



УДК 541.186

Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями

Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала

Рамазанов А.Ш.

Дагестанский государственный университет, Махачкала

Гафуров М.М.

Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала

Поступила в редакцию 6.05.2010 г.

Аннотация

Исследован процесс сорбции ионов рубидия на углях КМ-2, ОКМ-2 и ФКМ-2. Определены кинетические параметры процесса сорбции данных ионов. Изучены зависимости адсорбции ионов Rb^+ от концентрации их в растворе, температуры, времени сорбции. Установлены сорбционные емкости исследуемых углей по ионам рубидия. Из температурных зависимостей рассчитаны термодинамические параметры (ΔH , ΔS , ΔG) адсорбции рубидия на исследуемых углях.

Ключевые слова: сорбция, ионы рубидия, активированные угли

The adsorption of rubidium on different activated carbons has been studied as a function of concentration of adsorbate, temperature and sorption time. The kinetic parameters of Rb^+ sorption have been determined. The sorption capacitances of investigated carbons with respect to rubidium ions have been established. Various thermodynamics quantities namely ΔH , ΔS , ΔG have been computed from temperature dependences of rubidium adsorption on investigated carbons.

Keywords: sorption, rubidium ions, activated carbons

Введение

Активированные угли (АУ) широко используются в качестве эффективных сорбентов для удаления из водных растворов ионов тяжелых [1-8], щелочноземельных [9,10], а также редкоземельных металлов и актиноидов [11-14]. Гораздо меньше работ посвящено адсорбции ионов щелочных металлов [15-18], что, по-видимому, связано с низким сродством этих ионов к окисленной поверхности угля, определяемым величиной плотности заряда (Z/r , где Z -заряд иона, r -радиус иона). Большое влияние на адсорбцию ионов щелочных металлов оказывают и

кислотно-основные свойства поверхности активированных углей, в частности, наличие на их поверхности карбоксильных или иных групп с низкими значениями рК.

Добиться более высокой сорбционной емкости углей по ионам щелочных металлов можно при действии на эти угли различных кислот. Наиболее изученным является влияние азотной кислоты на сорбционные свойства различных углей [17,19]. Имеются пробные эксперименты и по влиянию фосфорной кислоты на адсорбционные свойства углей по Li^+ [15]. Но в целом эти сведения не многочисленны.

Целью данной работы является установление закономерностей адсорбции ионов Rb^+ на активированных углях КМ-2, ОКМ-2 и ФКМ-2.

Эксперимент

Адсорбция ионов Rb^+ на угле КМ-2 частично была изучена нами ранее [18]. В данной работе в качестве сорбентов использовались также уголь КМ-2, окисленный азотной кислотой, называемый в дальнейшем ОКМ-2, и уголь КМ-2, обработанный фосфорной кислотой (ФКМ-2), характеристики этих углей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики поверхностных групп исследуемых углей

Уголь	Карбокс., мг-экв/г	рК	Лактон, мг-экв/г	рК	Фенол., мг-экв/г	рК	$\text{pH}_{\text{тнз}}$
КМ-2	0.343	5.80	0.100	8.20	0.180	9.2	4.00
	0.110	7.65					
ОКМ-2	0.309	3.05	0.470	8.20	-	-	1.72
	0.431	4.25					
	0.260	6.25					
ФКМ-2	0.170	7.60	0.107	8.70	0.213	9.2	6.05
	0.08	7.75					

Исследование адсорбции ионов Rb^+ проводили в специальной термостатированной ячейке, в которую помещалось определенное количество активированного угля и добавлялся раствор, содержащий ионы рубидия, смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки.

Определение сорбционной емкости активированных углей проводилось в динамических условиях, скорость подачи растворов составляла 40-45 см³/ч при массе сорбента 2 г.

Обработка угля КМ-2 азотной кислотой осуществлялась по методике, приведенной в [17,19]. Уголь ФКМ-2 был получен кипячением исходного АУ КМ-2 в фосфорной кислоте с последующей его промывкой дистиллированной водой в аппарате Сокслета в течение 7 суток.

Исходные растворы (Rb^+) готовили из соли Rb_2SO_4 на фоне боратного буфера, необходимое значение рН достигали добавлением NaOH . Адсорбцию катионов Rb^+ оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили и методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Количество адсорбированных ионов рубидия рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m1000},$$

где C_0 и C_i – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции (мг/дм^3), V – объем раствора (мл), m – масса сорбента (г). Растворы готовились на бидистиллированной воде.

Обсуждение результатов

Исследования показали, что оптимальным значением pH растворов из которых велась сорбция ионов Rb^+ , для всех исследуемых углей является значение $\text{pH} \geq 11$, что согласуется со значением $\text{pH}_{\text{тнз}}$ этих углей.

Из рис. 1, на котором представлены зависимости величин адсорбции ионов Rb^+ на исследуемых углях от времени в статических условиях, видно, что на всех углях величины адсорбции достигают постоянных значений за 6-7 часов.

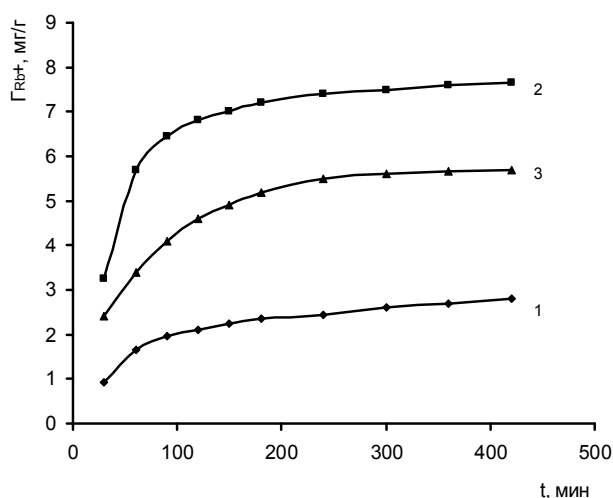


Рис. 1. Зависимость величин сорбции ионов Rb^+ от времени на углях: КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3)

Из рис.1 видно также, что наибольшей сорбционной емкостью по ионам Rb^+ обладает уголь ОКМ-2, на поверхности которого находится достаточно большое количество поверхностных групп с низким значением рК. Отсутствие на угле ФКМ-2 кислотных поверхностных групп с низкими значениями рК компенсируется повышенной склонностью к образованию прочных соединений рубидия с поверхностными группами, образовавшимися при обработке фосфорной кислотой.

Как указывалось в [4, 20], для описания кинетических закономерностей адсорбции ионов на различных сорбентах широко используется уравнение Лагергрена для реакций псевдопервого порядка:

$$\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = \lg \Gamma_{\infty} - \frac{K_{ad}t}{2,303}, \quad (1)$$

где Γ_{∞} - максимальное значение величины сорбции (мг/г); Γ - величина адсорбции (мг/г) при времени t (мин); K_{ad} - константа скорости адсорбции (мин^{-1}).

Анализ данных рис.1 с позиций уравнения (1) показал, что на зависимости $\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) - t$ для всех углей наблюдается несколько линейных участков с разными наклонами. Аналогичные результаты для адсорбции различных ионов были получены и другими авторами [20]. Константы скорости адсорбции, рассчитанные на разных участках, приведены в табл. 2.

Вместе с тем, в работе [20] было предложено использовать для описания кинетических закономерностей в системе жидкость/твердое тело модель псевдвторого порядка реакции.

Таблица 2. Константы скорости адсорбции ионов Rb^+

Уголь	$K_{ad}, \text{мин}^{-1}$		
	1 участок	2 участок	3 участок
КМ-2	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$0.46 \cdot 10^{-2}$	$0.44 \cdot 10^{-2}$
ОКМ-2	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$0.73 \cdot 10^{-2}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$
ФКМ-2	$0.99 \cdot 10^{-2}$	$3.49 \cdot 10^{-2}$	-

Уравнение скорости реакции псевдвторого порядка может быть представлено выражением:

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_{\infty}^2} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}t, \quad (2)$$

где обозначения те же, что и в уравнении (1), k - константа скорости адсорбции ($\text{г/мг} \cdot \text{мин}$). Из зависимостей t/Γ - t , представляющих прямые линии, могут быть определены значения Γ_{∞} и k . Экспериментальные данные были проанализированы с использованием уравнения (2) реакций псевдвторого порядка. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 3. В табл. 3 приведены также экспериментальные значения Γ_{∞} и значения Γ_{∞} , полученные из уравнения (1) для реакций псевдопервого порядка.

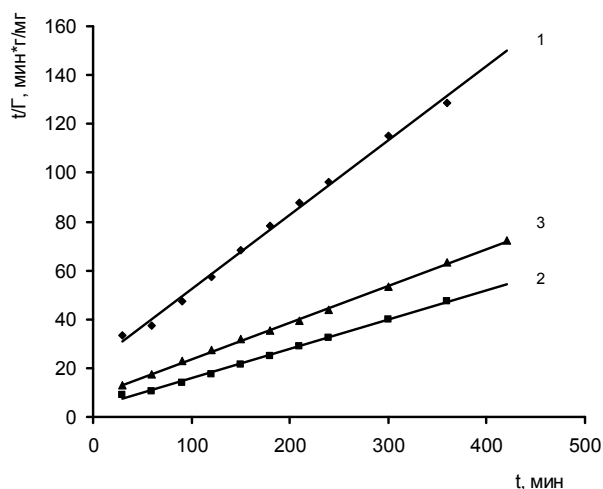


Рис. 2. Зависимость t/Γ от времени для ионов Rb^+ на углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3)

Величина $h = k\Gamma_{\infty}^2$ представляет собой скорость адсорбции в начальный период времени при $t \rightarrow 0$. Сравнение результатов использования для описания кинетики сорбции ионов Rb^+ в исследуемых системах уравнений псевдопервого и псевдвторого порядка показывает, что применение уравнения (1) дает сложную картину зависимости $\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) - t$, представляющую несколько линейных участков, в то время как использование уравнения (2) позволяет описать кинетику сорбции одной прямой в координатах $t/\Gamma - t$ с достаточно высокими коэффициентами корреляции R^2 (см. табл. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры реакции псевдвторого порядка для сорбции рубидия на различных АУ

АУ	Γ_{∞} эксп, мг/г	Γ_{∞} 1пор, мг/г	Γ_{∞} 2пор, мг/г	k, г/мг·мин	h, мг/г·мин	R ²
КМ-2	2.80	2.15	3.28	0.0043	0.046	0.9960
ОКМ-2	7.70	5.62	8.33	0.0039	0.270	0.9977
ФКМ-2	5.80	4.47	6.65	0.0027	0.120	0.9990

Кроме того, сравнение экспериментальных величин Γ_{∞} со значениями Γ_{∞} , полученных при использовании моделей псевдопервого и псевдвторого порядков, свидетельствует о том, что во всех случаях модель псевдвторого порядка дает лучшее совпадение с экспериментальными результатами.

Изотермы адсорбции ионов Rb^{+} при различных температурах, полученные на исследуемых углях в статических условиях, представлены на рис. 3-5, из которых видно что при адсорбции ионов Rb^{+} на угле ОКМ-2 (рис.4) при всех температурах и на угле КМ-2 (рис.3) при температурах 25 и 35 °С в области концентраций 800-1200 мг/дм³ наблюдается тенденция к насыщению сорбента.

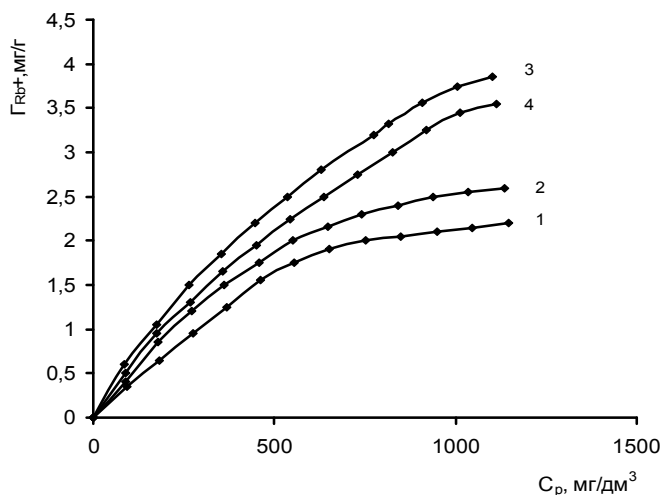


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Rb^{+} на угле КМ-2 при температурах: 25° С (1), 35°С (2), 45°С (3), 60°С (4)

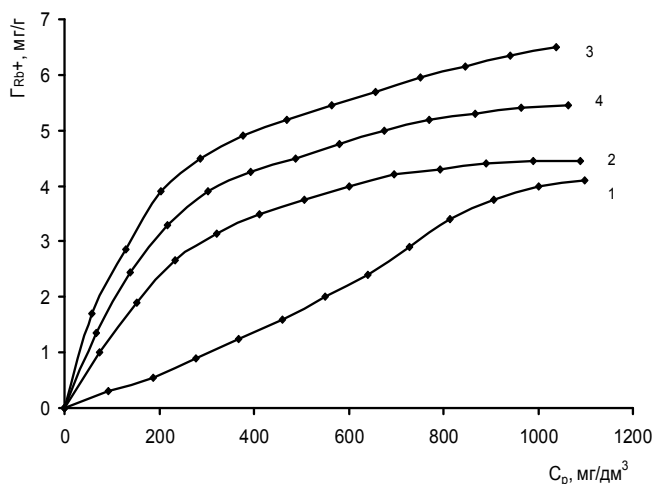


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Rb^{+} на угле ОКМ-2 при температурах: 25° С (1), 35°С (2), 45°С (3), 60°С (4)

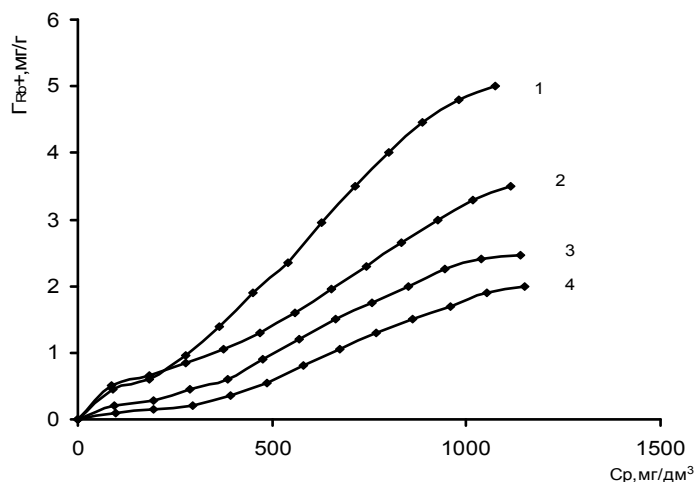


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Rb^+ на угле ФКМ-2 при температурах: 25°С (1), 35°С (2), 45°С (3), 60°С (4)

В то же время на угле ФКМ-2 (рис. 5) и на угле КМ-2 (рис.3) при температурах 45 и 60°С насыщения адсорбента в изученном интервале концентраций не наблюдалось.

Для объяснения экспериментальных данных были применены уравнения изотерм Лэнгмюра (3) и Фрейндлиха (4), которые в линейной форме могут быть представлены следующим образом [10, 12]:

$$\frac{C_p}{\Gamma_p} = \frac{1}{\Gamma_\infty b} + \frac{C_p}{\Gamma_\infty} \quad (3)$$

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p \quad (4)$$

где Γ_∞ - максимальная сорбционная емкость (мг/г), b – константа уравнения Лэнгмюра, n , K – константы Фрейндлиха.

Константы уравнений (3) и (4) и коэффициенты корреляции суммированы в табл.4, из которой видно, что в ряде случаев изотерма Лэнгмюра лучше описывает процесс сорбции рубидия (см. коэффициенты корреляции R^2).

Таблица 4. Константы уравнений Фрейндлиха и Лэнгмюра

Уголь	Температура	Фрейндлих			Лэнгмюр		
		n	lgK	R^2	Γ_∞	b	R^2
КМ-2	25	1.380	-2.349	0.915	3.42	$1.64 \cdot 10^{-3}$	0.962
-"-	35	1.290	-2.339	0.974	4.17	$1.50 \cdot 10^{-3}$	0.988
-"-	45	1.371	-2.131	0.998	7.58	$0.96 \cdot 10^{-3}$	0.991
-"-	60	1.284	-2.221	0.997	7.51	$0.80 \cdot 10^{-3}$	0.994
ОКМ-2	25	0.923	-2.676	0.998	-	-	-
-"-	35	1.825	-1.828	0.936	5.99	$3.00 \cdot 10^{-3}$	0.992
-"-	45	2.239	-1.572	0.957	7.81	$4.55 \cdot 10^{-3}$	0.998
-"-	60	2.037	-1.683	0.941	6.80	$4.00 \cdot 10^{-3}$	0.999
ФКМ-2	25	0.970	-2.359	0.979	-	-	-
-"-	35	1.261	-2.315	0.953	-	-	-
-"-	45	0.891	-2.741	0.981	-	-	-
-"-	60	0.765	-3.124	0.954	-	-	-

Из рис. 3-5 видно также, что зависимость величин сорбции ионов Rb^+ от температуры носит сложный характер. Так, в случае угля ФКМ-2 величина сорбции Rb^+ с ростом температуры уменьшается, в то время как на углях КМ-2 и ОКМ-2 с увеличением температуры в интервале 25-50 °С адсорбция ионов Rb^+ возрастает.

Из зависимости $\ln K_p$ от величины обратной температуры ($1/T$) (рис.6), где K_p – коэффициент распределения, вычисленный аналогично [10], по уравнению:

$$K_p = \frac{\Gamma}{C_p},$$

где Γ - количество адсорбированных ионов Rb^+ (мг/г), а C_p – равновесная концентрация этих ионов в растворе (мг/см³), используя уравнение [11,14]:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (5)$$

были рассчитаны значения ΔS и ΔH , которые приведены в табл.5.

Там же даются значения свободной энергии адсорбции ΔG , рассчитанные по уравнению [11,14]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Значения сорбционной емкости исследуемых углей по ионам Rb^+ , определенные в динамических условиях, приведены в табл.6.

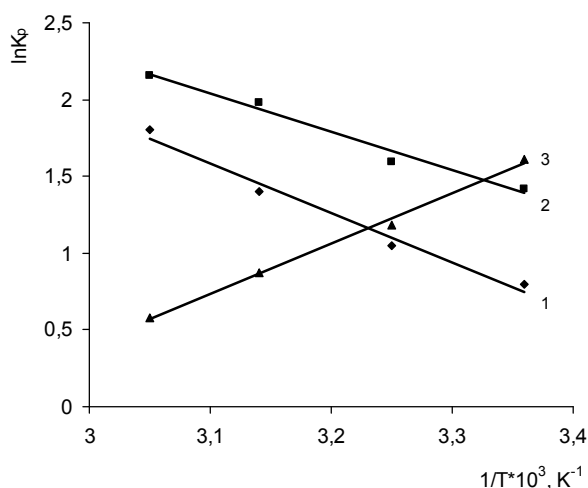


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения K_p от температуры на углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2) и ФКМ-2 (3) для исходной концентрации Rb^+ 1000 мг/дм³

Таблица 5. Термодинамические параметры сорбции ионов Rb^+ на различных углях

Уголь	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔG , кДж·моль ⁻¹		
			298К	308К	318К
КМ-2	26.6992	0.0959	-1.8790	-2.8380	-3.7970
ОКМ-2	20.8057	0.0814	-3.4515	-4.2655	-5.0795
ФКМ-2	-27.1995	-0.0782	-3.8959	-3.1139	-2.3315

Обработка исследуемых углей с адсорбированными ионами Rb^+ соляной кислотой показала, что в случае углей КМ-2 и ОКМ-2 процент десорбции составляет 90, 80 соответственно, что свидетельствует о преобладании ионообменного характера сорбции ионов рубидия на этих углях. Ионы Rb^+ , адсорбированные на

угле ФКМ-2 не удаляются промывкой HCl, что может указывать на образование прочных соединений ионов Rb^+ с поверхностными группами, образовавшимися при обработке угля КМ-2 фосфорной кислотой, температурная зависимость адсорбции Rb^+ на этом угле говорит о том, что образование этих соединений является экзотермической реакцией.

Таблица 6. Сорбционные емкости активированных углей по ионам Rb^+

Уголь	Сорбционная емкость, мг-экв/г
КМ-2	0.165
ОКМ-2	0.210
ФКМ-2	0.174

Заключение

Исследования показали, что обработка угля КМ-2 азотной и фосфорной кислотами приводит к увеличению его сорбционной емкости по ионам Rb^+ . Кроме того, полученные результаты могут стать отправной точкой для изучения процесса электросорбции данных ионов на этих углях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракты № 16.552.11.7015 и № 14.740.11.0803) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН

Список литературы

1. Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrila J., Bautista-Toledo I., Mingorance M.D. Removal of lead from water by activated carbons // Carbon. 1990. V.28. N 4. P.545-552
2. Mishra P. S., Chaudhury R. C. Kinetics of zinc adsorption of charcoal // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1994. V.59. P.359-364
3. Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Nabais J.M.V., Prates Ramalho J.P. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons // Carbon. 1997. V.35. N 3. P.403-410
4. Shekinah P., Kadirvelu K., Kanmani P., Senthilkumar P., Subburam V. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from Eichhornia // J Chem. Tech. Biotechnol. 2002. V.77. P.458-464
5. Leyva Ramos R., Bernal Jacome L.A., Mendoza Barron J., Fuentes Rubio L., Guerrero Coronado R.M. Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon // J. Hazardous Materials. 2002. V. B 90. P. 27-38
6. Persavento M., Profumo A., Alberti G., Conti F. Adsorption of lead(II) and copper on activated carbon by complexation with surface functional groups // Analyt. Chem. Acta. 2003. V.480. P. 171-180
7. Rivera-Utrila J., Ferro-Garcia M.A., Study of cobalt adsorption from aqueous solution on activated carbons from almond shells // Carbon. 1997. V.25. n 5. P.645-652
8. Milich P., Moller F., Piriz J., Vivo G., Tancredi N. The influence of preparation methods and surface properties of activated carbons on Cr (III) adsorption from aqueous solutions // Separat. Sci. Technol. 2002. V. 37. №6. P.1453-1467

9. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н.. Электросорбция ионов стронция и кальция на активированном угле // Химия и Технология воды. 1993. Т.15. №4. С.150-153.

10. Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M. Selective adsorption of strontium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution // Coll. Czechoslovak. Chem. Com. 1992. V.57.N 10. P.2065-2072

11. Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M. Adsorption of gadolinium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1992. V. 159. №1. P.155-165

12. Qadeer R., Hanif J. Adsorption of dysprosium ions on activated charcoal from aqueous solutions // Carbon. 1995. V. 33.P.215-220

13. Saleem M., Afzal M., Qadeer R., Hanif J. Selective adsorption of cerium on activated charcoal from aqueous solution // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1993. V. 172. N2 P.257- 266

14. Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M. Surface characterization and thermodynamics of Sr^{2+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Th^{4+} and UO_2^{2+} on activated charcoal from aqueous solution // Colloid. Polym. Sci. 1993. V.271. P.83-90

15. Seron A., Benaddi H., Beguin F., Frackowiak E., Bretelle J.L., Thiry M.C. and other. Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons // Carbon. 1996. V. 34. N4. P. 481-487.

16. Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Mata-Arjona A., Gonzalez-Gomez C. Studies of the adsorption of caesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides on activated carbons from aqueous solutions // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1984. V. 34A. P. 243-250.

17. Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A. Effect of carbon-oxygen and carbon-nitrogen surface complexes on adsorption of cations by activated carbons // Adsorption Science & Technology. 1986. V. 3. P.293-302.

18. Свешникова Д.А., Шабанова З.Э.. Адсорбция ионов рубидия и цезия на активированном угле // Вестник Дагестан. научн. центра. 2003. №15. С.57-60.

19. Noh J., Schwarz J. Effect of HNO_3 treatment of the surface acidity of activated carbons // Carbon. 1990. V. 28. №5. P. 675-682.

20. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second model for processes // Proc. Biochem. 1999. V. 34. P. 451-465.

Свешникова Жаннет Алексеевна – к.х.н., вед. науч. сотрудник, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Рамазанов Арсен Шамсудинович – зав. кафедрой аналитической и фармацевтической химии, д.х.н., проф., Дагестанский государственный университет, Махачкала

Гафуров Малик Магомедович – руководитель Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, д.ф-м. н., Махачкала

Кунжуева Камила Гусейновна – научный сотрудник, к.х.н., Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Атаев Давид Русланович – ведущий специалист, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Sveshnikova Dzhannet A. - leading scientist, Candidate of chemical Sciences, Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala, e-mail: jannet49@yandex.ru

Ramazanov Arsen Sh. – Head of analytical and pharmaceutical Chemistry department, Doctor of Chemistry, Professor, Daghestan State University, Makhachkala

Gaphurov Malik M. – Doctor of physico-mathematical Sciences, Chief of Analytic shared centre scientific equipment of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

Kunzhueva Kamila G. – scientist, Candidate of chemical Sciences, Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

Ataev David R. – key specialist, Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala