



УДК 541.183

Сорбционная очистка проточных растворов от меди (II) концентратом глауконита ГБМО

Вигдорович В.И.¹, Цыганкова Л.Е.², Николенко Д.В.², Протасов А.С.²¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов²Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 16.12.2012 г.

Аннотация

Изучено сорбционное извлечение простых ($\text{pH} = 5$) и комплексных (аммиакаты, $\text{pH} = 7$) ионов меди(II) из проточного нитратного раствора как функция линейной скорости потока, высоты слоя сорбента, в качестве которого использован 95%-ный концентрат глауконита, и pH среды. Показана возможность практически 100%-го извлечения меди в течение длительного времени даже при высоте слоя сорбента не более 1,5 см.

Ключевые слова: медь(II), катионы, простые, комплексные, извлечение, скорость, поток, водородный показатель, высота слоя, глауконит, нитратный раствор

Sorption extraction of simple copper ions ($\text{pH} = 5$) and complex ones (ammoniates, $\text{pH} = 7$) from flowing nitrate solution has been studied as a function of lineal flux rate, sorbent layer height and medium pH . The sorbent is 95% glauconite concentrate.

Possibility of practically 100% extraction of copper for prolonged time even at the sorbent height no more than 1,5 cm is shown.

Keywords: copper(II), cation, simple, complex, extraction, flux, rate, hydrogen index, layer height, glauconite, nitrate solution

Введение

Сорбционная очистка сточных и технологических вод от катионов Cu(II) , судя по литературным данным, представляется достаточно перспективной и оправданной в силу минимальных затрат на организацию и проведение непрерывного процесса [1]. Известен способ сорбционной очистки сточных вод от ионов меди(II) активированным углем; кварцево-глауконитовым песком с содержанием глауконита 60-80% [3]; композиционным сорбентом на основе катионита КУ-2х8 и гидроксида железа (III) [4]; доломитом [5, 6]; алюмосиликатами [7]; отходами углеродных перевязочных материалов [8]; волокнистыми карбоксильными ионитами [8].

Согласно [9], для сорбционной очистки от Cu(II) целесообразно использовать концентрат глауконита. Предварительное изучение возможности и глубины сорбции незакомплексованных катионов Cu(II) [10], кинетики извлечения их сорбентом, влияния предшествующей кислотной обработки (3 М HCl), в том числе с использованием различных фракций глауконита Бондарского месторождения

Тамбовской области ГБМТО [11], и изотерм их сорбции [12], показало целесообразность проведения дальнейших исследований.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности 95%-го концентрата ГБМТО при извлечении катионов меди (II) из нитратных водных растворов.

Эксперимент

Исследована сорбционная способность 95%-го концентрата глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области по отношению к катионам меди(II) из проточных нитратных растворов с исходной концентрацией сорбента 220 мг/л при комнатной температуре. Нитрат меди(II) получали растворением навески металлической меди марки М1 с массовой долей 99,94% по основному веществу в концентрированной азотной кислоте квалификации «х.ч.» Сорбционная колонка не отличалась от описанной в [11], позволяла задавать линейную скорость потока ν в широких пределах и контролировать во времени высоту столба сорбента, которая изменялась в пределах от 0,5 до 1,5 см. Величину ν изменяли в интервале от 0,38 – 0,85 м/ч. Концентрацию катионов меди(II) в растворе во времени на выходе из адсорбера оценивали обратным комплексометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии мурексида [13]. Исходные растворы в связи с гидролизом соли по катиону имели величину рН, близкую к 5, что показано экспериментально и расчетным методом. Для повышения водородного показателя до 7 использовали концентрированный раствор аммиака. Оценивали коэффициент сорбционного извлечения загрязнителя, представляющий собой разность между исходной и наблюдающейся в анализируемые моменты времени концентрацией катионов Cu(II) к её начальной величине.

Теоретический анализ состава растворов

В связи со снижением в процессе сорбции концентрации катионов Cu(II), гидролизующихся по уравнению (1)



происходит непрерывное изменение водородного показателя среды. Величина рН может быть рассчитана из зависимости (K_w принято равным 10^{-14})

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C, \quad (2)$$

где K_b и C – соответственно константа диссоциации слабого основания, образующего соль, по второй степени, равная для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $3.4 \cdot 10^{-7}$ [14, 15], и концентрация гидролизующихся катионов, моль/л. Результаты расчетов по уравнению (2) представлены на рис.1 (кривая 1), из которого следует, что по мере снижения содержания катионов Cu (II) рН раствора существенно возрастает.

Увеличение рН исходных растворов с 5 до 7 проводили добавлением необходимого количества концентрированного раствора аммиака при экспериментальной фиксации водородного показателя среды. В этом случае возникают аммиакаты меди [16, 17].

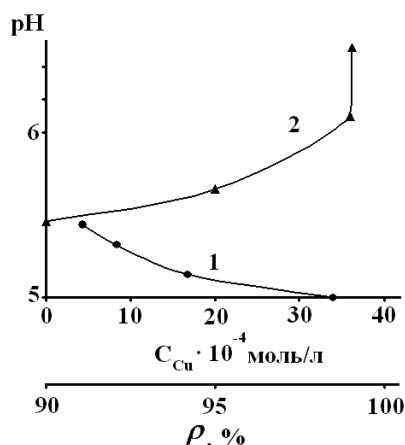


Рис. 1. Зависимость рН используемого модельного раствора нитрата меди от концентрации катиона Cu(II) (1) и коэффициента его извлечения (ρ , (2)).

Расчет по уравнению (2), 20°C

Согласно [16], по реакции:



образуется тетрамин, все внутренисферные лиганды которого равноценны. Величина k подтверждается и сопоставлением констант нестойкости комплексных катионов (таблица).

Таблица. Константа нестойкости катионов, образующихся по реакции (3), как функция величины k [17]

Константа нестойкости при величине k :				
1	2	3	4	5
$7 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$	отсутствуют

Таким образом, в исследуемом случае в растворе с $\text{pH} = 7$ присутствуют преимущественно комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Помимо реакции (3), рост величины рН обусловлен основностью аммиака, в результате чего протекает его протонирование по уравнению



Это подтверждается значением pK_a иона аммония, который по данным кондуктометрических измерений равен в воде 9,27 [18]. Однако вклад реакции (4) в рост рН среды, видимо, невелик. Это следует из потребности возрастания C_{OH^-} от 10^{-9} до 10^{-7} моль/л.

Обсуждение результатов

Из самых общих соображений следует, что глубина сорбционного извлечения меди из проточных растворов определяется большим количеством факторов, как правило, достаточно легко и технологично регулируемых и важных для разработки научных представлений и технологической реализации процесса. К ним следует отнести, в частности, удельную массу сорбента по активному началу, характер и уровень его предварительной подготовки, включая, например, кислотную и термическую обработки, рН растворов, линейную скорость потока. Не меньшее значение имеет высота слоя сорбента и его фракционный состав. Мы не отмечаем

роль химического и фазового состава в связи с тем, что исследуется глауконит только Бондарского месторождения Тамбовской области и последние факторы в этом случае не оказывают влияния, ибо остаются неизменными.

Растворы с исходным рН, равным 5. Рост высоты слоя сорбента h от 0,5 до 1 см повышает, а линейной скорости потока с 0,38 до 0,85 м/ч понижает глубину извлечения катионов меди(II), причем значительный проскок наблюдается уже через пять минут от начала сорбции (рис.2). При наибольшей величине U полное прекращение сорбции, обусловленное, в первом приближении, насыщением адсорбционной емкости, имеет место через 40 ($h = 0,5$ см) или 60 минут ($h = 1$ см) от её начала.

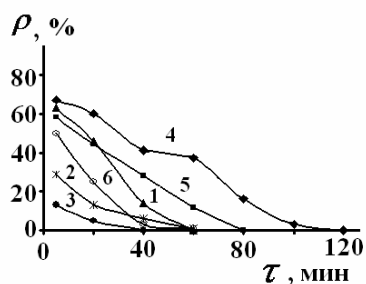


Рис. 2 Влияние продолжительности сорбции, линейной скорости потока и высоты слоя сорбента на коэффициент извлечения катионов $\text{Cu}(\text{II})$ из нитратного раствора при исходной величине рН, равной 5.

U , м/ч: 1 и 4 – 0,38; 2 и 5 – 0,57;
3 и 6 – 0,8

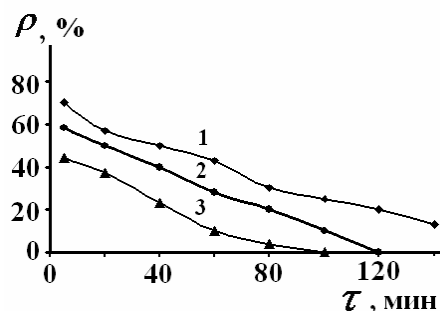


Рис. 3. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока при $\text{pH}_{\text{исх}} = 5$ на глубину извлечения $\text{Cu}(\text{II})$ из нитратного раствора 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 1,5 см. U , м/ч:
1 – 0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

Увеличение высоты слоя сорбента до 1,5 см незначительно повышает величину коэффициента извлечения и время полного прекращения сорбции (рис. 3). Предельная динамическая емкость сорбента Γ_{∞} снижается в этих условиях с ростом величины U и уменьшением высоты его слоя, составляя максимально порядка 4 мг/г при $U = 0,38$ м/ч и $h = 1,5$ см (рис. 4).

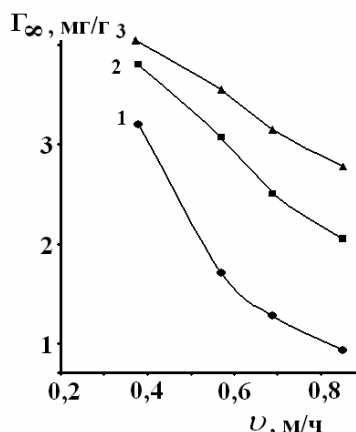


Рис. 4. Влияние линейной скорости потока ($\text{pH}_{\text{исх}}=5$) и высоты слоя адсорбента на предельную динамическую емкость 95%-го концентрата глауконита по отношению к катионам $\text{Cu}(\text{II})$. h , см: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

С ростом скорости потока в 2,24 раза (0,85 м/с) Γ_{∞} составляет порядка 2,75 мг/г, снижаясь, таким образом, примерно, на 30%. Сопоставление удельной массы поглощенной меди за первые 5 минут сорбции (рис. 3, кривая 1) с величиной Γ_{∞} показывает, что отношение $\Gamma_5 / \Gamma_{\infty}$ составляет 0,35, т.е. динамическая сорбционная емкость насыщена не более, чем на 35%. Следовательно, причина проскока катионов меди (II) обусловлена не емкостными характеристиками сорбента, а малой скоростью сорбции (число в нижнем индексе указывает промежуток времени от начала сорбции, мин).

Растворы с исходным рН, равным 7. Изменение рН может сказаться на природе центров адсорбции природного минерала, однако, не изменяет его кристаллографическую структуру. Вместе с тем, повышение рН раствора добавкой аммиака существенно меняет природу частиц адсорбата, которыми в этом случае становятся комплексные ионы. Оба эти фактора способны заметно сказаться на кинетике сорбции и сорбционной емкости глауконита.

Действительно, уже при высоте слоя сорбента равной 0,5 см и $\text{pH} = 7$ сорбция катионов меди существенно возрастает. Однако, проскок даже при наименьшей линейной скорости потока элюата не наблюдается только в первые 5 минут (рис. 5). Вместе с тем, существенно возрастает и динамическая удельная адсорбция по сравнению с $\text{pH} = 5$. Так, при величине ρ , равной 90%, для линейных скоростей потока 0,38; 0,57 и 0,85 м/ч она составляет соответственно 27, 20 и $\sim 3,0$ мг/г.

Увеличение вдвое высоты слоя адсорбента позволяет достичь полного (в пределах чувствительности анализа) извлечения Cu (II) уже в течение 1 часа ($\nu = 0,38$ м/ч) (рис. 6). Значительно возрастает ρ и при двух других скоростях потока ($\tau = \text{const}$), что следует из сопоставления рис. 5 и 6.

Дальнейший рост величины h в полтора раза позволяет без проскока извлекать медь в течение 40 минут при повышении линейной скорости потока по сравнению с минимальной в 1,5 раза (рис.7). Причем при ν , равной 0,38 м/ч, этот период достигает более полутора часов и лишь в последующие 0,5 часа ρ снижается до 95%. Изменение условий сорбции приводит к значительному возрастанию и полной динамической емкости сорбента (рис. 8) по сравнению с величинами, наблюдаемыми при $\text{pH} = 5$ (рис. 4).

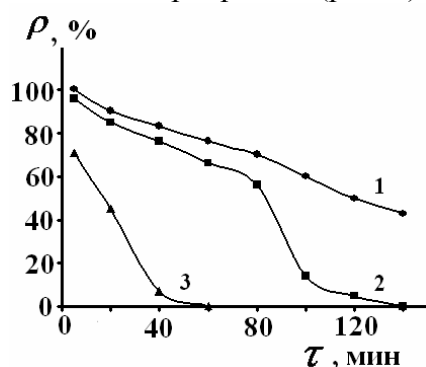


Рис. 5. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока на глубину извлечения комплексных катионов Cu (II) 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 0,5 см из нитратного раствора с $\text{pH}=7$. ν , м/ч: 1–0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

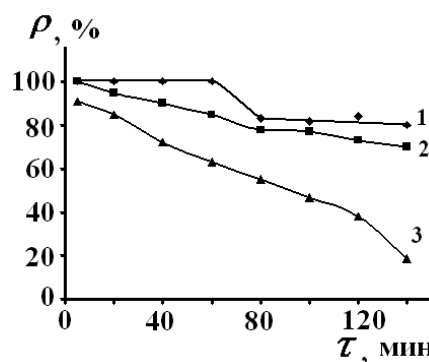


Рис. 6. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока на глубину извлечения комплексных катионов Cu (II) 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 1,0 см из нитратного раствора с $\text{pH}=7$. ν , м/ч: 1–0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

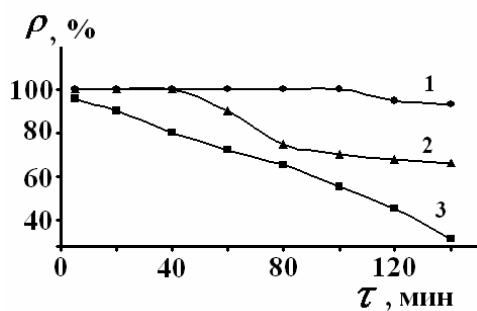


Рис. 7. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока на глубину извлечения комплексных катионов $\text{Cu}(\text{II})$ 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 1,5 см из нитратного раствора с $\text{pH} = 7$

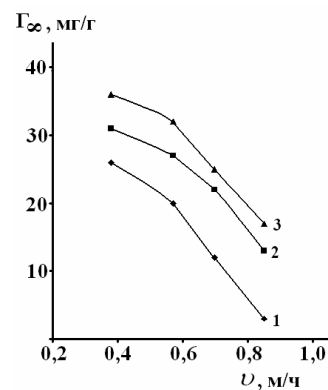


Рис. 8. Влияние линейной скорости потока и высоты слоя 95%-го концентрата глауконита на его предельную динамическую емкость при комнатной температуре и $\text{pH} = 7$.
h, см: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

Заключение

При pH , равном 7, в присутствии комплексных катионов меди (II) в виде аммиакатов можно практически нацело извлечь их из проточных растворов уже при высоте слоя адсорбента 1,5 и даже 1,0 см. В технологических условиях рост высоты сорбирующего слоя в несколько раз обеспечит полную очистку от меди в проточном растворе его больших объемов без проскока загрязнителя.

Динамическая сорбционная емкость природного минерала глауконита достаточно велика и составляет не менее 35 мг/г уже при $h = 1,5$ см и $\nu = 0,38$ м/ч, повышаясь по мере увеличения высоты слоя адсорбента за счет возрастания времени контакта раствора с глауконитом.

При $\text{pH} = 5$ в присутствии незакомплексованных катионов $\text{Cu}(\text{II})$ не удастся достичь их глубокого извлечения. Для этого, видимо, требуется организация многоступенчатого процесса сорбции.

Список литературы

1. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия. 1980. 196 с.
2. Авторское свидетельство 1495308, класс C02F1/62, бюллетень изобретений №27, 1989.
3. Патент РФ 2137717, класс C02F1/28, пр. 14.11.1995, утверждено 20.09.1999.
4. Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н. Исследование ионообменных свойств композиционного адсорбента на основе катионита КУ-2х8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди(II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10 №6. С. 830 – 839.
5. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. №3. С. 350 – 356.

6. Никифоров А.Ю., Ильина И.А. Исследование природного минерала доломита и его термодиффузионных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. №4. С. 138 – 142.

7. Гельфман М.И., Тарасова Ю.В. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного адсорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность. 2002. №8. С. 119 – 125.

8. Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Медяк Г.В. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. №2. С. 253 – 258.

9. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита. Диссертация...канд. хим. наук. Челябинск, 2004. 140 с.

10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. №1. С.121-126.

11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. № 6. С. 930 – 937.

12. Вигдорович В.И., Богданова Е.П., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. Влияние рН раствора на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. № 6. С. 913 – 921.

13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.

14. Рабинович В.А., Захавин З.Я. Краткий справочник химика Л.: Химия 1977. 376 с.

15. Справочник химика (под редакцией Б.П. Никольского). М.: Л.: 1964. Т.3. 1006 с.

16. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностранной литературы. 1981. 308 с.

17. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 207 с.

18. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: - Л.: Химия 1964. 180 с.

Вигдорович Владимир Ильич – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, проф. кафедры «Химия наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета. Тамбов

Цыганкова Людмила Евгеньевна – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Николенко Денис Валериевич – аспирант 3-го года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Протасов Артем Сергеевич, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. – Doctor of Chemistry, professor of department «Chemistry of Nanomaterials», Tambov State Technical University, Tambov

Tsygankova Lyudmila E. – Doctor of Chemistry, professor, chief of Analytical and Non-organic Chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov

Nikolenko Denis V. – post-graduate student of the third course, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov

Protasov Artyom Sergeevich, Candidate of Chemistry, Senior Lecturer of Analytical and Non-organic Chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: vits21@mail.ru