

УДК 556:544.723

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАОЛИНОМ****Пимнева Л.А., Искакова А.И., Ларионова К.А.***ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Актуальной проблемой в наши дни является очистка природных вод от промышленных стоков. В промывных водах гальванических производств содержатся загрязняющие вещества в виде ионов тяжелых металлов. Известно, что ионы многих тяжелых металлов обладают биологической активностью, мутагенными и токсическими свойствами. Одним из таких ионов в воде является кадмий. Эффективность извлечения тяжелых металлов из вод является важной экологической задачей. Применяемыми методами очистки вод служат реагентное осаждение, электрокоагуляция, электролиз, которые требуют большого количества химических реагентов и при использовании которых образуются вторичные продукты загрязнения. Применение сорбционных технологий с использованием природных адсорбентов – экономически выгодный процесс. В настоящей статье представлены результаты исследований адсорбционной активности природной и модифицированных форм каолина по отношению к ионам кадмия. С помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа определен химический и минералогический состав природного каолина. Каолин – глинистый минерал, в большом количестве находится на территории Тюменской области. Исследован процесс поглощения ионов кадмия в зависимости от его концентрации в растворе при температуре 298 К в статических условиях. Методом разбавления готовили модельные растворы нитрата кадмия. Содержание ионов кадмия в растворах составляло от 0,02 до 0,15 ммоль/мл. Результаты исследования адсорбционной активности каолина показали, что ОН-форма каолина адсорбирует значительно больше ионов кадмия по сравнению с нативной и Н-формой каолина. Построенные изотермы адсорбции ионов кадмия отражают мономолекулярную адсорбцию. Рассчитаны значения максимальной адсорбционной емкости ионов кадмия в зависимости от формы каолина. Химический, фазовый состав, установленная поглотительная способность каолина свидетельствуют о перспективности его применения для извлечения ионов кадмия из природных и промышленных сточных вод.

Ключевые слова: адсорбция, ионы кадмия, каолин, модифицирование каолина, изотермы адсорбции**EXTRACTION OF CADMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS
WITH MODIFIED KAOLIN****Pimneva L.A., Iskakova A.I., Larionova K.A.***Tyumen industrial University, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

An urgent problem today is the treatment of natural waters from industrial effluents. The washing waters of electroplating plants contain pollutants in the form of heavy metal ions. It is known that many heavy metal ions have biological activity, mutagenic and toxic properties. One of these ions in water is found in cadmium. The efficiency of extracting heavy metals from water is an important environmental issue. The applied methods of water treatment use reagent deposition, electrocoagulation, and electrolysis, which require a large number of chemical reagents and form secondary products of contamination. The use of sorption technologies using natural adsorbents is a cost-effective process. This article presents the results of studies of the adsorption activity of natural and modified forms of kaolin in relation to cadmium ions. Using x-ray diffraction and x-ray phase analysis, the chemical and mineralogical composition of natural kaolin was determined. Kaolin is a clay mineral found in large quantities on the territory of the Tyumen region. The process of absorption of cadmium ions from its concentration in a solution at a temperature of 298 K under static conditions is studied. Model solutions of cadmium nitrate were prepared by dilution. The content of cadmium ions in solutions varied from 0.02 to 0.15 mmol / ml. The results of the study of the adsorption activity of kaolin showed that the OH-form of kaolin significantly more adsorbs cadmium ions, compared with the native and N-form of kaolin. The constructed isotherms of adsorption of cadmium ions reflect monomolecular adsorption. The values of the maximum adsorption capacity of cadmium ions depending on the form of kaolin are calculated. The chemical, phase composition, and established adsorption capacity of kaolin indicate that it is promising for the extraction of cadmium ions from natural and industrial wastewater.

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

Загрязнение природных вод промышленными стоками является актуальной проблемой в наши дни, оно негативно влияет на экологию биосферы. В роли загрязнителей вод выступают сбросы гальванических производств, которые потребляют огромное количество воды для промывки обрабатываемых деталей [1]. В сточных и промывных водах данных предприятий содержатся ионы тяжелых металлов, обла-

дающие биологической активностью, мутагенными и токсическими свойствами, приводящими к отравлению живых организмов и человека.

К тяжелым металлам, содержащимся в воде, относится кадмий. Повышенная концентрация ионов кадмия в питьевой и водопроводной воде приводит к таким проблемам со здоровьем, как анемия, поражение легких, печени и почек, ослабление костей,

кардиопатия, эмфизема легких, остеопороз и повышение дефицита цинка и селена [2]. По этим самым причинам удаление ионов кадмия относится к основным задачам водоочистки.

Возникает потребность извлечения ионов кадмия из водных объектов с использованием эффективных методов. Одним из них, используемым на практике, является адсорбционный. В XXI в. стали активно применять природные адсорбенты со слоистой структурой алюмосиликатов для извлечения тяжелых металлов [3, 4]. Эти адсорбенты экономичны, стоят недорого, механически устойчивы, обладают высокими сорбционными характеристиками.

Целью данной работы является исследование способности природного и модифицированного каолина поглощать ионы кадмия из водных растворов.

Материалы и методы исследования

В работе в качестве адсорбента использовали природный и модифицированный каолин. Рентгеноструктурным анализом (РСА) при помощи сканирующего растрового микроскопа JEOLJSM 6510 LV определяли химический состав каолина, который

представлен в табл. 1. Точность установления элементного состава $\pm 2\%$. Потери при прокаливании каолина составляют 5,51%.

Согласно ГОСТ 9169-75 по содержанию оксида алюминия каолин относится к высокоосновным глинам.

Фазовый состав каолина определяли с использованием рентгенофазового анализа, представленного на рис. 1. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с линейным детектором Lynxeye (CuK_α – излучение, Ni – фильтр).

Согласно полученным данным рентгенофазового анализа можно выделить две фазы: каолинит – 98% и хлорит – 2%.

Каолин относится к классу алюмосиликатов [5]. Основным минералом природного каолина является каолинит. Кристаллическая решетка неподвижная, состоит из двухслойных пакетов [5], один слой состоит из октаэдров, второй слой – из кремнекислородных тетраэдров. Между слоями находятся катионы щелочных металлов Na^+ , K^+ и щелочноземельных металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} [5], которые являются источником катионообменной способности каолина. Расстояние между пакетами постоянно и составляет 0,4 нм, каолинит не набухает в воде.

Таблица 1

Химический состав каолина

Содержание	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2
% масс.	49,22	46,87	1,21	0,13	0,42	0,86	0,97

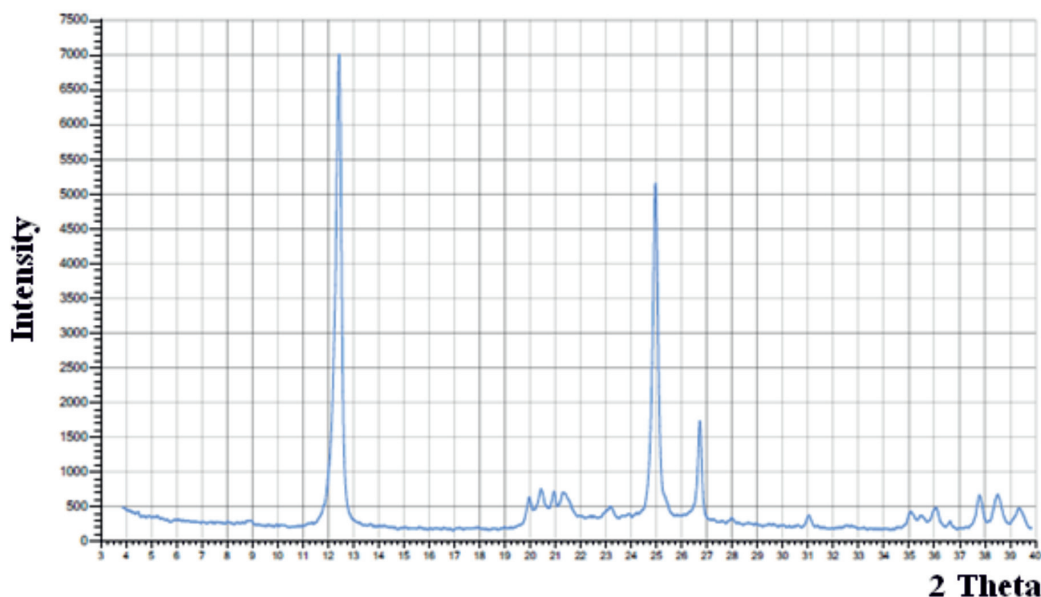


Рис. 1. Рентгенограмма каолина

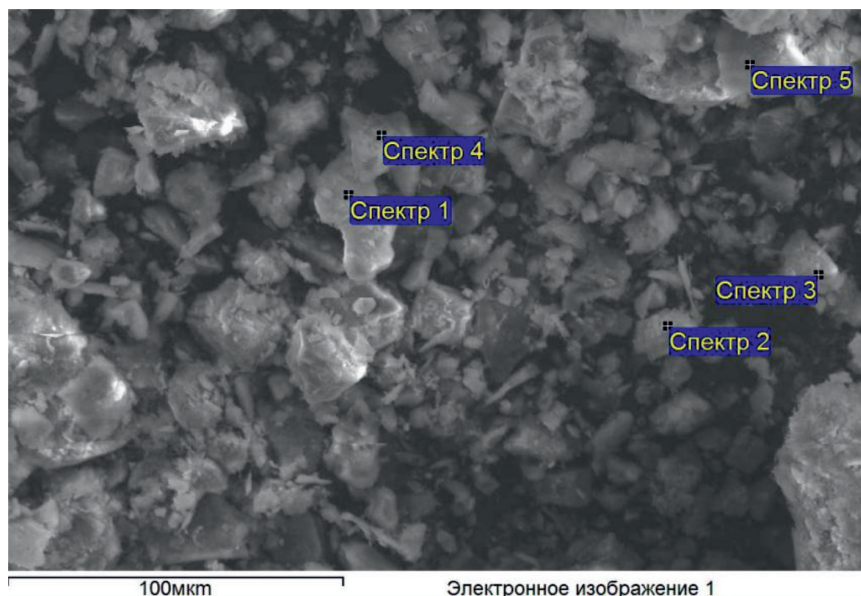


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок природной (нативной) формы каолина

На рис. 2 представлен снимок нативной формы каолина.

Адсорбцию ионов кадмия на каолине изучали в нитратных растворах в статических условиях. Для улучшения адсорбционных свойств каолина провели его модифицирование. Химическую модификацию осуществляли переводом нативной формы каолина 2М растворами соляной кислоты HCl и гидроксида натрия NaOH. Содержание ионов кадмия в растворах варьировали от 0,02 до 0,15 ммоль/мл при температуре 298 К. Концентрацию ионов кадмия в растворе определяли комплексонометрическим титрованием.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 представлена зависимость удельной адсорбции ионов кадмия от равновесной концентрации на каолине в нативной и модифицированных Н- и ОН-формах. Формы кривых имеют выпуклый характер, что указывает на высокое сродство ионов кадмия к каолину. На кривых отсутствуют перегибы, значит, все молекулы исходного вещества находятся в диссоциированном состоянии. С увеличением концентрации ионов кадмия в исходном растворе величина адсорбции возрастает. Величина адсорбции в зависимости от формы каолина имеет значения: нативная – 0,89 ммоль/мл; Н-форма – 0,96 ммоль/мл; ОН-форма – 1,26 ммоль/мл. Анализ полученных резуль-

татов показывает, что величина адсорбции изменяется в ряду:

нативная > Н-форма > ОН-форма.

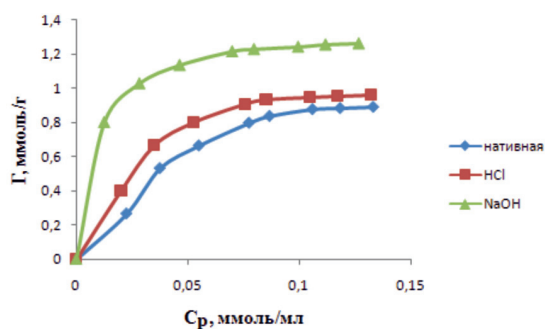


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов кадмия при температуре 298 К

Процесс адсорбции на каолине объясняется тем, что в кристаллах обмен ионами происходит только на внешней поверхности. Адсорбционные свойства природных алюмосиликатов находятся в прямой зависимости от величины удельной поверхности [6].

На рис. 4 представлен ИК спектр каолина для подтверждения процесса адсорбции. Полосы поглощения в области 3600–3800 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ОН-групп [7]. Присутствующий пик при 730–780 см⁻¹ соответствует наличию связей Al-O, интенсивный пик при 830–1050 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям Si-O- Si связей [7].

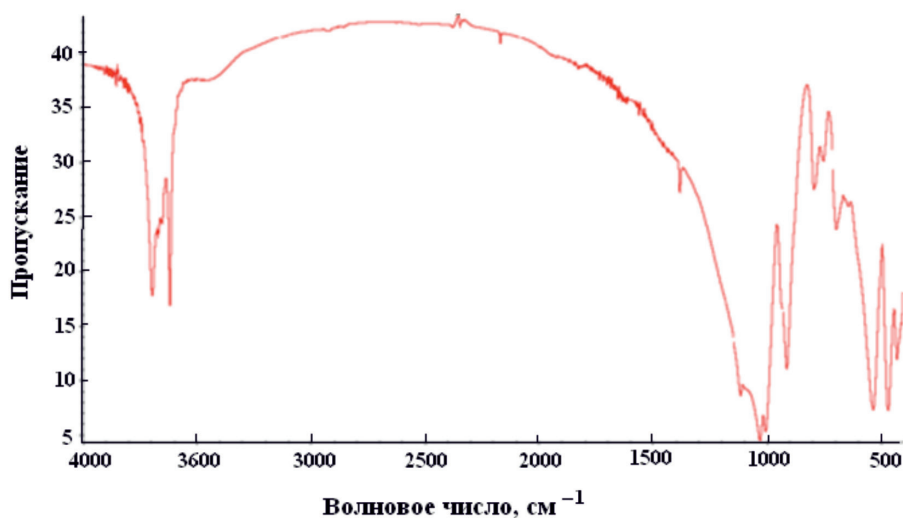


Рис. 4. ИК – спектр нативного (природного) каолина

Таблица 2

Модель	Ленгмюра	Фрейндлиха	Темкина
Уравнение	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k_L \cdot C_p}{1 + k_L \cdot C_p}$	$\Gamma = k_F C_p^{1/n}$	$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln(k_T \cdot C_p)$
Уравнение в линейной форме	$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{C_p}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k_L}$	$\lg \Gamma = \lg k_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p$	$\Gamma = \frac{1}{\infty} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\infty} \cdot \ln C_p$

Примечание. Здесь Γ – величина адсорбированного кадмия (ммоль/г), k_L и Γ_{∞} ; k_F и n ; k_T и ∞ – константы Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно.

Таблица 3

Экспериментально полученные константы Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина

Форма каолина	Ленгмюра			Фрейндлиха			Темкина		
	Γ_{∞} , ммоль г	k_L , мл ммоль	R^2	$\ln k_F$	1/n	R^2	$\ln k_T$	1/ α	R^2
Нативная	1,23	22,63	0,987	1,55	0,19	0,936	4,44	0,35	0,961
Н-форма	1,14	46,15	0,995	0,96	0,44	0,883	5,51	0,29	0,937
ОН-форма	1,35	123,2	0,999	1,32	0,64	0,896	19,9	0,09	0,965

Изотермы адсорбции по классификации БЭТ [8] соответствуют мономолекулярному типу. Для количественного описания адсорбционного равновесия использовали несколько моделей, приведенных в табл. 2.

На рис. 5 представлены изотермы в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Результа-

ты обработки линейных изотерм адсорбции ионов кадмия приведены в табл. 3. По значению коэффициентов корреляции модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные лучше, чем другие модели. Результаты расчета подтверждают, что при модифицировании каолина гидроксидом натрия повышается его предельная адсорбция до 1,35 ммоль/мл.

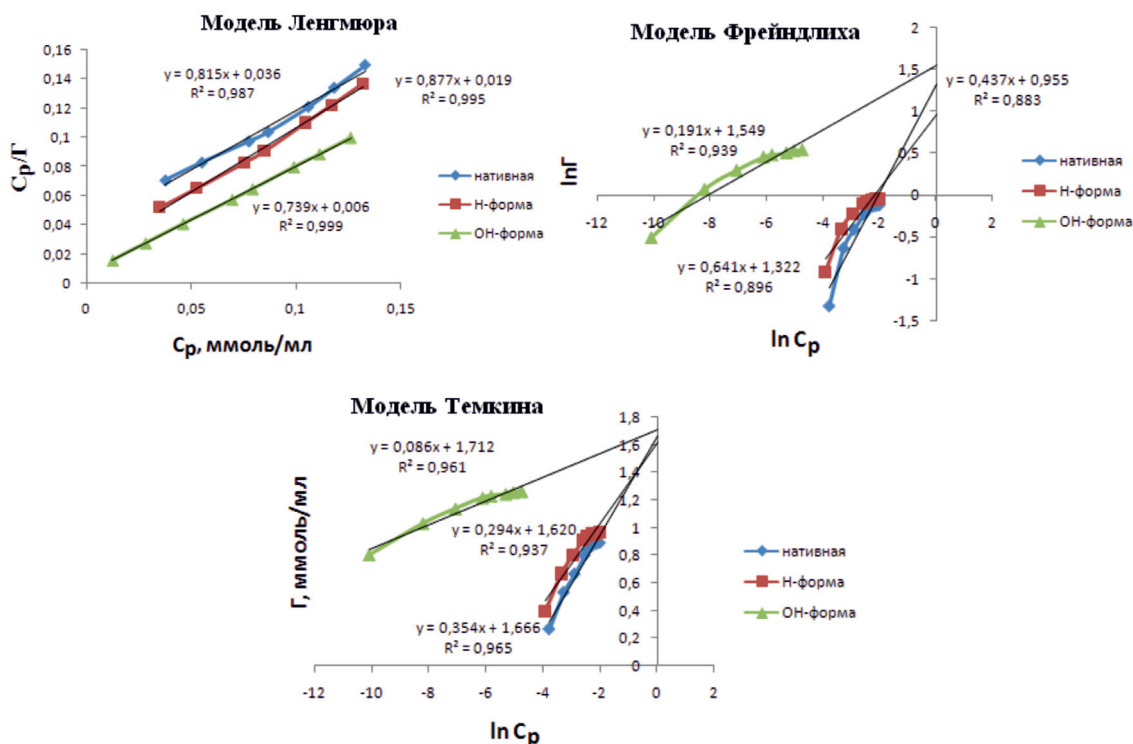


Рис. 5. Изотермы адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина в линейных координатах ионов кадмия на каолине

Заключение

Установлено, что модифицирование каолина соляной кислотой и гидроксидом натрия приводит к увеличению адсорбционных характеристик адсорбента по отношению к ионам кадмия. Химический, фазовый состав, установленная поглотительная способность каолина свидетельствуют о перспективности его применения для извлечения ионов кадмия из природных и промышленных сточных вод.

Список литературы / References

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. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: «Мир», 1987. 288 с.
3. Moore J.V., Ramamurti S. Heavy metals in natural waters. М.: «Мир», 1987. 288 с. (in Russian).
4. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Стрекаловская А.Д., Варламова О.В. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной // Вестник ОГУ. 2014. № 9. С. 160–163.
5. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Стрекаловская А.Д., Варламова О.В. On the issue of sorption treatment of water with

montmorillonite containing clay // Vestnik OGU. 2014. № 9. P. 160–163 (in Russian).

4. Иванова Е.С., Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Структура и сорбционные свойства Н-формы глины Луковского месторождения Псковской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 254–259.

Ivanova E.S., Gavronskaya Yu.Y., Pak V.N. Structure and sorption properties of the N-form clay of the Lukovsky Deposit in the Pskov region // Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. 2014. Vol. 14. № 2. P. 254–259 (in Russian).

5. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2007. 721 с.

Betekhtin A.G. Course of crystallography: textbook. М.: KDU, 2007. 721 p. (in Russian).

6. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула: Гриф и К, 2012. 124 с.

Sokolova T.A., Tolpeshta I.I., Trofimov S.Ya. Soil acidity. Acid-base buffering of soils. Aluminum compounds in the solid phase of the soil and in the soil solution. Tula: Grif i K, 2012. 124 p. (in Russian).

7. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного адсорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 237–245.

Shilina A.S., Milinchuk V.K. Sorption treatment of natural and industrial waters from heavy metal cations and radionuclides with a new type of high-temperature adsorbent // Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. 2010. Vol. 10. № 2. P. 237–245 (in Russian).

8. Волков В.А. Теоретические основы охраны окружающей среды. СПб.: Лань, 2015. 188 с.

Volkov V.A. Theoretical foundations of environmental protection. SPb.: Lan', 2015. 188 p. (in Russian).