



УДК 544.7:628.3

Сорбционное извлечение меди (II) из водных растворов природными минеральными сорбентами на основе опал-кristобалитовых пород

Хурамшина И.З.¹, Никифоров А.Ф.¹, Липунов И.Н.², Первова И.Г.²

¹ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург

²ФГБОУ ВПО Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 15.03.2014 г.

Аннотация

Исследован процесс извлечения ионов Cu (II) из водных систем природным минеральным сорбентом на основе опал-кristобалитовых пород и его модифицированными формами в статических условиях. Установлена природа взаимодействия сорбата и сорбента. Найдены оптимальные условия концентрирования ионов Cu (II). Показана возможность применения природных сорбентов для очистки водных систем.

Ключевые слова: водные системы, природные сорбенты, модификация, извлечение меди, статические условия, изотермы сорбции

The process of extraction of Cu (II) from aqueous solutions natural mineral sorbent and its modified forms in static conditions. The nature of the interaction sorbate and the sorbent. Optimal conditions for concentration of Cu(II). The possibility of using the natural sorbents for purification of water systems.

Keywords: water systems, natural sorbents, modification, extraction of copper, static conditions, sorption isotherm

Введение

В практике очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов все большее применение находят природные минеральные сорбенты [1]. Под природными минеральными сорбентами понимают горные породы и минералы, обладающие способностью извлекать из водных систем токсичные примеси, в том числе и тяжелые металлы. Наряду с цеолитами, глинами и глинистыми минералами большой интерес представляют диатомиты, трепелы и опоки. Рассматриваемый ряд природных материалов объединяют под общим названием опал-кristобалитовые породы. Указанные породы представляют собой однородную смесь компонентов, состоящую из опалового кремнезема, глинистого и обломочного материала. Пределы вариаций компонентов в породах (%): опалового кремнезема – 60 ÷ 80; глинистого материала – 10 ÷ 40, песчано-алевритового – до 10 [2].

Сорбционные свойства опал-кristобалитовых пород мало изучены. Вместе с тем различия в минеральном составе и структурных особенностях приводят к возможности получения перспективных коллекторов тяжелых металлов.

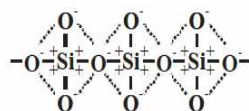
Сорбционную способность опал-кристобалитовых пород можно повысить путем их термической и химической обработки.

Целью данной работы является выявление закономерностей извлечения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ из водных систем химически модифицированным природным сорбентом АС, полученным специалистами компании ЗАО «Алсис» на основе опал-кристобалитовых пород Сухоложского месторождения Свердловской области.

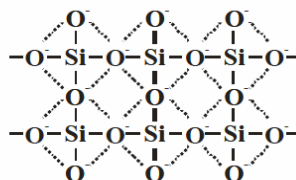
Основу пород данного месторождения представляют опоки. Они состоят из множества мельчайших частиц кремнезема дисперсностью $< 0,005$ мм. Их объемная масса находится в пределах $1,1 \div 1,6 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, пористость не превышает 55%, прочность $5 \div 20 \text{ МПа}$.

Залежи опок находятся, как правило, вместе с диатомидами. Последние являются легкими тонкопористыми породами, размер частиц которых обычно составляет 0,01-0,04 мм. Они содержат (%): 75-90 кремнезема, до 5 глинозема, до 7 окиси железа и до 7 оксидов щелочноземельных металлов. Опокам свойственна развитая поверхность переходных пор. Диатомиты характеризуются большим объемом макропор [3].

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].



Процесс сорбции опал-кристобалитовыми породами обусловлен характером взаимодействия сорбата (кислотно-основного типа) с гидроксильными группами сорбента. В кремнистых породах, представленных аморфным кремнеземом, ионообменная способность связана с реакционной способностью силанольных групп ($\equiv \text{Si-OH}$) и их количеством, которое зависит от степени гидратации кремнезема. Сорбционные свойства кремнистых пород находятся в прямой зависимости от величины удельной поверхности и объема сорбционного пространства, представленного как переходными, так и макропорами минерала [5]. Количество функциональных групп, содержащихся в 1 грамме сорбента, составляет 0,6 мг-экв/г.

Эксперимент

Для изучения процесса сорбции использовали 4 формы сорбента: сорбент АС (природный минерал); Na-форма АС (АС обработан раствором NaCl); OH-

форма АС (АС обработан раствором NaOH); Н-форма АС (АС обработан раствором HCl). Методика модификации сорбентов, а также их состав, ионообменные и эксплуатационные свойства подробно приведены в работах [6-7]. Для исследований была отобрана фракция с размером частиц $2,5 \div 3,5$ мм.

Эксперименты проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

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

Исследование влияния кислотности раствора на степень сорбции Cu (II) проводили в диапазоне pH от 2 до 11. Необходимую кислотность водной фазы создавали с помощью ацетатно-аммиачного буфера (pH = $4 \div 9$), раствора соляной кислоты (pH = $2 \div 3$) и раствора гидроксида натрия (pH = $10 \div 11$). 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 [8]. Скорость перемешивания (число колебаний платформы) 200 об/мин. Продолжительность контакта навесок сорбента с раствором составила от 10 до 150 мин.

Изотермы сорбции получали методом переменных концентраций в статических условиях. Сорбционный эксперимент проводили из серии стандартных растворов, содержащих извлекаемый ион металла от 5 до $50\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Общая продолжительность контакта сорбента с раствором при непрерывном перемешивании на качающейся платформе 150 мин (число колебаний платформы 200 об/мин). Исходное и остаточное содержание Cu (II) в растворах определяли комплексонометрическим титрованием по методике [9].

Обсуждение результатов

Исследуемый ион в зависимости от pH 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 раствора. Характер этого влияния на сорбцию в статических условиях представлены на рис. 1.

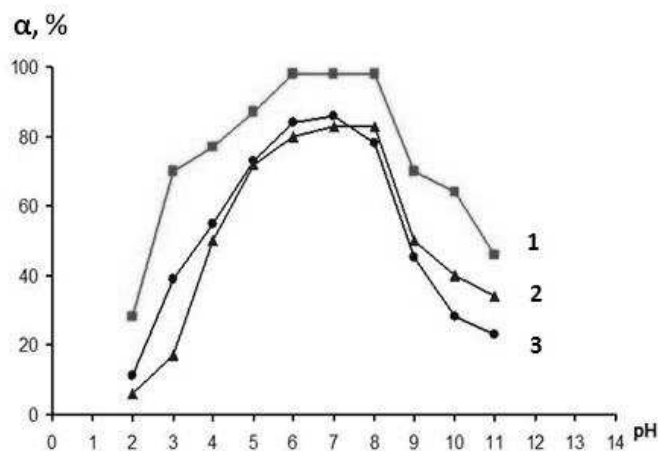


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Cu (II) от pH раствора различными формами АС: 1- Na-форма АС; 2- сорбент АС; 3- ОН-форма АС

Результаты обработки экспериментальных данных показывают, что количественное извлечение Cu (II) наиболее полно достигается в интервале величин $\text{pH } 5 \div 8$. Дальнейшие исследования проводили в указанной области pH водных растворов электролита.

Одним из технологических параметров сорбционной очистки сточных вод является скорость извлечения сорбата из растворов. На рис. 2. представлены кинетические кривые сорбции ионов Cu (II) модифицированными сорбентами. Наибольшая скорость извлечения ионов Cu (II) при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ для модифицированных сорбентов и чистой породы достигается в течение 30 мин. Время достижения равновесия в исследуемых системах для исходного и модифицированных форм сорбента растворами хлористого натрия и гидроксида натрия составляет 120 мин. Для сорбента модифицированного раствором соляной кислоты время достижения равновесия устанавливается в течение 50 мин, что связано с подавлением процесса диссоциации силанольных групп сорбента в кислой среде.

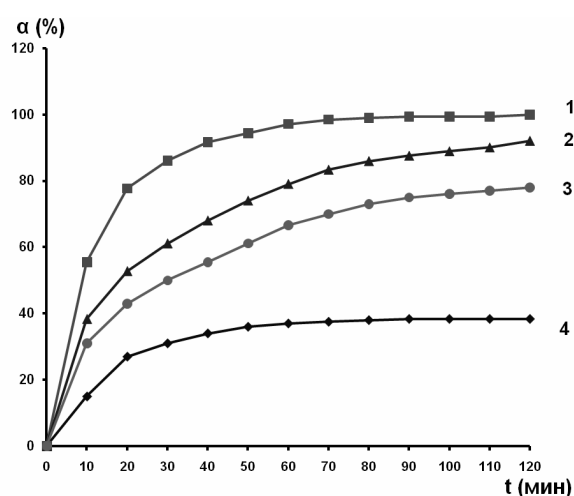


Рис. 2 Кинетические кривые сорбции Cu (II) различными формами АС:
1- Na-форма АС; 2-ОН-форма АС; 3-сорбент АС; 4- Н-форма АС

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.

Для вычисления энергии активации (E_a , Дж·моль⁻¹) взаимодействия сорбента с извлекаемым ионом Cu (II) в рассматриваемых системах использовали уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (1)$$

где K —константа скорости реакции, с⁻¹; T —термодинамическая температура К; E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная (8,341 Дж/моль·К).

В табл.1 представлены рассчитанные значения энергии активации путем интегрирования уравнения Аррениуса в пределах от T_1 до T_2 , что дает возможность расчета E_a по константам скоростей при двух температурах [10]:

$$\ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1a)$$

Таблица 1. Значения энергии активации при сорбции Cu(II) из водного раствора электролита различными формами АС

Тип сорбента	Энергия активации (E_a , кДж·моль ⁻¹)		
	T_1, T_2	T_1, T_2	T_1, T_2
	293, 313 К	313, 330 К	293, 333 К
сорбент АС	10.6	9.0	10.0
ОН-форма	27.5	23.2	25.7
Na-форма	30.7	34.3	32.0

Известно[11], что при сорбционном процессе энергия активации диффузии обычно изменяется от 8,5–12,6 кДж/моль (диффузия в пленке) до 12,6–42,0 кДж/моль (диффузия в зерне). Рассчитанные значения энергии активации указывают на протекание смешанно-диффузионного режима процесса сорбции ионов Cu (II), в который наибольший вклад вносит диффузия сорбата внутри зерна сорбента.

Скорость сорбции для гетерофазных систем рассчитывается по формуле [12]:

$$\frac{dC}{dt} = K(C_t - C_\infty) \quad (2)$$

Или в интегрированном виде:

$$\ln(C_t - C_\infty) = \ln(1 - F) = -Kt \quad (2a)$$

где C_t и C_∞ – концентрации частиц в растворе в момент времени (t) и после установления сорбционного равновесия соответственно, мг/л; $F = Q_t/Q_\infty$ – безразмерная величина, характеризующая степень достижения сорбционного равновесия, определяемая, как отношение количества сорбируемых частиц за время t (Q_t) и в момент равновесия (Q_∞); K – константа скорости реакции, с⁻¹.

Константу скорости процесса сорбции из раствора находили при температурах 293, 313 и 333 К графически как тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах $\ln(1-F) = f(t)$. Полученные значения констант скоростей представлены в табл.2.

Таблица 2. Значения констант скоростей при сорбции Cu(II) из водного раствора электролита различными формами АС при разных температурах

Тип сорбента	Константа скорости ($K \cdot 10^4$, с ⁻¹)		
	293 К	313 К	333 К
сорбент АС	0.6	1.0	1.2
ОН-форма	0.8	1.2	1.9
Na-форма	1.3	2.9	5.7

С увеличением температуры раствора электролита происходит повышение значений константы скорости сорбции ионов Cu(II) для всех исследуемых сорбентов, наиболее сильно это проявляется для Na– формы сорбента.

Для определения степени сродства исследуемых сорбентов по отношению к ионам Cu (II) получены изотермы сорбции (рис. 3). Изотермы сорбции имеют выпуклый характер, но при этом имеется существенное отличие в степени сродства к ионам Cu (II) для каждой из форм сорбента.

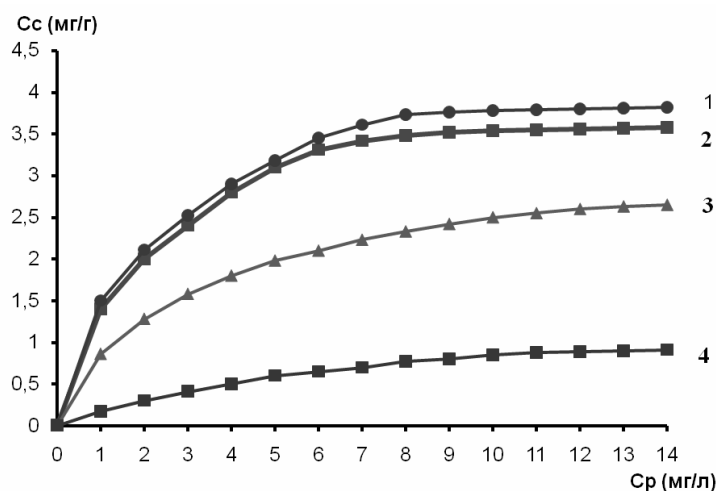


Рис. 3 Изотермы сорбции Cu (II) различными формами АС:
1- Na-форма АС; 2-ОН-форма АС; 3-сорбент АС; 4- Н-форма АС

Экспериментальные данные показывают, что щелочная и солевая обработка природного материала приводит к увеличению сорбируемости меди. При кислотной обработке орбента АС имеет место эффект снижения извлечения сорбата.

Степень извлечения Cu(II) из водного раствора (с исходной концентрацией раствора по иону металла 50 мг/л) составила (%): Na-форма – 72, ОН-форма – 76, чистая порода – 56. Значения равновесных концентраций составляют для Na-формы АС – 14,1 мг/л; ОН-формы АС – 11,95 мг/л; сорбент АС – 21,74 мг/л. Сорбционная емкость исследованных форм сорбентов в данных условиях по ионам меди (II) 3,6; 3,8; и 2,8 мг/г соответственно. Рассчитанные значения равновесных коэффициентов распределения меди для различных форм сорбентов равны (мл/г): для ОН-формы АС – 4900, для Na-формы АС – 4445, чистой породы – 900.

Таким образом, Na- и ОН- формы сорбентов проявляют наибольшую сорбционную способность по отношению к ионам Cu(II) по сравнению с природным минералом.

Закключение

В результате проведенных исследований установлены основные закономерности извлечения Cu(II) из водных растворов природными минеральным сорбентом и его модифицированными формами. Наибольшее сродство исследуемых сорбентов к ионам Cu(II) имеет место в диапазоне pH 5÷8.

Константы скорости сорбции ионов Cu(II) увеличиваются с повышением температуры в следующем ряду: сорбент АС < ОН-форма АС < Na-форма АС. Рассчитанные значения энергии активации лежат в диапазоне 9-34,3 кДж·моль⁻¹, указывая на смешанно-диффузионный механизм сорбции Cu(II) из водных систем.

Химическая модификация природного материала является эффективным способом повышения сорбционной способности сорбентов на основе опал-кристобалитовых пород Свердловской области.

Список литературы

- 1.Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды. Киев: Наукова думка.1981. 208с.
- 2.Дистанов У.Г. Минеральное сырье. Опал-кристобалитовые породы: справочник. М.: Геоинформарк. 1998. 27 с.
- 3.Большаков А.А., Вялкова Е.И. Природные минералы Тюменской области: свойства и перспективы использования в процессах очистки воды. СПб.: Недра. 2005. 128с.
- 4.Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.:Типография Паладин, ООО «Принта». 2008.172с.
- 5.Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. Природные сорбенты СССР. М.: Недра. 1990. 208 с.
- 6.Никифоров А.Ф., Баранова О.С., Зеленкова Ю. В. Состав и эксплуатационные свойства сорбентов на основе кремнистых пород. Сборник статей и тезисов докладов IX Международного симпозиума "Чистая вода России-2007". Екатеринбург: ФГУП РосНИИВХ. 2007. С. 310-312.
- 7.Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Кутергин А.С. и др. Кинетика сорбции меди (Cu^{2+}) из водных систем модифицированными алюмосиликатами // Водное хозяйство России. 2012. №3.С.99-110.
- 8.Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену: Учебное пособие. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т. 2004. 160с.
- 9.Основы аналитической химии. Практическое руководство: учебное пособие для вузов / Под ред. Ю.А.Золотова. М: Высшая школа. 2001. 463 с.
- 10.Каретников Г.С., Козырева Н.А., Кудряшов И.В. и др. Хачатурян О.Б. Практикум по физической химии: Учебное пособие для студ. хим-техн. спец. вузов / Под ред.И.В. Кудряшова. М: Высшая школа. 1986. 495с.
- 11.Калинина М.Д., Николаев Н.И. Зависимость диффузии противоионов в ионитах от температуры// Журнал физической химии.1971.Т. 15. №9. С. 2284-2287.
- 12.Никифоров А.Ф., Василенко Л.В., Лобухина Т.В. Межфазные переходы в адсорбционных процессах. Учебное пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ; УГЛТУ. 2010. 186с.

Хурамшина Ирина Зинуровна - аспирант кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Никифоров Александр Федорович - д.х.н., профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Липунов Игорь Николаевич - к.х.н., профессор кафедры физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета, Екатеринбург

Первова Инна Геннадьевна - д.х.н., зав. кафедрой физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета, Екатеринбург

Khuramshina Irina Z. - the post-graduate student of the Ural federal university named after the first President of Russia B.N. Yeltsyn, Yekaterinburg, e-mail: cuprum.irina@mail.ru

Nikiforov Alexander F. - Dr. Sci. (Chem.), professor of Ural federal university named after the first President of Russia B.N. Yeltsyn, Yekaterinburg

Lipunov Igor N. - Ph. D., professor of the Ural state forest engineering university, Yekaterinburg

Pervova Inna G. - Dr. Sci. (Chem.), head of chair, the Ural state forest engineering university, Yekaterinburg