд существенных преимуществ перед другими физико-химическими методами и может быть технически целесообразной и экономически выгодной при создании замкнутых водооборотных систем промышленных предприятий. Эффективность сорбции обусловлена отсутствием вторичных загрязнений, простотой реализации и обслуживания, возможностью управления процессом, отсутствием потребности в реагентах. Однако сорбционный метод является перспективным при условии, что применяемый в технологическом процессе очистки адсорбент способен длительное время выполнять свои функции водоочистителя. Основная практическая задача при очистке сточных вод от загрязнений состоит в подборе адсорбентов, сочетающих невысокую стоимость и достаточную глубину очистки. Природные местные сорбенты – экологически чистое, доступное сырье, в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов. Низкая стоимость сорбента позволяет применять деструктивную адсорбцию – уничтожать извлеченные из сточных вод вещества вместе с адсорбентом. Поэтому в процессе очистки воды можно исключить стадию регенерации, и тем самым упростить ее [1–3].

В работе моделировали процесс очистки сточных вод от катионов меди(II) и никеля(II) с использованием в качестве сорбента природного материала опоки. Опока – крепкая тонкопористая порода с плоскораковистым или неровным изломом, от палевых до темно-серых, почти черных тонов, сложенная в основном опаловым кремнеземом. Опока не размокает в воде, её особенностями являются мезопористая структура (объем переходных пор равен половине общего объема, размер основного количества пор $2r_{эфф} = 6,0–10,0$ нм) и высокая механическая устойчивость. Опоки отличаются повышенным содержанием Fe_2O_3 и MgO . Примерный состав опок: SiO_2 – 75-80%; Al_2O_3 – 23-18%; Fe_2O_3 – 0,5-1%; H_2O – 0,2-

0,5%; СаО – 1-1,2% [4–6]. Отработанная опока может быть использована как активная добавка к цементам для устранения вредного влияния гидроксида кальция, образующегося в процессе твердения цемента, или в дорожном строительстве. В последни

В последние годы большой интерес вызывает изучение возможности использования в процессах очистки технологических и сточных вод сорбентов природного происхождения, свойства которых могут быть улучшены путем модифицирования несложными и недорогими способами. В данной работе изучали возможность использования комбинированного сорбента, состоящего из двух природных материалов. К исследуемой нативной опоке добавляли 10% другого природного сорбента (обозначим его как ДКТ), таким образом, получался комбинированный природный сорбент. Влияние добавки определяли, сравнивая полученные равновесные концентрации, величину адсорбции, степень извлечения катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} из растворов на исходной и комбинированной опоке.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Определение эффективности сорбционной очистки воды от катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} проводили с использованием модельных растворов сульфата никеля(II) и сульфата меди(II) с концентрациями катионов от 1 мг/л до 200 мг/л. Сорбция катионов проводилась в статическом режиме при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:100. С качестве сорбента использовали опоку с размером зерен 1-2 мм как нативную месторождений Ульяновской области (Россия), так и комбинированную (с добавлением 10% ДКТ). В процессе исследований рН в растворах не корректировался. Концентрацию ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} определяли до и после процесса сорбции в зависимости от времени контакта сорбента с раствором и концентрации исходного раствора.

Для определения кинетики (вида кинетического уравнения и порядка реакции) процесса сорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} 0,5 г сорбента приводили в контакт с раствором сульфата никеля(II) или меди(II) с концентрацией раствора 50 мг/л и определяли концентрацию катионов данных металлов в растворе через определенные промежутки времени.

Концентрацию катионов металлов определяли на спектрометре ELAN 9000 Perkin Elmer SCIEX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественно адсорбция (Γ) определяется избытком вещества на границе раздела 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, 7].

Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению (1):

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

где $C_{исх.}$ – исходная концентрация катионов никеля(II) или меди(II) в растворе, ммоль/л; $C_{равн.}$ – равновесная концентрация катионов никеля(II) или меди(II) в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{раствора}$ – объем раствора, л; $m_{сорбента}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

По полученным экспериментальным данным рассчитана адсорбция (Γ) ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} из растворов их сульфатов с разной исходной концентрацией на нативной опоке (рис 1) и комбинированном сорбенте (рис. 2) и построены изотермы адсорбции.

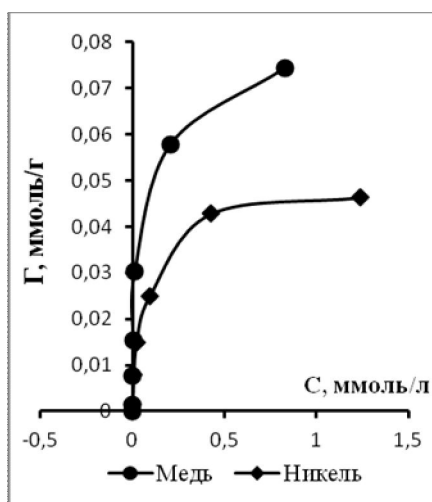


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на нативной опоке.

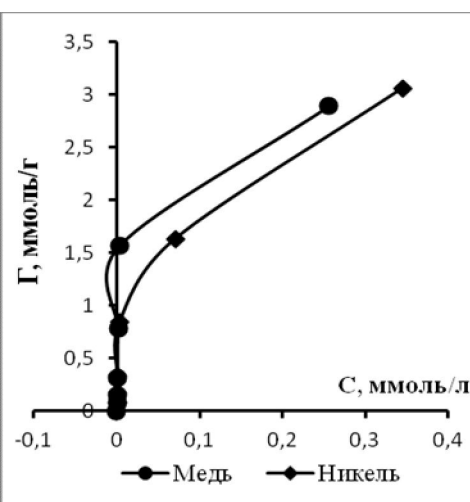


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на комбинированном сорбенте.

Из графиков на рисунках 1 и 2 видно, что величина адсорбции катионов Cu^{2+} имеет более высокие значения по сравнению с величиной адсорбции катионов Ni^{2+} и на нативной опоке, и на комбинированном сорбенте.

Для процесса, протекающего на комбинированном сорбенте, величина адсорбции и для катионов меди(II) и для катионов никеля(II) имеет более высокие значения по сравнению с величиной адсорбции на исходной опоке.

Для определения максимальной адсорбции исследуемых катионов строили графики в координатах $1/\Gamma - 1/C$ и определяли значение максимальной адсорбции, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя (табл. 1). По полученным результатам видно, что и на исходной опоке и комбинированной опоке более высокие значения величины адсорбции и степени очистки растворов получены для катионов Cu^{2+} по сравнению с катионами Ni^{2+} .

Таблица 1
Значение максимальной адсорбции катионов никеля(II) и меди(II) на
нативной опоке и комбинированном сорбенте

Извлекаемый катион	Никель		Медь	
	нативная	комбинированная	нативная	комбинированная
$\Gamma_{\text{макс.}}$, ммоль/г	0,029	4,4	0,085	19,2
Интервал изменения степени очистки с увеличением $C_{\text{исх.}}$ раствора от 1 до 200 мг/л	96–12	99–89	97–41	99–92

В растворах сульфата меди(II) после контакта их с сорбентом (независимо от вида сорбента) получены более низкие значения равновесной концентрации катионов Cu^{2+} по сравнению с равновесной концентрацией катионов Ni^{2+} в растворах сульфата никеля(II) для одних и тех же концентраций катионов металлов в исходных растворах. То есть степень извлечения из раствора катионов выше для Cu^{2+} , чем для Ni^{2+} .

О скорости процесса адсорбции можно судить по скорости уменьшения концентрации катионов никеля(II) или меди(II) в растворе во времени. По результатам, полученным в результате эксперимента (рис.3), можно сделать вывод, что скорость процесса адсорбции на комбинированном сорбенте выше, чем скорость адсорбции на исходной опоке. Вид зависимости концентрации реагирующего вещества от времени обуславливается порядком реакции. Для реакции первого порядка характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис. 4)

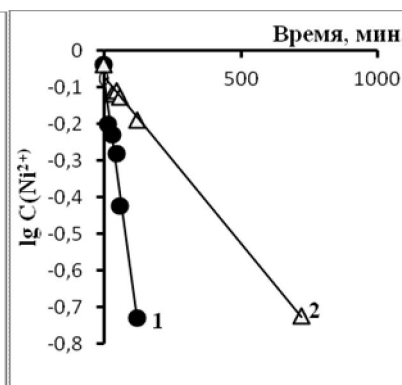
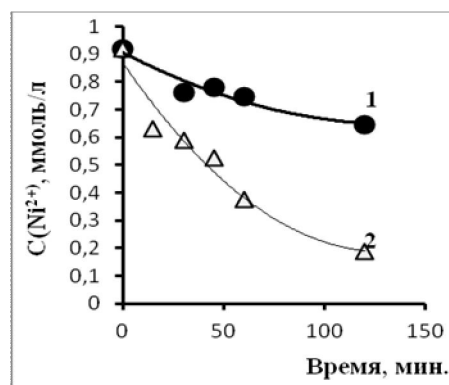


Рис. 3. Изменение концентрации катионов Ni^{2+} во времени: 1- сорбент опока; 2- комбинированный сорбент.

Рис.4. Зависимость $\lg C(\text{Ni}^{2+})$ от времени: 1- опока; 2 – комбинированный сорбент.

Следовательно, процесс адсорбции катионов никеля(II) на исследуемых сорбентах относится к реакциям первого порядка. Константа скорости, вычисленная графическим методом из соотношения $k=2,303 tga$, для процесса сорбции на опоке равна 0,0021, а на комбинированном сорбенте – 0,0127. Таким образом, скорость извлечения катионов Ni^{2+} на комбинированном сорбенте практически в 6 раз выше по сравнению со скоростью процесса адсорбции на нативной опоке.

Значения константы скорости реакции, полученные графическим и расчетным методом, имеют близкие значения. Аналогичные результаты получены для процесса адсорбции катионов Cu^{2+} из раствора сульфата меди(II). Процесс адсорбции катионов меди(II) также более активно протекает на комбинированном сорбенте по сравнению с исходной опокой. По результатам эксперимента установлено, что адсорбция катионов меди(II) по сравнению с адсорбцией катионов никеля(II) протекает с большей скоростью (рис. 5). Процесс адсорбции катионов меди(II) на исследуемых сорбентах также относится к реакциям первого порядка (рис. 6). Для процесса адсорбции ионов Cu^{2+} получена более высокая степень очистки раствора за более короткий срок.

Степень извлечения катионов никеля(II) из раствора, равная примерно 80 %, на комбинированном сорбенте достигается через 2 часа, на нативной опоке – через 3,5 часа.

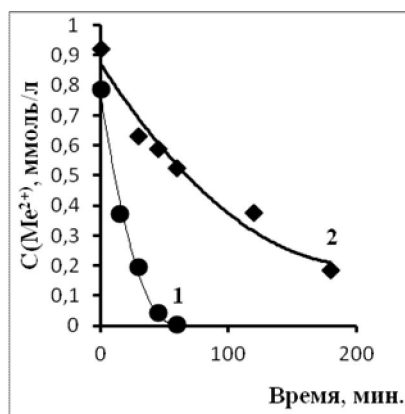


Рис. 5. Изменение концентрации катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} во времени на комбинированном сорбенте: 1- медь(II); 2-никель(II).

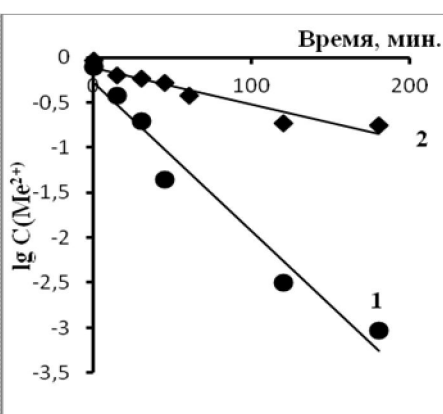


Рис.6. Зависимость $lg C$ от времени: 1- медь(II); 2 –никель(II).

Степень извлечения катионов меди(II) из раствора на комбинированном сорбенте через час равна примерно 99 %, а катионов никеля(II) – 60 %. Константа скорости, вычисленная графическим методом из соотношения $k=2,303 tga$, для процесса сорбции катионов Cu^{2+} на комбинированном сорбенте равна $0,037 c^{-1}$, что почти в 3 раза выше по сравнению константой скорости катионов Ni^{2+} .

ВЫВОД

Величина адсорбции катионов Cu^{2+} и на нативной опоке и на комбинированном сорбенте имеет более высокие значения по сравнению с величиной адсорбции катионов Ni^{2+} для одних и тех же исходных концентраций. Более высокая степень очистки раствора получена из растворов сульфата меди(II).

Независимо от вида используемой в эксперименте опоки скорость процесса адсорбции катионов Cu^{2+} выше, чем скорость адсорбции катионов Ni^{2+} .

Процесс адсорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} независимо от вида сорбента относится к реакциям первого порядка.

С большей скоростью протекает процесс адсорбции катионов меди(II) и характеризуется более высоким значением константы скорости реакции.

Величина адсорбции и скорость реакции и для катионов Ni^{2+} и для катионов Cu^{2+} имеет более высокие значения при использовании комбинированного сорбента.

Список литературы

1. Когановский А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, И.Г. Рода, Р.М. Маруговский // Киев: Техніка, 1981. – 175 с.
2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов // Л.: Химия, 1982. – 168 с.
3. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод : справочное пособие / А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзиллер // М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
4. Дистанов У.Г. Минеральное сырье. Опал-кристобалитовые породы : справочник / У.Г. Дистанов // М.: Геоинформмарк, 1998. – 27 с.
5. Дистанов У.Г. Сорбенты природные: справочник / У.Г. Дистанов, Т.П. Конюхова // М.: Геоинформмарк, 1999. – 42 с.
6. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства / В.С. Комаров // Минск: Наука и техника, 1977. – 324 с.
7. Зимон А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко // М.: АГАР, 2001. – 320 с.

Калюкова Є.М. Дослідження процесу адсорбції катіонів нікелю (II) та міді (II) на природних сорбентах / О.М. Калюкова, Н.М. Іванська // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 109-114.

Для процесу адсорбції катіонів нікелю (II) та міді (II) на нативній опоці і комбінованому сорбенті визначені порядок реакції, швидкість реакції і константи швидкості реакції. Встановлена залежність швидкості реакції від сорбенту, що використовується та катіона, що адсорбується.

Ключові слова: адсорбція, природні сорбенти, опока, ізотерма адсорбції, швидкість реакції, константа швидкості реакції, порядок реакції.

Kaljukova E.N. Studies of the adsorption process of nickel (II) and copper (II) cations by natural sorbents / E.N. Kajukova, N.N. Ivanskaya // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 109-114.

The reaction order, reaction rate and reaction rate constants of the process of adsorption of nickel (II) and copper (II) cations by the natural opoka and composite sorbent are determined. The dependence of reaction rate on the used sorbent type and adsorbed cation is revealed.

Keywords: adsorption, natural sorbents, opoka, adsorption isotherm, rate of reaction, reaction rate constant, reaction order.

Поступила в редакцію 21.09.2011 г.