

УДК 544.7:628.3

КИНЕТИКА СОРБЦИИ МЕДИ Cu^{2+} ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

© 2012 г. И.З. Хурамшина¹, А.Ф. Никифоров¹, А.С. Кутергин¹,
А.Н. Попов², Ю.С. Рыбаков³

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

² ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования
и охраны водных ресурсов», г. Екатеринбург

³ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет», г. Екатеринбург

Ключевые слова: водные системы, природные сорбенты, опалкристаллитовые породы, модификация природных сорбентов, кинетика извлечения меди, статические условия сорбции.

Разработаны реагентные способы модификации природных сорбентов на основе опалкристаллитовых пород. Оптимальными реагентами для модификации природных сорбентов являются растворы гидроксида натрия и хлорида натрия. Изучена кинетика сорбции меди Cu^{2+} из водных систем модифицированными сорбентами в различных условиях: в зависимости от скорости перемешивания, размера частиц сорбента и концентрации извлекаемого металла. Проведенные исследования позволяют рекомендовать модифицированные сорбенты на основе опалкристаллитовых пород для очистки водных систем от тяжелых металлов.

Соединения цветных металлов являются устойчивыми химическими агентами негативного воздействия как на водную биоту, так и на потребителей воды с повышенным их содержанием. Среди методов, успешно применяемых для очистки сточных вод, являющихся одним из основных поставщиков соединений цветных металлов в гидросферу от указанных ингредиентов, можно назвать сорбцию алюмосиликатами (АС), в т. ч. опалкристаллитовыми породами [1].

Опалкристаллитовые породы (опоки, диатомиты, трепелы) состоят преимущественно из активного кремнезема. Для территории Урала этот материал является местным природным сорбентом, что обуславливает экономическую целесообразность его применения в процессах очистки воды.

Ранее [2] на примере Ni^{2+} была изучена сорбция тяжелых цветных металлов из водных растворов сорбентом АС в статических и динамических условиях. Показано, что в рассматриваемой системе взаимодействие сорбата и сорбента происходит за счет хемосорбции по реакции ионного обмена.

С целью получения более эффективного коллектора тяжелых цветных металлов, в работе рассмотрены способы реагентной модификации сорбента АС и изучены сорбционные свойства полученных продуктов модификации в отношении Cu^{2+} .

Для изучения процесса сорбции использовали 4 формы сорбента: природный алюмосиликат, Н-форма, Na-форма, ОН-форма. Подготовку сорбентов к исследованию осуществляли следующим образом:

1. *Сорбент АС.* Природный алюмосиликат (чистая порода) многократно промывали дистиллированной водой для удаления пыли и других крупнодисперсных примесей. Высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

2. *Н-форма АС.* Навеску сухого сорбента массой 200 г, отмытого от пыли, заливали 5 % раствором HCl на 3 часа. Проба периодически перемешивалась с помощью лопастной мешалки. После этого отработанную кислоту удаляли декантацией и заливали новую порцию кислоты той же концентрации. Необходимо отметить, что при обработке ионита кислотой в раствор выделялось большое количество Fe^{3+} -иона (контроль с роданидом калия). Затем ионит тщательно отмывали от избытка кислоты дистиллированной водой (до отсутствия в пробах фильтрата кислой реакции по метилоранжу). Подготовленный таким образом ионит в Н-форме, подсушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

3. *Na-форма АС.* Навеску сухого ионита массой 200 г, отмытого от пыли, заливали насыщенным раствором NaCl на 8 часов и периодически перемешивали с помощью лопастной мешалки. Отработанный раствор соли сливали, заливали новую порцию раствора NaCl и вновь оставляли на 8 часов. После чего ионит отмывали от избытка соли дистиллированной водой (контроль с нитратом серебра), высушивали до воздушно-сухого состояния.

4. *ОН-форма АС.* Навеска сухого ионита массой 200 г, отмытого от пыли, выдерживалась в контакте с 4 % раствором NaOH в течение 3 часов, периодически перемешивая лопастной мешалкой. По истечению времени отработанную щелочь удаляли декантацией и вновь заливали новую порцию 4 % раствора NaOH . Отмытый дистиллированной водой от избытка щелочи ионит (контроль с фенолфталеином) высушивали при комнатной температуре.

Все подготовленные формы сорбента хранили в отдельных банках с притертыми крышками.

Эффективность применения ионитов тем выше, чем больше скорость сорбции, поэтому при разработке способов очистки и разделения веществ сорбционными методами выявление кинетических закономерностей является важнейшим этапом работы. В практических целях при одинаковых равновесных характеристиках ионообменных материалов выбирают такой

ионообменник и такой режим процесса сорбции, которые обеспечивают максимально возможную рабочую сорбционную емкость и необходимую степень удаления примесей из очищаемой среды. Указанные условия предполагают наличие удовлетворяющих кинетических показателей реакции взаимодействия сорбента и сорбтива. Последние зависят как от химического состава и структуры ионита, так и от природы поглощаемого иона или молекулы [3].

Целью данной работы является выявление оптимальной формы (модификации) алюмосиликата, которая при удовлетворяющих кинетических показателях будет обладать высокой сорбционной емкостью для извлечения меди из водных растворов.

Перед проведением эксперимента сорбент был рассеян на фракции. Для работы использовали две фракции с размером частиц 2,5–3,5 и 1,0–2,0 мм, средний радиус при этом был принят равным 1,5 и 0,75 мм. Эксперименты проводили при температуре 20 ± 2 °С.

В качестве модельного раствора использовали раствор сернокислой меди, приготовленный из сульфата меди растворением в мерной колбе точной навески данной соли. Исходная концентрация Cu^{2+} в растворе составила 20 мг/л.

Кинетику сорбции изучали методом ограниченного объема в статических условиях. Для этого навески воздушно-сухого сорбента в соответствующей ионной форме массой $1,0 \pm 0,0002$ г помещали в конические колбы на 250 мл, заливали 100 мл стандартного раствора соли меди с концентрацией иона металла 20 мг/л, колбы закрывали крышками, помещали на столик перемешивающего устройства. Скорость перемешивания (число колебаний платформы) задавали от 50 до 200 об/мин (при большей скорости перемешивания целостность зерен сорбента нарушалась). Продолжительность контакта навесок сорбента с раствором составляла от 10 до 150 мин. Процесс считался завершенным, если с течением времени содержание ионов Cu^{2+} в жидкой фазе не изменялось. По истечении заданных промежутков времени раствор декантировали, в отобранных аликвотах определяли содержание ионов Cu^{2+} методом комплексометрического титрования по методике [4].

На рис. 1 представлены результаты исследования кинетики сорбции ионов Cu^{2+} алюмосиликатом, модифицированным различными способами. Установлено, что равновесие в распределении ионов металла между твердой фазой и раствором при комнатной температуре и скорости перемешивания 200 об/мин наиболее быстро достигается для Na-формы сорбента (60 мин). При этом извлечение меди из водной системы составляет 97,2 %. Для остальных форм АС время достижения сорбционного равновесия составляет 90–120 мин. Степень извлечения меди для ОН-формы АС составляет 89 %

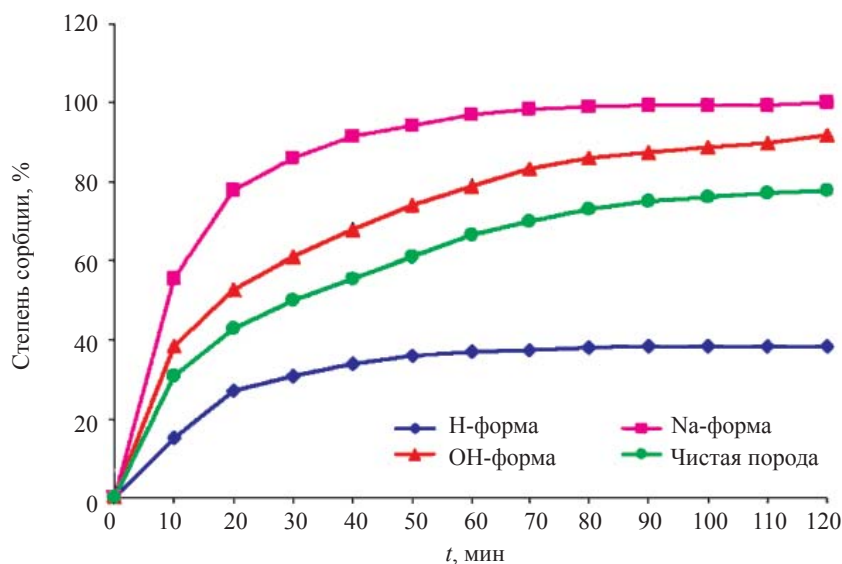


Рис. 1. Изменение степени сорбции Cu^{2+} различными формами АС в зависимости от времени контакта твердой и жидкой фаз.

(90 мин), чистой породы (сорбент АС) – 77 % (120 мин), Н-формы – 38,3 % (90 мин).

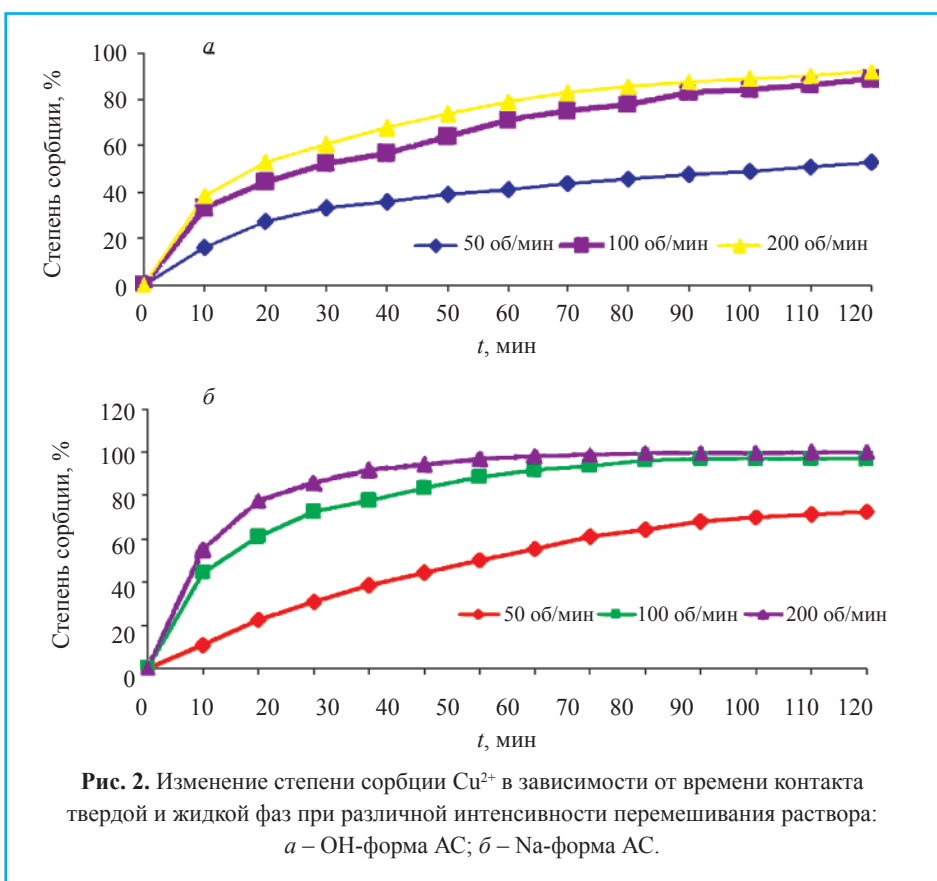
Показано, что при одинаковых условиях проведения эксперимента (размер зерна сорбента 2,5–3,5 мм, скорость перемешивания 200 об/мин, исходная концентрация иона металла (Cu^{2+}) в растворе 20 мг/л, масса сорбента 1 г) степень извлечения меди для солевой формы АС существенно выше, чем для других форм. Значения равновесных коэффициентов распределения меди (K_d) между твердой и жидкой фазой, рассчитанные для достигнутых максимальных значений степени сорбции, составляют: для Н-формы АС – 64 мл/г, чистой породы – 349 мл/г, ОН-формы АС – 800 мл/г, Na-формы АС – 3470 мл/г.

Дальнейшие исследования по изучению кинетики сорбции Cu^{2+} проводили на солевой и ОН-формах АС.

При исследовании кинетики сорбционных процессов важное значение имеет установление лимитирующей стадии процесса [5]. При этом необходимо опираться на следующие положения [6]:

- для внешнEDIффузионной кинетики (диффузии через жидкую пленку поверхности зерна сорбента) скорость сорбции зависит от интенсивности перемешивания раствора;

- для внутрEDIффузионной кинетики (диффузии через толщу зерна сорбента) характерна независимость скорости сорбции от интенсивности перемешивания раствора.



На рис. 2 представлены результаты исследования сорбции при различной степени интенсивности перемешивания раствора (крупность зерен АС составила 2,5–3,5 мм).

Установлено, что для ОН-формы и Na-формы сорбента увеличение интенсивности перемешивания раствора приводит к повышению скорости извлечения Cu^{2+} , т. е. в рассматриваемых условиях наибольший вклад в скорость процесса сорбции вносит внешняя диффузия через жидкую пленку поверхности зерна сорбента.

Важнейшим фактором для выявления лимитирующей стадии процесса сорбции является концентрация извлекаемого компонента [7]. Диффузия через жидкую пленку поверхности зерна сорбента характерна для растворов с низкими концентрациями сорбата. В этой области скорость обмена возрастает линейно с увеличением концентрации извлекаемого компонента. При высоких концентрациях сорбата в растворе зависимость скорости обмена от концентрации нелинейна. Здесь лимитирующей стадией процес-

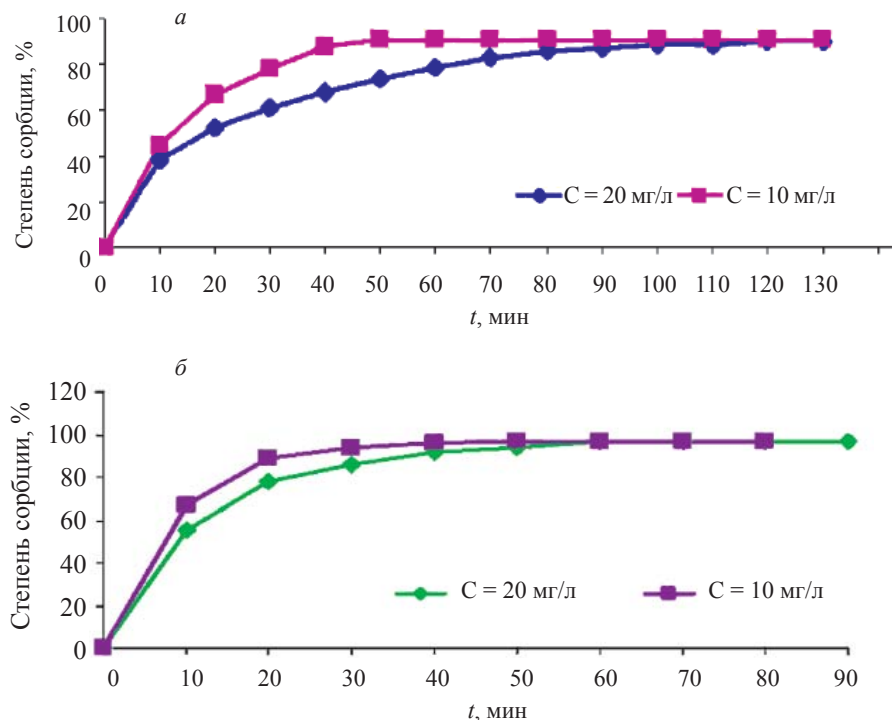


Рис. 3. Изменение степени сорбции Cu^{2+} в зависимости от времени контакта твердой и жидкой фаз при уменьшении концентрации раствора: а – ОН-форма АС; б – Na-форма АС.

са может быть как диффузия через жидкую пленку поверхности зерна сорбента (внешнедиффузионная кинетика), так и диффузия через толщу зерна сорбента (внутридиффузионная кинетика).

На рис. 3 представлены результаты исследования сорбции, по оценке изменения скорости обмена при изменении концентрации раствора Cu^{2+} и неизменности остальных условий эксперимента (фракции сорбента 2,5–3,5 мм, скорость перемешивания 200 об/мин).

Результаты эксперимента показали, что уменьшение концентрации раствора по иону металла с 20 до 10 мг/л увеличивает скорость сорбции извлекаемого компонента. В связи с этим можно предположить, что в указанном диапазоне концентраций наибольший вклад в кинетику процесса сорбции вносит диффузия через жидкую пленку зерна сорбента (внешнедиффузионная кинетика). С другой стороны, увеличение концентрации раствора с 20 до 30 мг/л снижает скорость процесса сорбции. В этих условиях лимитирующей стадией скорости процесса, возможно,

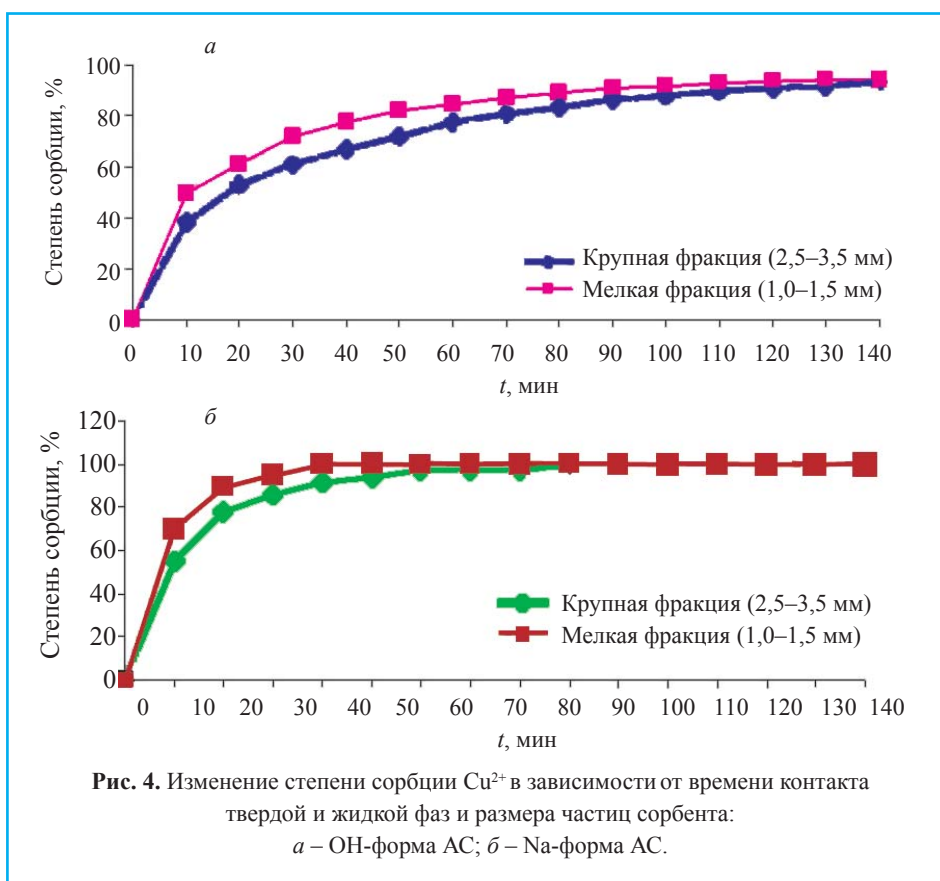


Рис. 4. Изменение степени сорбции Cu^{2+} в зависимости от времени контакта твердой и жидкой фаз и размера частиц сорбента: а – ОН-форма АС; б – Na-форма АС.

является диффузия извлекаемого металла через толщу зерна сорбента (внутридиффузионная кинетика).

Результаты эксперимента, представленные на рис. 4, иллюстрируют влияние размера частиц сорбента на скорость извлечения Cu^{2+} при скорости перемешивания раствора 200 об/мин. С ростом размера частиц сорбента время установления сорбционного равновесия увеличивается для солевой формы АС, при этом состояние, близкое к равновесному, достигается за 60 мин (для сорбента фракции 2,5–3,5 мм) и за 40 мин (для сорбента фракции 1,5–2,0 мм). Для ОН-формы АС данное влияние менее значительно.

Наименьший из рассматриваемых размер частиц благоприятствует быстрому обмену, независимо от того, какая стадия является лимитирующей. Если скорость определяется диффузией через жидкую пленку поверхности зерна сорбента, то мелкие частицы сорбента взаимодействуют с раствором заметно быстрее, т. к. обладают более высокой удельной активной

поверхностью на единицу количества сорбента. Если лимитирующей стадией является диффузия через толщу зерна сорбента, при мелких частицах обменивающиеся ионы имеют более короткую величину длины «пробега» внутри твердой фазы.

Только внешнедиффузионный или только внутридиффузионный режим кинетики ионного обмена бывает достаточно редко. Чаще всего присутствуют обе составляющие. При этом вклады того или иного этапа массопереноса могут быть разными. В случае смешаннодиффузионной кинетики могут проявляться признаки, характерные для внешнедиффузионной кинетики в начальный период процесса, когда поверхность ионообменника еще не заполнена сорбентом, а внутренняя кинетика скажется в конце процесса, когда обмениваются ионы в глубине зерна сорбента [8].

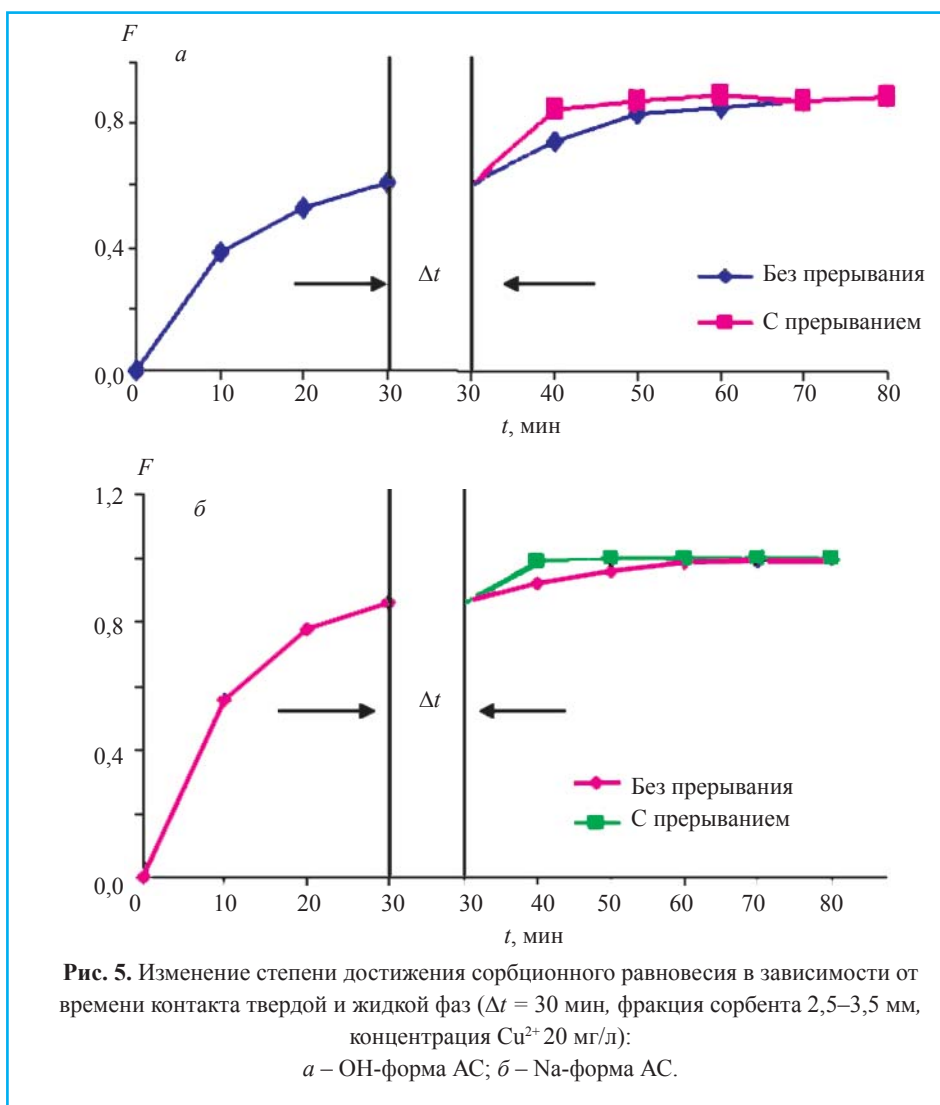
Надежные сведения для выявления лимитирующей стадии кинетики сорбции дает метод прерывания или «кинетической памяти». На рис. 5 представлены результаты опытов без прерывания и с прерыванием процесса сорбции Cu^{2+} из водных растворов. При этом соблюдались следующие условия: размер зерна сорбента 2,5–3,5 мм, масса сорбента 1 г, исходная концентрация Cu^{2+} в растворе 20 мг/л, температура раствора 20 ± 2 °С, скорость перемешивания 200 об/мин. Результаты представлены в координатах F от t , где $F = Q_1/Q_\infty$ – безразмерная величина, характеризующая степень достижения сорбционного равновесия, определяемая как отношение количества сорбируемых частиц за время $t(Q_1)$ к количеству частиц в момент равновесия (Q_∞).

В случае внутридиффузионной кинетики градиенты концентрации в зерне выравниваются в течение времени прерывания контакта сорбента и раствора, т. е. когда поглощение меди прекращено. Поэтому после возобновления прерванного контакта скорость сорбции оказывается большей по сравнению со скоростью, которая была до прерывания процесса.

При внешнедиффузионной кинетике прерывание не сказывается на скорости процесса. Однако при смешаннодиффузионном процессе, когда имеет место градиент концентрации в твердой фазе, будет наблюдаться незначительный эффект повышения сорбируемости ионов меди [9].

В проведенном эксперименте небольшое возрастание скорости после прерывания на 30 мин наблюдалось для солевой и щелочной форм сорбента, указывая на смешаннодиффузионный режим кинетики.

Приблизительную информацию о стадиях сорбционного процесса дает форма кинетических кривых, представленных в функциональных координатах $\ln(1-F)-t$ и $F-\Delta t$ [10]. Представленные на рис. 6 кинетические кривые имеют сложный вид. При малых



промежутках времени контакта сорбента и сорбата они прямолинейны. С увеличением времени контакта твердой и жидкой фаз кривые меняют угол наклона по отношению к оси абсцисс, что свидетельствует о влиянии на скорость процесса сорбции диффузии ионов Cu^{2+} через толщину зерна сорбента (внутридиффузионная кинетика).

Вместе с тем, кинетические кривые в линеаризованном виде, представленные на рис. 7, носят прямолинейный характер, что говорит о влиянии на скорость сорбции процесса диффузии Cu^{2+} через жидкую пленку поверхности зерна ионита (внешнедиффузионная кинетика).

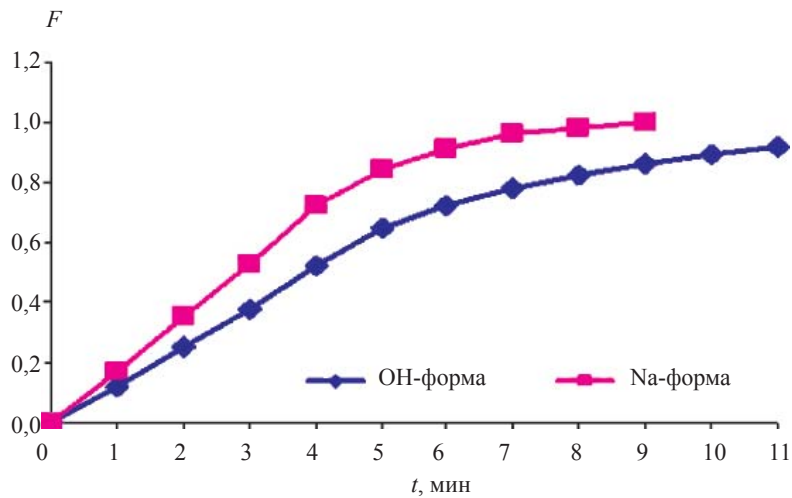


Рис. 6. Зависимость степени достижения сорбционного равновесия от времени контакта твердой и жидкой фаз: фракция сорбента 2,5–3,5 мм, концентрация Cu^{2+} 20 мг/л.

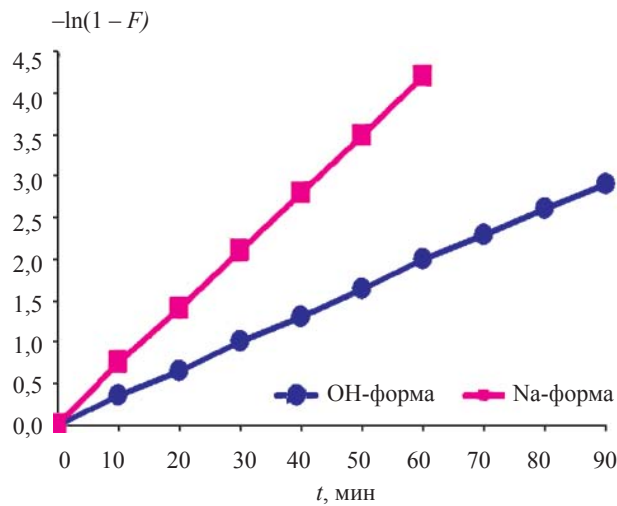


Рис. 7. Зависимость степени достижения сорбционного равновесия от времени контакта твердой и жидкой фаз в линеаризованном виде: фракция сорбента 2,5–3,5 мм, концентрация Cu^{2+} 20 мг/л.

Таким образом, экспериментально полученные данные указывают на смешаннодиффузионную кинетику процесса сорбции Cu^{2+} из водных растворов модифицированными алюмосиликатами.

В результате проведенных исследований установлено, что Na-форма АС в сопоставимых условиях проявляет более высокие кинетические и сорбционные свойства при извлечении Cu^{2+} из водных систем по сравнению с ОН-формой АС и природным алюмосиликатом. Применение Na-формы АС в качестве коллектора тяжелых металлов в процессах очистки водных систем позволит снизить негативное влияние данных химических агентов на качество воды источников водоснабжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльпинер Л.И. Питьевая вода: Медико-экологические и технологические проблемы // Мелиорация и водное хозяйство. 1994. № 2. С. 12–14.
2. Фоминых И.М., Галкин Ю.А., Никифоров А.Ф., Аникин Ю.В., Зеленкова Ю.В. Кинетические и динамические характеристики сорбентов на основе опалкристобаллитовых пород // Водное хозяйство России. 2006. № 1. С. 46–52.
3. Гельферих Ф. Кинетика ионного обмена // Ионный обмен. Под ред. Я.А. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 281–327.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: уч. пос. / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. школа, 2001. С. 244–245.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
7. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
8. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. Практикум по ионному обмену: уч. пос. Воронеж: Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 2004. 160 с.
9. Архангельский Л.К., Белинская Ф.А., Волжинский А.И., Высокоостровская Н.Б., Елькин Г.Э., Корольков Н.М., Пальчевский В.В., Парамонова В.И., Рейхсфельд В.О., Смирнов Н.Н., Соколов В.В. Иониты в химической технологии / под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
10. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностранной литературы, 1968. 490 с.

Сведения об авторах:

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

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, Строительный институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vupreg@rambler.ru

Кутергин Александр Сергеевич, к. т. н., доцент, кафедра радиохимии, Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (УрФУ), 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира 21; e-mail: vupreg@ Rambler.ru

Попов Александр Николаевич, д. т. н., профессор, заведующий отделом восстановления рек и водоемов, ФГУП «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ), 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23, e-mail: pan1944@ Rambler.ru

Рыбаков Юрий Сергеевич, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет» (УрГЭУ), 620219, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62