

УДК 544.723:547-326:549.623.5.9

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Т. Н. Кладько

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

Кафедра физической и коллоидной химии

ул. Дворянская 2, Одесса, 65026, Украина

e-mail: ¹v.sazonova@onu.edu.ua, ²marina_kozhemyak@onu.edu.ua

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ВОСКАМИ

Изучена кинетика адсорбции ионов лантана высокодисперсными частицами торфяного и буроугольного восков. Показано, что скорость адсорбции на торфяном воске ($3,5 \div 1,9$ ммоль/(г·мин)) выше, чем на буроугольном ($1,8 \div 1,3$ ммоль/(г·мин)). Найдено, что изотермы адсорбции имеют сложный S-образный вид. Значения емкости монослоя и константы адсорбционного равновесия в случае торфяного (255 ммоль/г и 1224,5 л/моль, соответственно) воска выше, чем в случае буроугольного (85,5 ммоль/г и 296,0 л/моль, соответственно). Определены основные коллоидно-химические характеристики суспензий восков: наивероятнейший радиус частиц (4-5 мкм), их электрокинетический потенциал (-50 мВ в случае торфяного воска и -5 мВ – в случае буроугольного) и рН изоэлектрического состояния частиц восков (5,5-5,7).

Ключевые слова: адсорбция, торфяной и буроугольный воски, емкость монослоя, электрокинетический потенциал, изоэлектрическое состояние частиц.

Выделение ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) из водных сред тесно связано с проблемой очистки сточных вод промышленных предприятий и химических лабораторий от токсичных веществ (ПДК ионов РЗЭ в воде открытых водоемов составляет 0,01 – 0,05 мг/л [1]) и рекуперации РЗЭ, как ценных компонентов растворов.

Эффективным методом выделения небольших количеств (20-100 мг/л) ионов цветных металлов из больших объемов сточных вод является флотация с носителем. Суть метода заключается в предварительном захвате ионов частицами носителя (благодаря адсорбции или соосаждению) и последующей флотации «нагруженных» частиц [2]. В качестве носителей обычно используют ионообменные смолы, труднорастворимые оксиды, гидроксиды, сульфиды и смешанные ферроцианиды поливалентных металлов. Однако эти носители, наряду с достоинствами, имеют один общий недостаток – их флотационное выделение из сточной воды возможно лишь при условии введения в нее специально подобранных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поэтому поиск носителей ионов цветных металлов, обладающих природной (естественной) способностью флотироваться в отсутствие ПАВ, является актуальной задачей.

Опыт показывает [3-4], что перспективными носителями такого типа, сочетающих в себе свойства химических осадителей и флотационных собирателей ионов цветных металлов, являются природные воски, в том числе, торфяной и буроугольный. Однако широкое внедрение флотации с носителями, обладающими природной флотационной активностью, в практику очистки сточных вод, препятствует недостаточная изученность механизма адсорбции ионов цветных металлов на поверхности носителей и коллоидно-химических свойств их частиц. Последнее

обусловлено тем, что коллоидно-химические свойства частиц носителей играет важную роль как на стадии адсорбции извлекаемых ионов, так и на стадии гетерокоагуляционного взаимодействия частиц носителей с пузырьками воздуха. Особенно большое значение имеет размер частиц и их электрокинетический (ζ) потенциал. Именно эти величины входят в уравнение расчета энергии взаимодействия частиц с пузырьками воздуха в зависимости от расстояния между ними [5].

Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об использовании восков для флотационного выделения ионов редких, в том числе редкоземельных металлов и закономерностях их адсорбции на частицах восков.

Целью данной работы явилось изучение закономерностей и механизма адсорбции ионов лантана высокодисперсными частицами торфяного и бурогоугольного восков и определение их основных коллоидно-химических характеристик.

Объекты исследования и методики эксперимента

Объектами исследования служили разбавленные $((2,2 - 7,2) \cdot 10^{-4} \text{M})$ растворы хлорида лантана, содержащие от 30 до 100 мг лантана в литре. Растворы готовили растворением в дистиллированной воде соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.». Адсорбентами служили торфяной и бурогоугольный воски в виде их высокодисперсных 1%-ных водных суспензий.

Диспергирование восков в воде осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т с рабочей частотой стриктора 44 кГц в течение 3 мин. После диспергирования полученные суспензии охлаждали до комнатной температуры (18 – 20 °С).

Определение среднего размера (радиуса) частиц в исследуемых суспензиях и нахождение функции распределения частиц по размерам проводили с помощью дисперсионного анализа с использованием бинокулярного микроскопа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного сеткой Горяева [6]. Подсчет частиц выбранной фракции вели от наружной кромки квадрата сетки до внутренней. Подсчет производили в 8 произвольно выбранных квадратах. Число частиц данной фракции, выраженное в процентах от общего числа частиц, находили по уравнению $Q_i = (n_i / \sum n_i) 100\%$ (n_i – число частиц суспензии фракции i ; $\sum n_i$ – общее число частиц суспензии всех фракций).

Электрокинетический (ζ) потенциал частиц восков определяли методом микроэлектрофореза в электрофоретической ячейке типа ячейки Абрамсона-Дорфмана [7] сечением $(0,6 \div 0,8) \cdot 10^{-6} \text{m}^2$ и длиной $6,0 \cdot 10^{-2} \text{m}$. Electroдами служили покрытые платиновой чернью платиновые проволоки диаметром $5,0 \cdot 10^{-5} \text{m}$, что позволяло уменьшить поляризацию электродов. Постоянное напряжение (120 В) на измерительную ячейку подавали с помощью источника питания ПВЭФ-1. Силу тока измеряли микро- и миллиамперметрами типа М903/1 и М903/2. Путь, пройденный частицами, отмечали по шкале окуляра, калиброванной по объект-микрометру. Для наблюдения за частицами использовали микроскоп марки БИО-ЛАМ Р2У4.2 (ЛОМО). Поскольку основным условием точного измерения скорости электрофореза частиц является учет электроосмоса, то измерение проводили на 1/5 глубины ячейки (стационарный, ближний к наблюдателю, уровень), где скорость электроосмоса равна нулю [8]. Расчет величины ζ -потенциала осуществляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского [7].

Адсорбцию ионов лантана частицами восков проводили в статических условиях при отношении объема раствора к массе сорбента $\gamma=25$. Колбу, содержащую раствор хлорида лантана, после добавления в нее адсорбента закрывали притертой пробкой и встряхивали на аппарате АБУ-6С. После встряхивания центрифугированием отделяли водный слой от осадка и определяли содержание лантана в водной фазе. Анализ осуществляли комплексонометрически в присутствии индикатора арсеназо I по методике, описанной в работе [9]. Величину адсорбции рассчитывали по известному уравнению [10].

Результаты исследования и их анализ

Проведенные исследования показали, что при ультразвуковом диспергировании восков в воде образуются полидисперсные суспензии, содержащие близкие по размеру сферические частицы, средний радиус которых равняется 4-5 мкм (рис.1).

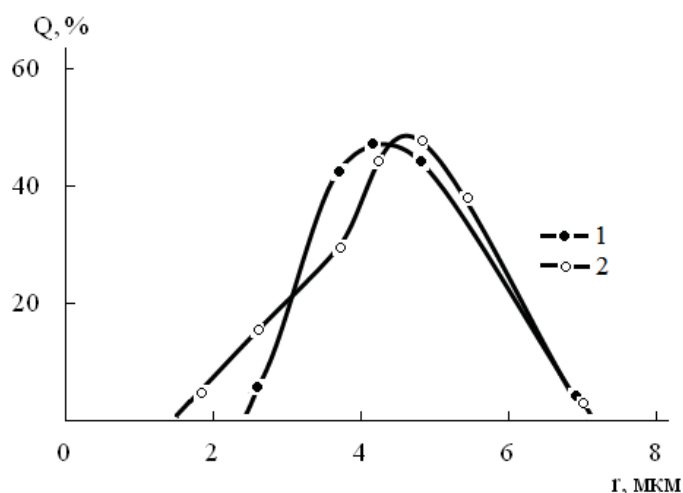


Рис. 1. Кривые распределения частиц бурогоугольного (1) и торфяного (2) восков по размерам

Изоэлектрическое состояние частиц торфяного и бурогоугольного восков имеет место в интервале рН 5,5 – 5,7. При рН 6 (естественное рН суспензий восков) ζ -потенциал частиц торфяного воска равен -50 мВ, а бурогоугольного -5 мВ.

Известно, что важнейшей характеристикой адсорбции является ее скорость. Анализ кинетических кривых адсорбции ионов лантана частицами восков (рис.2) показало, что время достижения адсорбционного равновесия в случае бурогоугольного воска составляет 30 минут, а торфяного – 40.

Значения скорости адсорбции V , найденные путем графического решения уравнения

$$V = \frac{dA}{dt} \quad [11], \text{ приведены в табл. 1.}$$

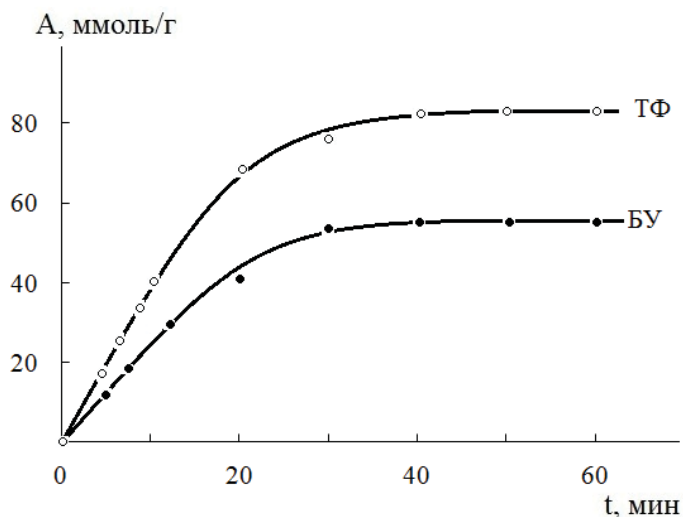


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов лантана на поверхности частиц торфяного (ТФ) и буроугольного (БУ) восков.

Более высокую скорость адсорбции в случае торфяного воска легко объяснить, если учесть, что отрицательный ζ -потенциал частиц торфяного воска значительно выше, чем буроугольного, поскольку торфяной воск содержит в своем составе, а следовательно, и на поверхности, больше карбоновых кислот (27,8% жирных и 52,9% оксикислот), чем буроугольный (20,5% жирных) [12] с которыми при адсорбции взаимодействуют ионы лантана.

Таблица 1

Скорость адсорбции (V, моль/(г·мин)) ионов лантана частицами восков (А-10 мин, В- 20 мин)

Воск	А	В
Торфяной	3,5	1,9
Буроугольный	1,8	1,1

Добавление в суспензии восков все возрастающих количеств хлорида лантана сопровождается сначала перезарядкой частиц, затем увеличением их положительного ζ -потенциала вследствие адсорбции на них ионов лантана и последующим уменьшением в результате сжатия двойного электрического слоя частиц восков (рис.3). Таким образом, катионы лантана являются специфически адсорбированными, поскольку они изменяют знак ζ -потенциала частиц восков [13].

Изотермы адсорбции, полученные на основании экспериментальных данных, имеют сложный S-образный вид, обусловленный, очевидно, неоднородностью поверхности адсорбентов (рис. 4).

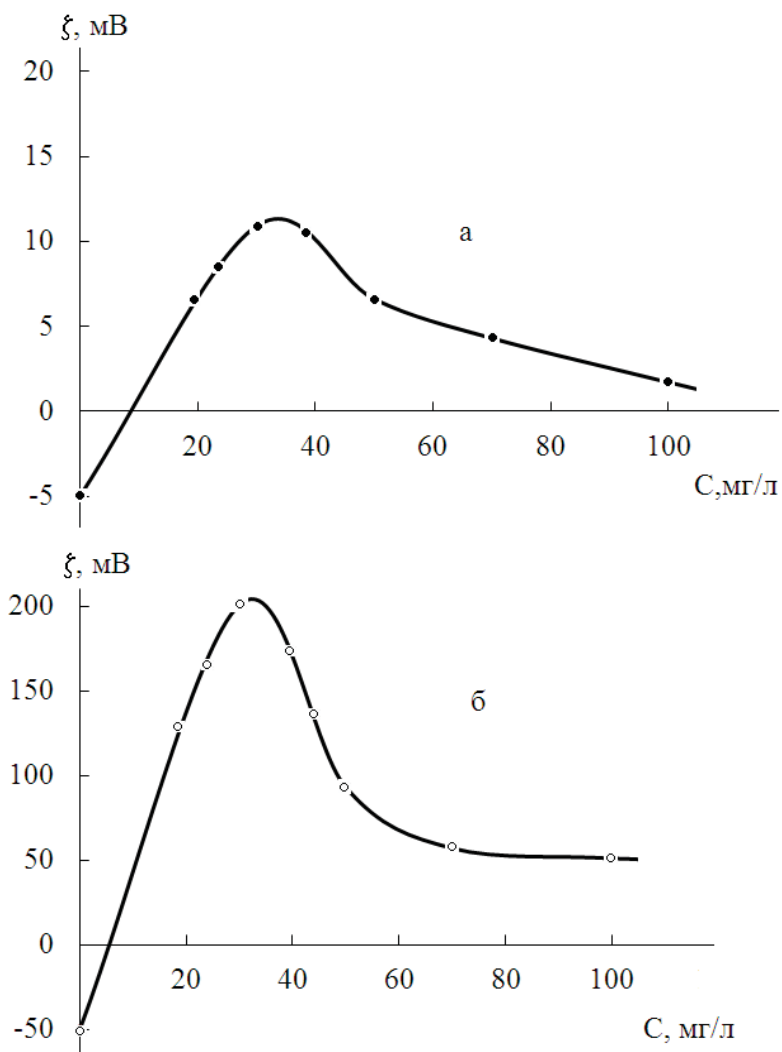


Рис. 3. Влияние концентрации LaCl_3 в суспензиях буроугольного (а) и торфяного (б) восков на ζ -потенциал их частиц

Механизм адсорбции связан, в основном, с образованием на поверхности частиц восков химических соединений – алкилкарбоксилатов лантана – продуктов взаимодействия катионов лантана с поверхностными карбоксильными группами жирных и оксикислот, а в случае торфяного воска также с электростатическим притяжением катионов лантана к атомам кислорода гидроксильных групп оксикислот. Вид изотерм адсорбции дает основание допустить возможность образования полимерных форм поверхностных соединений [13].

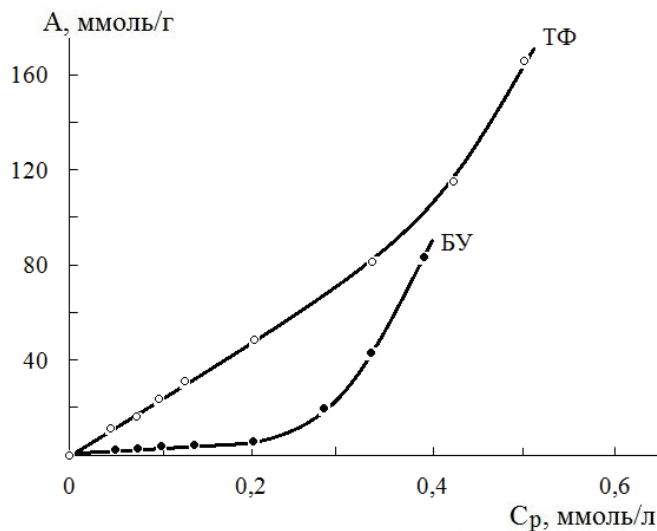


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов лантана на поверхности торфяного (ТФ) и буроугольного (БУ) восков.

На начальной стадии изотермы адсорбции следуют уравнению Лэнгмюра в линеаризированной форме [11]:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot C_p,$$

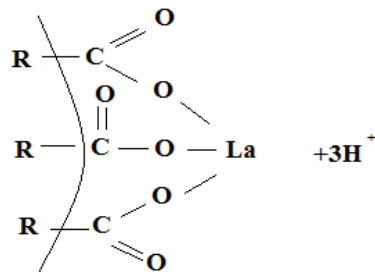
что позволило рассчитать значения предельной адсорбции (емкости монослоя) A_{∞} и константы адсорбционного равновесия β , не учитывающей влияния растворителя на процесс адсорбции (табл. 2).

Таблица 2

Константы уравнения Лэнгмюра для адсорбции ионов лантана торфяным и буроугольным восками

Воск	A_{∞} , ммоль/г	β , л/моль	R^2
Торфяной	255,0	1224,6	0,9902
Буроугольный	85,5	296,0	0,9870

Уравнение Лэнгмюра описывает локализованную адсорбцию, поэтому можно полагать, что ионы лантана достаточно прочно закрепляются на поверхности частиц восков за счет химического взаимодействия с карбоксильными группами. В результате такого взаимодействия ионы водорода вытесняются в объемную фазу и рН среды уменьшается.



Это подтверждается результатами косвенных экспериментов по рН-метрическому титрованию растворов хлорида лантана растворами гептановой (C₇), октановой (C₈) и нонановой (C₉) кислот (рис. 5).

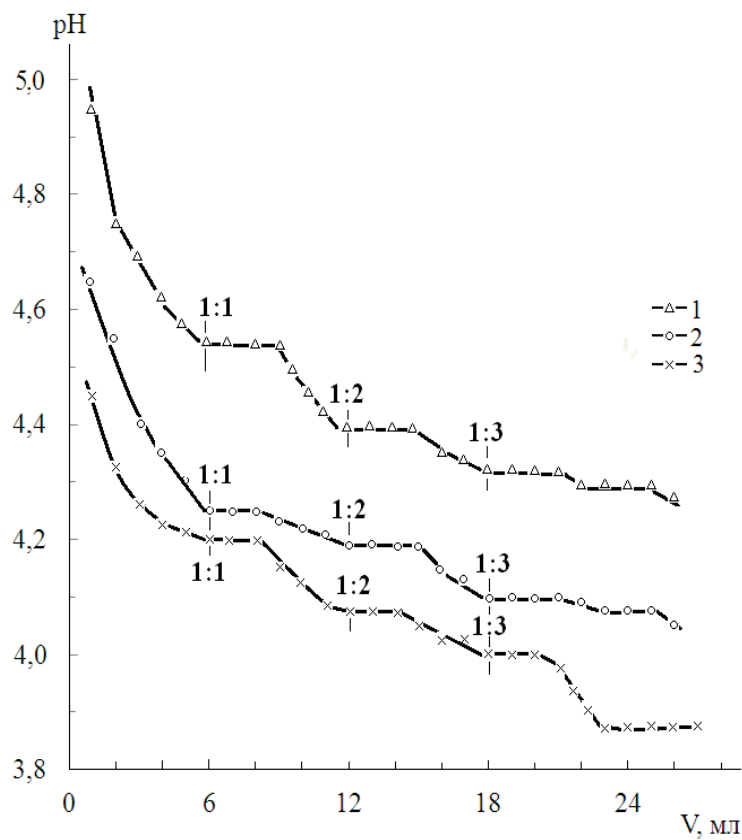
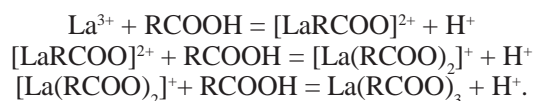


Рис. 5. Кривые рН-метрического титрования $3,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ раствора хлорида лантана $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ растворами нонановой ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$) (1), октановой ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{COOH}$) (2) и гептановой ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COOH}$) (3) кислот.

Из рисунка видно, что кривые зависимости $pH=f(V_{\text{RCOOH}})$ имеют ступенчатый характер, обусловленный последовательным протеканием реакций:



Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность и достаточно высокая эффективность использования тонкодиспергированных торфяного и буроугольного восков в качестве адсорбентов и, следовательно, флотационных носителей ионов лантана при их извлечении из водных сред. Найдены основные коллоидно-химические характеристики восков, изучена кинетика адсорбции и сделано предположение о механизме адсорбции.

В заключение отметим, что дисперсную фазу суспензий восков, содержащую адсорбированный лантан, можно извлечь из суспензии флотацией, подвергнуть ее термической обработке и получить чистый оксид лантана.

Литература

1. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1979. – 160 с.
2. Гольман А.М. Ионная флотация – М.: Недра, 1982. – 144 с.
3. Скрылев Л.Д. Тонкодиспергированный буроугольный воск как флотационный собиратель ионов никеля / Скрылев Л. Д., Костик В. В., Бельдид М. Г., Бабинец С. К. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1991. – № 1. – с. 14-19.
4. Скрылев Л.Д. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воска флотационный собиратель ионов тяжелых металлов / Скрылев Л. Д., Бельдид М. Г., Бабинец С. К., Костик В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1992. – Т. 35, № 11-12. – с. 75-79.
5. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация. Водоочистка. Обогащение. – М.: Химия, 1986. – 111 с.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Айвазов Б. В. – М. : Высшая школа. 1986 – 205 с.
7. Григоров О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П и др. – М.-Л. : Химия. – 1964. – 332 с.
8. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С Воюцкого и Р. Р Панича. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
9. Кузнецов В.И. Цветная реакция на редкоземельные элементы // Журн. аналит. химии. – 1952. – Т. 7, № 4. – с. 226 – 232.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975 – 511 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс Коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 399 с.
12. Белькевич П.И. Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги М.: Наука и техника, 1980.–176 с.
13. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел /Под ред. Г Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

Стаття надійшла до редакції 18.09.13

В. Ф. Сазонова, М. А. Кожемяк, Т. М. Кладько
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса,
65026, Україна
E-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНУ ТОНКОДІСПЕРГІРОВАННИМИ ВОСКАМИ

Резюме

Вивчено кінетику адсорбції іонів лантану високодисперсними частинками торф'яного і буровугільного воску. Показано, що швидкість адсорбції на торф'яному воску ($3,5 \div 1,9$ ммоль/(г·хв)) вище, ніж на буровугільному ($1,8 \div 1,3$ ммоль/(г·хв)). Знайдено, що ізотерми адсорбції мають складний S-подібний вигляд. Значення ємності моношару і константи адсорбційної рівноваги у випадку торф'яного (255 ммоль/г та 1224,5 л/моль, відповідно) воску вище, ніж у випадку буровугільного (85,5 ммоль/г та 296,0 л/моль, відповідно). Визначено основні колоїдно-хімічні характеристики суспензій восків: найімовірніший радіус частинок (4-5 мкм), їх електрокінетичний потенціал (-50 мВ у разі торф'яного воску та -5 мВ – у разі буровугільного) і рН ізоелектричного стану частинок восків (5,5-5,7).

Ключові слова: адсорбція, торф'яний і буровугільний воски, ємність моношару, електрокінетичний потенціал, ізоелектрична стан часток.

V. F. Sazonova¹, M. A. Kojemyak², T. N. Kladko
Odessa I.I. Mechnikov National University, Department
of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya St.,2, Odessa 65026, Ukraine
e-mail: ¹v.sazonova@onu.edu.ua, ²marina_kozhemyak@onu.edu.ua

ADSORPTION OF LANTHANUM IONS BY FINELY DISPERSED WAXES

Summary

The kinetics of the adsorption of lanthanum ions superfine particles of peat and lignite waxes. It has been shown that the rate of adsorption on a peat wax ($3,5 \div 1,9$ mmol/(g·min)) is higher than lignite ($1,8 \div 1,3$ mmol/(g·min)). Found that the adsorption isotherms are complex S-shaped form. And the capacitance values of the monolayer adsorption equilibrium constant in the case of peat (255 mmol/g and 1224,5 l/mol, respectively), the wax is higher than in the case of brown coal (85,5 mmol/g and 296,0 l/mol, respectively). The main characteristics of the colloid-chemical suspensions waxes: the most probable radius of the particles (4-5 microns), their zeta potential (-50 mV in the case of peat wax - 5mV and - in the case of lignite wax) and the pH of the isoelectric state of the wax particles (5,5-5,7).

Keywords: adsorption, peat and lignite waxes, monolayer capacity, zeta potential, isoelectric state of the particles.