

# ИССЛЕДОВАНИЕ сорбционных и ионообменных свойств трепела и его **ХИМИЧЕСКИ** МОДИФИЦИРОВАННОГО продукта

**Изучено сорбционное и ионообменное поведение  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  в системе «сорбент – равновесный раствор» для природного сорбента – трепела и его синтетического химически-модифицированного продукта – комплексного сорбента (КС). Для описания связи между растворенной и адсорбированной формой тяжелых металлов (ТМ) использовали модель Ленгмюра, параметры которой характеризуют максимальную емкость поглощения и связующую силу центров адсорбции в отношении рассматриваемых ионов. Показано, что использование простых моделей процесса адсорбции и эффективной диффузии ионов ТМ способствует лучшему пониманию особенностей поведения металлов в сорбционно-десорбционных и миграционных процессах и является весьма эффективным приемом при разработке новых перспективных сорбентов с заданными свойствами. Полученный нами КС эффективно снижает жесткость воды.**

## Введение

**И**сходный материал – трепел характеризуется довольно развитой удельной поверхностью и широко используется в промышленности, однако у него относительно низкая суммарная емкость катионного обмена, что обусловлено незначительным количеством ионогенных групп.

Результаты количественного фазового анализа трепела (*табл. 1*) показали наличие сравнительно небольшого количества природного минерала-сорбента, способного к поглощению катионов – монтмориллонита (19%) и абсолютное доминирование «инертных» минералов, содержащих очень незначительное количество ионогенных групп – кварца, мусковита и кристобалита, находящихся в мелкодисперсном состоянии. Соответствующий минералогический состав обуславливает сравнительно низкую поглонительную способность трепела по отношению к ионам элементов.

Следовательно, для увеличения ионообменной емкости поглощения трепелов необходимо их модифицировать.

## Результаты и их обсуждение

**Э**ксперименты показали, что повышение емкости катионного обмена (ЕКО) трепела может быть достигнуто путем его модификации, предусматривающей введение ионогенных групп. В частности, при обработке трепела горячим щелочным раствором  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  с последующей нейтрализацией полученной массы разбавленными минеральными кислотами (фосфорной, серной, соляной) емкость катионного обмена возрастает в 5 и более раз в зависимости от количества прибавленного гидроксокомплекса алюминия с натрием (*табл. 2*).

Готовый продукт был назван «комплексным сорбентом» – КС. Исходный минеральный сорбент – трепел Зикеевского месторождения Калужской области и КС были подвергнуты рентгенодифрактометрическому анализу в АСИЦ ФГУП «ВИМС» им. Н.М. Федоровского и получены следующие результаты (*табл. 1*).

Среди всех перечисленных в *табл. 2* сорбентов КС обладает наибольшей емкостью поглощения (по  $\text{BaCl}_2$ , pH 6.5).

Полученный КС обладает развитой удельной поверхностью, высокими ионообменными свойствами и высокой селективностью по отношению к солям кальция и магния, обуславливающим жесткость воды.

Была исследована способность полученного КС к умягчению воды. Каждый образец сорбента трижды обрабатывали водой повышенной жесткости и оценивали остаточную концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , затем оставляли на сутки во влажном состоянии и еще дважды обрабатывали исходной «жесткой» водой.

**В.С. Анисимов\***,  
к.б.н., заведующий  
лабораторией  
радиохимии  
и аналитической  
химии

**К.В. Петров**,  
научный сотрудник

**А.Н. Ратников**,  
д.с.-х.н. лауреат  
Государственной  
премии Российской  
Федерации, ведущий  
научный сотрудник

ГНУ ВНИИСХРАЭ  
Россельхозакадемии

\* Адрес для корреспонденции: vsanisimov@list.ru

**Таблица 1**

Результаты количественного фазового анализа трепела и комплексного сорбента

СОРБЕНТ	МИНЕРАЛЬНАЯ ФАЗА
Трепел (Зикеевское месторождение, Калужская обл.)*	– структуры слюды (мусковит) $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ – 9 %; – монтмориллонита $(1/2Ca)_{0,7}(Al,Mg,Fe)_4(Si,Al)_8 \times O_{20}(OH)_4 \times nH_2O$ – 19 %; – кварц $SiO_2$ – 7 %; – кристобалит $SiO_2$ – 65 %
Комплексный сорбент**	– содержание цеолита $K_{9,72}(Al_{7,32}Si_{28,08}O_{72})(H_2O)_{25,5}$ – $50 \pm 4$ %; – структуры слюды (мусковит) $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ – 4 %; – монтмориллонита $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \times nH_2O$ – 15 %; – кварц $SiO_2$ – 4 %; – рентгеноаморфная фаза – все остальное

\* – протокол испытаний фазового состава № 10ук6-2 от 30.06.2009 г.

\*\* – протокол испытаний фазового состава № 17nf17 от 12.01.2007 г.

Так, при соотношении КС /водопроводная вода 1/10 в статических условиях за 15 – 75 минут получены следующие результаты (табл. 3). Исходное содержание  $[Ca^{2+}]$  в водопроводной воде 84,74 мг/л;  $[Mg^{2+}]$  = 12,12 мг/л.

Таким образом, проведенные испытания показали способность полученного КС эффектив-

но снижать в очищаемой воде содержание  $[Ca^{2+}]$  до 90 раз и  $[Mg^{2+}]$  в 33 раза.

Для описания связи между растворенной и адсорбированной формой элемента были использованы разные модели сорбции, включая уравнение изотермы Ленгмюра и простейшую из известных моделей полифункционального ионообменника. Целью работы являлось получение количественных параметров сорбции ТМ природным сорбентом трепелом и полученным из него с помощью химического модифицирования комплексным минеральным сорбентом.

Для определения коэффициентов распределения металлов Me (Cu и Zn) между твердой и жидкой фазами  $K_d = [Me]_{ТВ} / [Me]_{Ж}$  к навескам трепела и комплексного сорбента, высушенным до воздушно-сухого состояния массой 20 г приливали по 20 мл растворов, содержащих 5, 10, 25, 50 и 75 мМ/л  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в виде растворов солей металлов ( $CuSO_4$  и  $Zn(NO_3)_2$ ). Растворы металлов готовили из солей  $CuSO_4 \times 5H_2O$  и  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  квалификации «химически чистые».

После тщательного перемешивания образцов с прилитым раствором жидкую фазу отделяли от твердой с помощью форвакуумного насоса через фильтр «синяя лента» на воронке Бюнера. Далее водный раствор анализировали на содержание ТМ атомно-абсорбционным методом (спектрометр Varian. SpectrAA 250 Plus). Количество металла, поглощенное твердой фазой, находили по разности между добавленной и измеренной в равновесном растворе концентрацией:

$$(x/m) = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (1)$$

где:  $(x/m)$  – количество, адсорбированное единицей массы сорбента ( $мкМ \cdot г^{-1}$ );  $C_i$  и  $C_e$  – начальная и равновесная концентрация металла в растворе, соответственно, ( $мкМ \cdot см^{-3}$ );  $V$  – объем равновесного раст-

**Таблица 2**

Емкости катионного обмена (ЕКО) и удельные поверхности природных сорбентов (трепела, бентонита) и комплексного сорбента (КС)

СОРБЕНТ	ЕКО, мМ/кг*		Удельная поверхность по $N_2$ , $м^2/г$ **	
	Среднее	Ст.откл.	Среднее	Ст.откл.
Трепел (Зикеевское месторождение, Калужская обл.)	<b>103.8</b>	<b>6.5</b>	<b>89.5</b>	<b>2.7</b>
КС	<b>527.4</b>	<b>27.3</b>	<b>130.3</b>	<b>3.9</b>
Бентонит (Bentonite, Riedel-deHaën, Cat. № 18609)	<b>260.1</b>	<b>12.0</b>	<b>62.3</b>	<b>1.9</b>

\* – определялись с использованием буферного раствора  $BaCl_2$ , pH 6.5 [1]

\*\* – определение удельной поверхности сорбентов производилось с использованием метода тепловой десорбции азота с поверхности исследуемых материалов в динамических условиях на приборе СОРБОМЕТР-М (КНГУ101.00.00.00)

**Таблица 3**

Остаточное содержание  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в водопроводной воде после ее 5-тикратного взаимодействия (по 15 мин) с одной и той же навеской КС, мг/л

	1	2	3	4	5
Остаточная $[Ca^{2+}]$	<b>1.72</b>	<b>1.72</b>	<b>1.11</b>	<b>1.31</b>	<b>0.91</b>
Остаточная $[Mg^{2+}]$	<b>0.20</b>	<b>0.20</b>	<b>0.20</b>	<b>0.46</b>	<b>0.36</b>



вора (см<sup>3</sup>);  $M$  – воздушно-сухая масса сорбента (г).

Для определения параметров диффузии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  трепел марки М-80 и комплексный сорбент насыщались водой до состояния густой пасты и обрабатывались по методике [2].

#### Сорбция $\text{Cu}$ и $\text{Zn}$ сорбентами

Для описания связи между растворенной и адсорбированной формой металлов использовали модель сорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы Ленгмюра в линейной форме может быть записано в виде [3]:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{Q_{\max}} + \frac{1}{k_L Q_{\max}} \quad (2)$$

где:  $q$  – количество ионов, адсорбированное единицей массы сорбента ( $\text{M} \times \text{кг}^{-1}$ );  $Q_{\max}$  – максимальная адсорбция ионов на единицу массы сорбента ( $\text{M} \times \text{кг}^{-1}$ );  $C$  – равновесная концентрация ионов в растворе ( $\text{M} \times \text{л}^{-1}$ );  $k_L$  – показатель сродства, характеризующий

**П.Н. Мартынов,**  
д.т.н., профессор,  
научный  
руководитель

**Е.А. Подзорова,**  
д.х.н., главный  
специалист

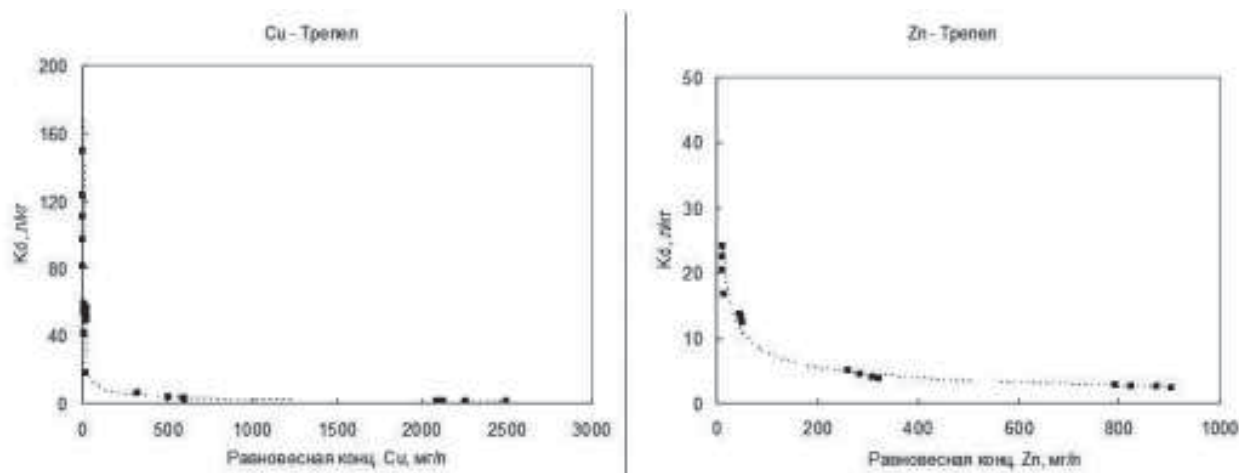
**А.Ю. Чабань,**  
заместитель  
руководителя  
работ по договору

ООО «Обнинский  
Центр Науки  
и Технологий»

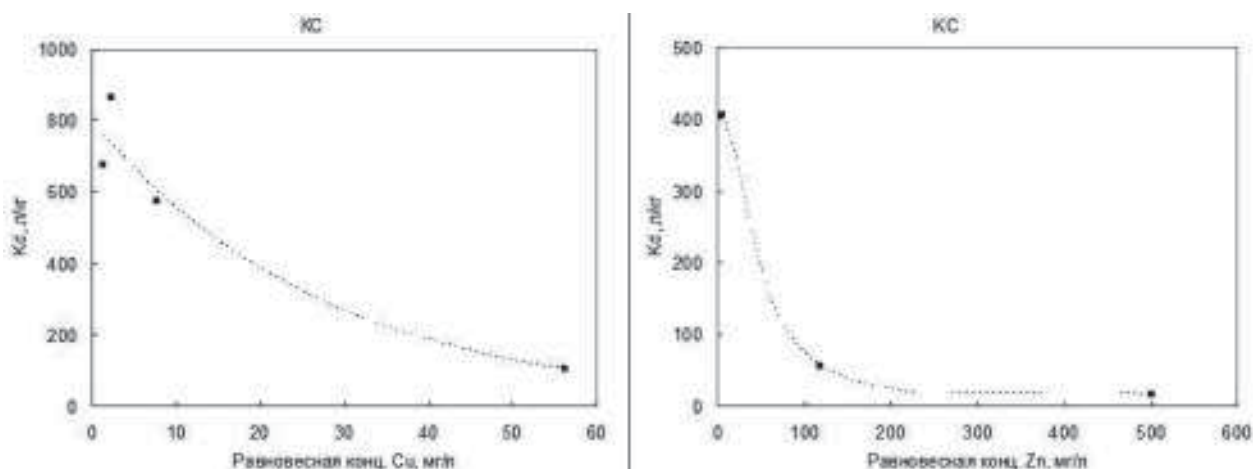
связующую силу центров адсорбции в отношении рассматриваемого иона ( $\text{л} \times \text{M}^{-1}$ ) и представляющий собой константу равновесия адсорбционного процесса, выраженную через отношение констант скоростей адсорбции и десорбции.

Графическое изображение экспериментальных зависимостей в координатах  $K_d$  –  $[\text{Me}]_w$ , где  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}$ , а  $[\text{Me}]_w$  и  $K_d$  – коэффициент распределения  $\text{Me}$  между твердой и жидкой фазами, показано на *рис. 1а* (трепел) и *1б* (комплексный сорбент).

Уменьшение величины  $K_d$  с ростом концентрации свободного ТМ в равновесном растворе свидетельствует о том, что доля поглощенного сорбентами ТМ, а также энергия взаимодействия ионов  $\text{Me}^{2+}$  с расположенными на поверхности сорбентов функциональными группами, определяющими их поглотительную способность, уменьшаются. Рассчитанные для сорбции металлов различными минеральными сорбентами параметры моделей Ленгмюра приведены в *табл. 4*.



**Рис. 1А.** Зависимость между концентрацией  $\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) в равновесном растворе и величиной  $K_d$  ( $\text{Me}$ ) для трепела.



**Рис. 1Б.** Зависимость между концентрацией  $\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) в равновесном растворе и величиной  $K_d$  ( $\text{Me}$ ) для комплексного сорбента.

**Таблица 4**

Параметры изотермы сорбции Me сорбентами

Элемент	Уравнение Ленгмюра: $q = Q_{\max} k_L C / (1 + k_L C)$		
	$Q_{\max}$ , мм/кг	$k_L$ , л/М	$R^2$
<b>комплексный сорбент</b>			
Cu	102.1	10900	0.994
Zn	123.2	3250	0.999
<b>трепел</b>			
Cu	47.3	587	0.968
Zn	38.7	381	0.946

Из табл. 4 видно, что максимальная емкость поглощения комплексного сорбента, рассчитанная по модели Ленгмюра, возросла в 2.2 и в 3.2 раз, соответственно, для меди и цинка по сравнению с трепелом.

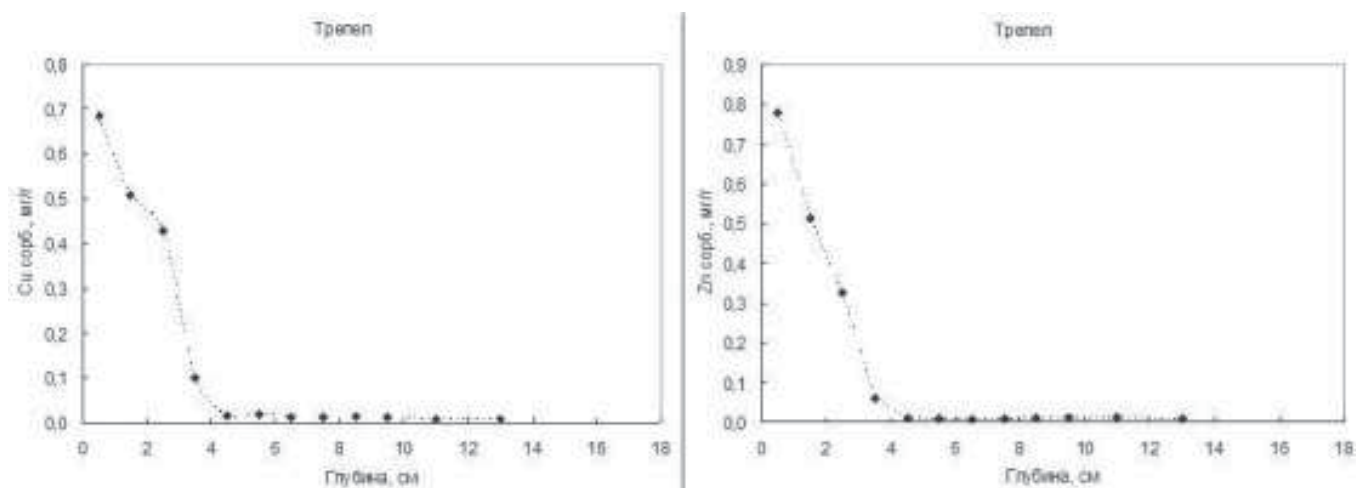
Согласно [4], параметр  $k_L$  пропорционален  $\exp(-s_i/RT)$ , где  $s_i$  характеризует свободную

энергию адсорбции ионных частиц  $i$ -го типа на реакционных центрах. Таким образом,  $k_L$ , которая представляет собой кинетическое выражение константы равновесия процесса адсорбции ТМ сорбентами, тождественна термодинамической константе равновесия процесса ионообменной адсорбции ТМ. Чем больше величина  $k_L$ , тем больше изменение молярной энергии Гиббса процесса адсорбции. В связи с этим необходимо отметить, что  $k_L$  (Cu) и  $k_L$  (Zn) для КС, равные 10900 л/М и 3250 л/М, соответственно, в 18.5 и в 8.5 раз превышает аналогичный показатель для исходного материала – трепела.

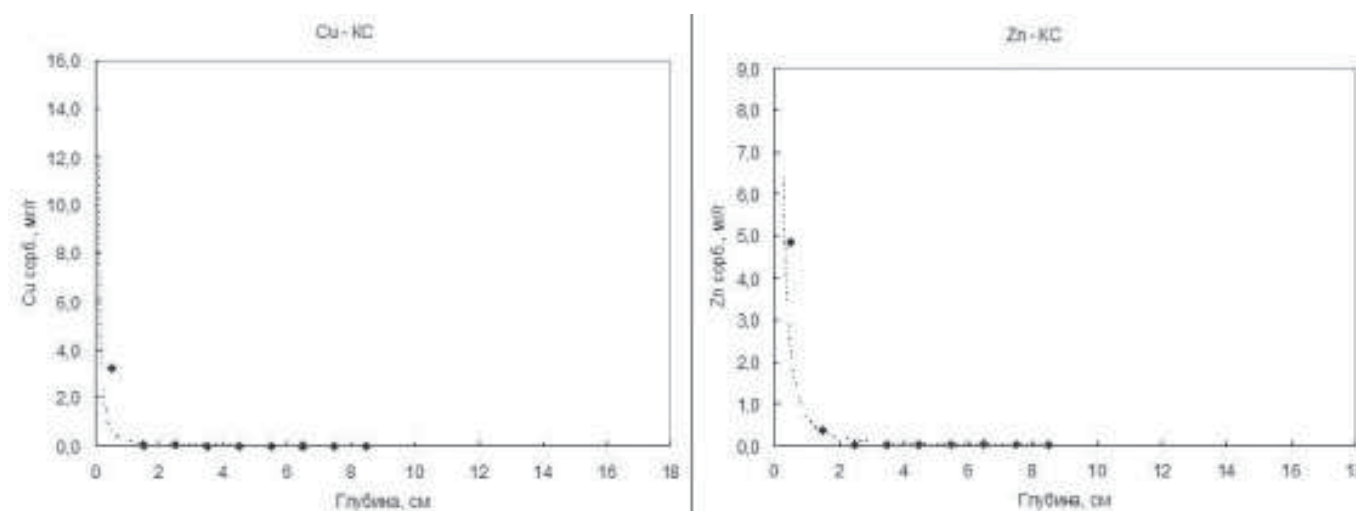
**Диффузия Cu и Zn**

*во влагонасыщенных сорбентах*

Сравнительные испытания в рамках эксперимента по определению коэффициентов эффективной диффузии ( $D_e$ ) ТМ (Cu и Zn) в трепеле (М-80) и комплексном сорбенте, показали, что процесс диффузионного рас-



**Рис. 2А.** Профили вертикального распределения ТМ (Cu, Zn) в результате процессов квазидиффузии в трепеле (14 сут).



**Рис. 2Б.** Профили вертикального распределения ТМ (Cu, Zn) в результате процессов квазидиффузии в комплексном сорбенте (22 сут).

пространения ТМ в профиле сорбентов происходит значительно интенсивнее в трепеле, чем в комплексном сорбенте (рис. 2, а и б).

Для описания зависимости пространственного распространения ионов ТМ от времени было использовано уравнение диффузии Эйнштейна [5, 6], полученное для случая, когда в начальный момент времени ( $t = 0$ ) все количество ТМ, внесенное в колонку, заполненную сорбентом, было сконцентрировано в непосредственной близости к плоскости  $x = 0$ .

Тогда для всех  $x$ , отличных от нуля, в момент  $t = 0$  концентрация ионов  $c(x, t) = 0$ , а распределение ионов ТМ может быть описано дифференциальным уравнением:

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(x, t) dx = Q \quad (3)$$

где  $Q$  – общее количество, (мг) ионов меди и цинка, поступившее на поверхность сорбента в колонке. Решение данного уравнения при вышеуказанных начальных условиях имеет вид:

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{4\pi D_e}} \times \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{4D_e t}\right)}{\sqrt{t}} \quad (4)$$

где  $D_e$  – эффективный коэффициент диффузии ионов меди и цинка,  $\text{см}^2 \times \text{с}^{-1}$ .

Поскольку 2-й закон Фика (диффузии растворенных веществ) был выведен для однородных сред (таких, как воздух и вода), а влагонасыщенный сорбент представляет собой неоднородную среду, то и диффузия ионов в сорбенте будет зависеть от ряда факторов: доли общего объема, занятого водой, извилистости диффузионного пути, химического и физического воздействия твердой фазы на движение ионов. Экспериментально устанавливаемые в данном случае коэффициенты диффузии растворенных веществ (в том числе ионов) получили название эффективных ( $D_e$ ), поскольку движение ионов происходит со скоростью, которая должна была бы наблюдаться, если бы сорбент представлял собой однородную среду, а коэффициенты диффузии в данной среде ионов были равны полученным значениям  $D_e$ .

Подбор параметра  $D_e$  в уравнении (4) проводили методом последовательных итераций, используя в качестве критерия минимизацию ошибки  $E = \sum [c(x, t)_{\text{расчетный}} - c(x, t)_{\text{измеренный}}]^2$ .

Как уже отмечалось, диффузия ионов меди и цинка в сорбенте зависит от химического и физического воздействия твердой фазы на движение ионов. Это означает, что при увеличении количества ионогенных групп сорбента (т.е. с ростом величины  $Q_{\text{max}}$  в уравне-

#### Ключевые слова:

трепел,  
комплексный  
сорбент,  
удельная  
поверхность,  
емкость катионного  
обмена,  
диффузия



нии Лэнгмюра) скорости процесса диффузии (а значит, и значения  $D_e$ ) ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  через слой влагонасыщенного сорбента должны существенно снизиться. Аналогичная тенденция будет наблюдаться и с возрастанием свободной энергии адсорбции ионных частиц на реакционных центрах (т.е. с ростом величины  $k_L$  в уравнении Лэнгмюра). Именно сочетание этих двух явлений и проявилось в результатах, зафиксированных при проведении колоночных экспериментов (рис. 2, табл. 5).

В результате были получены значения  $D_e$ , приведенные в табл. 5.

Анализ данных, приведенных в табл. 5, позволяет сделать вывод о том, что способность адсорбировать и удерживать на поверхности твердой фазы ТМ, проявляющаяся косвенным образом через уменьшение значений  $D_e$ , у комплексного сорбента существенно выше, чем у трепела (в 11 раз для  $\text{Cu}$  и в 3.6 раза для  $\text{Zn}$ ).

Таким образом, принимая во внимание экспериментально установленную способность КС к эффективной иммобилизации ТМ, целесообразно использовать его в качестве сорбента в инженерных барьерах.

**Таблица 5**

Значения  $D_e$  сорбентов

Наименование сорбента	$D_e, \text{см}^2 \times \text{с}^{-1}$	
	Cu	Zn
Трепел М-80	$6.5 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-7}$
Комплексный сорбент КС	$5.9 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-7}$

## Заключение

Показано, что трепел характеризуется довольно развитой удельной поверхностью, но относительно низкой суммарной емкостью катионного обмена (ЕКО), что обусловлено присутствием в его составе незначительного количества ионогенных групп. Путем химической модификации трепела, предусматривающей введение дополнительных ионогенных групп, достигнуто повышение ЕКО трепела в 5 и более раз, удельной поверхности – в 1.5 раза. Полученный комплексный сорбент (КС) снижает жесткость воды по  $[Ca^{2+}]$  до 90 раз и  $[Mg^{2+}]$  в 33 раза. Максимальная емкость поглощения КС для Cu и Zn по сравнению с трепелом возросла в 2.2 и в 3.2 раза, соответственно. Коэффициенты эффективной диффузии ионов  $Cu^{2+}$  через слой влагонасыщенного КС ниже, чем для трепела в 11 раз, ионов  $Zn^{2+}$  – в 3.6 раза.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям.*

## Литература:

1. ГОСТ 17.4.4.01-84. Охрана природы. Почвы. Методы определения емкости катионного обмена. М.: Госстандарт. 1984. 7 с.
2. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах. Изд-е 2. перераб. и доп. М.: ЦИНАО, 1992. с. 62.
3. Круглов С.В. Параметры селективной сорбции Co, Cu, Zn и Cd дерново-подзолистой почвой и черноземом / Круглов С.В., Анисимов В.С., Лаврентьева Г.В., Анисимова Л.Н. // Почвоведение, 2009. № 4. С. 419-428
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
5. Котык А. Мембранный транспорт. Междисциплинарный подход. / Котык А., Яначек К. М.: Изд-во «Мир», 1980. 344 с.
6. Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. Механистический подход / Пер. с англ. М.: Агропромиздат, 1988. 376 с.



V.S. Anisimov, K.V. Petrov, A.N. Ratnikov, P.N. Martynov, E.A. Podzorova, A.J. Chaban

## INVESTIGATION OF SORPTION AND ION-EXCHANGE PROPERTIES OF TERRA SILICEA AND ITS CHEMICALLY MODIFIED PRODUCT

For natural sorbent (terra silicea) and its synthetic chemically modified product (complex sorbent) sorption and ion exchange behaviour for Cu (II) and Zn(II) was studied. Lengmijer's model was used to describe connection between dissolved and absorbed forms of heavy metals. This model's parameters characterize the highest

adsorptive capacity and binding strength of adsorption sites regarding involved ions. It is shown that usage of simple models of adsorption process and effective diffusion of heavy metal ions, enhance the understanding of peculiarities in metal behavior, during sorption-desorption and migration process and is very effective technique

while developing advanced tailor-made sorbents. The obtained complex sorbent effectively decrease water hardness.

**Key words:** terra silicea, complex sorbent, surface area, cation exchange capacity, diffusion