

УДК 556:546

СОРБЦИИ МЕДИ (III) ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2015 г. И.З. Хурамшина¹, А.Ф. Никифоров¹, И.Н. Липунов²,
А.В. Некрасов¹, А.И. Ушакова¹, О.Ю. Баранова¹

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

² ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург

Ключевые слова: водные системы, природные сорбенты, извлечение меди, динамические условия, выходные кривые сорбции.

Определены параметры сорбционных процессов очистки водных систем от Cu^{2+} природным алюмосиликатом и его модифицированными формами в динамических условиях. Найлены оптимальные условия концентрирования Cu^{2+} , элементный состав сорбентов до и после процессов поглощения Cu^{2+} . Высказаны предположения о природе взаимодействия меди и сорбентов.

Загрязненные производственные сточные воды часто содержат высокотоксичные вещества, среди которых наиболее опасны соединения тяжелых металлов. Включаясь в пищевую цепь, они способны концентрироваться в организме водных растений и животных до количеств, в сотни и тысячи раз превосходящих их содержание в водной среде.

Одно из успешных решений проблемы снижения отрицательного влияния индустриализации на состояние природной среды связано с разработкой новых эффективных методов извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов. В сочетании с известными технологиями водоочистки применение сорбционного метода позволяет обеспечить высокий уровень очистки воды от широкого спектра примесей [1, 2].

В качестве сорбента для испытаний выбран природный алюмосиликат (АС), полученный на основе опок Сухоложского месторождения Свердловской области. Химический состав сорбента представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав природного алюмосиликата (опоки)

Образец	Содержание, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	TiO_2	SO_3	Na_2O
Сорбент АС	85,59	8,62	2,2	1,38	0,926	0,5	0,285	0,236	–

Благодаря таким ценным свойствам, как развитая поверхность, механическая прочность, термическая и радиационная устойчивость, среди большого количества природных материалов опоки являются пространственным алюмосиликатным сырьем для получения дешевых пористых материалов с заданными структурными и сорбционными характеристиками.

Для изучения процесса сорбции использовали три формы сорбента: сорбент АС (природный алюмосиликат, опока); Na-форма АС (АС обработан раствором хлорида натрия); ОН-форма АС (АС обработан гидроксидом натрия). Методика модификации сорбентов, а также их состав, ионообменные и эксплуатационные свойства приведены в [3, 4]. В [5] представлены результаты по извлечению меди (II) из водных растворов различными формами АС в статических условиях.

Изучение сорбции тяжелых металлов в процессе фильтрации в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с сорбцией в статических условиях. Динамика сорбционных процессов рассматривает пространственные или пространственно-временные распределения компонентов между фазами системы (одна из которых твердая), возникающие при перемещении этих фаз относительно друг друга [6].

Эксперименты в динамическом режиме проводили при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Использовали фракцию сорбентов размером частиц 2,5–3,5 мм. Перед началом работы навески исследуемых сорбентов выдерживали от 10 до 14 часов в дистиллированной воде.

Определение динамической обменной емкости по катионам меди (II) проводили при пропускании раствора сернокислой меди с исходной концентрацией 20 мг/л через колонки, заполненные различными формами АС, при следующих условиях: высота колонки 60 см; внутренний диаметр 1 см; масса сорбента в колонке 10 г; высота слоя сорбента 18 см; слой жидкости над сорбентом 20 см; скорость истечения раствора 1,5 см³/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. Выходные кривые динамического режима сорбции, показывающие зависимость концентрации ионов меди (II) в элюате от времени работы сорбционной загрузки, представлены на рисунке.

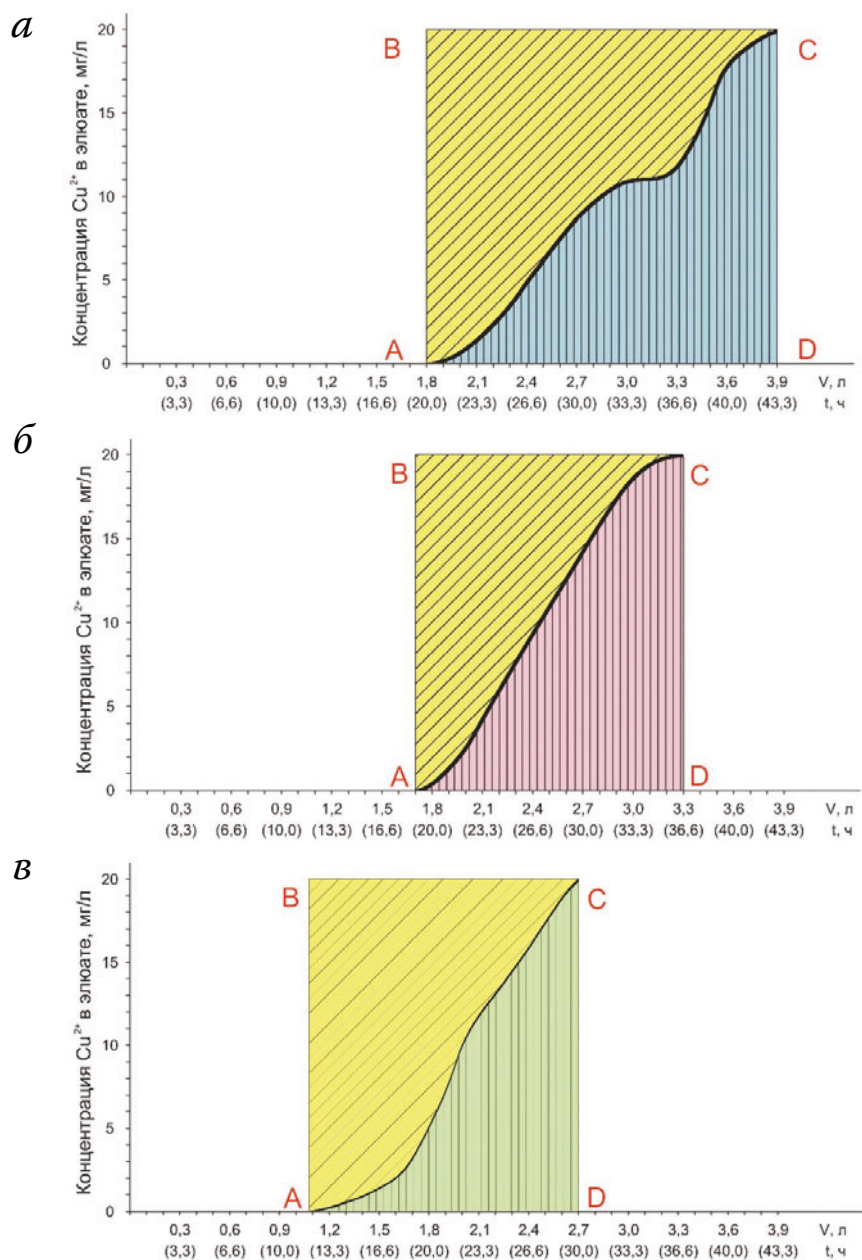


Рисунок. Зависимость концентрации ионов меди (II) в фильтрате от времени работы сорбционной загрузки: *а* – OH-форма АС; *б* – Na-форма АС; *в* – сорбент АС.

Динамическую обменную емкость (ДОЕ) до появления ионов Cu^{2+} в фильтрате в мг/г определяли по формуле [7]

$$\text{ДОЕ} = \frac{C_0 \cdot V}{g}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация Cu^{2+} в исходном растворе, мг/л;
 V – объем раствора, пропущенный через сорбент до появления Cu^{2+} в фильтрате, л;
 g – масса сухого сорбента, г.

Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) в мг/г рассчитывали по формуле

$$\text{ПДОЕ} = \frac{(V \cdot C_0 - \sum V_{\text{п}} \cdot C_{\text{п}})}{g}, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация Cu^{2+} в исходном растворе, мг/л;
 V – объем раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентрации по Cu^{2+} в фильтрате и в исходном растворе, л;
 $V_{\text{п}}$ – объем порции фильтрата после появления ионов Cu^{2+} (после проскока), л;
 $C_{\text{п}}$ – концентрация Cu^{2+} в порции фильтрата после проскока, мг/л;
 g – масса сухого сорбента, г.

Емкостные характеристики сорбентов по ионам Cu^{2+} рассчитаны по формулам (1) – (5).

Для расчета сорбционных параметров использовали уравнение Шилова [8]

$$T = k \cdot H - t, \quad (3)$$

где T – время защитного действия слоя загрузки, мин;
 H – высота слоя загрузки в колонке, см;
 k – коэффициент защитного действия, мин/см;
 t – потеря времени защитного действия, мин.

Высоту работающего слоя сорбента L_0 (в см) определяли по уравнению Майклса – Трейбла [6]

$$L_0 = L \frac{\Delta t}{t_p - (1 - \phi) \cdot \Delta t}, \quad (4)$$

где L – высота слоя загрузки в колонке, см;
 Δt – разность времени между появлением равновесной и проскоковой концентраций;
 t_p – время появления максимальной (равновесной) концентрации;
 ϕ – коэффициент симметричности выходных кривых.

Степень использования емкости слоя сорбента (α) в % с учетом высоты работающего слоя определяли по формуле

$$\alpha = \frac{L - \phi \cdot L_0}{L} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где L – высота слоя загрузки в колонке, см;

L_0 – высота работающего слоя, см;

ϕ – коэффициент симметричности выходных кривых.

Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Динамические параметры сорбции меди (II) различными формами АС

Показатели	Тип сорбента		
	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

Результаты проведенного эксперимента показывают зависимость содержания меди (II) в фильтрате от объема пропущенного раствора через слой сорбента с течением времени. При этом концентрация меди в фильтрате, выходящем из слоя сорбента, стремится к первоначальному ее содержанию.

Динамическая обменная емкость – наиболее объективный показатель эффективности работы слоя сорбента. Наибольшая 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 3,5 мг (ОН-форма); 3,4 мг (Na-форма); 2,5 мг (сорбент АС).

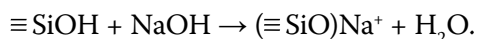
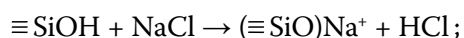
Время защитного действия – это время, соответствующее появлению за слоем сорбента проскоковой концентрации поглощаемого вещества, фиксируемой в течение определенного периода. Коэффициент защитного действия показывает, за какое время слой сорбента толщиной 1 см задерживает поглощаемое вещество. Расчеты, выполненные на основе выходных кривых сорбции, показывают, что защитное действие слоя сорбента высотой 18 см для ионов меди (II) составляет: для ОН-формы сорбента 27,6 ч; для Na-формы сорбента 27,1 ч; для сорбента АС 19,1 ч. Слой ОН-формы сорбента в 1 см способен в течение 120 мин, а Na-формы сорбента за 114 мин поглощать ионы меди (II) до появления в фильтрате проскоковой концентрации. Для сорбента АС данный показатель составляет 84 мин.

На практике показатель высоты работающего слоя сорбента используется при расчете аппаратуры и определении степени отработки динамической емкости слоя. Расчеты показывают, что по данному параметру Na-форма сорбента имеет несколько лучший результат.

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. Анализ данных свидетельствует, что полученные значения параметров динамической сорбции для Na-формы и ОН-формы сорбента выше по сравнению с исходным образцом.

Модифицирование оказывает существенное влияние на гидроксильный покров поверхности АС. Закрепление на поверхности АС соединений модификатора (NaCl и NaOH) обусловлено преимущественно наличием на поверхности сорбента силанольных групп $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ [9].

Процесс модифицирования, возможно, сопровождается реакциями:



В итоге солевой и щелочной обработки природного АС происходит его насыщение ионами натрия, которые в процессе сорбции могут переходить в водные растворы, обмениваясь на катионы Cu^{2+} , что вероятно связано с образованием структурных элементов состава $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ на поверхности минерала.

Для изучения состава химически модифицированных образцов сорбента проведен элементный анализ. Измерения выполнены на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific с использованием программы безэталонного определения всех элементов UnQuant. Химический состав образца сорбента, полученного путем щелочной обработки природного АС, представлен в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав АС, обработанного гидроксидом натрия

Образец	Содержание, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SO ₃	CuO
Сорбент АС	85,59	8,62	2,2	1,38	0,926	–	0,5	0,285	0,236	–
ОН-форма	81,34	10,31	3,36	1,68	0,999	0,82	0,69	0,330	–	–
ОН-форма насыщенная Cu ²⁺	82,26	8,15	3,47	1,02	1,09	0,45	0,52	0,371	0,535	1,01

В процессе обработки природного сорбента гидроксидом натрия в раствор в виде силиката и алюмината натрия переходят диоксид кремния и оксид алюминия, содержащиеся как в кристаллической решетке минерала, так и присутствующие в свободном состоянии с последующим удалением их из системы при отмывке продукта. Появление в модифицированном образце натрия связано с тем, что в процессе его щелочной обработки происходит насыщение исходного материала ионами Na⁺, которые в процессе сорбции могут переходить в водные растворы, обмениваясь на ионы Cu²⁺.

Химический состав сорбента, полученного в процессе солевой обработки, представлен в табл. 4.

Таблица 4. Химический состав АС, обработанного хлоридом натрия

Образец	Содержание, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	CuO	SO ₃
Сорбент АС	85,59	8,62	2,2	1,38	0,926	–	0,5	0,285	–	0,236
Na-форма	84,47	8,86	3,16	1,12	0,886	0,6	–	0,311	–	0,417
Na-форма насыщенная Cu ²⁺	80,1	8,0	2,7	1,16	0,995	0,13	0,2	0,258	0,396	5,13

При обработке природного АС раствором хлористого натрия возможно замещение протона силанольной группы на катион активного металла (Na⁺). Наряду с этим катионы соли могут вытеснить не только обменные, но и структурные ионы (алюминия, кальция, магния), расположенные в октаэдрических позициях минерала, и занять их места. Вследствие чего возникает избыточный отрицательный заряд поверхности кристаллической

решетки. Одновременно с этим возможна поверхностная сорбция катионов Na^+ отрицательно заряженными структурными элементами минерала.

Следует отметить, что сорбция *d*-металлов на неорганических природных сорбентах носит сложный характер, что связано с различными механизмами сорбции. Помимо ионного обмена для природных сорбентов возможна химическая сорбция, связанная с наличием Al–OH групп на поверхности минералов [10].

Результаты проведенных исследований показали, что солевая и щелочная обработка природного минерала (АС) увеличивает число активных обменных центров, отвечающих за сорбцию ионов тяжелых металлов из водных растворов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных технологических схем сорбционной очистки сточных вод от ионов меди (II) в динамическом режиме с применением относительно недорогих природных сорбентов местного происхождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Новый сорбент на основе природных материалов для очистки гальванических стоков // Экология и промышленность России. 2009. № 9. С. 26–29.
2. Зубарева Г.И., Гуринович А.В., Дегтев М.И. Способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Экология и промышленность России. 2008. № 1. С. 18–20.
3. Никифоров А.Ф., Баранова О.С., Зеленкова Ю.В. Состав и эксплуатационные свойства сорбентов на основе кремнистых пород // Сб. статей и тезисов докл. IX междунар. симпозиума «Чистая вода России-2007». Екатеринбург: ФГУП РосНИИВХ, 2007. С. 310–312.
4. Хурашнина И.З., Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Попов А.Н., Рыбаков Ю.С. Кинетика сорбции меди (Cu^{2+}) из водных систем модифицированными алюмосиликатами // Водное хозяйство России. 2012. № 3. С. 99–110.
5. Хурашнина И.З., Никифоров А.Ф., Кутергин А.С. Сорбция меди (II) из водных систем модифицированными алюмосиликатами в статических условиях // Водное хозяйство России. 2012. № 5. С. 88–10.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
7. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. Практикум по ионному обмену: учеб. пособие. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2004. 160 с.
8. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод (справ. пособие). М.: Стройиздат, 1977. 204 с.
9. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, 2008. 172 с.
10. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси.: Мецниереба, 1983. 258 с.

Сведения об авторах:

Хурамшина Ирина Зинуровна, аспирант, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: curpum.irina@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vypper@rambler.ru

Липунов Игорь Николаевич канд. хим. наук, профессор, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт 37; e-mail: biosphera@usfeu.ru

Некрасов Александр Васильевич, канд. техн. наук, доцент, кафедра гидравлики, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vypper@rambler.ru

Ушакова Людмила Ивановна, канд. техн. наук, доцент, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vypper@rambler.ru

Баранова Ольга Юрьевна, канд. техн. наук, доцент, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vypper@rambler.ru