

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.422:544.723.5

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ИОНОВ Co^{2+}
И Ni^{2+} СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО
ИНОЗИТГЕКСАФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2018 г. С. Б. Ярусова^{a,b,*}, Н. В. Макаренко^a, П. С. Гордиенко^a,
М. А. Карпенко^a, Е. С. Новикова^b

^a Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток, Россия

^b Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2017 г.

Представлены данные по влиянию температуры на кинетику извлечения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в статических условиях сорбентом на основе производного фитиновой кислоты, полученным из отходов производства риса. Установлено, что при повышении температуры от 20 до 60°C сорбционная емкость фитинового сорбента увеличивается во всем временном интервале, достигая через 180 мин значений 1.4 ммоль г⁻¹ для ионов Co^{2+} и 1.3 ммоль г⁻¹ для ионов Ni^{2+} . Показано, что для анализируемого температурного диапазона порядок реакции n сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} меньше единицы, что характерно для реакций, сопровождающихся диффузионными процессами. Установлено, что процесс извлечения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} характеризуется низкой энергией активации (20.74 кДж моль⁻¹ для ионов Co^{2+} и 14.2 кДж моль⁻¹ для ионов Ni^{2+}). Показано, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Ключевые слова: отходы производства риса, соли фитиновой кислоты, сорбенты, кинетика сорбции, ионы тяжелых металлов

DOI: 10.7868/S0044453718030354

Инозитгексафосфорная (ИГФК, фитиновая) кислота является типичным продуктом растительного происхождения, но ее состав и структура могут различаться от сырья и способа его переработки [1]. Она представляет собой сложный эфир циклического шестиатомного спирта миоинозитола и шесть остатков фосфорной кислоты с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_6[\text{ORO}(\text{OH})_2]_6$. Следует отметить, что ИГФК может содержать не все шесть остатков фосфорной кислоты, а в ней могут присутствовать две, три, четыре или пять фосфорсодержащих групп [2, 3]. Остатки ортофосфорной кислоты благодаря многоступенчатой диссоциации могут принимать или отдавать до 12 протонов, что позволяет ИГФК выступать в качестве высокоактивного полидентатного лиганда, способного хелатировать катионы путем образования сети координационных связей [4].

Интерес к комплексным соединениям, содержащим в качестве лигандов ИГФК, а также к ее производным, не ослабевает на протяжении десятиков лет. В отечественной и зарубежной литературе описаны комплексы ИГФК с щелочными (Li, Na, K, Cs) [5, 6], щелочноземельными (Ca,

Mg) [7] и другими (Zn, Cu, Co, Mn, Cd, Pb, Hg, Ni, Sn, Fe) металлами [8–10].

Способность ИГФК и ее солей эффективно хелатировать катионы металлов позволяет рассматривать их в качестве сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов. Исследования по применению ИГФК и ее производных, а также материалов на ее основе, в процессах очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, проводятся в Австралии, Швеции, Италии, Турции [11–15].

В Институте химии ДВО РАН проведены исследования по кинетике сорбции ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+}) сорбентом на основе производного ИГФК (далее – фитиновым сорбентом), полученного из отходов производства риса, представляющих собой рисовую муку. Установлено, что равновесие в распределении ионов металлов между раствором и сорбентом устанавливается через 4 мин для ионов Pb^{2+} , через 16 мин для ионов Zn^{2+} , через 30 мин для ионов Cu^{2+} , через 60 мин для ионов Cd^{2+} и Sr^{2+} , через 120 мин для ионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Наибольшие величины степени извлечения

(99.7–97.4%) в условиях равновесия наблюдаются при сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} . Показано, что во всех случаях кинетика сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым фитиновым сорбентом наилучшим образом описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка [16, 17].

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры на кинетику извлечения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} фитиновым сорбентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение сорбента на основе производного ИГФК (фитинового сорбента)

В качестве исходного сырья использовали рисовую муку, размер частиц которой составлял 0.3 мм. Данная рисовая мука была получена при шлифовке зерна риса, выращенного в пос. Тимирязевский (Приморский край).

Для получения сорбента на основе производного фитиновой кислоты рисовую муку подвергали кислотному гидролизу 0.27 М соляной кислотой, раствор направляли на ультрафильтрацию. Из очищенного экстракта производное ИГФК осаждали 2.75 М гидроксидом натрия как описано в работе [18].

Эксперименты по сорбции

Опыты по кинетике проводили в статических условиях при 20, 40 и 60°C из водных растворов солей хлоридов кобальта и никеля при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) с регулируемой температурой нагрева. Растворы соответствующих солей кобальта и никеля заданной концентрации готовили растворением их точных навесок $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ квалификации “ч.д.а.” (ГОСТ 4525-77) и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ “х.ч.” (ГОСТ 4038-79) в дистиллированной воде. В серию пробирок помещали навески сорбента по 0.05 г, заливали их 20 мл водного раствора соли соответствующего металла с начальной концентрацией ионов 200 мкг·мл⁻¹ и перемешивали при определенной температуре и различных временных интервалах – от 1 до 180 мин. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и устанавливали в нем концентрацию соответствующих ионов.

Сорбционную емкость (A_c , моль г⁻¹) фитинового сорбента рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m} V, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация иона металла в растворе, моль л⁻¹; C_p – равновесная концентра-

ция иона металла в растворе, моль л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов (α , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_p)}{C_{исх}} \times 100\%. \quad (2)$$

Временные зависимости изменения сорбционной емкости проанализированы с привлечением уравнения Колмогорова–Ерофеева:

$$\alpha = 1 - [\exp(-kt^n)], \quad (3)$$

где α – степень прохождения реакции катионного обмена в процессе сорбции; k – константа, характеризующая скорость реакции; t – время сорбции; n – порядок реакции [19].

Кинетические данные по сорбции ионов металлов анализировали также в соответствии с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков [20, 21].

Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка (уравнение Лагергрена):

$$dA_t/dt = k_1(A_e - A_t), \quad (4)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

В линейной интегральной форме при начальных условиях ($A_t = 0$ при $t = 0$ и $A_t = A_t$ в момент времени $t = t$) уравнение имеет вид:

$$\lg(A_e - A_t) = \lg A_e - \frac{k_1}{2.303} t. \quad (5)$$

Кинетическая модель псевдо-второго порядка:

$$dA_t/dt = k_2(A_e - A_t)^2, \quad (6)$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка.

Выражение (6) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t. \quad (7)$$

Методы анализа

Для определения среднего размера частиц рисовой муки проводили ситовый анализ с использованием набора сит (мкм): 0.071, 0.100, 0.160, 0.200, 0.250, 0.315. Фракционирование проводили на виброрассеивателе Analysette 3 Spartan Fritsch (Германия) в течение 15 мин. Массы фракций, задержавшихся на ситах, определяли на технических весах Госметр ВЛТЭ-1100 (Россия).

Средний размер зерна на сите и средний размер частиц в измельченном материале рассчитывали согласно методике, приведенной в [22].

Рентгенограммы веществ снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении; идентификация полученных рентгенограмм выполнена по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2 [23].

Для количественного определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов. Концентрацию определяемых элементов рассчитывали по методу фундаментальных параметров с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала $\pm 2\%$.

ИК-спектры поглощения фосфорсодержащих образцов регистрировали в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле с использованием фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорбтометр-М” (Россия).

Содержание ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США) по аналитическим линиям 240.7 и 232.0 нм соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным рентгенофазового анализа, фосфорсодержащее соединение, полученное из рисовой муки, является рентгеноаморфным. ИК-спектр выделенного продукта характеризуется наличием двух полос поглощения в области валентных колебаний групп PO_4 ($993\text{--}996\text{ см}^{-1}$ и $1121\text{--}1128\text{ см}^{-1}$) и соответствует спектру, приведенному в работе [24].

Количественное определение элементного состава показало, что соотношение элементов в выделенном фосфорсодержащем продукте из рисовой муки: $\text{P} : \text{C} = 5.3\text{--}5.1 : 6$, что свидетельствует о присутствии в изучаемых веществах фрагментов C_6P_5 , входящих в состав пентофосфоинозида.

Удельная поверхность полученного образца составляет $10.8\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} фитиновым сорбентом при температурах 20, 40 и 60°C .

Как видно из представленного рис. 1, при различных температурах наблюдаются изменения в кинетике извлечения Co^{2+} и Ni^{2+} . С повышением температуры от 20 до 60°C сорбционная емкость исследуемого сорбента увеличивается до 1.4 ммоль г^{-1}

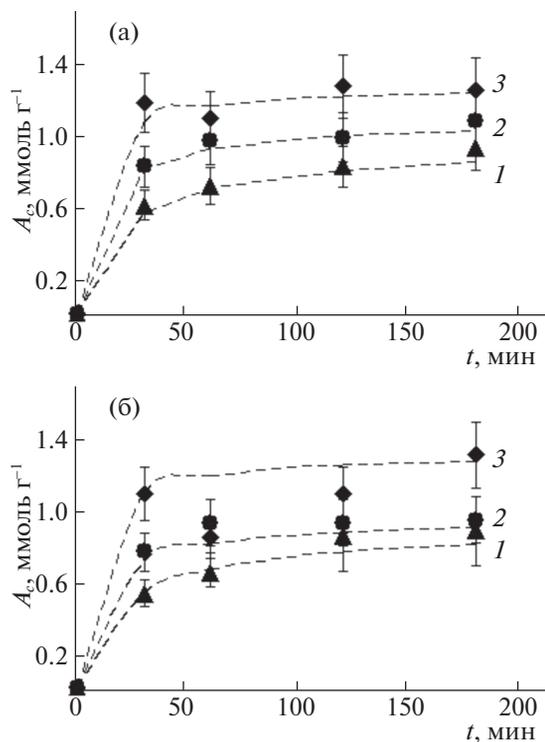


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Co^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) фитиновым сорбентом при различных температурах: 20 (1), 40 (2), 60°C (3).

для ионов Co^{2+} и до 1.3 ммоль г^{-1} для ионов Ni^{2+} (степень извлечения ионов Co^{2+} составляет 92.1%, ионов Ni^{2+} – 81.0%).

Данные по кинетике сорбции, представленные на рис. 1 в виде пунктирных линий, представляют собой предложенные эмпирические зависимости, построенные в соответствии с уравнением, формально напоминающим уравнение Ленгмюра:

$$A_t = A_m kt / (1 + kt), \quad (8)$$

где A_m – максимальная сорбционная емкость при данной температуре, ммоль г^{-1} ; k – постоянная, имеющая размерность мин^{-1} , равна обратной величине времени сорбции, при котором сорбционная емкость достигает половины максимального значения (определена из экспериментальных данных для каждой температуры). Экспериментальные точки значений сорбционной емкости отличаются от эмпирических зависимостей не более, чем на 14%, что соответствует погрешности определения концентраций исследуемых ионов.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по кинетике сорбции в виде логарифмических зависимостей в соответствии с уравнением Колмогорова–Ерофеева (3) после двойного логарифмирования:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t \quad (8)$$

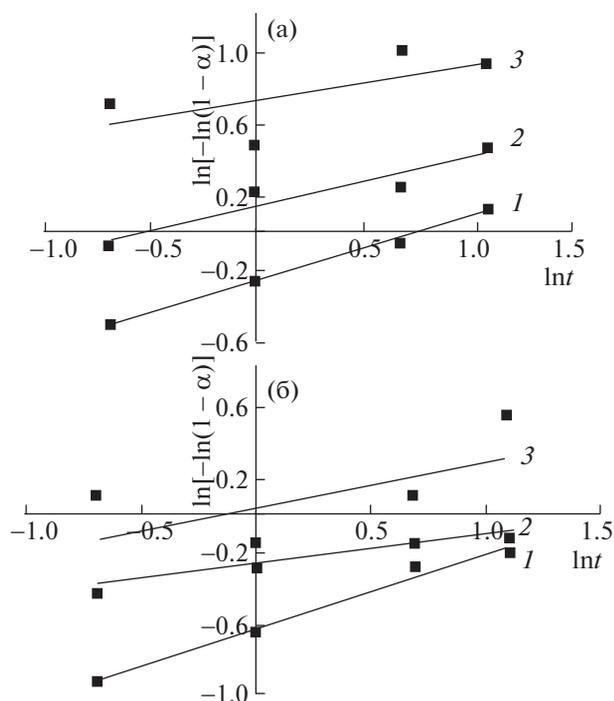


Рис. 2. Логарифмические зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени $\ln t$ при различных температурах: 20 (1), 40 (2), 60°C (3); а – Co^{2+} , б – Ni^{2+} .

Линейные зависимости, наблюдаемые в логарифмических координатах, указывают на постоянство n в приведенных интервалах времени. Обработанные по обобщенному топохимическому уравнению кинетические данные приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для анализируемого температурного диапазона порядок реакции n сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} меньше единицы, что характерно для реакций, сопровождающихся диффузионными процессами.

По найденным величинам $\ln k$ из температурных зависимостей (рис. 2), согласно уравнению Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - Q/(RT), \quad (9)$$

Таблица 1. Порядок реакции (n) и константа скорости (k), полученные при анализе кинетических данных в соответствии с уравнением Колмогорова–Ерофеева

Ион	$T, ^\circ\text{C}$	n	$k, \text{мин}^{-n}$	R^2
Co^{2+}	20	0.3484	0.76	0.9944
	40	0.2617	1.16	0.8945
	60	0.1941	2.06	0.4339
Ni^{2+}	20	0.4201	0.52	0.9881
	40	0.1638	0.76	0.7326
	60	0.2529	1.03	0.3368

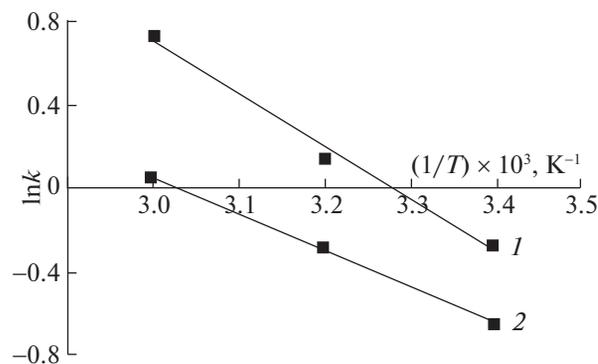


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма константы скорости реакции $\ln k$ при извлечении ионов: 1 – Co^{2+} , 2 – Ni^{2+} .

где Q – энергия активации; R – газовая постоянная ($8.3145 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$); T – температура, графически определена энергия активации процесса сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} . Для определения энергии активации экспериментальные данные величин $\ln k$ представлены в виде зависимостей от обратной абсолютной температуры ($1/T$) (рис. 3), которые описываются уравнением прямой $y = -2.4947x + 8.1816$ с коэффициентом регрессии $R^2 = 0.9915$ (для ионов Co^{2+}) и уравнением прямой $y = -1.7087x + 5.1688$ с коэффициентом регрессии $R^2 = 0.9976$ (для ионов Ni^{2+}).

Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, равна $20.74 \text{ кДж моль}^{-1}$ для ионов Co^{2+} и $14.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ для ионов Ni^{2+} . Это довольно низкие величины, и характерной особенностью таких процессов является незначительное изменение скорости реакции катионного обмена с изменением температуры, что и подтверждается экспериментально.

Полученные данные по величине сорбционной емкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Кажущиеся псевдо-скоростные константы, k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, приведены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Линейные зависимости, полученные из экспериментальных данных по уравнению псевдо-второго порядка, приведены на рис. 4.

Таблица 2. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} фитиновым сорбентом моделями химической кинетики

Ион	$T, ^\circ\text{C}$	Кинетическая модель			
		Псевдо-первого порядка		Псевдо-второго порядка	
		$k_1 \times 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г ммоль}^{-1} \text{мин}^{-1}$	R^2
Co^{2+}	20	1.1	0.977	0.04	0.9943
	40	0.9	0.9019	0.07	0.9967
	60	1.2	0.6642	0.11	0.9962
Ni^{2+}	20	1.2	0.9633	0.03	0.9964
	40	0.71	0.6093	0.17	0.9990
	60	2.3	0.6921	0.03	0.9482

Приведенные на рис. 4 зависимости показывают относительное изменение во времени сорбционной емкости во времени (t/A_t). Представленные линейные зависимости описываются уравнениями прямых — для ионов Co^{2+} : $y = 0.8607x +$

$+ 21.734$ (20°C), $y = 0.7943x + 9.3814$ (40°C), $y = 0.6879x + 4.1827$ (60°C); для ионов Ni^{2+} : $y = 0.961x + 31.281$ (20°C), $y = 1.0352x + 6.3932$ (40°C), $y = 0.71x + 18.4$ (60°C). Из полученных уравнений прямых определены константы данной химической модели (табл. 2).

Таким образом, изучено влияние температуры на кинетику извлечения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в статических условиях сорбентом на основе производного ИГФК, полученным из отходов производства риса (соотношение твердой и жидкой фаз $T : Ж = 1 : 400$, время — 1–180 мин). Установлено, что при повышении температуры от 20 до 60°C наблюдаются изменения в кинетике извлечения исследуемых ионов, сорбционная емкость фитинового сорбента увеличивается до 1.4 ммоль г^{-1} для ионов Co^{2+} и до 1.3 ммоль г^{-1} для ионов Ni^{2+} (степень извлечения ионов Co^{2+} составляет 92.1%, ионов Ni^{2+} — 81.0%). Показано, что для анализируемого температурного диапазона порядок реакции n сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} меньше единицы, что характерно для реакций, сопровождающихся диффузионными процессами. Установлено, что процесс извлечения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} характеризуется низкой энергией активации ($20.74 \text{ кДж моль}^{-1}$ для ионов Co^{2+} и $14.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ для ионов Ni^{2+}), что свидетельствует о незначительном изменении константы реакции с изменением температуры. Показано, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных параметров процесса извлечения ионов тяжелых металлов с применением сорбента на основе производного ИГФК, а также материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-2884.2017.3 и проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saburov K.A., Kamilov Kh.M. // Chem. Nat. Compd. 1989. V. 25. I. 6. P. 695.
2. Barrientos L.G., Murthy P.P.N. // Carbohydr. Res. 1996. V. 296. P. 39.
3. Raboy V. // Phytochemistry. 2003. V. 64. I. 6. P. 1033.
4. Vasca E., Materazzi S., Caruso T. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. I. 1. P. 173.
5. Truter M.R., Tate M.E. // J. Chem. Soc. Section B. 1970. V. 697. I 9. P. 70.

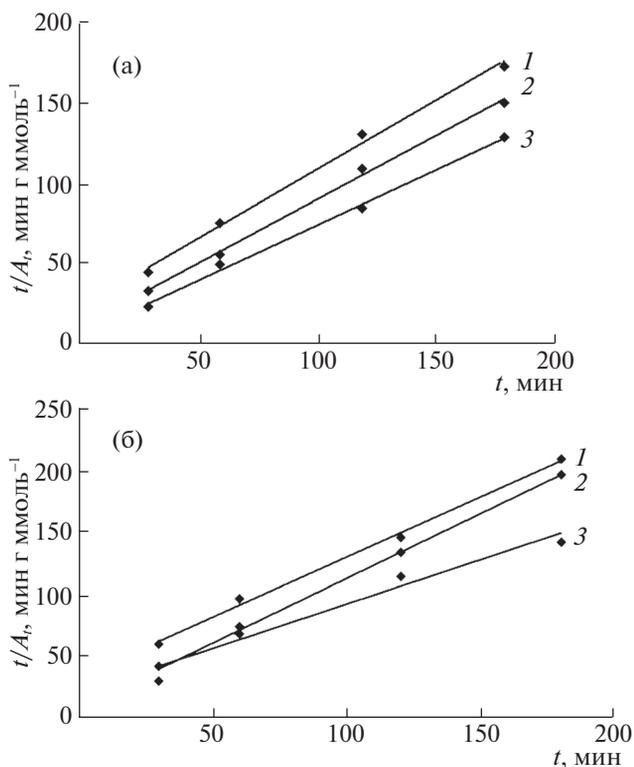


Рис. 4. Зависимости относительных величин сорбционной емкости в момент времени t от времени в соответствии с экспериментальными данными по сорбции ионов Co^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) фитиновым сорбентом; $T = 20$ (1), 40 (2), 60°C (3).

6. *Crea F., De Stefano C., Milea D. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. I. 10–11. P. 1108.
7. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2009. 1164 с.
8. *Bebort-Brigaud A., Dange C., Fauconnier N. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 1999. V. 75. I. 1. P. 71.
9. *Perrsson H., Turk M., Nyman M. et al.* // *J. Agric. Food. Chem.* 2008. V. 46. I. 8. P. 3194.
10. *De Stefano C., Milea D., Porcino N. et al.* // *J. Agric. Food. Chem.* 2006. V. 54. I. 4. P. 1459.
11. *Tsao G.T., Zheng Y., Lu J., Gong C.S.* // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1997. V. 63–65. P. 731.
12. *Jemma F., Cirillo G., Spizzirri U.G. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 1183.
13. *Ulusoy U., Şimşek S.* // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. B 127. P. 163–171.
14. *Ruyter-Hooley M., Larsson A.C., Johnson B.B. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 474. P. 159.
15. *Li R., Liu L., Yang F. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 280. P. 20.
16. *Макаренко Н.В., Ярусова С.Б., Азарова Ю.А. и др.* // *Вестн. ДВО РАН.* 2015. № 4. С. 94.
17. *Земнухова Л.А., Ярусова С.Б., Макаренко Н.В. и др.* Перспективы получения ряда функциональных соединений с использованием отходов производства риса // *Экологические проблемы природопользования и охрана окружающей среды в Азиатско-Тихоокеанском регионе: Среды жизни, их охрана и восстановление: монография.* Владивосток: Дальнаука, Изд-во ВГУЭС, 2016. 142 с.
18. *Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. и др.* // *ЖПХ.* 2000. Т. 73. №. 10. С. 1644.
19. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во ТГУ, 1958. 62 с.
20. *Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A. et al.* // *Waste Manage.* 2006. V. 26. P. 260.
21. *Ho Y.S., McKay G.* // *Process Biochem.* 1999. V. 34. P. 451.
22. *Реутов В.А.* Механические процессы: учебно-методическое пособие к лабораторному практикуму по курсу “Процессы и аппараты химической технологии” / В.А. Реутов. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2005. 56 с.
23. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во Московского университета, 1976. 312 с.
24. *Макаренко Н.В., Харченко У.В., Слободюк А.Б., Земнухова Л.А.* // *Химия раст. сырья.* 2013. № 3. С. 255.