

А. П. Подтероб, доцент (БГУ); Т. Н. Кийко, ассистент

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ МОДЕЛИ ФРЕЙНДЛИХА ДЛЯ ОЦЕНКИ НАКОПИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

The sorption of metal cations (Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+}) and cationic surfactants (cetylpyridinium chloride and octadecylammonium chloride) has been investigated. The materials on the base of cellulose, lignin, peat and moss were the sorbents.

It was shown that the sorption of these cations submits to Freundlich sorption isotherm. The equation which interrelates the extract degree of cations with parameters Freundlich sorption was obtained. The supposition about role of the nature sorbing materials in metals accumulation was considered.

Введение. Сорбционные процессы играют важную роль в самоочищении экосистем от техногенных загрязнений, в выведении радионуклидов из организма человека и домашних животных, очистке сточных вод, извлечении ценных веществ из растворов и т. д.

Особенно выражена накопительная функция у верховых сфагновых болот, растительность которых (мхи) в процессе роста и отмирания захватывает из атмосферы загрязнители и переводит их в залежи торфа [1]. Известно, что торфяники активно накапливают металлы [2]. Болотные системы поэтому можно назвать естественными «очистными сооружениями».

Существует несколько адсорбционных моделей – Лэнгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина – Фаулера – Гугенгейма, Хилла-де Бура, БЭТ, Арановича, Кисарова, Дубинина – Радужкевича – Астахова – и модель на основе модифицированного уравнения Лэнгмюра с ассоциативно-ионизационным множителем [3]. Большое количество накопившихся к настоящему времени данных по сорбции нуждается в их обобщении и систематизации, например, путем корреляционного анализа. Линейные соотношения более приемлемы для количественного описания и прогнозирования свойств практически любых систем. Кроме того, они позволяют проводить свертку экспериментальных графических данных в таблицу параметров линейных регрессий. Наиболее просто линеаризуются зависимости по Лэнгмюру и Фрейндлиху. Так, закон Фрейндлиха можно записать в виде [4]

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg [C], \quad (1)$$

где x и m – масса поглощенного компонента и сорбента соответственно, k и n – эмпирические коэффициенты, $[C]$ – равновесная концентрация компонента в растворе.

Следует, однако, отметить, что среди исследователей нет единого подхода в стандартизации и оценке сорбционных свойств природных материалов, а большинство данных о концентрационной зависимости сорбции металлов, как отмечают авторы работы [5], относится к интервалу $1-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Цель настоящей работы заключается в систематизации с использованием адсорбционной модели Фрейндлиха экспериментальных данных по сорбции ряда металлов и некоторых катионных ПАВ из индивидуальных водных растворов их солей материалами, полученными на основе целлюлозы, лигнина, торфа и мха, и в оценке на базе полученных закономерностей металлонакопительных свойств природных сорбентов.

Основная часть. Сорбенты в форме Н-катионита получали окислением целлюлозы в монокарбоксилцеллюлозу (двуокисью азота в гексане), а также обработкой природных материалов (лигнина, торфа и мха) 0,1 н. раствором HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой. В качестве целлюлозного материала использовали медицинскую марлю, лигнин – медицинский лигниновый энтеросорбент «Полифепан». Верховой слаборазложившийся торф *magellanicum* и мох *Sphagnum magellanicum* отбирали на болоте «Савский мох» Березинского биосферного заповедника. Полноту отмывки материалов от катионов металлов контролировали по реакциям с металлоиндикаторами, от остатков кислоты – по окраске метилового оранжевого. Из торфа получали образцы сорбента двух видов: последовательной обработкой 0,1 н. HCl и CHCl_3 (образец № 1) и обработкой 0,1 н. HCl, 0,1 н. NaOH и 0,1 н. HCl (образец № 2). Полученные сорбенты отжимали, высушивали при 105°C и измельчали в ступке.

Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли классическим барий-ацетатным методом при $\text{pH} = 6,5$ [6] и рассчитывали относительно сухого сорбента. Сорбцию изучали также в статических условиях. Величины сорбции рассчитывали по изменению состава водной фазы после достижения состояния равновесия. В ходе предварительных исследований установлено, что при периодическом перемешивании сорбента и раствора равновесие достигается в течение 1–2 сут. Исходные и равновесные концентрации компонентов в растворах определяли методами титриметрии (Ag^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Pd^{2+}),

прямой потенциометрии и спектрофотометрии в УФ-области (катионные ПАВ).

Величину сорбции рассчитывали как количество ммоль экв поглощенных ионов в пересчете на 1 г сухого сорбента по формуле

$$\bar{C} = \frac{V}{m}(C_0 - [C]), \quad (2)$$

где \bar{C} – величина сорбции, ммоль экв/г; V – объем раствора, мл; m – навеска сухого сорбента, г; C_0 и $[C]$ – концентрации компонента в исходном и равновесном растворах, ммоль экв/мл.

Изотермы сорбции строили в координатах $\bar{C} = f([C])$. Все изотермы носили характер кривых, аналогичных приведенной на рис. 1.

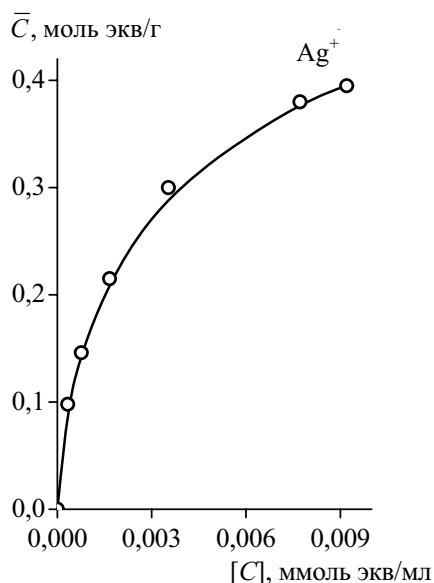


Рис. 1. Изотерма сорбции катионов Ag^+ сорбентом, полученным на основе мха *Sph. magellanicum*

После преобразования изотерм к виду $\lg K = f(\lg [C])$, где K – коэффициент межфазного распределения

$$K = \frac{\bar{C}}{[C]}, \quad (3)$$

все зависимости линейризовывались, как показано на рис. 2 и 3, что возможно благодаря подчинению сорбции закону Фрейндлиха.

Действительно, можно записать:

$$\bar{C} = a \cdot [C]^b, \quad (4)$$

$$K = \frac{\bar{C}}{[C]} = a \cdot [C]^{b-1}, \quad (5)$$

а после логарифмирования получим:

$$\lg K = \lg a + (b-1)\lg [C], \quad (6)$$

$$\lg K = A + B \lg [C], \quad (7)$$

где $A = \lg a$ и $B = b-1$ – новые эмпирические коэффициенты (параметры линейных регрессий).

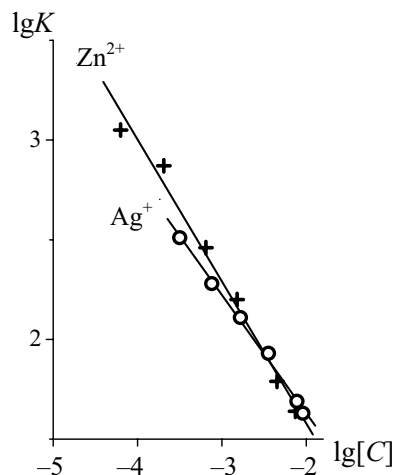


Рис. 2. Линейные билогарифмические зависимости коэффициентов межфазного распределения катионов Ag^+ и Zn^{2+} от равновесной концентрации ионов в растворе в системах с сорбентом на основе мха *Sph. magellanicum*

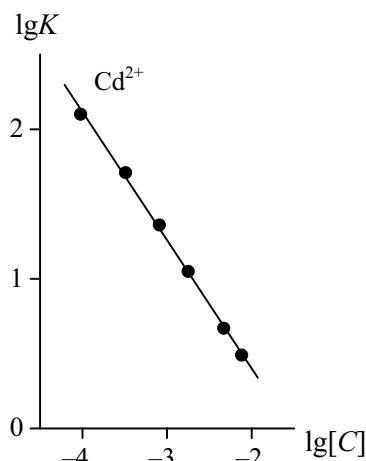


Рис. 3. Линейная билогарифмическая зависимость коэффициента межфазного распределения катиона Cd^{2+} от его равновесной концентрации в растворе в системе с сорбентом на основе лигнина

Последнее уравнение позволило большой массив графических данных представить в виде таблицы, включающей параметры линейных регрессий (см. таблицу).

Комбинирование выражений (2) и (4) с выражением (8)

$$q = \frac{C_0 - [C]}{C_0} \quad (8)$$

приводит к уравнению

$$-\lg \frac{(1-q)^{B+1}}{q} = A + B \lg C_0 - \lg \frac{V}{m}, \quad (9)$$

где q – степень извлечения (в долях от 1).

Параметры линейных регрессий A и B можно использовать для расчета степени извлечения компонента из раствора при однократном проведении процесса в статических условиях.

Экспериментальные данные по сорбции и параметры линейных регрессий: $\lg K = A + B \lg[C]$

Сорбенты, полученные на основе	СОЕ, ммоль экв/г	Состав солей		Параметры линейных регрессий			Диапазон [C], моль экв/л	lgK
		Kt ⁿ⁺	An ⁿ⁻	A	B	r		
целлюлозы	1,25	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	+0,37	-0,72	0,999	1·10 ⁻⁴ –6·10 ⁻³	3,25
		Ag ⁺	NO ₃ ⁻	+0,31	-0,64	0,996	6·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻²	2,87
		Ba ²⁺	Cl ⁻	+0,33	-0,68	0,988	2·10 ⁻⁵ –9·10 ⁻³	3,05
		Sr ²⁺	Cl ⁻	-0,10	-0,76	0,974	3·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻²	2,94
		TA ⁺	Cl ⁻	+1,46	-0,60	0,974	1·10 ⁻⁵ –5·10 ⁻⁴	3,86
лигнина	0,23	TA ⁺	Cl ⁻	+0,07	-0,85	0,997	7·10 ⁻⁵ –7·10 ⁻⁴	3,47
		Cu ²⁺	Cl ⁻	-1,12	-0,86	0,998	7·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,32
		Hg ²⁺	Cl ⁻	+0,91	-0,34	0,957	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,27
		Cd ²⁺	NO ₃ ⁻	-1,32	-0,86	0,999	1·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,12
		Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	-1,20	-0,79	0,977	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	1,96
торфа (образец № 1)	1,06	Cu ²⁺	Cl ⁻	+0,12	-0,76	0,999	1·10 ⁻⁴ –4·10 ⁻³	3,16
		Hg ²⁺	Cl ⁻	-0,02	-0,70	0,997	3·10 ⁻⁴ –4·10 ⁻³	2,78
		Pd ²⁺	Cl ⁻	+0,36	-0,72	0,997	6·10 ⁻⁶ –2·10 ⁻⁴	3,24
		ЦП ⁺	Cl ⁻	+1,21	-0,64	0,996	3·10 ⁻⁶ –6·10 ⁻⁴	3,77
торфа (образец № 2)	1,34	Na ⁺	Cl ⁻	-0,23	-0,53	0,998	1·10 ⁻² –1·10 ⁻¹	1,89
		Cs ⁺	Cl ⁻	-0,39	-0,69	0,996	1·10 ⁻² –1·10 ⁻¹	2,37
		Ba ²⁺	Cl ⁻	-0,27	-0,76	0,999	4·10 ⁻² –2·10 ⁻¹	2,77
мха	1,23	Sr ²⁺	Cl ⁻	+0,50	-0,55	0,983	5·10 ⁻⁵ –1·10 ⁻²	2,70
		Ba ²⁺	Cl ⁻	-0,20	-0,84	0,992	2·10 ⁻⁴ –1·10 ⁻²	3,16
		Cu ²⁺	Cl ⁻	+0,50	-0,58	0,987	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,82
		Hg ²⁺	Cl ⁻	+0,66	-0,43	0,940	2·10 ⁻⁴ –8·10 ⁻³	2,38
		Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	+0,16	-0,71	0,993	6·10 ⁻⁵ –6·10 ⁻³	3,00
		Cd ²⁺	NO ₃ ⁻	-0,02	-0,77	0,992	6·10 ⁻⁵ –6·10 ⁻³	3,06
		Ag ⁺	NO ₃ ⁻	+0,45	-0,59	0,998	3·10 ⁻⁴ –6·10 ⁻³	2,81
		Pd ²⁺	Cl ⁻	+0,09	-0,72	0,998	1·10 ⁻³ –3·10 ⁻³	2,97

Примечание. TA⁺ – катион триметилоктадециламмония; ЦП⁺ – катион цетилпиридиния; lgK – логарифм коэффициента распределения при равновесной концентрации 1·10⁻⁴ моль экв/л; r – коэффициент корреляции.

Параметры A и B должны быть определены в тех же условиях, при которых проводится процесс извлечения. Как видно из последнего уравнения, степень извлечения q находится в неявном виде, и для решения уравнения отно-

сительно q необходимы численные методы. Интересно отметить, что решением данного уравнения в широком диапазоне концентраций исходного раствора является скачкообразная функция, примеры которой показаны на рис. 4.

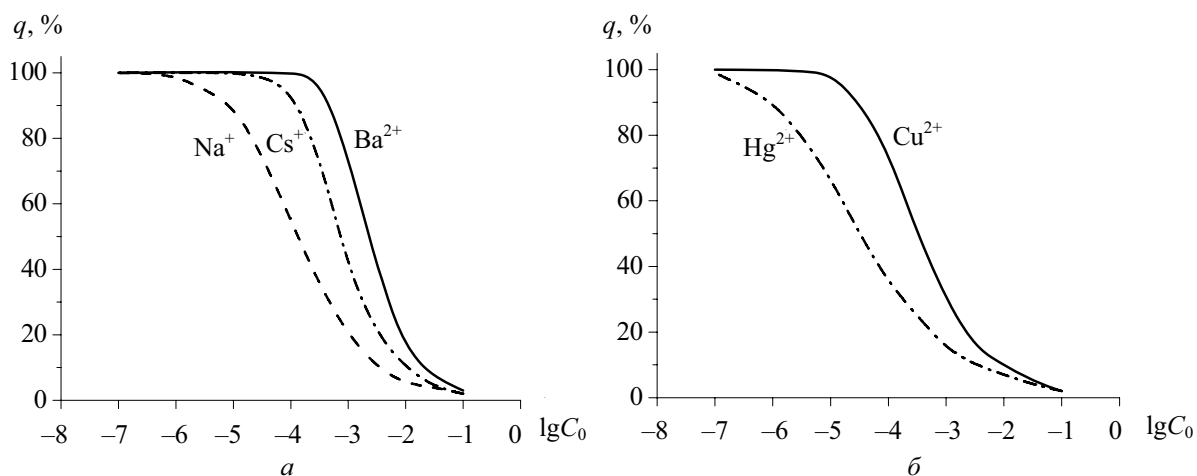
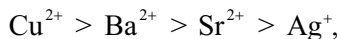


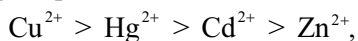
Рис. 4. Зависимость степени извлечения металлов из индивидуальных водных растворов хлоридных солей от логарифма концентрации исходного раствора, моль экв/л:
 а – сорбент на основе торфа (образец № 2) при соотношении масс сорбента и раствора 1 : 100;
 б – сорбент на основе мха при соотношении масс 1 : 500

Используя данные, приведенные в таблице, можно построить ряды избирательности сорбции катионов металлов различными материалами. Для этого необходимо расположить катионы в порядке убывания коэффициента распределения при фиксированной концентрации равновесного раствора, равной, например, $1 \cdot 10^{-4}$ моль экв/л. Данные ряды имеют вид:

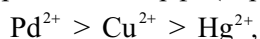
для монокарбоксилцеллюлозы



модифицированного лигнина



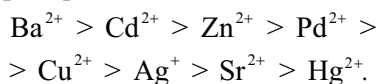
модифицированного торфа (образец № 1)



модифицированного торфа (образец № 2)



модифицированного мха



Как видно, расположение катионов щелочных и щелочноземельных металлов в рядах согласуется с представлениями о гидратации и влиянии ионного потенциала на данный процесс. В ряду равнозарядных катионов катион с меньшим радиусом образует большую по размеру гидратную оболочку, чем катион большего радиуса. В процессе сорбции гидратная оболочка катиона должна быть частично или же полностью разрушена, что компенсируется энергией образования связи с функциональной группой сорбента. Эта закономерность обуславливает так называемые нормальные ряды сорбции карбоксильными катионитами.

Как правило, двухзарядные катионы сорбируются лучше однозарядных. Однако сорбция катионов переходных металлов природными сорбентами осложнена процессами комплексообразования с разнообразными органическими лигандами в фазе сорбента. Поэтому ряды избирательности сорбции катионов на природных сорбентах в целом непостоянны и изменяются при переходе от одного сорбента к другому. Например, катионы стронция и серебра меняются местами в рядах при переходе от монокарбоксилцеллюлозы к модифицированному мху.

Очевидно, что отмеченные закономерности сорбции катионов в изученных модельных сорбционных системах имеют место и в окружающей среде.

Заключение. На основе полученных закономерностей по распределению катионов металлов и ПАВ между модифицированными природными материалами и водными растворами солей можно заключить, что природ-

ные сорбирующие материалы (торф, торфяные (сфагновые) мхи, гниющая древесина, лесная подстилка, сапропель и др.) обладают высокой поглотительной способностью по отношению к тяжелым металлам и катионным ПАВ и выполняют важную в биосфере функцию по ее самоочищению. Все полученные экспериментальные зависимости описывались законом Фрейндлиха.

Таким образом, адсорбционная модель Фрейндлиха адекватно отражает закономерности накопления некоторых экотоксикантов в окружающей среде. Она также может служить основой для оптимизации технологий сорбционного извлечения драгоценных металлов (серебра и палладия) из сильно разбавленных водных растворов. Выведенное в работе уравнение, основанное на зависимости Фрейндлиха, позволяет по предварительно найденным эмпирическим параметрам данной зависимости рассчитывать массу сорбента, необходимую, например, для 99%-ного извлечения компонента из раствора заданного объема и с известной исходной концентрацией.

Также полученные данные могут быть использованы при разработке новых технологий очистки сточных вод от тяжелых металлов и катионных ПАВ сорбентами на основе природных материалов.

Литература

1. Breuer, K. Heavy metal accumulation (lead and cadmium) and ion exchange in three species of *Sphagnaceae*. Main principals of heavy metal accumulation in *Sphagnaceae* / K. Breuer, A. Melzer // *Oecologia*. – 1990. – № 82. – P. 461–467.
2. Жуков, В. К. Новые аспекты получения и применения адсорбционных материалов на основе торфа / В. К. Жуков [и др.] // *Природопользование*. – 2002. – Вып. 8. – С. 167–182.
3. Проверка выполнимости модельных приближений при адсорбции катионных ПАВ из растворов / Н. А. Макаревич [и др.] // 10 Международный конф. «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии»: тез. докл. – М., 2006. – С. 201.
4. Даймант, Р. М. Е. Химия очистки сточных вод / Р. М. Е. Даймант // *Химия окружающей среды* / под ред. А. П. Цыганкова. – М.: Химия, 1982. – С. 71–89.
5. Композиционные сорбенты для извлечения металлов из сточных вод гальванических производств / С. А. Мечковский [и др.] // Всероссий. науч.-практ. конф. «Гальванотехника и обработка поверхности – 99»: тез. докл. / РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 1999. – С. 80–81.
6. К вопросу определения полной обменной емкости карбоксилсодержащих целлюлоз / В. Е. Капуцкий [и др.] // *Вестник БГУ. Сер. 2*. – 1978. – № 1. – С. 15–18.