

УДК 661.183.124

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) ИЗ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БЕНТОНИТАМИ

Крымова В.В.

*Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: 777milena@mail.ru*

Исследован процесс адсорбции ионов Ag^+ из растворов на природном сорбенте – бентоните. Получены и исследованы химически модифицированные формы бентонита. Установлено, что модифицирование бентонита моноэтаноламином и тиомочевинной значительно улучшают адсорбционные характеристики бентонита по отношению к ионам Ag^+ .

Ключевые слова: адсорбция, ионы серебра, бентонит, тиомочевина, степень извлечения.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционный метод с использованием как природных, так и синтетических сорбентов широко используется для очистки природных и производственных сточных вод от катионов различных металлов. Этот метод позволяет снижать содержание в воде загрязнений органического и неорганического происхождения до любой остаточной концентрации.

Бентониты – природные минералы, сочетающие в себе высокие сорбционные свойства, дешевизну и широкую распространенность в природе. Это делает их экономически целесообразными для сорбционного извлечения и концентрирования ионов цветных и благородных металлов [1]. Модифицирование природных сорбентов комплексообразующими веществами позволяет получать сорбенты с заданными свойствами, повышая их активность и селективность в процессах сорбционного извлечения цветных и благородных металлов.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов сорбции ионов серебра(I) из водных растворов бентонитом Крымского месторождения (КМ), а также его модифицированными образцами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основным объектом исследований был бентонит Крымского месторождения (Бахчисарайский район, АР Крым). Адсорбцию исследовали из растворов, содержащих ионы Ag^+ . Бентонит КМ входит в группу монтмориллонита, химический состав которого приблизительно отвечает формуле: $(Na, Ca)_{0,33} (Al, Mg)_2 SiO_4 (OH)_2 \cdot nH_2O$. Минеральный состав бентонита данного месторождения следующий: монтмориллонит 80–85%, каолинит 10–15%, примеси (слюды, карбонаты, кварц, гидроксиды) 5–10% [2].

Количественное определение ионов Ag^+ в растворах осуществляли титриметрическим методом Фольгарда [3]. В качестве индикатора для определения точки эквивалентности использовали раствор железоаммонийных квасцов.

В работе также были исследованы модифицированные образцы бентонита КМ. Исходные образцы бентонита перед обработкой веществами-модификаторами высушивались при $T=100\text{--}120^\circ\text{C}$ для удаления физически адсорбированной воды. Модифицирование бентонита КМ проводили самопроизвольной пропиткой бентонитов: а) 1 н. раствором HCl ; б) 10% водным раствором моноэтаноламина (МЭА); в) 10% водным раствором тиокарбамида (ТК). Необходимым условием самопроизвольной пропитки является смачивание жидкой фазой поверхности бентонита. После пропитки модифицированные образцы высушивали на воздухе.

Для приготовления растворов с различными концентрациями использовали нитрат серебра AgNO_3 марки х.ч. Методом разбавления из растворов нитрата серебра были приготовлены модельные растворы катионов Ag^+ определенной концентрации от 0,1 до 2,0 мг/мл серебра. Адсорбцию ионов Ag^+ из растворов проводили в статическом режиме при комнатной температуре [4]. Для этого брали 1 г адсорбента и добавляли по 50 мл раствора серебра определенной концентрации от 0,1–2,0 мг/мл серебра. Растворы оставляли на сутки для установления равновесия при данной температуре. В течение этого времени между раствором и сорбентом происходили процессы обмена и сорбция ионов серебра на сорбентах. По истечении 0,5, 1, 2 и 24 часов определяли равновесную концентрацию серебра в растворах по указанной методике.

Величину адсорбции (A) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Где: A – величина адсорбции, (мг/г);

C_0 – исходная концентрация ионов Ag^+ , (мг/мл);

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов Ag^+ , (мг/мл);

m – количество адсорбента, (г);

V – начальный объем, (мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных изотерм показывает (рис. 1 а, б) что через 2 часа адсорбция ионов серебра на чистом бентоните достаточно низкая (5–6 мг/г), тогда как на модифицированных образцах величина адсорбции достигает 30–35 мг/г. Следовательно, скорость адсорбции ионов серебра на модифицированных образцах. Как видно из изотерм адсорбции (рис. 1а, б) через 24 часа величина адсорбции ионов Ag^+ резко возрастает. Наибольшую адсорбционную активность по отношению к ионам Ag^+ проявляет образец бентонита, модифицированный ТК ($A=72$ мг/г) и наименьшую активность проявляет немодифицированный образец бентонита ($A=45$ мг/г).

намного выше, чем на чистом бентоните.

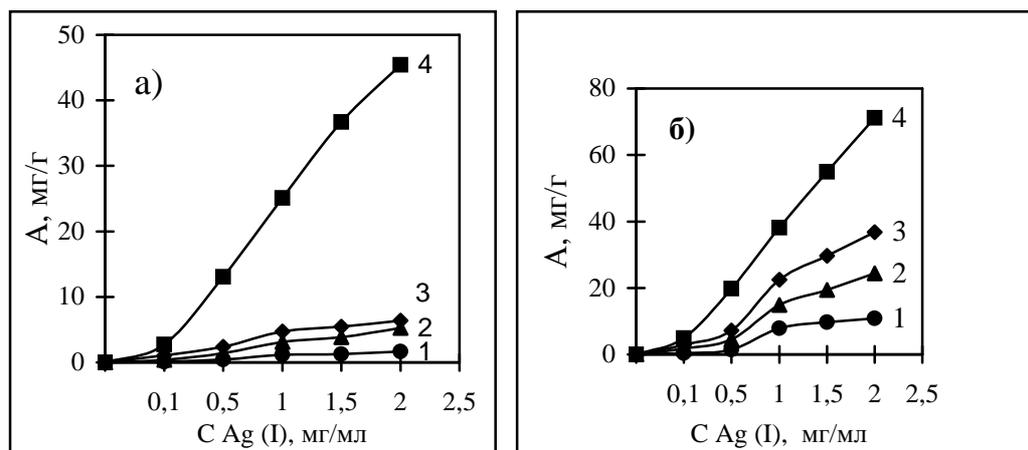


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Ag^+ из водных растворов в зависимости от исходной концентрации растворов и времени сорбции на сорбентах: а – бентонит КМ; б – бентонит, модифицированный ТК. Кривые: 1 – 0,5 часа; 2 – 1 час; 3 – 2 часа; 4 – 24 часа.

Представляло интерес изучить кинетику процессов адсорбции ионов серебра(I) на природном бентоните КМ, проявившем наименьшую активность и бентоните, модифицированном ТК, проявившем наибольшую активность относительно адсорбции ионов серебра. О скорости процесса адсорбции можно судить по скорости уменьшения концентрации катионов серебра в растворе во времени [5]. По графическим зависимостям, приведенным на рис. 2, можно сделать вывод, что скорость адсорбции на бентоните, модифицированном ТК выше, чем на исходном бентоните.

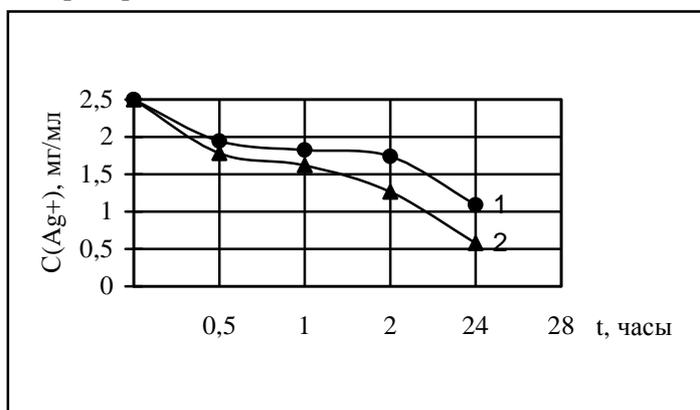


Рис. 2. Изменение концентрации катионов Ag^+ во времени: 1 – бентонит КМ; 2 – бентонит, модифицированный ТК.

Вид зависимости концентрации реагирующего вещества во времени обуславливается порядком реакции [5]. При обработке результатов в координатах IgC от времени получена линейная зависимость, Следовательно, процесс адсорбции ионов Ag^+ относится к реакциям первого порядка. Константы скоростей, вычисленные графическим методом из соотношения $k=2,303 \cdot tg\alpha$, для процесса сорбции на исходном бентоните равна 0,022, а на бентоните, модифицированном ТК – 0,050. Таким образом, скорость извлечения ионов серебра на модифицированном образце в 2,3 раза выше по сравнению со скоростью процесса адсорбции на исходном бентоните. Значения констант скоростей, полученные графическим и расчетным методами практически совпадают.

Анализ изотерм адсорбции позволяет определить несколько важных количественных характеристик сорбента и процесса сорбции: сорбционную емкость (СЕ), коэффициент распределения (D) ионов и степень извлечения (Y) [4]. Коэффициент распределения (D) является наиболее корректной характеристикой процесса сорбции, позволяющий сравнивать между собой различные сорбенты. Результаты определения этих величин приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические характеристики процессов адсорбции ионов Ag^+ на бентонитах

Сорбент	$C(Ag^+)$ мг/мл	Время адсорбции, час	СЕ мг/г	D мл/г	Y, %
Бентонит КМ	0,1	24	2,74	59,41	54,30
	0,5		13,07	54,34	52,08
	1,0		25,08	50,32	50,16
	1,5		36,71	49,37	48,95
	2,0		45,41	45,41	45,41
Бентонит, модифицированный НСІ	0,1	24	3,23	91,24	67,60
	0,5		15,89	87,13	63,54
	1,0		31,30	83,68	61,60
	1,5		39,86	56,72	58,34
	2,0		54,37	59,57	54,35
Бентонит, модифицированный МЭА	0,1	24	3,65	134,51	72,90
	0,5		17,32	112,65	69,26
	1,0		33,53	101,79	67,06
	1,5		47,62	86,96	63,35
	2,0		61,29	79,16	61,29
Бентонит, модифицированный ТК	0,1	24	4,90	223,22	81,70
	0,5		19,77	189,00	79,08
	1,0		38,08	159,64	76,15
	1,5		54,95	136,98	73,26
	2,0		71,19	123,52	71,19

Как видно из таблицы, сорбционная емкость всех образцов увеличивается с увеличением концентрации. Величина СЕ у бентонита, модифицированного ТК, больше, чем у остальных сорбентов. Коэффициент распределения (D) имеет экстремальные значения для всех сорбентов при $C(\text{Ag}^+) = 0,1$ мг/мл, затем с увеличением концентрации ионов Ag^+ уменьшается. При этом величины (D) образца, модифицированного ТК, в 2,7–3,8 раза выше, чем у бентонита КМ. Величина (D) образца, обработанного МЭА, в 1,8–2,3 раза выше, а у сорбента, модифицированного HCl, в 1,3–1,7 раза выше, чем у исходного бентонита.

Степень извлечения (Y) (рис. 3), имеет максимальные значения при небольших концентрациях ионов Ag^+ и уменьшается с увеличением концентрации. Степень извлечения (Y) ионов Ag^+ бентонитом, модифицированным HCl, в среднем, на 11% выше, у бентонита, модифицированного МЭА на 17% и у бентонита, модифицированного ТК, на 27% выше, чем у исходного бентонита КМ.

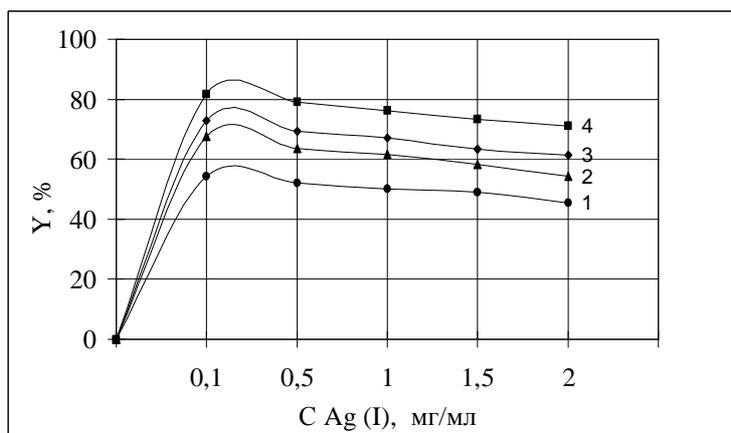


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (Y) от исходной концентрации ионов Ag^+ на сорбентах: 1) бентонит КМ; 2) бентонит, модифицированный HCl; 3) бентонит, модифицированный МЭА; 4) бентонит, модифицированный ТК.

Результаты работы показывают, что по адсорбционной активности в процессах извлечения ионов Ag^+ из водных растворов изученные сорбенты можно расположить в ряд: Бентонит (КМ) < Бентонит, модифицированный HCl < Бентонит, модифицированный МЭА < Бентонит, модифицированный ТК.

Полученный ряд активности сорбентов при адсорбции ионов Ag^+ показывает, что улучшение сорбционных свойств бентонитов определяется способом модифицирования и природой веществ – модификаторов. Исходный бентонит КМ подвергался только термической обработке при $T = 100\text{--}120^\circ\text{C}$ и проявил наименьшую активность в процессе адсорбции ионов Ag^+ . Повышение адсорбционных свойств бентонита КМ, обработанного соляной кислотой, обусловлено вымыванием поверхностных щелочных и щелочноземельных катионов металлов, увеличением пористости и объемной емкости [6].

МЭА и ТК – это вещества, которые образуют прочные комплексы с ионами серебра(I). Комплексообразующая способность МЭА обусловлена наличием в молекуле спиртовой группы и аминогруппы. Следовательно, повышение сорбционной способности бентонита КМ, модифицированного МЭА, происходит посредством образования комплексов ионов Ag^+ с МЭА.

Из литературы известно [7], что константы устойчивости комплексов ионов Ag^+ с МЭА ниже, чем константы устойчивости с тиокарбамидом. Следовало ожидать, что бентонит, модифицированный ТК, проявит большую активность по сравнению с бентонитом, модифицированным МЭА.

Максимальная адсорбция ионов Ag^+ из растворов бентонитом, модифицированным ТК, происходит вследствие образования комплексов: дитиокарбамида серебра $Ag[SC(NH_2)]_2^+$ и тритиокарбамида $Ag[SC(NH_2)]_3^+$. По данным [8] константа нестойкости тиокарбамидного комплекса $Ag[SC(NH_2)]_3^+$ равна $7,24 \cdot 10^{-14}$, а для комплексного иона $Ag[SC(NH_2)]_2^+$ – $K_n = 3,0 \cdot 10^{-11}$.

Таким образом, повышение сорбционной активности бентонитов, модифицированных МЭА и ТК, обусловлено образованием поверхностных комплексов модификатора с ионами серебра. Полученный ряд активности образцов бентонитов, исследованных в процессах сорбции ионов серебра, подтвержден экспериментальными результатами и литературными данными [8]. Сорбенты, полученные модифицированием бентонита КМ, МЭА и ТК могут использоваться для сорбционного извлечения и концентрирования ионов серебра(I) из водных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены процессы адсорбции ионов серебра(I) из водных растворов на природном сорбенте бентоните КМ и его модифицированных образцах.
2. Определены кинетические и физико-химические параметры процессов адсорбции ионов серебра(I): константы скорости адсорбции, величины сорбционной емкости (СЕ), коэффициент распределения (D) и степень извлечения (Y) на всех сорбентах.
3. По сорбционной активности по отношению к ионам Ag^+ изученные сорбенты располагаются в следующей последовательности: Бентонит (КМ) < Бентонит, модифицированный HCl < Бентонит, модифицированный МЭА < Бентонит, модифицированный ТК.
4. Установлено, что модифицирование природного бентонита КМ моноэтаноламином (МЭА) и тиокарбамидом (ТК), образующими прочные комплексы с ионами Ag^+ , улучшают сорбционную активность этих образцов по сравнению с немодифицированным бентонитом.

Список литературы

1. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / И.Ю. Тарасевич. – К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.
2. Годовиков А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 460 с.
3. Калюкова Е.Н. Титриметрические методы анализа: Учебное пособие / Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2008. – 108 с.
4. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена / Р. Гриссбах. – М.: Наука, 1970. – 250с.
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: Учеб. пособие / В.М. Байрамов; под ред. В. В. Лунина. – Москва : Academia, 2003 . – 251 с.
6. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, Т.Р. Карпова, В.К. Дуплякин // Рос. хим. ж. – 2007. – Т.51, №4 - С. 69-76.
7. Кунилова И.В. Использование химически модифицированных природных цеолитов для сорбционного извлечения ионов цветных и благородных металлов из техногенных растворов / И.В. Кунилова, В.Е. Вигдергауз // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 3 Межд. науч. школы молодых ученых и специалистов. 27-30 ноября 2006 г. – М.: ИПКОН РАН, 2006. – С. 15-18.
8. Козин Л.Ф. Кинетика растворения серебра в растворах тиокарбамида / Л.Ф. Козин, А.К. Богданова // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т.37, № 4. – С. 251-255.

SORPTION OF SILVER(I) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MODIFIED BENTONITES

Krymova V.V.

*Taurida V.I. Vernadsky National University, Simferopol, Ukraine
E-mail: 777milena@mail.ru*

Modification of natural sorbents by complexing agents produces sorbents with desired properties, enhancing their activity and selectivity in the process of sorption of non-ferrous and precious metals. The aim of this work was to study the sorption of ions of silver(I) from aqueous solutions by the Crimean bentonite and its modified samples.

Modification of bentonite was performed by spontaneous impregnation of the bentonites with: a) 1N HCl solution; b) 10% aqueous solution of monoethanolamine; c) 10% aqueous solution of thiocarbamide. A prerequisite of this process is the impregnation of the bentonite surface with liquid phase. After impregnation the modified samples were dried in air.

The work investigated the adsorption of silver(I) ions from aqueous solutions by natural bentonite sorbent and its modified samples. The kinetic and physicochemical parameters of adsorption of silver(I) ions: the rate constant of adsorption, sorption capacity value, the distribution coefficient and the recovery rate for all sorbents.

By sorption activity with respect to Ag⁺ ions the studied sorbents are arranged as follows: Bentonite < Bentonite modified with HCl < Bentonite modified with monoethanolamine < Bentonite, modified with thiocarbamide. It was established that the modification of the natural bentonite by monoethanolamine and thiocarbamide, forming

stable complexes with the ions Ag^+ , to improve the adsorption activity of these samples as compared to unmodified bentonite.

Keywords: adsorption, silver ions, bentonite, thiocarbamide, recovery rate.

References

1. Tarasevich Y.I., Adsorption on clay minerals, 352 p. (Naukova Dumka, Kiev, 1975). (in Russ.).
2. Godovikov A.A., Mineralogy, 460 p. (Nedra, Moscow, 1983). (in Russ.).
3. Kalyukova E.N. Titrimetric methods of analysis: Textbook, 108 p. (UlSTU, Ulyanovsk, 2008). (in Russ.).
4. Grissbah R., Theory and practice of ion exchange, 250 p. (Nauka, Moscow, 1970). (in Russ.).
5. Bayramov V.M., Fundamentals of Chemical Kinetics and Catalysis: Proc. Manual, 251 p. (Academia, Moscow, 2003). (in Russ.).
6. Finevich V.P., Allert N.A., Karpov T.R., Duplyakin V.K., Composite nanomaterials based on acid-activated montmorillonite // Russian Chemical Journal, **51**(4), 69 (2007). (in Russ.).
7. Kunilova I.V., The use of chemically modified natural zeolites for sorption of ions of nonferrous and precious metals from industrial solutions, Problems of development of mineral resources in the XXI century through the eyes of the young. Materials 3 Int. scientific school of young scientists and specialists, 27–30 November 2006, P. 15–18 (IPKON RAS, Moscow, 2006). (in Russ.).
8. Kozin L.F. The kinetics of dissolution of silver in solutions of thiourea, Teor. and experimental Chemistry, 37(4), 251 (2001). (in Russ.).

Поступила в редакцию 06.11.2014 г