

СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЗЕРНИСТЫМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИСТЫХ ПОРОД

© 2018 г. А.Ф. Никифоров¹, А.С. Кутергин¹, А.Ф. Низамова¹,
И.М. Фоминых², К.И. Трифонов³

¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

² ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБОУ ВО «Ковровская государственная технологическая академия
имени В.А. Дегтярева», г. Ковров, Россия

Ключевые слова: природные сорбенты, вода, тяжелые цветные металлы, кинетика, изотермы сорбции, физическая сорбция, хемосорбция, источники водоснабжения, сточные воды.

Водный фактор играет важную роль в формировании здоровой среды обитания человека. Вследствие неблагоприятного антропогенного воздействия на окружающую среду поверхностные и подземные источники водоснабжения загрязнены соединениями тяжелых металлов. Наиболее перспективными материалами для очистки природных и сточных вод от этих ингредиентов являются кремнистые породы.

В статье представлены результаты определения физико-химических и эксплуатационных свойств кремнистых пород. Показано, что кремнистые породы отвечают требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам. Для изучения природы сорбционных процессов использованы методы физико-химического анализа. Методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии впервые установлено, что кремнистые породы содержат в своем составе фиксированные функциональные ионообменные группы и являются слабокислотными катионитами. Кроме хемосорбции ионы тяжелых металлов взаимодействуют с кремнистыми породами за счет проявления сил физической природы. Наибольший вклад в поглощение соединений тяжелых металлов фильтрующими материалами вносит физическая сорбция, о чем свидетельствуют низкие величины энергии активации процесса – от 3 до 8 кДж/моль. По результатам экспериментов рассчитаны параметры сорбции ионов тяжелых металлов кремнистыми породами в статических и динамических условиях. Установлено влияние солевого содержания и величины рН водной фазы на процесс сорбции. Определены оптимальные условия регенерации отработанных кремнистых пород. Полученные новые данные о закономерностях сорбции катионов тяжелых металлов зернистыми фильтрующими материалами свидетельствуют о принципиальной возможности их применения для очистки природных и сточных вод.

ВВЕДЕНИЕ

Ухудшение качества воды в поверхностных и подземных источниках и повышение требований к воде, подаваемой для питьевых нужд населению, заставляет искать возможность совершенствования методов ее очистки. Водный фактор играет важную роль в формировании здоровой среды обитания человека – от его прямого или косвенного воздействия зависят условия жизни и здоровье населения. Основной объем питьевой воды для водоснабжения города получают из рек и других поверхностных водных объектов. Однако по причине антропогенного влияния большинство из них оказываются загрязненными. В результате сбросов промышленных и ливневых сточных вод в воде водоемов появляются, помимо всего прочего, соединения тяжелых металлов. Причем речь идет о существенных превышениях установленных нормативов (ПДК), в связи с чем вода из поверхностных источников без специальной подготовки становится непригодной для питьевых целей. Опасна она и для гидробионтов [1–3]. Например, вокруг медеплавильных заводов из-за сильного загрязнения почв и водных объектов соединениями тяжелых металлов образуются геохимические аномалии [4, 5].

Анализ изменения качества поверхностных природных вод указывает на постепенное увеличение содержания солей тяжелых металлов в водоемах и водотоках. Среди методов защиты водных объектов от соединений тяжелых металлов важнейшим является сорбционный метод с использованием природных неорганических сорбентов [6–8]. Природные неорганические сорбенты, в частности, материалы на основе кремнистых пород (дисперсных кремнеземов), обладают повышенной избирательностью к катионам металлов, имеют микрозернистое и скрытокристаллическое строение, что позволяет ожидать высокую эффективность их применения в процессах очистки природных и сточных вод. Они в десятки раз дешевле искусственных органических и неорганических сорбентов, что при масштабном загрязнении водных объектов является важным экономическим преимуществом.

Дисперсные кремнеземы имеют осадочное происхождение. Они от 10 до 95 % состоят из гидратной формы кремнезема $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (где $x \gg y$), содержащей различные примеси минерального и органического происхождения. Различают три вида кремнистых пород: диатомиты, трепелы и опоки (табл. 1).

В отличие от диатомитов и трепелов опоки отличаются высокой прочностью и на уровне средней пористости обладают развитой удельной поверхностью. Данные свойства кремнистых пород открывают широкие возможности для их применения в качестве сорбентов для защиты водных объектов от загрязнения соединениями металлов техногенного происхождения.

Таблица 1. Физические свойства кремнистых пород

Показатель	Диатомиты	Трепелы	Опоки
Объемная масса, г/см ³	0,25–0,70	0,7–1,2	1,1–1,6
Плотность, г/см ³	1,03–2,20	2,20–2,50	2,30–2,35
Общая пористость, %	65–92	60–64	25–55
Эффективный размер пор, нм	100	–	3–5
Удельная поверхность, м ² /г	20–50	–	110
Прочность, МПа	0,5–3,0	–	20–30
Огнеупорность, °С	1150–1600	1150–1600	–

Цель данной работы – определение эксплуатационных и сорбционных характеристик кремнистых пород в процессах их взаимодействия с тяжелыми металлами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве коллекторов меди, никеля и цинка изучены сорбенты АС и МС. Сорбенты АС и МС изготовлены на базе опок Сухоложского месторождения ЗАО «Алсис» (г. Екатеринбург). Химический состав сорбентов АС и МС представлен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав сорбентов

Сорбент	Химический состав, %					
	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Остальные примеси	Силикатный модуль SiO ₂ /Al ₂ O
Сорбент МС	43 – 47	43 – 47	4 – 5	2,5 – 3,0	Менее 0,5	16,36
Сорбент АС	78	0,5	5	7	9,5	11,14
Монтмориллонит	50,48	1,8	6,84	18,21	22,7	2,77
Клиноптилолит	48,54	1,10	0,86	11,24	38,26	4,32

Силикатный модуль у кремнистых пород намного значительнее, чем у глин и цеолитов. Содержание кремния в сорбенте АС в 1,5–2 раза превы-

шает его содержание в сорбенте МС. В сорбенте МС, в отличие от сорбента АС, отмечается повышенное количество магния. Гранулометрический состав сорбентов относительно однороден: наибольший процент составляют частицы размером от 1,4 до 2,0 мм. Плотность (0,68–1,25 т/м³) и пористость (46–52 %) кремнистых пород примерно одинаковы и сопоставимы с плотностью и пористостью известных сорбентов. Для использования рассматриваемых сорбентов при водоочистке нет необходимости в их фракционировании с целью удаления слишком мелких и слишком крупных фракций.

Сорбенты на основе кремнистых пород являются механически прочными материалами. Их измельчаемость, истираемость и условная механическая прочность составляют 0,04–0,19 %, 0,01–0,06 % и 0,75–0,79 % соответственно. Наименьшие измельчаемость и истираемость имеет сорбент АС. Физико-химические и эксплуатационные показатели исследуемых материалов определяли по методикам, описанным в [9].

Кремнистые породы химически устойчивы в нейтральных средах. При длительном контакте сорбентов с водной фазой миграции веществ из твердой фазы в жидкую не происходит, ее санитарно-гигиенические показатели не превышают нормируемых величин и соответствуют СанПиН 2.1.4.1074-01.

Радиационно-гигиеническая оценка сорбентов АС и МС проведена в соответствии с НРБ-99 по величине эффективной удельной активности естественных радионуклидов. Величина эффективной удельной активности сорбентов составляет ~ 87 Бк/кг, что позволяет отнести исследуемые материалы к радиационно безопасным веществам. Сорбенты отвечают требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам.

Термическую устойчивость сорбентов АС и МС определяли на основе данных термографического анализа. Термографированию подвергали образцы сорбента АС на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия). Термографические кривые (кривые ДТА) показывают, что температура основного эффекта лежит в области 80–120 °С. Кривые ДТА исходного сорбента и продукта его сорбционного взаимодействия с цезием и стронцием имеют ярко выраженные эндоэффекты при температуре 100 °С, что связано с удалением воды из твердой фазы материала. Кроме указанного эндоэффекта, во всем исследуемом диапазоне температур других термоэффектов на кривых ДТА не обнаружено. На основании данных термогравиметрического анализа установлено, что кремнистые породы не изменяют своей структуры вплоть до 700 °С.

Полученные зависимости изменения величины рН от количества добавляемой щелочи (кривые потенциометрического титрования) свидетельствуют о том, что сорбенты АС и МС имеют в своем составе функциональные ионообменные группы. Сорбенты можно отнести к группе слабокислот-

ных катионитов. Сильнокислотные катиониты имеют длительный период постоянного увеличения значения рН. Затем с наступлением насыщения функциональных групп наблюдается резкий подъем значения рН. Слабокислотные катиониты, какими являются рассматриваемые сорбенты, не имеют длительного интервала постоянного увеличения величины рН, а насыщение сорбента происходит очень быстро [10].

ИК-спектроскопия имеет большое значение в исследовании структуры молекул. Ее применение в изучении химии поверхности предоставило один из наиболее прямых способов наблюдения взаимодействий и превращений, протекающих на поверхности при адсорбции, а также определения структуры адсорбционных комплексов. Термин «адсорбционный комплекс» имеет широкий смысл и используется для обозначения молекул в состоянии физической адсорбции или хемосорбции, а также химических соединений, образующихся на поверхности в результате реакций.

В очень редких случаях можно, базируясь только на данных ИК-спектров, четко разграничить хемосорбцию и физическую сорбцию. В основном взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью в случае физической адсорбции проявляется в сравнительно небольшом смещении полос поглощения колебательного спектра адсорбированных молекул и поверхностных химических соединений в сторону более низких частот. Хемосорбция и образование поверхностных комплексов характеризуются гораздо более значительными изменениями спектра. В этом случае наблюдается исчезновение некоторых имеющихся и появление в спектре ряда новых полос поглощения.

Для получения колебательных спектров поглощения были взяты навески исходных и отработанных сорбентов. Спектрографирование осуществляли на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в интервале 1000–3400 см⁻¹. Образцы для спектров готовили способом прессования с KBr препаратов исходных сорбентов и продуктов их сорбционного взаимодействия с тяжелыми металлами.

Практически полная идентичность полученных спектров как в отношении интенсивности, так и положения основных полос поглощения свидетельствует в пользу небольших взаимодействий и превращений, протекающих на границе раздела твердой и жидкой фаз (физическая сорбция). Вместе с тем, частично медь (2+) образует с функциональными ионообменными группами сорбента более прочные связи (химическая сорбция). На этот тип взаимодействия указывает эффект уменьшения интенсивности полос поглощения 1070–1065 см⁻¹ и 1045–1040 см⁻¹ в образце сорбента после его обработки раствором меди (2+). Полосы ответственны за колебания первичных и вторичных гидроксильных групп [11, 12].

Таким образом, основываясь на результатах ИК-спектроскопии, можно утверждать, что преобладающим типом взаимодействия между сорбентом и сорбентом в исследуемых системах является физическая сорбция. Установлен также слабо выраженный эффект поглощения тяжелых металлов за счет хемосорбции.

Исследование процесса сорбции катионов тяжелых цветных металлов в статических условиях проводили методом отдельных навесок. Навеску сорбента погружали в модельный раствор объемом 100 мл с определенной концентрацией по иону металла, раствор периодически перемешивали. Опыты проводили на модельных растворах, приготовленных из реактивов квалификации не ниже «Ч.Д.А.». Необходимую величину pH устанавливали добавлением HCl (1н) или NaOH (01н). По окончании процесса сорбции растворы отделяли от твердой фазы фильтрованием через бумажный фильтр. Для приготовления модельных растворов применяли сульфаты меди, никеля и цинка, навески которых растворяли в дистиллированной воде, получая раствор с необходимой концентрацией. Контроль за полнотой извлечения катионов металлов осуществляли комплексонометрическим методом [13]. Титрование проводили с использованием микробюретки: скорость титрования – 0,01 л/с; объем капли – 0,01 мл. Титровали стандартным раствором Трилона Б (ЭДТА), приготовленным из фиксанала. Концентрацию катионов металлов рассчитывали по закону эквивалентов. Зависимость остаточной концентрации соединений металлов от времени контакта фаз получена при периодическом перемешивании. Общая продолжительность контакта фаз составляла не более 8 ч.

В качестве водной фазы брали дистиллированную воду с pH=5,5. Температура растворов составляла 18–20 °С. Эффективность процесса оценивали степенью извлечения металла из раствора и временем протекания процесса (τ). При определении степени сорбции (S , %) в каждом опыте проводили не менее 2–3 параллельных замеров концентрации извлекаемого металла в исходном растворе и в растворе после опыта.

По описанной выше методике находили константу скорости (k) процесса сорбции металлов сорбентами МС и АС при температурах 10, 18 и 23 °С. Термостатирование осуществляли с помощью термостата ТС 1/80 СПУ. Для интерпретации экспериментальных данных применяли графический метод (метод Аррениуса) [14]. Значения константы скорости приведены в табл. 3.

Данные, представленные в табл. 3, показывают, что константа скорости незначительно увеличивается с повышением температуры. Расчеты энергии активации для сорбента МС дают величину 8,03; 3,9 и 2,7 кДж/моль (медь(2+), никель(2+) и цинк(2+) соответственно), для сорбента АС 5,1; 3,8 и

2,9 кДж/моль. Значение энергии активации не превышает 20 кДж/моль, что свидетельствует о преобладании физической сорбции. При наличии ионного обмена значения энергии активации повышаются, т. к. на образование прочных хелатных связей затрачивается больше энергии.

Таблица 3. Константы скорости процесса сорбции металлов для сорбентов при различных температурах

Сорбент	Металл	Константа скорости $k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$		
		10 °С	18 °С	23 °С
МС	Cu	1,5	1,9	2,1
	Ni	2,1	2,4	2,6
	Zn	1,6	1,7	1,8
АС	Cu	1,3	1,4	1,6
	Ni	1,1	1,1	1,2
	Zn	1,5	1,6	1,7

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены при анализе изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности материала (C_c) от концентрации сорбируемого компонента в растворе (C_p) при постоянной температуре [15].

На рис. 1 представлены изотермы сорбции меди, никеля и цинка на сорбентах МС и АС. Вид полученных изотерм соответствует классу С по классификации Смита [16]. В интервале начальных концентраций катионов металлов до 10–15 мг/л их сорбированное количество растет и достигает предела при 20 мг/л, далее остается постоянным. Это означает, что все сорбционные центры заняты и дальнейшее поглощение становится невозможным.

Изотермы сорбции обрабатывали при помощи уравнения Лэнгмюра:

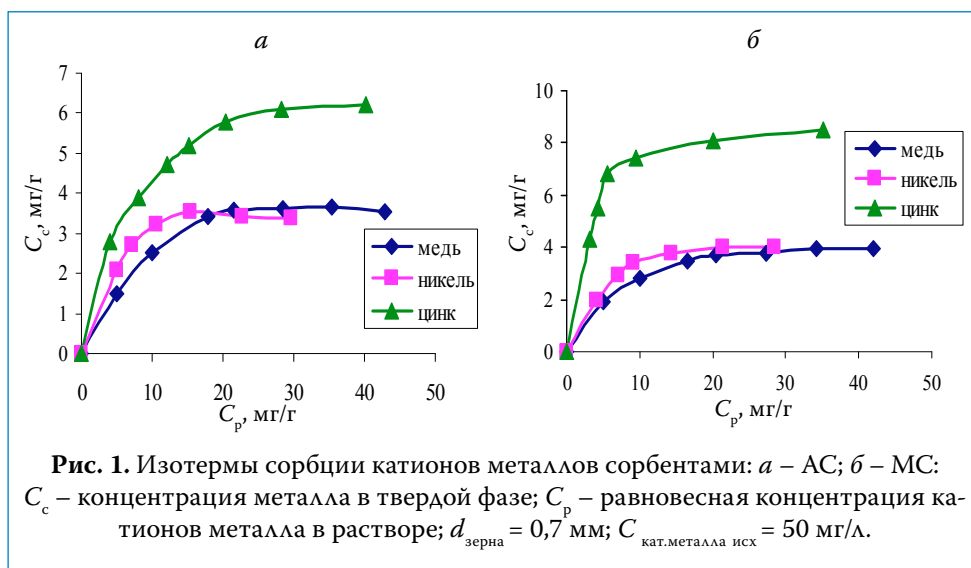
$$\frac{C_p}{C_c} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{C_p}{\Gamma_{\infty}}, \quad (1)$$

где C_p – равновесная концентрация катионов металла в растворе, мг/л;

C_c – концентрация катионов металла в твердой фазе, мг/г;

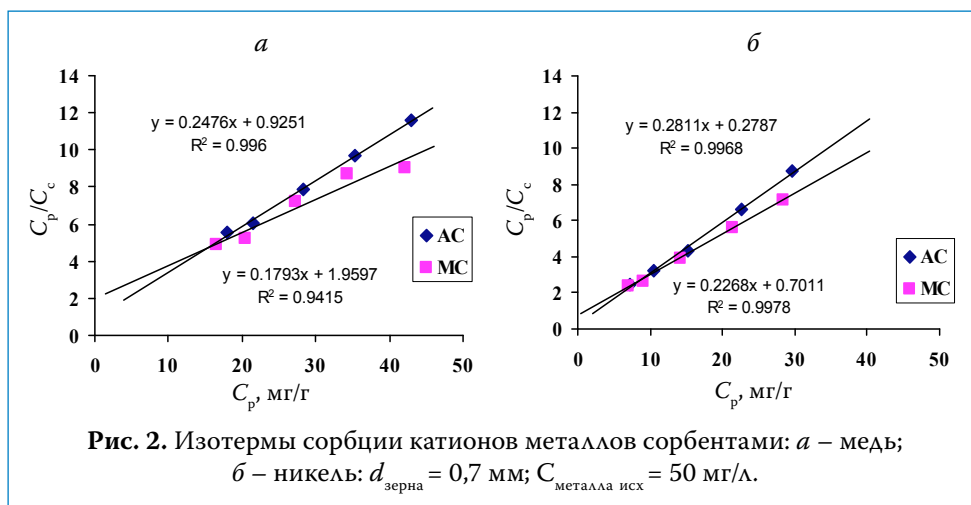
Γ_{∞} – предельная емкость сорбента, мг/г;

K – константа сорбционного равновесия, л/мг.

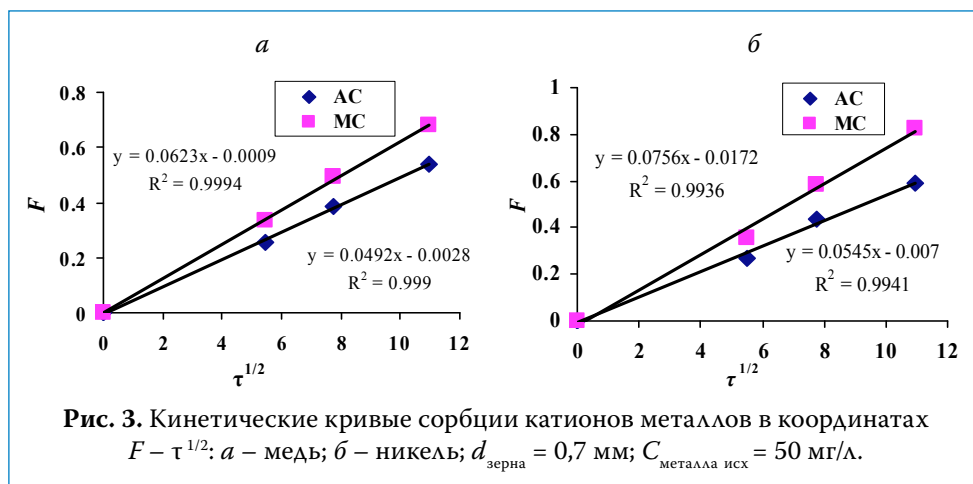


В линеаризованном виде изотермы сорбции ионов меди и никеля приведены на рис. 2.

В ходе обработки экспериментальных данных предельная емкость сорбента МС равна, мг/г: 4,4 (Ni^{2+}); 3,8 (Cu^{2+}) и 9,8 (Zn^{2+}); для сорбента АС – 3,2 (Ni^{2+}); 3,4 (Cu^{2+}) и 7,6 (Zn^{2+}). Следовательно, можно построить следующие ряды селективности для катионов извлекаемых металлов: $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Zn}$ для сорбента МС и $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$ для сорбента АС. Полученная для сравнения статическая емкость клиноптилолита в аналогичных условиях равна 1,7 мг/г.



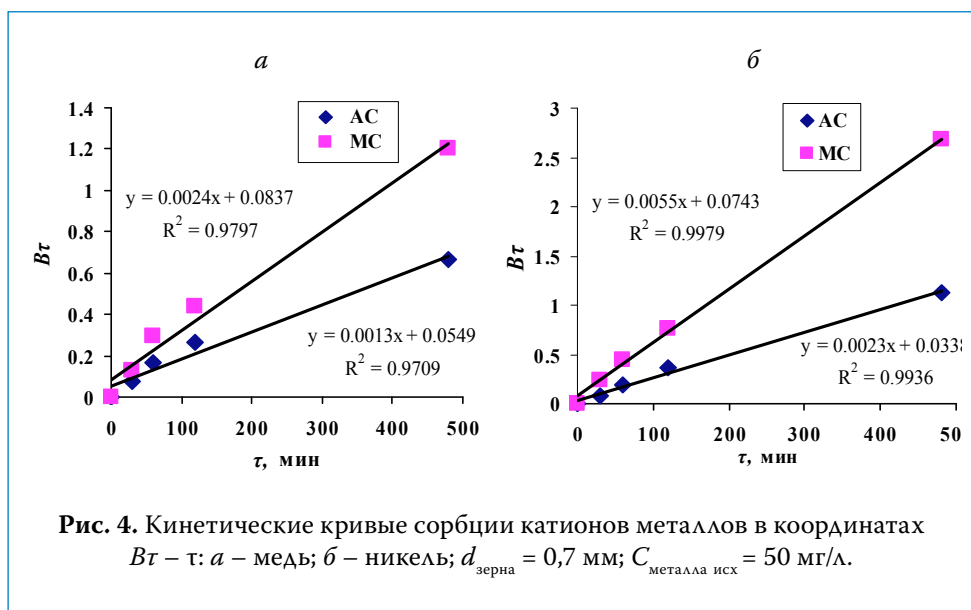
Для выяснения лимитирующей стадии диффузии построены зависимости $F - \tau^{1/2}$ (рис. 3), где τ – время проведения процесса, мин; F – безразмерная величина, характеризующая степень достижения адсорбционного равновесия [14]. Из экспериментальных кинетических кривых сорбции были взяты несколько значений F , для которых с помощью номограмм определены значения критерия монохромности B (безразмерный параметр).



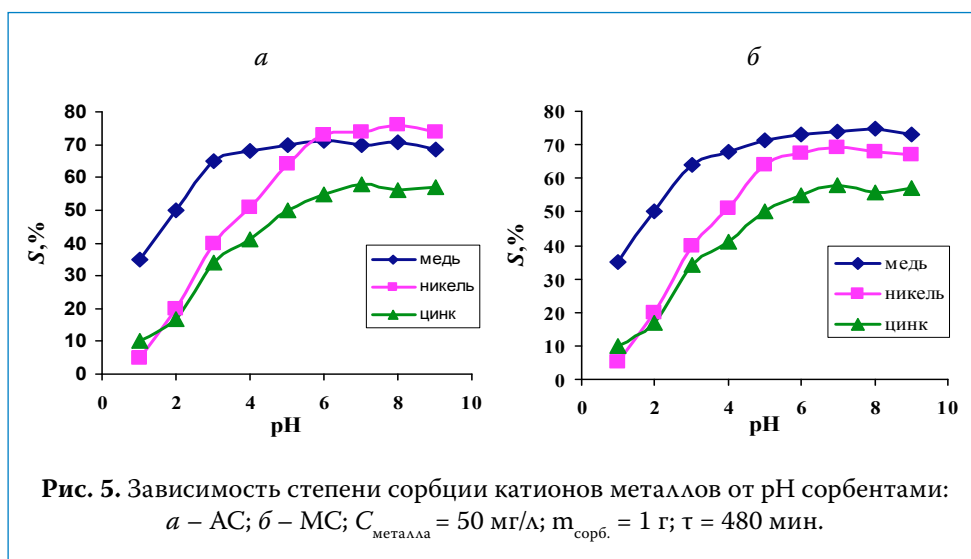
Графики в координатах $B_r - \tau$ для обоих сорбентов получились в виде прямых (рис. 4), что позволяет говорить о гелевом механизме диффузии. Процессы, лимитирующиеся внутренней диффузией, нельзя интенсифицировать повышением скорости пропускания раствора и увеличением его концентрации.

По уравнениям, описанным в [14], определяли коэффициент диффузии и время полуобмена. Среднее значение D_r для обычных ионитов составляет $10^{-8} - 10^{-9}$ см²/с. Для сорбента MC $D_r = 4,5 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Время полуобмена (по аналогии с ионитами) – 54 мин. Для сорбента AC $D_r = 1,9 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Время полуобмена составляет 122 мин.

Эффективность процесса сорбции в значительной степени зависит от pH обрабатываемого раствора. Реакция среды сказывается как на химической форме находящегося в растворе катионов металла, так и на сорбционной способности сорбента. В слабокислых водных растворах катионы металлов находятся в истинно-растворенном состоянии – форме гидратированных катионов $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ и гидроксокомплексов переменного состава $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_{n-x}(\text{OH})_x]^{(z-x)+}$. При понижении концентрации ионов водорода в растворе катионы металлов ступенчато гидролизуются с образованием нерастворимых гидроксидов.



Исследование влияния величины pH на степень сорбции (S) ионов металлов проводили в диапазоне pH от 1 до 9,2. Чтобы исключить влияние на степень сорбции фильтрации сорбентами нерастворимых гидроксидов, эксперимент осуществляли только после предварительной фильтрации проб. Экспериментальные данные приведены на рис. 5.



Представленные на рис. 5 результаты показывают, что при сорбции на сорбенте АС до рН 5,0–6,0 по эффективности извлечения металлы образуют ряд: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$. При рН 5,0–6,0 этот ряд обращается и по степени извлечения металлы располагаются в следующий ряд: $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Для сорбента МС ряд $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$ не изменяется на всем интервале рН.

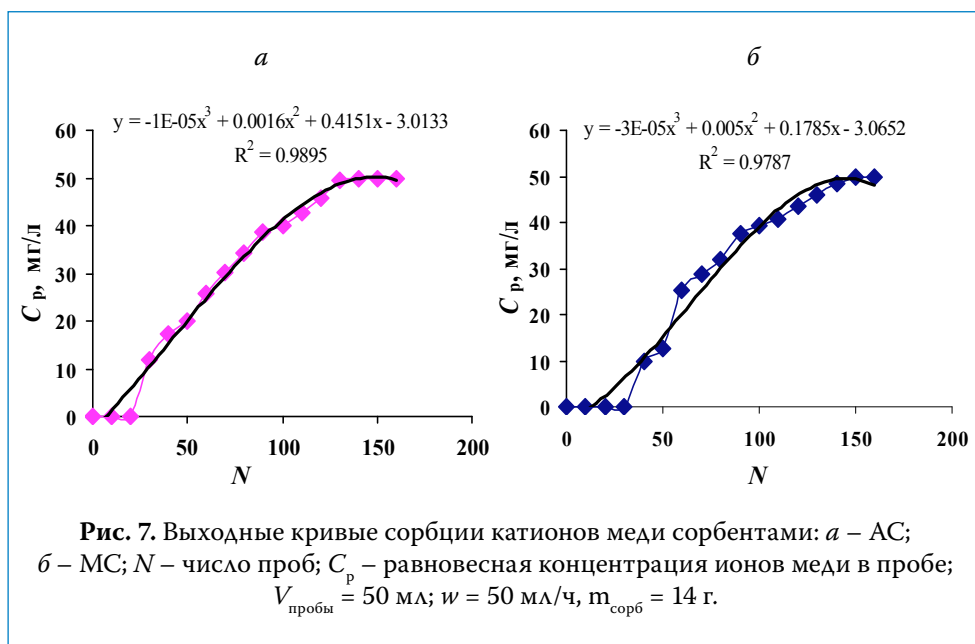
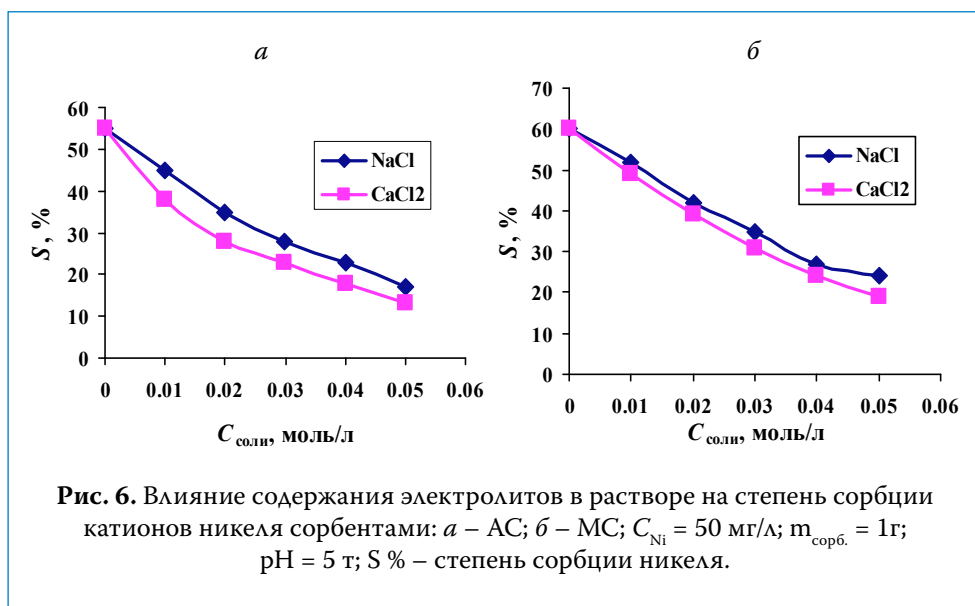
Представляет интерес выяснить конкурентное влияние добавок различных солей на сорбцию ионов исследуемых металлов изучаемыми сорбентами. Оценили влияние солей (NaCl и CaCl_2) на сорбцию катионов меди, цинка и никеля. Общий вид зависимостей влияния добавляемых солей на степень сорбции ионов никеля представлен на рис. 6. Аналогичные зависимости были получены для меди и цинка.

Анализ результатов этих исследований показал, что во всех случаях наличие в растворе конкурирующего электролита снижает величину сорбции металлов. Следовательно, можно рекомендовать предварительное обессоливание очищаемых вод, например, с применением мембранной фильтрации. Очистка больших объемов загрязненных природных вод должна быть организована по принципу непрерывного процесса. На практике это возможно реализовать, используя метод сорбции в динамических условиях.

Для определения динамических сорбционных показателей использовали модель водоочистного фильтра. Выходные кривые сорбции металлов получены в следующих условиях: в колонку диаметром 10 мм загружали сорбент, промывали дистиллированной водой объемом 10 л, заливали дистиллированной водой на 2 сут, после чего устанавливали определенную скорость поступления раствора соли металла. Пробы отбирали по 50 мл и в них определяли остаточное содержание ионов металлов. Загрузка сорбентов составляла 14 г.

На рис. 7 показаны выходные кривые сорбции меди сорбентами МС и АС. Аналогичные зависимости были получены для никеля и цинка. Количество проб на графиках (N) указано по оси x . Графики с высокой степенью достоверности (R^2) аппроксимируются, что облегчает задачу нахождения полной динамической емкости опоки. На каждом графике показаны полиномиальные линии аппроксимации. Выходные кривые отмечены пунктиром, линии приближения – сплошной линией

Значения относительной скорости обмена представлены в табл. 4. Полученная небольшая разница между относительными скоростями обмена при увеличении скорости пропускания раствора с 50 до 72 мл/ч позволяет сделать вывод о том, что кинетика процесса лимитируется не подводом вещества, а диффузией внутри пор сорбента. Выходные кривые, полученные при скорости 180 мл/ч, показали, что при этой скорости пропускания раствора



относительная скорость обмена значительно снижается. Сорбенты при такой скорости фильтрования не успевают насыщаться, что свидетельствует о необходимости определения лимитирующей скорости фильтрования.

Таблица 4. Значения относительной скорости обмена при различных скоростях пропускания раствора

Относительная скорость обмена v , %	Сорбент	Катионы металлов	Скорость подачи раствора		
			50 мл/ч	72 мл/ч	180 мл/ч
МС		Cu	28,6	26,7	13,3
		Ni	30,8	27,3	18,2
		Zn	38,5	28,3	11,1
АС		Cu	33,3	31,2	18,7
		Ni	23,1	20	12,5
		Zn	26,3	21,4	13,3

Полная динамическая емкость и емкость до «проскока» были пересчитаны на единицу массы сорбентов. Данные, представленные в табл. 5 и 6, показывают, что максимальная емкость (ДООЕ) сорбентов достигается при скорости подачи раствора 50 мл/ч. Ряды селективности: $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Zn}$ для сорбента МС; $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$ для сорбента АС.

Таблица 5. Емкость сорбента МС в пересчете на 1 г сорбента

Емкость сорбентов, мг/г	Катионы металлов	Скорость подачи раствора, мл/ч		
		50	72	180
ПДООЕ	Cu	2,6	2,5	2,3
	Ni	1,75	1,75	1,25
	Zn	2,7	1,5	0,9
ДООЕ	Cu	0,3	0,34	0,32
	Ni	0,64	0,43	0,32
	Zn	1,43	0,45	0,36

Динамическая емкость сорбентов МС и АС по отношению к ионам никеля при температуре 20 °С, скорости подачи раствора 50 мл/ч и начальной концентрации катионов металла 36 мг/л составила соответственно 1,75 и 1,43 мг на 1 г сорбента, статическая емкость – 4 и 3,4 мг/г. В динамическом режиме реализуется 43,7 % емкости по сравнению со статическим режимом для сорбента МС и 42 % – для сорбента АС. Таким образом, в отношении реализации динамической емкости сорбент АС незначительно уступает сорбенту МС.

Таблица 6. Емкость сорбента АС в пересчете на 1 г сорбента

Емкость сорбентов, мг/г	Катионы металлов	Скорость подачи раствора, мл/ч		
		50	72	180
ПДОЕ	Cu	2,2	2,9	2,0
	Ni	1,43	0,98	0,875
	Zn	1,25	0,89	0,8
ДОЕ	Cu	0,25	0,3	0,21
	Ni	0,43	0,32	0,17
	Zn	0,22	0,21	0,5

Степень вымывания катионов тяжелых металлов из АС и МС после их насыщения извлекаемыми компонентами определяли в динамических условиях дистиллированной водой и 0,1 М раствором соляной кислоты (скорость пропускания раствора 50 мл/ч). Для десорбции металлов из твердой фазы требуется ~ 12 колоночных объемов воды (один колоночный объем воды составляет ~ 10 см³). В этих условиях степень вымывания катионов тяжелых металлов равна 25 %, что указывает на физическую природу взаимодействия сорбата и сорбента.

Для полной десорбции катионов тяжелых металлов из кремнистых пород следует осуществить фильтрование через колонку ~ 3 колоночных объемов 0,1 М раствора соляной кислоты. Следовательно, помимо сил физической природы, при взаимодействии сорбата и сорбента имеет место хемосорбция.

Сорбционные методы очистки экономически целесообразны лишь при условии многократного использования сорбентов. В узел любой технологической схемы сорбционной очистки сточных вод, как правило, включают блок регенерации отработанного сорбента. Однако в случае применения дешевых кремнистых пород регенерацию сорбентов проводить нецелесообразно, поскольку при этом образуется большой объем кислых растворов с незначительной концентрацией катионов тяжелых металлов. В дальнейшем для переработки этих растворов потребуется дорогостоящая многоступенчатая технология очистки сточных вод.

Менее затратным вариантом обращения с отработанными сорбентами является их захоронение в специализированных хранилищах. Для сохранения высокой степени удержания катионов тяжелых металлов в сорбентах последние должны быть обработаны специальными реагентами.

ВЫВОДЫ

Изучена сорбция катионов меди, никеля и цинка в статических и динамических условиях. Расчет энергии активации сорбционного процесса показал, что в рассматриваемой системе преобладает физическая сорбция. Энергия активации процесса сорбции 3–8 кДж/моль. Невысокие значения энергии активации указывают на внутридиффузионный механизм извлечения тяжелых металлов.

В результате обработки изотерм сорбции определена предельная емкость сорбентов, мг/г: 4,4 (Ni); 3,8 (Cu) и 9,8 (Zn); для сорбента АС – 3,2 (Ni); 3,4 (Cu) и 7,6 (Zn). Построены ряды селективности для извлекаемых металлов: $Cu < Ni < Zn$ для сорбента МС и $Ni < Cu < Zn$ для сорбента АС. При изучении влияния величины рН на степень сорбции металлов определены следующие ряды селективности: для сорбента АС – $Cu > Ni > Zn$, начиная с рН 5,0–6,0 этот ряд обращается и по степени извлечения металлы располагаются в следующий ряд: $Ni > Cu > Zn$. Для сорбента МС ряд $Cu > Ni > Zn$ не изменяется на всем интервале рН.

Исследование влияния добавок солей на степень сорбции металлов показало, что во всех случаях наличие в растворе конкурирующего электролита снижает величину сорбции металлов.

При проведении сорбции в динамических условиях была рассчитана полная динамическая емкость сорбентов и емкость до «проскока». Показано, что максимальная емкость достигается при скорости подачи раствора 50 мл/ч. Построены ряды селективности: $Cu < Ni < Zn$ – для сорбента МС; $Zn < Cu < Ni$ – для сорбента АС.

В динамическом режиме реализуется 30–80 % емкости по сравнению со статическим режимом для сорбента МС и 16–68 % для сорбента АС. Таким образом, в отношении реализации динамической емкости сорбент АС уступает сорбенту МС.

Исследование регенерации сорбентов подтверждает предположение о том, что в процессе фиксации тяжелых металлов на поверхности сорбентов МС и АС помимо физической сорбции имеет место хемосорбция. Установлено, что максимальная эффективность сорбции меди, никеля и цинка достигается в нейтральных и слабощелочных растворах. Коэффициент распределения металлов в системе сорбент МС – дистиллированная вода составляет $0,9 \cdot 10^3$ мл/г, в системе сорбент АС – дистиллированная вода $0,8 \cdot 10^3$ мл/г.

Полученные результаты могут быть использованы при обосновании и разработке технических решений для очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуткевич А.И. Металлы в пресноводных экосистемах: влияние на низших эукариот // Безопасность биосферы – 99. Екатеринбург: УГТУ, 1999. 189 с.
2. Гарицкая М.Ю., Алеева О.Н. Экологическая характеристика качества поверхностных природных вод, находящихся в зоне влияния Ольховского месторождения // Вода: химия и экология. 2016. № 8. С. 26–31.
3. Шеринёв О.В., Ясоев М.Г. Техногенные геохимические аномалии тяжелых металлов в подземных водах на территории размещения отходов химического производства // Вода: химия и экология. 2016. № 8. С. 3–10
4. Набойченко Е.С., Карелов С.В. Анализ экологической опасности медеплавильных предприятий Свердловской области // Безопасность биосферы–2000. Екатеринбург: УГТУ, 2000. 166 с.
5. Социо-, эколого-экономическая оценка состояния территории : [монография] / С. В. Карелов, И. С. Белик, Л. А. Бурмакина и др. ; под общ. ред. С. В. Карелова, И.С. Белик; УРФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 258 с.
6. Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Очистка сточных вод от меди природным и модифицированным монтмориллонитом // Водное хозяйство России. 2011. № 1. С. 58–65
7. Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И. Извлечение цинка из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 1. С. 89–95.
8. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Применение алюмосиликатов при обезвреживании воды от токсичных ионов // Вода: химия и экология. 2016. № 4. С. 22–31.
9. ГОСТ Р 51641-2000 Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. Введ. 01.07.2001. М.: Изд-во стандартов, 2000. Электр. ресурс. Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/Data1/40/40375>.
10. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2004. 160 с.
11. Кросс А.Д. Введение в практическую спектроскопию. М.: Изд. иностр. лит., 1961. 111 с.
12. Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров: учеб. пособие / под ред. М.О. Буланина. Л.: ЛГУ, 1983. 232 с.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 348 с.
14. Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Воронина А.В. Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды: учеб. пособие. 2-е изд. Екатеринбург: Изд-во УРФУ, 2014. 100 с.
15. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 168 с.
16. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод; учеб. пособие. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-тет. 2009. 174 с.

Сведения об авторах:

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

Кутергин Андрей Сергеевич, канд. техн. наук, доцент, кафедра радиохимии и прикладной экологии, Физико-технологический институт, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: andr.kutergin@mail.ru

Низамова Алия Фаритовна, студент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: lelya-iteasy1961@mail.ru

Фоминых Ирина Михайловна, канд. хим. наук, доцент, кафедра общей химии, ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России», Россия, 604206, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 104, e-mail: vupper@rambler.ru

Трифонов Константин Иванович, д-р хим. наук, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, экологии и химии, ФГБОУ ВО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева», Россия, 601911, г. Ковров, Владимирская обл., ул. Маяковского 19; e-mail: kitkgta@mail.ru