

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: <sup>1</sup>v.sazonova@onu.edu.ua, <sup>2</sup> marina\_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 pH 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 ( $\zeta$ ) 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  $Q_i = (n_i / \sum n_i) \cdot 100\%$  ( $n_i$  – число частиц суспензии фракции  $i$ ;  $\sum n_i$  – общее число частиц суспензии всех фракций).

Электрокинетический ( $\zeta$ ) 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 БИОЛАМ 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  $\zeta$ -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 комплексометрически 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).

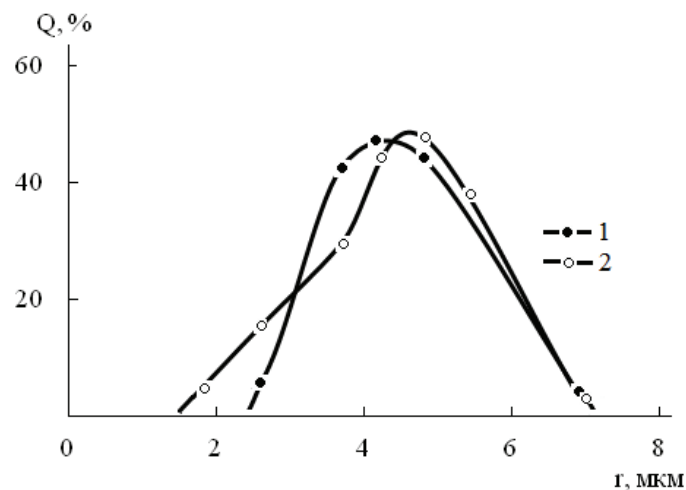


Рис. 1. Кривые распределения частиц буроугольного (1) и торфяного (2) восков по размерам

Изоэлектрическое состояние частиц торфяного и буроугольного восков имеет место в интервале рН 5,5 – 5,7. При рН 6 (естественное рН суспензий восков)  $\zeta$ -потенциал частиц торфяного воска равен -50 мВ, а буроугольного -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 буроугольного воска составляет 30 минут, а торфяного – 40.

Значения скорости адсорбции  $V$ , найденные путем графического решения уравнения  $V = \frac{dA}{dt}$  [11], приведены в табл. 1.

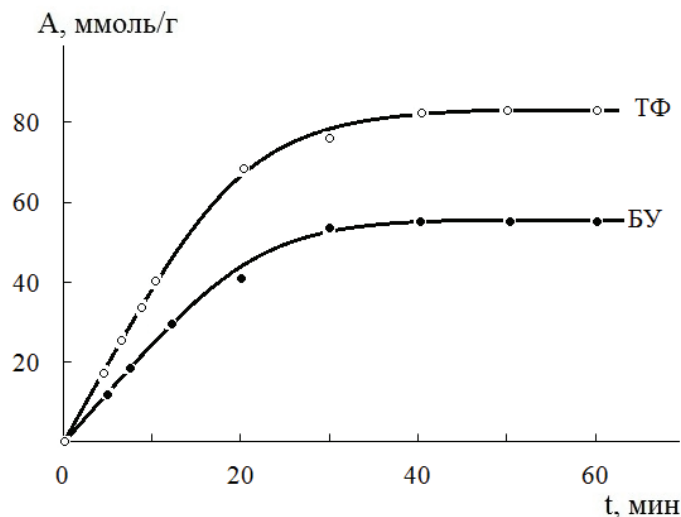


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов лантана на поверхности частиц торфяного (ТФ) и буроугольного (БУ) восков.

Более высокую скорость адсорбции в случае торфяного воска легко объяснить, если учесть, что отрицательный  $\zeta$ -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  $\zeta$ -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  $\zeta$ -потенциала частиц восков [13].

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

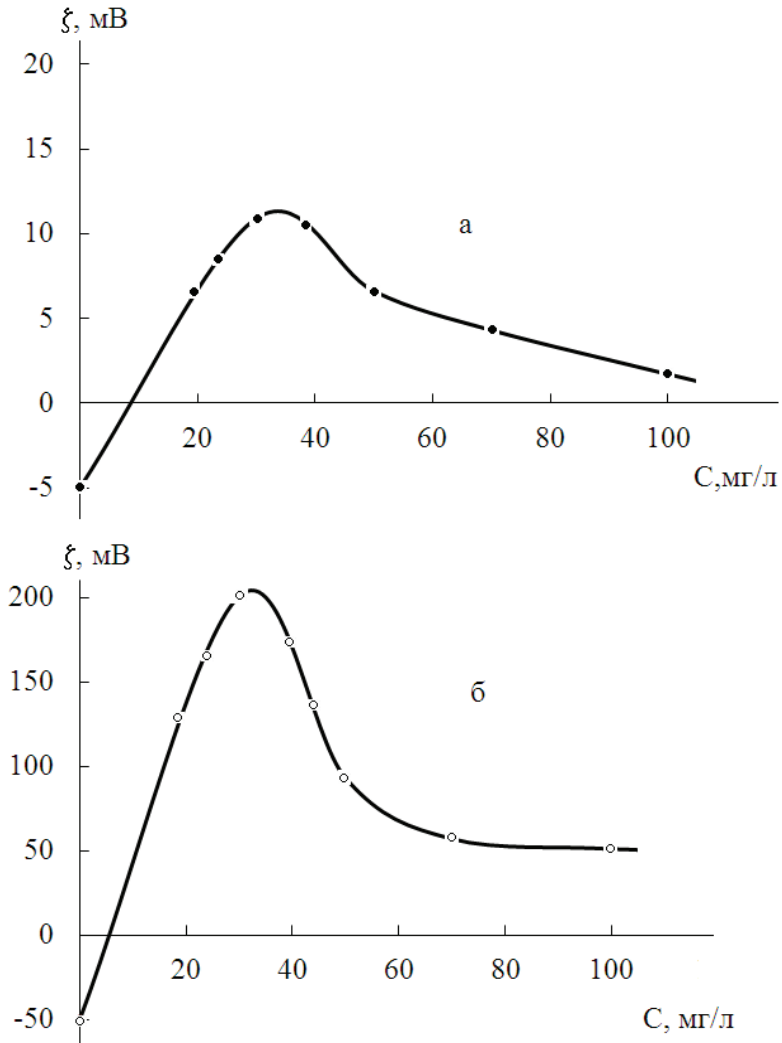


Рис. 3. Влияние концентрации  $\text{LaCl}_3$  в суспензиях бурогоугольного (а) и торфяного (б) восков на  $\zeta$ -потенциал их частиц

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].

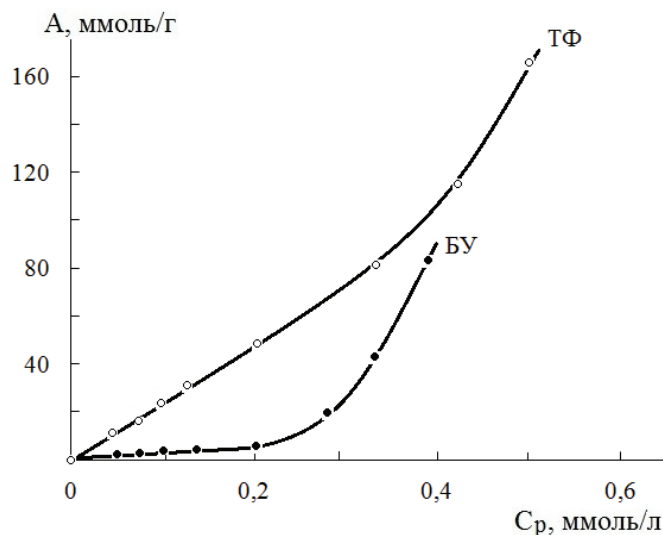


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов лантана на поверхности торфяного (ТФ) и буроугольного (БУ) восков.

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

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

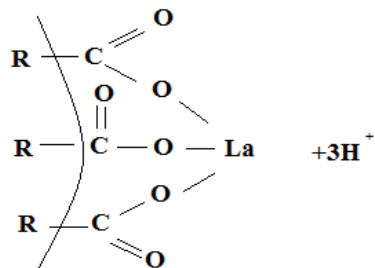
что позволило рассчитать значения предельной адсорбции (емкости монослоя)  $A_{\infty}$  и константы адсорбционного равновесия  $\beta$ , не учитывающей влияния растворителя на процесс адсорбции (табл. 2).

Таблица 2

Константы уравнения Лэнгмюра для адсорбции ионов лантана торфяным и буроугольным восками

Воск	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$\beta$ , 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 pH среды уменьшается.



Это подтверждается результатами косвенных экспериментов по рН-метрическому титрованию растворов хлорида лантана растворами гептановой ( $\text{C}_7$ ), октановой ( $\text{C}_8$ ) и нонановой ( $\text{C}_9$ ) кислот (рис. 5).

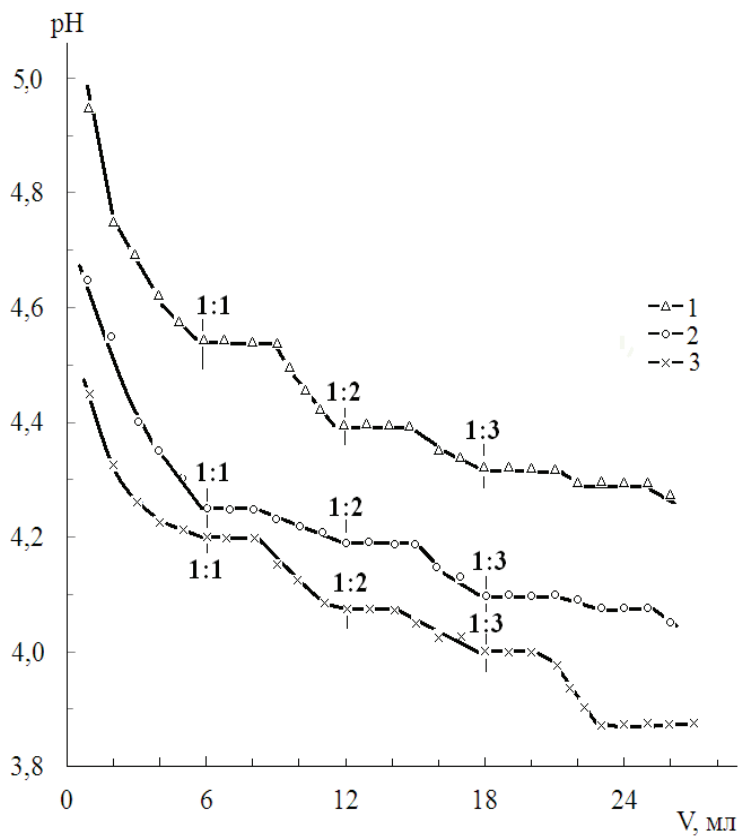
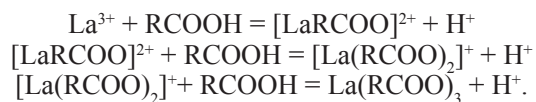


Рис. 5. Кривые рН-метрического титрования  $3,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  раствора хлорида лантана  $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$  растворами нонановой ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ ) (1), октановой ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ ) (2) и гептановой ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ ) (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., Бельдий 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., Бельдий 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 ТОНКОДИСПЕРГІРОВАННИМИ 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. Sazonova<sup>1</sup>, M. A. Kojemyak<sup>2</sup>, T. N. Kladko**

Odessa I.I. Mechnikov National University,  
Department of Physical and Colloidal Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa 65026, Ukraine  
e-mail: <sup>1</sup>v.sazonova@onu.edu.ua, <sup>2</sup>marina\_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.