

УДК 544.7:628

DOI: 10.17277/voprosy.2015.01.pp.026-031

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И. З. Хурамшина, А. Ф. Никифоров, Е. В. Мигалатий

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург*

Рецензент д-р техн. наук, профессор Н. С. Попов

Ключевые слова и фразы: водные системы; извлечение меди; модификация; природные сорбенты; статические и динамические условия.

Аннотация: Определены параметры сорбционных процессов очистки водных систем от Cu^{2+} природным алюмосиликатом и его модифицированными формами в статических и динамических условиях. Найдены оптимальные условия концентрирования Cu^{2+} . Показана возможность применения модифицированных алюмосиликатов для очистки водных систем.

Введение

Сорбционные технологии являются наиболее распространенными, перспективными и эффективными для концентрирования и выделения ионов тяжелых металлов из растворов сложного состава [1, 2].

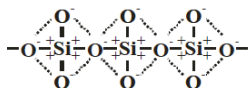
Промышленные сорбенты, используемые в сорбционных технологиях обработки воды, должны обладать высокой сорбционной емкостью, иметь развитую поверхность, высокие кинетические характеристики, легко регенерироваться, быть доступными и дешевыми [3]. Многочисленные исследования подтверждают, что этим требованиям могут удовлетворять природные минеральные сорбенты.

В данном исследовании использован сорбент, полученный на основе опал-кристобалитовых пород Сухоложского месторождения Свердловской области. Исследуемый материал является местным природным сорбентом, что при соответствующей сорбционной способности, может определить экономическую целесообразность его применения в процессах очистки воды.

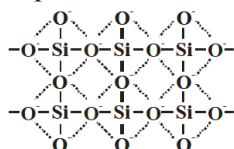
Хурамшина Ирина Зинуровна – аспирант кафедры водного хозяйства и технологии воды; Никифоров Александр Федорович – доктор химических наук, профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды, e-mail: vupper@rambler.ru; Мигалатий Евгений Васильевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Химический состав сорбента данного месторождения, %: SiO_2 – 85,59; Al_2O_3 – 8,62; Fe_2O_3 – 2,2; CaO – 1,38; K_2O – 0,926; MgO – 0,5; TiO_2 – 0,285; SO_3 – 0,236.

Первичной структурной единицей каркасных силикатов, каковым являются кварц, кристобалит является SiO_4 -тетраэдр. Из SiO_4 -тетраэдров формируется первый «этаж» структуры



Отрицательные заряды анионов кислорода уравниваются положительными зарядами катионов кремния. Последние, в свою очередь, будут взаимодействовать с анионами кислорода и так далее. Образуется второй «этаж» из тетраэдров, третий и так далее. Объем кристалла можно рассматривать как бесконечное чередование ионов кислорода и кремния [4].



Эксперимент

Химическую модификацию природного алюмосиликата (опоки) осуществляли путем пропитывания растворами неорганических солей и оснований с последующим высушиванием при комнатной температуре. В результате модификации были получены следующие формы сорбента: сорбент АС (природный алюмосиликат (АС)); Na-форма АС (АС обработан хлоридом натрия); OH-форма АС (АС обработан гидроксидом натрия), H-форма АС (АС обработан соляной кислотой).

Перед проведением эксперимента сорбенты были рассеяны на фракции. Для исследований была отобрана фракция размером частиц 2,5...3,5 мм. Эксперименты проводили при температуре (20 ± 2) °С.

В качестве модельного раствора использовали раствор сернокислой меди, с концентрацией иона металла $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Соотношение «сорбент – раствор» составляло 1 : 100.

Исследование влияния кислотности раствора на степень сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ проводили в диапазоне pH 2...11. Необходимую кислотность водной фазы создавали с помощью ацетатно-аммиачного буфера (pH = 4...9), раствора соляной кислоты (pH = 2...3) и раствора гидроксида натрия (pH = 10...11). Сорбенты в контакте с растворами разной кислотности выдерживали в течение суток при периодическом перемешивании. Значения величины pH раствора контролировали с помощью pH-метра «Анион» (Россия).

Кинетику сорбционного извлечения меди (II) из раствора ее соли исследовали методом ограниченного объема в статических условиях. Скорость перемешивания (число колебаний платформы) 200 об/мин. Продолжительность контакта навесок сорбента с раствором составила 10...150 мин.

Изотермы сорбции получали методом переменных концентраций в статических условиях. Сорбционный эксперимент проводили из серии

стандартных растворов, содержащих извлекаемый ион металла в концентрации $5...50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Общая продолжительность контакта сорбента с раствором при непрерывном перемешивании на качающейся платформе 150 мин (число колебаний платформы 200 об/мин). Исходное и остаточное содержания Cu (II) в растворах определяли комплексонометрическим титрованием. Количество вещества, адсорбированного единицей массы сорбента C_c , мг/г, рассчитывали по формуле

$$C_c = \frac{C_0 - C_p}{g} V,$$

где C_0 – концентрация элемента в исходном растворе, мг/л; C_p – равновесная (остаточная) концентрация извлекаемого иона в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; g – масса сорбента, г.

По полученным данным строили изотермы адсорбции, дающие основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ.

Эксперименты в динамическом режиме проводили при пропускании раствора серноокислой меди с исходной концентрацией 20 мг/л через колонки, заполненные различными формами АС при следующих условиях: высота колонки – 60 см; внутренний диаметр колонки – 1 см; масса сорбента в колонке – 10 г; высота слоя сорбента – 18 см; слой жидкости над сорбентом – 20 см; скорость истечения раствора – $1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Фильтрат на выходе из колонки собирали через фиксированные промежутки времени отдельными порциями по 30 мл, содержание меди (II) в фильтрате количественно контролировали комплексонометрическим способом. Процесс сорбции считался завершенным при достижении концентрации меди (II) в фильтрате равной концентрации маточного раствора.

Обсуждение результатов

Исследуемый ион в зависимости от рН и наличия определенных компонентов раствора может существовать в виде различных комплексных частиц. Поэтому важным параметром, влияющим на извлечение меди (II) указанными сорбентами, является кислотность контактирующего с ним

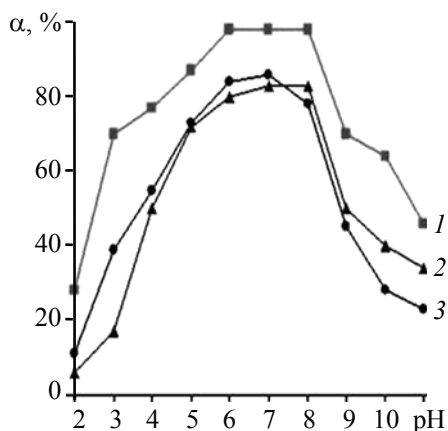


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Cu (II) α от рН раствора различными формами АС: 1 – Na-форма АС; 2 – сорбент АС; 3 – ОН-форма АС

раствора. Характер этого влияния на сорбцию в статических условиях представлен на рис. 1.

Одним из важных вопросов, разрешение которого необходимо для организации технологии очистки воды, является скорость сорбционного извлечения компонентов из растворов. На основании опытов с прерыванием контакта фаз, а также данных по влиянию на скорость процесса сорбции интенсивности перемешивания раствора, концентрации извлекаемого компонента, размера частиц сорбента показано, что Na-форма АС проявляет более высокие кинетиче-

ские и сорбционные свойства при извлечении Cu^{2+} из водных растворов по сравнению с другими формами АС. Условия экспериментов и результаты по исследованию кинетики сорбции ионов Cu^{2+} из водных растворов подробно представлены в работе [5].

При обработке кинетических данных одной из важнейших задач является определение энергии активации диффузии извлекаемого компонента в твердую фазу, поскольку эта величина связана с механизмом исследуемого процесса. В работе [6] получены значения констант скоростей сорбционного взаимодействия при различных температурах. Рассчитаны величины энергии активации. Показано, что процесс сорбции в рассматриваемых условиях протекает в смешанно-диффузионном режиме. Наибольшее влияние на скорость процесса оказывает диффузия сорбата внутри зерна сорбента. Доказана ионообменная природа взаимодействия сорбата и сорбента.

Изотермы сорбции дают основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем извлекаемых веществ. На рисунке 2 представлены экспериментальные изотермы сорбции Cu^{2+} различными формами АС. Изотермы имеют выпуклый характер по отношению к оси равновесных концентраций сорбата в растворе, что указывает на высокое сродство меди к алюмосиликатам. Отсутствие перегибов на изотермах сорбции Cu^{2+} АС подтверждает положение о том, что в условиях эксперимента сорбируемое вещество находится в водной фазе в полностью диссоциированном состоянии.

Экспериментальные данные показывают, что щелочная и солевая обработка природного алюмосиликата приводит к увеличению сорбируемости меди. При кислотной обработке сорбента, по-видимому, имеет место блокировка его активных центров, что резко снижает эффект извлечения ионов меди.

Для дальнейшего изучения процесса сорбции Cu^{2+} из водных растворов были отобраны три формы сорбента: сорбент АС; Na-форма АС; ОН-форма АС.

Исследования показали, что степень извлечения Cu^{2+} из водного раствора (с исходной концентрацией Cu^{2+} 50 мг/л) составляет, %: Na-формой АС – 72; ОН-формой АС – 76; сорбентом АС – 56. Сорбционная способность указанных ионитов в отношении меди составляет 3,6; 3,8; и 2,8 мг/г соответственно.

Значения равновесных коэффициентов распределения меди между твердой и жидкой фазами, рассчитанные для достигнутых максимальных значений степени сорбции, следующие, мл/г: ОН-форма АС – 4900; Na-форма АС – 4445; сорбент АС – 900.

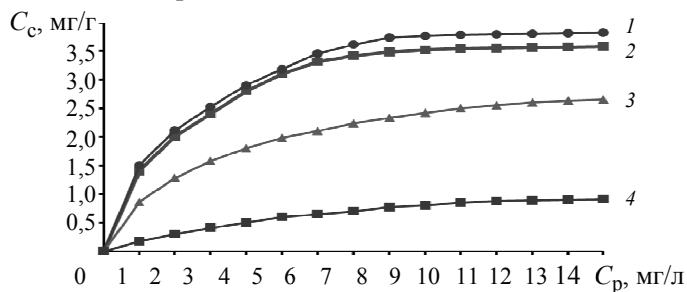


Рис. 2. Изотермы сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ различными формами АС:
1 – Na-форма АС; 2 – ОН-форма АС; 3 – сорбент АС; 4 – Н-форма АС

Динамические параметры сорбции меди (II) различными формами АС

Показатели	Сорбент АС	ОН-форма АС	Na-форма АС
Динамическая обменная емкость (ДОЕ), мг/г	2,5	3,5	3,4
Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ), мг/г	4,9	7,1	6,3
Время защитного действия, ч	19,1	27,6	27,1
Коэффициент защитного действия, мин/см	84	120	114
Высота работающего слоя сорбента, см	12,5	12,6	11,2
Степень использования емкости сорбента, %	57	66	67

В работе [7] представлены результаты определения параметров сорбционного взаимодействия в системе « Cu^{2+} – АС» по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Показано, что в рассматриваемых условиях не происходит объемного заполнения микропор сорбента. Сделано предположение о протекании процесса сорбции Cu^{2+} на поверхности мезо- и макропор сорбента.

Изучение сорбции тяжелых металлов в процессе фильтрации в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с сорбцией в статических условиях [8]. По результатам проведенных испытаний строили выходные кривые динамического режима сорбции. Рассчитывали емкостные характеристики сорбентов по ионам Cu^{2+} . Результаты вычислений представлены в таблице.

Наибольшая динамическая рабочая емкость по результатам эксперимента наблюдается для модифицированных образцов сорбента. При динамическом режиме фильтрации 1 г сорбента в соответствующей ионной форме способен поглотить из водного раствора ионы меди (II) в количестве, мг: 2,5 (сорбент АС); 3,5 (ОН-форма); 3,4 (Na-форма). Емкость слоя сорбента в процессе очистки модельного раствора, содержащего ионы меди (II), для данных условий эксперимента использована наиболее полно для модифицированных форм сорбента по сравнению с природным образцом. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных технологических схем сорбционной очистки сточных вод от ионов меди (II) в динамическом режиме.

Заключение

В результате проведенных исследований установлены основные закономерности извлечения Cu (II) из водных растворов природными минеральным сорбентом и его модифицированными формами в статических и динамических условиях. Химическая модификация природного материала является эффективным способом повышения сорбционной емкости алюмосиликатов по отношению к ионам Cu (II).

Список литературы

1. Марков, Ю. Г. Социальная экология. Взаимодействие общества и природы : учеб. пособие / Ю. Г. Марков. – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2004. – 544 с.

2. Золотов, Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. П. Кузьмин. – М. : Химия, 1982. – 284 с.
3. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л. : Химия, 1982. – 292 с.
4. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г. Д. Чукин. – М. : Тип. Паладин : Принта, 2008. – 172 с.
5. Кинетика сорбции меди (Cu^{2+}) из водных систем модифицированными алюмосиликатами / И. З. Хурамшина [и др.] // Вод. хозяйство России. – 2012. – № 3. – С. 99 – 110.
6. Сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кристобалитовых пород / И. З. Хурамшина [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 338 – 344.
7. Хурамшина, И. З. Сорбция меди (II) из водных систем модифицированными алюмосиликатами в статических условиях / И. З. Хурамшина, А. Ф. Никифоров, А. С. Кутергин // Вод. хозяйство России. – 2012. – № 5. – С. 88 – 10.
8. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 592 с.

References

1. Markov Yu.G. *Sotsial'naya ekologiya. Vzaimodeistvie obshchestva i prirody* (Social ecology. The interaction of society and nature), Novosibirsk: Sibirskoe universitetskoe izdatel'stvo, 2004, 544 p.
2. Zolotov Yu.A., Kuz'min N.P. *Kontsentrirovanie mikroelementov* (Concentration of trace elements), Moscow: Khimiya, 1982, 284 p.
3. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* (Sorption purification of water), Leningrad: Khimiya, 1982, 292 p.
4. Chukin G.D. *Khimiya poverkhnosti i stroenie dispersnogo kremnezema* (Surface chemistry and structure of fumed silica), Moscow: Tipografiya Paladin, Printa, 2008, 172 p.
5. Khuramshina I.Z., Nikiforov A.F., Kutergin A.S., Popov A.N., Rybakov Yu.S. *Water sector of Russia*, 2012, no. 3, pp. 99-110.
6. Khuramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, vol. 14, issue 2, pp. 338-344.
7. Khuramshina I.Z., Nikiforov A.F., Kutergin A.S. *Water sector of Russia*, 2012, no. 5, pp. 88-10.
8. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* (Fundamentals of adsorption technology), Moscow, Khimiya, 1984, 592 p.

Modified Natural Sorbents for the Extraction of Copper (II) from Aqueous Solutions

I. Z. Khuramshina, A. F. Nikiforov, E. V. Migalatiy

*Ural Federal University named after first President of Russia
B. N. Yeltsin, Yekaterinburg*

Key words and phrases: aqueous systems; extracting copper; modifying; natural sorbents; static and dynamic conditions.

Abstract: The authors determined the parameters of the sorption processes of aqueous system treatment from Cu^{2+} by natural aluminosilicate and its modified forms in static and dynamic conditions. The optimal conditions for the concentration of Cu^{2+} were found. The possibility of applying modified aluminosilicates to aqueous system treatment has been shown.

© И. З. Хурамшина, А. Ф. Никифоров, Е. В. Мигалатий, 2015