

УДК 66.011

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА КУ-2×8 С НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ГИДРОКСИДНОЙ ИЛИ СУЛЬФИДНОЙ АКТИВНОЙ КОМПОНЕНТОЙ

© 2013 А. Е. Бобылев¹, Е. В. Иканина¹, В. Ф. Марков^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, 620002 Екатеринбург, Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, д. 22, 620002 Екатеринбург, Россия

e-mail: boblv@e1.ru

Поступила в редакцию 15.04.2013 г.

Аннотация. С использованием матрицы сильноокислотного катионита КУ-2×8 проведен синтез композиционных сорбентов КУ-2×8 — Fe(OH)₃, КУ-2×8 — Sn(OH)₂, КУ-2×8 — CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS. Исследована кинетика сорбции меди (II), цинка, кадмия из растворов их солей концентрацией 0.005 моль/дм³. Составлена математическая модель процесса сорбции меди композиционным сорбентом. Предложено объяснение процесса сорбции тяжелых цветных металлов на композиционных сорбентах с гидроксидной и сульфидной активной компонентой по механизму координационной сополимеризации.

Ключевые слова: композиционные сорбенты, катионит КУ-2×8, тяжелые цветные металлы, сорбция, гидроксид железа, сульфиды металлов, математическая модель сорбции, координационная сополимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из главных источников загрязнения окружающей среды тяжелыми цветными металлами: медью, никелем, кадмием, цинком являются предприятия добывающего комплекса, а также гальванические производства и цеха приборостроительных предприятий по изготовлению печатных плат. Состав сбрасываемых ими сточных вод характеризуется сложным солевым фоном, затрудняющим очистку. Анализ литературы показывает, что применение в этом случае сорбционных методов не всегда дает хорошие результаты, в первую очередь, из-за низкой избирательности промышленных ионообменных смол [1, 2]. С другой стороны применение для этой цели гидроксидов и сульфидов металлов, обладающих выраженной селективностью к тяжелым цветным металлам [3—5], затруднено из-за отсутствия приемлемых методов гранулирования и неудовлетворительных гидродинамических, механических свойств этих материалов. В этой связи особую перспективу приобретают композиционные сорбенты, в которых ионит выступает в роли матрицы для активной диспергированной гидроксидной или сульфидной фазы.

Благодаря стабилизирующему действию пористого носителя диспергированная фаза в составе композита обладает развитой поверхностью, обуславливающей его высокую сорбционную способность, однако сведений о сорбентах такого типа в литературе недостаточно.

Бекреневым А. В., Пяртманом А. К., Холодкевичем С. В. [6, 7] были получены и исследованы композиционные сорбенты на основе гидратированных диоксидов марганца (IV) и циркония (IV), нанесенных на такие пористые носители как угли КАД и еловые опилки. Однако описанные образцы обладали недостаточной сорбционной емкостью. Ранее [8, 9] нами был синтезирован и исследован композиционный сорбент на основе сильноокислотного катионита Dowex Maraton C и гидроксида железа, показавший высокую сорбционную емкость при извлечении из водных растворов меди (II). Выраженная селективность сорбента, невысокая стоимость и физико-химические свойства, соответствующие эксплуатационным требованиям, предъявляемым к ионообменникам, обеспечивают привлекательность его использования. В продолжение этих работ авторами были проведены ком-

плексные исследования и разработаны условия получения ряда композиционных сорбентов на основе универсального катионита КУ-2×8 с включением в его состав гидроксидной или сульфидной активной компоненты.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование сорбционных свойств композиционных сорбентов на основе сильнокислотного катионита КУ-2×8 и гидроксидов железа (Ш), олова (И), сульфидов меди (И), цинка, свинца с составлением математической модели процесса сорбции меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе сильнокислотного катионита КУ-2×8 и сформированных в его матрице гидроксидов железа (Ш) и олова (И), сульфидов меди (И), цинка и свинца. Для синтеза композиционных сорбентов использовался разработанный нами постадийный метод [8], который включает в себя на первой стадии сорбцию ионов металлов сильнокислотным катионитом КУ-2×8 до полного его насыщения, а на второй — формирование фазы гидроксида или сульфида металла в его объеме путем обработки ионита соответственно раствором щелочи или щелочным раствором тиокарбамида. Условия приготовления сорбента обеспечивали получение образцов с постоянными сорбционными свойствами и высокоразвитой рабочей поверхностью. Получение композиционных сорбентов и исследование их сорбционных свойств, проводили в динамических условиях в термостатированных стеклянных колонках сечением 0.785 см² с термостатирующей рубашкой, в которые предварительно загружалась подготовленная ионообменная смола массой 1 г. Паспортные данные базового катионита КУ-2×8 были следующими: функциональная форма — Na⁺; полная статическая обменная емкость не менее, ммоль/г — 1.0; диапазон размеров частиц, мкм — 351—1250; содержание рабочей фракции не менее, % — 96; коэффициент однородности — 1.7; насыпная масса, г/дм³—830.

В качестве рабочих растворов солей металлов при приготовлении композиционных сорбентов с гидроксидной составляющей КУ-2×8 — Fe(OH)₃ и КУ-2×8 — Sn(OH)₂ использовались соответственно хлорид железа (Ш) FeCl₃·6H₂O квалификации «ч» и хлорид олова SnCl₂·2H₂O (х. ч.). При синтезе сорбентов с сульфидной составляющей КУ-2×8 — CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS применяли соответственно растворы сульфата меди CuSO₄·5H₂O (х. ч.), сульфата цинка ZnSO₄·7H₂O

(х. ч.) и ацетата свинца Pb(CH₃CCO)₂·3H₂O (х. ч.). В качестве источника сульфидной серы использовался раствор тиокарбамида CSN₂H₄ (ч. д. а.), который подщелачивался раствором NaOH (х. ч.) концентрацией 1 моль/дм³. Полученные композиционные сорбенты представляли гранулы сферической формы, окраска которых соответствовала цвету осажденных в их объеме фаз гидроксидов или сульфидов металлов. По данным химического анализа содержание в полученных сорбентах гидроксидной и сульфидной составляющих находилось в пределах 16÷20 масс.%.

Исследования кинетики сорбции проводили в температурном диапазоне от 25 до 75 °С методом динамических выходных кривых [10], применение которого позволяет считать концентрацию ионов металла в ядре потока постоянной. Рабочие растворы солей металлов, представляющие собой растворы сульфатов меди (И) (х. ч.), цинка (х. ч.) и нитрата кадмия (х. ч.) концентрацией 0.005 моль/дм³ фильтровали с объемной скоростью 1—2 мл/ (см²/мин) через слой сорбента высотой 2.7 см до выравнивания концентрации металла в исходном растворе и в фильтрате, который отбирали в мерные колбы и анализировали.

Для корректировки pH рабочих растворов использовали добавки NaOH и NH₄OH. Измерение pH проводили с помощью pH-метра «pH-121» с точностью 0.02 ед. Температурный режим процесса сорбции поддерживался с точностью ±1 °С за счет использования водяного термостата УТ-2. Концентрацию меди (И) в исходном растворе и фильтрате определяли объемным йодометрическим методом [11], концентрацию цинка (И) и кадмия (И) находили методом комплексонометрического титрования [11]. При исследовании кинетических закономерностей сорбции тяжелых цветных металлов на композиционных сорбентах изотермы сорбции получали в статических условиях при 30 °С и соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 250. Процесс проводили в колбе, помещенной в термостат, при перемешивании механической мешалкой со скоростью 150 об/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионита КУ-2×8 и композиционных сорбентов КУ-2×8 — Fe(OH)₃ и КУ-2×8 — Sn(OH)₂ по меди (И), цинку и кадмию при различной величине pH исходного раствора. Видно, что сорбируемость металлов композиционными сорбентами во всех случаях

Таблица 1. Величины полной динамической обменной емкости катионита КУ-2×8, композиционных сорбентов КУ-2×8 — Fe(OH)₃ и КУ-2×8 — Sn(OH)₂ по меди (II), цинку, кадмию при различной величине pH исходного раствора

Металл	pH раствора	ПДОЕ, ммоль /г		
		КУ-2×8	КУ-2×8 — Fe(OH) ₃	КУ-2×8 — Sn(OH) ₂
Медь	5.1	1.77	2.14	1.79
	10.2	2.39	5.61	-
	10.7	1.92	4.69	-
	11.2	1.57	3.36	-
Цинк	5.5	1.85	2.08	1.91
	11.5	1.63	3.01	-
Кадмий	5.5	1.03	1.99	1.99
	11.8	1.17	2.53	-

превышает аналогичные величины для индивидуального катионита КУ-2×8. Особенно велики преимущества сорбента КУ-2×8 — Fe(OH)₃ при извлечении меди (II). Максимальное значение сорбируемости меди получено при сорбции из растворов с pH = 10.2. В диапазоне pH = 10.2÷10.7 композиционный сорбент КУ-2×8 — Fe(OH)₃ превосходит катионит КУ-2×8 по емкости — в 2.3—2.4 раза. Для композиционного сорбента КУ-2×8 — Sn(OH)₂ значительные различия в сорбируемости по сравнению с КУ-2×8 (примерно в 2 раза) установлены только для кадмия.

Обращает на себя внимание резкое увеличение поглощения меди композиционным сорбентом в щелочной среде, что связано с изменением ионного состояния металла в растворе. С увеличением щелочности среды емкости обоих сорбентов снижаются, что может быть объяснено возрастанием доли анионных и молекулярных форм меди.

По результатам химического анализа фильтратов превышение фонового содержания железа в них обнаружено не было. Выявленные различия в обменной емкости композиционных сорбентов и индивидуального катионита КУ-2×8 могут говорить о более развитой активной поверхности у первых, учитывая пористую структуру ионообменной смолы, внутри зерен которой произошло распределение дисперсной фазы гидроксида металла,

а также, возможно, об отличающемся механизме сорбции. Можно также предположить, что образовавшаяся в порах смолы сорбционно-активная фаза гидроксида металла исключает из процесса наиболее узкие поры ионита, способствуя переводу процесса преимущественно в кинетическую стадию. Это подтверждают не только S-образный вид выходных кривых сорбции металлов (см. рис. 1),

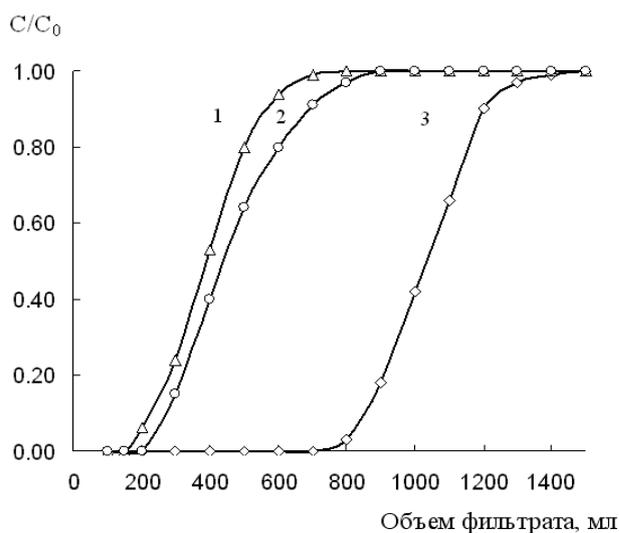


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции кадмия при pH = 5.5 (1), цинка при pH = 5.5 (2), меди (II) при pH = 10.7 (3) композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃

но и экспериментальные данные по сорбции меди «до проскока» сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃ в зависимости от скорости пропускания раствора. Так, изменение динамической обменной емкости (ДОЕ) по меди при увеличении линейной скорости пропускания раствора в 15.3 раза: с 2 до 30 см/мин (от 1.5 до 23 м/час) привело к уменьшению значения ДОЕ всего в 2.5 раза.

Изотерма сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃, полученная в статических условиях (рис. 2), относится к ленгмюровскому типу. Она имеет участок, близкий к линейному, при исходной концентрации меди (II) в растворе от 1 до 5 ммоль/дм³ и равновесной — меньше 0.06 ммоль/дм³. Коэффициент распределения металла в этой области K_d определяется по закону Генри. Он составил $2 \cdot 10^4$ мл/г или $1.6 \cdot 10^4$ мл/мл. При сорбции из растворов с исходной концентрацией металла менее 1 ммоль/дм³ коэффициент распределения достигает $(5-7) \cdot 10^4$ мл/г, а остаточное содержание меди (II) становится ниже 0.001 ммоль/дм³. Полная обменная емкость сорбента в статических условиях в условиях эксперимента составила 1.71 ммоль/г.

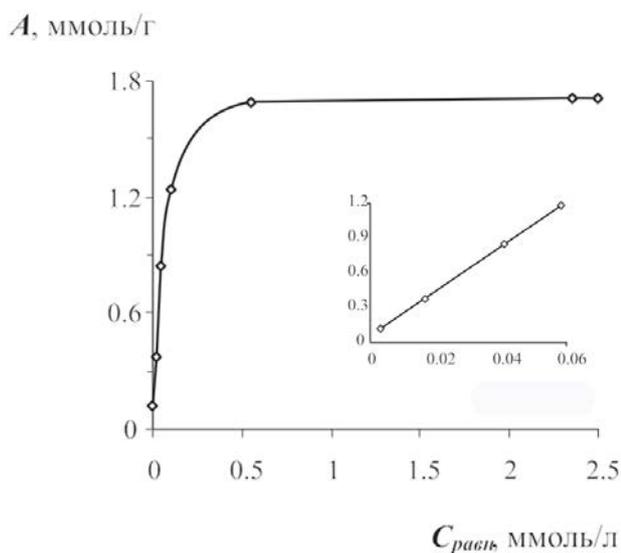


Рис. 2. Изотерма сорбции меди (II) в статических условиях из растворов CuSO₄ композиционным сорбентом КУ-2×8–Fe(OH)₃. Во вставке показан начальный участок изотермы

Внешнедиффузионный кинетический коэффициент β (с⁻¹) был определен методом мгновенного проскока [10], согласно которому на кинетической кривой $C/C_0 = f(\tau)$ (рис. 3) при экстраполяции ее

начального участка к $\tau \rightarrow 0$ наблюдается проскок, равный:

$$C_{\text{мен}} = \exp(-\beta \cdot l/v), \quad (1)$$

где l — толщина слоя сорбента (см), v — линейная скорость фильтрации раствора (см/с).

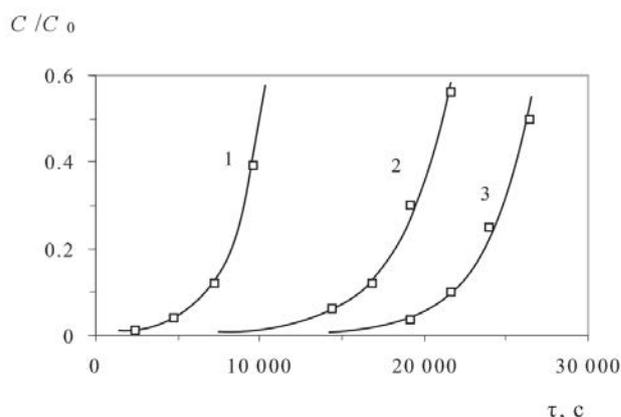


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции меди (II) композиционным ионитом из раствора CuSO₄ с исходной концентрацией 10 (1), 5 (2), 2.5 ммоль/л (3). Скорость фильтрации раствора 0.025 см/с

В табл. 2 приведены данные расчета внешнедиффузионного кинетического коэффициента с оценкой величины достоверности аппроксимации, которая для всех концентраций близка к единице. Это показывает, что экстраполяционные уравнения, рассчитанные по узловым экспериментальным точкам, описывают кинетику сорбции меди (II) с высокой степенью надежности. В дальнейших вычислениях использовалось среднее значение кинетического коэффициента, равное 0.07 с⁻¹.

С помощью зависимости степени заполнения сорбента F от критерия гомохронности Фурье $B\tau$: $F = f(B\tau)$, табулированной в работе [13], найдены значения критерия Фурье для степеней заполнения ионита, соответствующих экспериментальным точкам кинетической кривой. По результатам расчетов был построен график функции $B\tau = f(\tau)$ (рис. 4), представляющий прямую линию (коэффициент корреляции 0.975). Учитывая то, что величина критерия гомохронности определяется из [11] как

$$B\tau = \frac{\bar{D} \cdot \tau}{r^2}, \quad (2)$$

где \bar{D} — коэффициент внутренней диффузии (см²/с), r — радиус частиц ионита (см), тангенс

Таблица 2. Результаты расчета внешне-диффузионного кинетического коэффициента сорбции меди (II) композиционным сорбентом в зависимости от исходной концентрации раствора

Концентрация раствора CuSO ₄ , ммоль/л	Экстраполяционное уравнение	Величина достоверности аппроксимации R ²	Внешне-диффузионный кинетический коэффициент β, с ⁻¹
2.5	$C / C_0 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(3.5 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$	0.999	0.09
5	$C / C_0 = 6 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(3 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$	0.995	0.07
10	$C / C_0 = 3.2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(5 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$	0.998	0.05

угла наклона на рис. 4 будет равен \bar{D}/r^2 . Отсюда вычисленное значение коэффициента внутренней диффузии меди для $r = 0.8$ мм составило $1.94 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

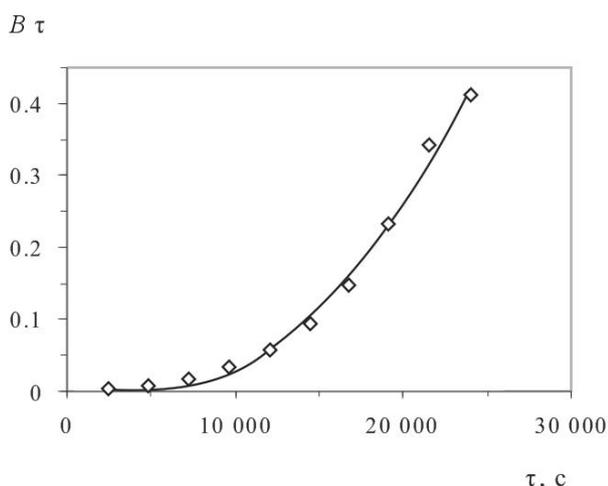


Рис. 4. Зависимость критерия гомохронности Фурье от времени сорбции меди (II) композиционным ионитом при температуре 30 °С

Следует отметить, что функция $B\tau = f(\tau)$ линейна на заключительных этапах сорбции при степени заполнения больше 0.7, то есть в зоне влияния внутренней диффузии. Если рассматривать всю кинетическую кривую $F = f(\tau)$, то зависимость критерия Фурье от времени сорбции меди (II) (рис. 4) описывается уравнением второй степени (величина достоверности аппроксимации 0.995). Среднее значение температурного коэффициента диффузии dD/dT в изучаемом интервале температур составило 1.6% на градус.

Реальный сорбционный процесс всегда смешанно-кинетический, так как внешняя и внутренняя диффузии — его последовательные стадии, однако лимитирующей является та, масштаб времени которой максимален. Оценить относительный вклад внешней и внутренней диффузии можно, используя безразмерный критерий Био [11]. Вычисления показали, что на линейном участке изотермы критерий Био меньше единицы. Наибольшее его значение, равное 0.18, получено для граничного содержания меди (II) в растворе 5 ммоль/л, при котором выполняется закон Генри. Отсюда, лимитирующей стадией процесса сорбции меди на композиционном сорбенте КУ-2×8 — Fe(OH)₃ является внешняя диффузия. Приведенный выше температурный коэффициент диффузии меди (II), также указывает на внешнедиффузионную кинетику сорбции, так как эта величина для внутридиффузионного процесса достигает 4—8% на градус, а в некоторых случаях и выше [11]. Существенный вклад внутренней диффузии наблюдается на заключительных этапах сорбционного процесса, когда доля использованной емкости ионита превышает 0.7 и зависимость $B\tau = f(\tau)$ описывается уравнением прямой (рис. 4). Но эта зона влияния мала, и не определяет в целом скорость процесса.

По данным работы [14], в которой с целью сравнения сорбционной способности по отношению к меди (II), вычислены значения максимально достижимой эффективности концентрирования меди $CE_{\text{макс}}$ для ряда ионообменников, и результатам расчета, выполненного авторами статьи, составлена табл. 3, из которой следует, что использование композиционного сорбента КУ-2×8 — Fe(OH)₃ для динамического концентрирования

меди (II) более эффективно. Так, при сорбции на композиционном сорбенте со скоростью фильтрации 5.25 объемов раствора на один объем ионита в минуту коэффициента распределения меди (II), равного 1 000, можно достичь за 114 минут, тогда как на модифицированной целлюлозе — только за 35 000 минут при скорости фильтрации 0.03 удельных объема раствора.

Особый интерес с точки зрения избирательной сорбции тяжелых цветных металлов представляют композиционные сорбенты с сульфидной активной составляющей. Как уже отмечалось, в качестве халькогенизатора при их синтезе был использован тиокарбамид. Взаимодействию его с ионами металлов для получения из водных растворов сульфидов посвящено много работ, подробный анализ которых был сделан в [15]. Очень важными параметрами осаждения являются pH среды и температура, а также принадлежность металла к той или иной аналитической группе. Металлы группы сероводорода (такие как медь, кадмий) образуют осадки нерастворимых сульфидов при нагревании с тиокарбамидом уже в слабощелочной среде, причем pH начала осаждения зависит от произведения растворимости соответствующего сульфида: чем меньше значение произведения растворимости, тем ниже pH начала осаждения фазы сульфида металла. Металлы сернистого аммония (в нашем случае цинк) осаждаются труднее: осаждению сульфида предшествует обычно образование фазы гидроксида.

Приведенные в работе [15] данные демонстрируют, что реакция образования сульфида металла может протекать путем распада образовавшегося комплексного соединения металла с тиокарбамидом. Не исключена также гетерогенная реакция осажденного гидроксида металла с адсорбированным тиокарбамидом, обеспечивающая его сульфидизацию. При модификации КУ-2×8 сульфидом меди (II) визуально наблюдалось потемнение гранул смолы, при синтезе КУ-2×8 — PbS гранулы катионита КУ-2×8 приобретали темно-серую окраску со свинцовым блеском, а при синтезе сорбента КУ-2×8 — ZnS — белесоватый оттенок.

В работе было исследовано влияние температуры тиокарбамидного раствора при синтезе композиционных сорбентов на примере КУ-2×8 — CuS. Было установлено, что оптимальной с точки зрения емкости по ионам Cu²⁺ является температура щелочного раствора тиокарбамида, обеспечивающего образование сульфидной компоненты в матрице катионита 70 °С.

Кинетические кривые сорбции меди (1), кадмия (2), цинка (3) композиционным сорбентом КУ-2×8 — PbS из растворов их солей концентрацией 0.005 ммоль/дм³ при pH = 5.7 приведены на рис. 5. Их форма демонстрирует, что как и в случае с композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃ кинетика сорбции металлов имеет активный характер. Величины полной динамической обменной емкости композиционных сорбентов КУ-2×8 — CuS,

Таблица 3. Максимально достижимая эффективность концентрирования меди (II) и соответствующее ей время сорбции из раствора при pH 5 для ряда ионообменников ($K_{конц} = 1 \cdot 10^3$; $S = 0.95$)

Модель, описывающая сорбционный процесс	Кинетический параметр модели*	$K_d \cdot 10^4$, мл/г	Сорбент	$CE_{макс}$, мин ⁻¹	τ , мин
Внешне-диффузионная	0.07	2	Композиционный ионит на основе КУ-2×8 и гидроксида железа (III)	5.25	114
	0.03	2	ЦАГ (целлюлоза с гидроксамовыми группировками)	0.03	35 000
Внутри-диффузионная	160	0.2	Клиноптилолит (природный цеолит)	0.1	23 000
	1.8	2.8	АНКБ-50	3.4	314
	5.5	0.7	АНКБ-2	0.6	1 960
	0.3	1.9	АНКФ-1	0.2	5 800

* Кинетический параметр для внешне-диффузионной модели (с⁻¹), для внутри-диффузионной — $D \cdot 10^{-10}$ (см²/с).

Таблица 4. Полная динамическая обменная емкость композиционных сорбентов КУ-2×8 – CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS по меди (II), цинку, кадмию

Металл	КУ-2×8 – CuS		КУ-2×8 – ZnS		КУ-2×8 – PbS		КУ-2×8
	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	ммоль/г
Медь (II)	117.06	1.84	142.46	2.24	129.98	2.04	1.77
Цинк	79.36	1.21	129.17	1.97	114.70	1.75	1.91
Кадмий	219.40	1.95	234.56	2.08	195.80	1.75	1.05

КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS по меди (II), кадмию, цинку приведены в табл. 4. Анализ полученных данных и сравнение их с результатами сорбции металлов на индивидуальном катионите КУ-2×8 позволяют сделать вывод, что синтезированные композиты практически не уступают ему по своим сорбционным характеристикам, а в ряде случаев даже превосходят. Так, наиболее высокие величины сорбционной емкости имеет композиция КУ-2×8 — ZnS, особенно по меди и кадмию.

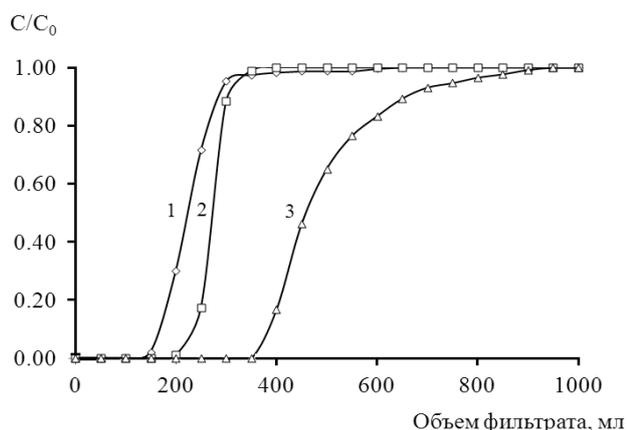


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции цинка (1), кадмия (2), меди (3) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS

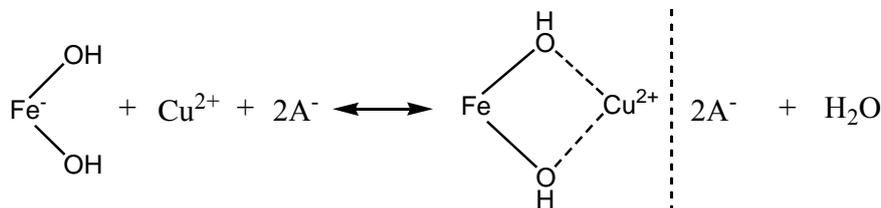
Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что композиционные сорбенты как с гидроксидной, так и сульфидной составляющей в большинстве случаев обладают более высокой сорбционной емкостью по исследованным металлам в сравнении с универсальным катионитом КУ-2×8. Это можно связать с тем, что для композиционных сорбентов с активной гидроксидной и сульфидной компонентой удержание ионов металлов будет осуществляться за счет активных групп гидроксидов и сульфидов иммобилизованных в их матрице. В таком случае сорбция метал-

лов будет протекать по механизму отличному от ионного обмена.

Объяснение полученных результатов возможно, основываясь на предлагаемом нами механизме координационной сополимеризации. Проявление этого механизма у гидроксидных сорбентов рассматривалось и обсуждалось нами в [16]. Склонность к этому механизму сорбции на гидроксидах имеют металлы, способные образовывать устойчивые гидроксокомплексы, а на сульфидах, имеющие сродство к сульфидной сере. Процесс основывается на образовании координационных связей ионов металлов с OH⁻ или S²⁻ группами сорбента. Можно предположить, что для композиционных сорбентов с активной гидроксидной компонентой предложенный механизм сорбции будет сильнее проявляться в области pH образования гидроксокомплексов металлов. Действительно, по сравнению с КУ-2×8 для композиции КУ-2×8 — Fe(OH)₃ наблюдается значительное повышение сорбируемости исследуемых металлов в области pH = 10.2÷11.8 (табл. 1). Следует сказать, что величина емкости сорбента по металлу в зависимости от pH во многом определяется изменением его ионного состояния в растворе. Так максимальное значение ПДОЕ сорбента по меди соответствует условиям образования гидроксокомплексов металла с наибольшим соотношением OH⁻/Cu⁺². Снижение сорбируемости при pH выше 10.2 можно связать с повышением концентрации гидроксид-ионов в системе и возрастанием в связи с этим доли отрицательно заряженных комплексных форм меди, менее склонных сорбироваться по механизму координационной сополимеризации. Выявленная закономерность характерна для сорбции других тяжелых металлов. При поглощении металлов происходит образование поверхностных сорбционных комплексов за счет координационных

связей ионов металлов (или их частично гидризованных форм) с OH⁻ группами Fe(OH)₃. Устойчивость таких комплексов выше у металлов,

характеризующихся более высоким сродством к гидроксильной группе. Для ионов Cu²⁺ процесс сорбции может быть описан следующей схемой:



Важным доказательством предложенного механизма является ряд селективности, составленный с использованием величин сорбируемости из щелочных растворов меди (II), цинка, кадмия композиционным сорбентом КУ-2×8 — Fe(OH)₃, полностью совпадающий с увеличением показателей константы нестойкости их гидросокомплексов, преобладающих в слабощелочной среде Me(OH)₂, Me(OH)₃ [17]:

	Cu ²⁺ >	Zn ²⁺ >	Cd ²⁺ ,
pK _{Me(OH)₂}	13.68	11.3	8.33
pK _{Me(OH)₃}	17.0	13.14	9.02.

Аналогичным образом данные, представленные в табл. 4, показывают, что композиционные сорбенты КУ-2×8 — CuS, КУ-2×8 — ZnS, КУ-2×8 — PbS извлекают ионы меди (II), цинка и кадмия в соответствии с рядом селективности, коррелирующим с показателями произведения растворимости соответствующих сульфидов металлов [17]:

ПДООЕ	Cu ²⁺ >	Cd ²⁺ >	Zn ²⁺
pПР _{MeS}	35.2	26.1	21.6.

Полученные в работе результаты показали высокую перспективность использования композиционных сорбентов с гидроксидной и сульфидной активной компонентой для извлечения из водных растворов тяжелых цветных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., В. С. Пахолков В. С. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
2. Скороходов В. И., Аникин Ю. В., Радионов Б. К. и др. // Цветные металлы. 2000. (11—12), С. 71.
3. Andrzej W. Trochimczuk., Bozena N. Kolarz., Dorota Jermakowicz-Bartkowiak // J. European Polymer. 2001. P. 559—564.

4. Вольхин В. В., Львович В. И. Приготовление труднорастворимых гидратированных сульфидов в гранулированной форме и их сорбционные свойства. Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1977. С. 73—77.

5. Львович В. И. Гранулированные сульфиды и гидроксиды металлов, их сорбционные свойства и применение в колоночной хроматографии. М.: МИТХТ, 1969. С. 23.

6. Бекренев А. В., Пяртман А. К. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 6. С. 938—942.

7. Бекренев А. В., Пяртман А. К., Холодкевич С. В. // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 6. С. 943—947.

8. Марков В. Ф., Формазюк Н. И., Макурин Ю. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 1. С. 29.

9. Марков В. Ф., Формазюк Н. И., Макурин Ю. Н. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 3 (47). С. 104.

10. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.

11. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

12. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969. 1206 с.

13. Reichenberg D. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 589—597.

14. Ковалев И. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5. С. 309—314.

15. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.

16. Пахолков В. С., Марков В. Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. № 5. С. 36.

17. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 94—104.

Марков Вячеслав Филиппович — заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт, Уральский институт ГПС МЧС России; тел.: (343) 3759318, e-mail: v. f.markov@ustu.ru

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт, Уральский институт ГПС МЧС России; тел.: (343) 3759318, e-mail: mln@ural.ru

Иканина Елена Васильевна — ассистент, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт; тел.: (343) 3759318, e-mail: Ikael@yandex.ru

Бобылев Артем Евгеньевич — аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, химико-технологический институт; тел.: (343) 3759318, e-mail: boblv@e1.ru

Markov Vyacheslav F. — Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology, Ural Institute of Ministry for Emergency Situations of Russia; tel.: (343) 3759318, e-mail: v. f.markov@ustu.ru

Maskaeva Larisa N. — Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology, Ural Institute of Ministry for Emergency Situations of Russia; tel.: (343) 3759318, e-mail: mln@ural.ru

Ikanina Elena V. — Assistant, Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology; tel.: (343) 3759318, e-mail: Ikael@yandex.ru

Bobylev Artem E. — postgraduate student, Department of Physical and Colloid Chemistry, Ural federal university named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Institute of Chemistry and Technology; tel.: (343) 3759318, e-mail: boblv@e1.ru