



УДК 541.183

## Сорбционная очистка проточных растворов от меди (II) концентратом глауконита ГБМО

Вигдорович В.И.<sup>1</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>2</sup>, Николенко Д.В.<sup>2</sup>, Протасов А.С.<sup>2</sup><sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 16.12.2012 г.

### Аннотация

Изучено сорбционное извлечение простых ( $\text{pH} = 5$ ) и комплексных (аммиакаты,  $\text{pH} = 7$ ) ионов меди(II) из проточного нитратного раствора как функция линейной скорости потока, высоты слоя сорбента, в качестве которого использован 95%-ный концентрат глауконита, и  $\text{pH}$  среды. Показана возможность практически 100%-го извлечения меди в течение длительного времени даже при высоте слоя сорбента не более 1,5 см.

**Ключевые слова:** медь(II), катионы, простые, комплексные, извлечение, скорость, поток, водородный показатель, высота слоя, глауконит, нитратный раствор

Sorption extraction of simple copper ions ( $\text{pH} = 5$ ) and complex ones (ammoniates,  $\text{pH} = 7$ ) from flowing nitrate solution has been studied as a function of lineal flux rate, sorbent layer height and medium  $\text{pH}$ . The sorbent is 95% glauconite concentrate.

Possibility of practically 100% extraction of copper for prolonged time even at the sorbent height no more than 1,5 cm is shown.

**Keywords:** copper(II), cation, simple, complex, extraction, flux, rate, hydrogen index, layer height, glauconite, nitrate solution

### Введение

Сорбционная очистка сточных и технологических вод от катионов  $\text{Cu(II)}$ , судя по литературным данным, представляется достаточно перспективной и оправданной в силу минимальных затрат на организацию и проведение непрерывного процесса [1]. Известен способ сорбционной очистки сточных вод от ионов меди(II) активированным углем; кварцево-глауконитовым песком с содержанием глауконита 60-80% [3]; композиционным сорбентом на основе катионита КУ-2х8 и гидроксида железа (III) [4]; доломитом [5, 6]; алюмосиликатами [7]; отходами углеродных перевязочных материалов [8]; волокнистыми карбоксильными ионитами [8].

Согласно [9], для сорбционной очистки от  $\text{Cu(II)}$  целесообразно использовать концентрат глауконита. Предварительное изучение возможности и глубины сорбции незакомплексованных катионов  $\text{Cu(II)}$  [10], кинетики извлечения их сорбентом, влияния предшествующей кислотной обработки (3 М  $\text{HCl}$ ), в том числе с использованием различных фракций глауконита Бондарского месторождения

Тамбовской области ГБМТО [11], и изотерм их сорбции [12], показало целесообразность проведения дальнейших исследований.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности 95%-го концентрата ГБМТО при извлечении катионов меди (II) из нитратных водных растворов.

## Эксперимент

Исследована сорбционная способность 95%-го концентрата глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области по отношению к катионам меди(II) из проточных нитратных растворов с исходной концентрацией сорбента 220 мг/л при комнатной температуре. Нитрат меди(II) получали растворением навески металлической меди марки М1 с массовой долей 99,94% по основному веществу в концентрированной азотной кислоте квалификации «х.ч.» Сорбционная колонка не отличалась от описанной в [11], позволяла задавать линейную скорость потока  $\nu$  в широких пределах и контролировать во времени высоту столба сорбента, которая изменялась в пределах от 0,5 до 1,5 см. Величину  $\nu$  изменяли в интервале от 0,38 – 0,85 м/ч. Концентрацию катионов меди(II) в растворе во времени на выходе из адсорбера оценивали обратным комплексометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии мурексида [13]. Исходные растворы в связи с гидролизом соли по катиону имели величину рН, близкую к 5, что показано экспериментально и расчетным методом. Для повышения водородного показателя до 7 использовали концентрированный раствор аммиака. Оценивали коэффициент сорбционного извлечения загрязнителя, представляющий собой разность между исходной и наблюдающейся в анализируемые моменты времени концентрацией катионов Cu(II) к её начальной величине.

## Теоретический анализ состава растворов

В связи со снижением в процессе сорбции концентрации катионов Cu(II), гидролизующихся по уравнению (1)



происходит непрерывное изменение водородного показателя среды. Величина рН может быть рассчитана из зависимости ( $K_w$  принято равным  $10^{-14}$ )

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C, \quad (2)$$

где  $K_b$  и  $C$  – соответственно константа диссоциации слабого основания, образующего соль, по второй степени, равная для  $\text{Cu}(\text{OH})_2$   $3.4 \cdot 10^{-7}$  [14, 15], и концентрация гидролизующихся катионов, моль/л. Результаты расчетов по уравнению (2) представлены на рис.1 (кривая 1), из которого следует, что по мере снижения содержания катионов Cu (II) рН раствора существенно возрастает.

Увеличение рН исходных растворов с 5 до 7 проводили добавлением необходимого количества концентрированного раствора аммиака при экспериментальной фиксации водородного показателя среды. В этом случае возникают аммиакаты меди [16, 17].

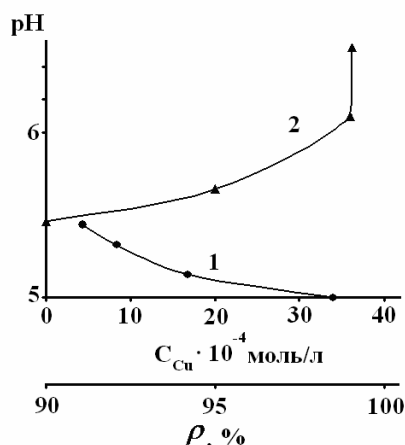
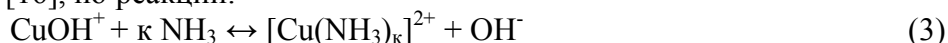


Рис. 1. Зависимость рН используемого модельного раствора нитрата меди от концентрации катиона Cu(II) (1) и коэффициента его извлечения ( $\rho$ , (2)).

Расчет по уравнению (2), 20°C

Согласно [16], по реакции:



образуется тетрамин, все внутренисферные лиганды которого равноценны. Величина  $k$  подтверждается и сопоставлением констант нестойкости комплексных катионов (таблица).

Таблица. Константа нестойкости катионов, образующихся по реакции (3), как функция величины  $k$  [17]

Константа нестойкости при величине $k$ :				
1	2	3	4	5
$7 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$	отсутствуют

Таким образом, в исследуемом случае в растворе с  $\text{pH} = 7$  присутствуют преимущественно комплексные катионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Помимо реакции (3), рост величины рН обусловлен основностью аммиака, в результате чего протекает его протонирование по уравнению



Это подтверждается значением  $\text{pK}_a$  иона аммония, который по данным кондуктометрических измерений равен в воде 9,27 [18]. Однако вклад реакции (4) в рост рН среды, видимо, невелик. Это следует из потребности возрастания  $C_{\text{OH}^-}$  от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  моль/л.

## Обсуждение результатов

Из самых общих соображений следует, что глубина сорбционного извлечения меди из проточных растворов определяется большим количеством факторов, как правило, достаточно легко и технологично регулируемых и важных для разработки научных представлений и технологической реализации процесса. К ним следует отнести, в частности, удельную массу сорбента по активному началу, характер и уровень его предварительной подготовки, включая, например, кислотную и термическую обработки, рН растворов, линейную скорость потока. Не меньшее значение имеет высота слоя сорбента и его фракционный состав. Мы не отмечаем

роль химического и фазового состава в связи с тем, что исследуется глауконит только Бондарского месторождения Тамбовской области и последние факторы в этом случае не оказывают влияния, ибо остаются неизменными.

Растворы с исходным  $pH$ , равным 5. Рост высоты слоя сорбента  $h$  от 0,5 до 1 см повышает, а линейной скорости потока с 0,38 до 0,85 м/ч понижает глубину извлечения катионов меди(II), причем значительный проскок наблюдается уже через пять минут от начала сорбции (рис.2). При наибольшей величине  $U$  полное прекращение сорбции, обусловленное, в первом приближении, насыщением адсорбционной емкости, имеет место через 40 ( $h = 0,5$  см) или 60 минут ( $h = 1$  см) от её начала.

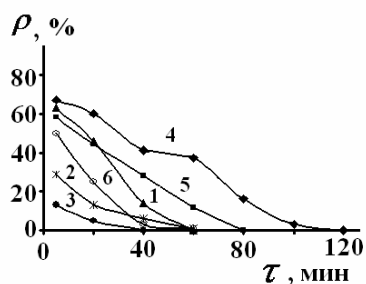


Рис. 2 Влияние продолжительности сорбции, линейной скорости потока и высоты слоя сорбента на коэффициент извлечения катионов  $Cu(II)$  из нитратного раствора при исходной величине  $pH$ , равной 5.

$U$ , м/ч: 1 и 4 – 0,38; 2 и 5 – 0,57;  
3 и 6 – 0,8

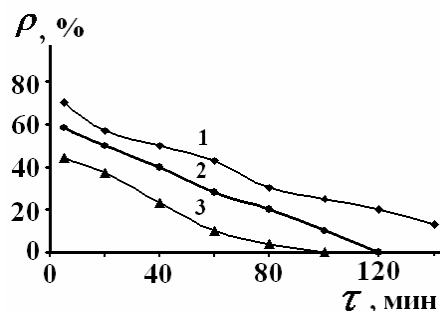


Рис. 3. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока при  $pH_{исх} = 5$  на глубину извлечения  $Cu(II)$  из нитратного раствора 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 1,5 см.  $U$ , м/ч:  
1 – 0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

Увеличение высоты слоя сорбента до 1,5 см незначительно повышает величину коэффициента извлечения и время полного прекращения сорбции (рис. 3). Предельная динамическая емкость сорбента  $\Gamma_{\infty}$  снижается в этих условиях с ростом величины  $U$  и уменьшением высоты его слоя, составляя максимально порядка 4 мг/г при  $U = 0,38$  м/ч и  $h = 1,5$  см (рис. 4).

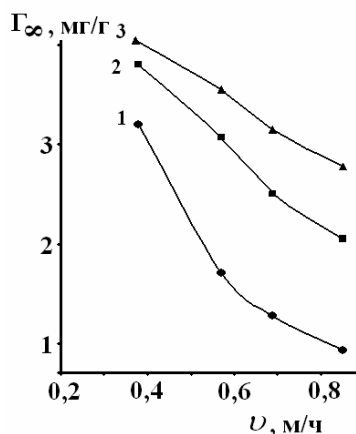


Рис. 4. Влияние линейной скорости потока ( $pH_{исх}=5$ ) и высоты слоя адсорбента на предельную динамическую емкость 95%-го концентрата глауконита по отношению к катионам  $Cu(II)$ .  $h$ , см: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

С ростом скорости потока в 2,24 раза (0,85 м/с)  $\Gamma_{\infty}$  составляет порядка 2,75 мг/г, снижаясь, таким образом, примерно, на 30%. Сопоставление удельной массы поглощенной меди за первые 5 минут сорбции (рис. 3, кривая 1) с величиной  $\Gamma_{\infty}$  показывает, что отношение  $\Gamma_5 / \Gamma_{\infty}$  составляет 0,35, т.е. динамическая сорбционная емкость насыщена не более, чем на 35%. Следовательно, причина проскока катионов меди (II) обусловлена не емкостными характеристиками сорбента, а малой скоростью сорбции (число в нижнем индексе указывает промежуток времени от начала сорбции, мин).

*Растворы с исходным рН, равным 7.* Изменение рН может сказаться на природе центров адсорбции природного минерала, однако, не изменяет его кристаллографическую структуру. Вместе с тем, повышение рН раствора добавкой аммиака существенно меняет природу частиц адсорбата, которыми в этом случае становятся комплексные ионы. Оба эти фактора способны заметно сказаться на кинетике сорбции и сорбционной емкости глауконита.

Действительно, уже при высоте слоя сорбента равной 0,5 см и  $\text{pH} = 7$  сорбция катионов меди существенно возрастает. Однако, проскок даже при наименьшей линейной скорости потока элюата не наблюдается только в первые 5 минут (рис. 5). Вместе с тем, существенно возрастает и динамическая удельная адсорбция по сравнению с  $\text{pH} = 5$ . Так, при величине  $\rho$ , равной 90%, для линейных скоростей потока 0,38; 0,57 и 0,85 м/ч она составляет соответственно 27, 20 и  $\sim 3,0$  мг/г.

Увеличение вдвое высоты слоя адсорбента позволяет достичь полного (в пределах чувствительности анализа) извлечения  $\text{Cu}$  (II) уже в течение 1 часа ( $\nu = 0,38$  м/ч) (рис. 6). Значительно возрастает  $\rho$  и при двух других скоростях потока ( $\tau = \text{const}$ ), что следует из сопоставления рис. 5 и 6.

Дальнейший рост величины  $h$  в полтора раза позволяет без проскока извлекать медь в течение 40 минут при повышении линейной скорости потока по сравнению с минимальной в 1,5 раза (рис.7). Причем при  $\nu$ , равной 0,38 м/ч, этот период достигает более полутора часов и лишь в последующие 0,5 часа  $\rho$  снижается до 95%. Изменение условий сорбции приводит к значительному возрастанию и полной динамической емкости сорбента (рис. 8) по сравнению с величинами, наблюдаемыми при  $\text{pH} = 5$  (рис. 4).

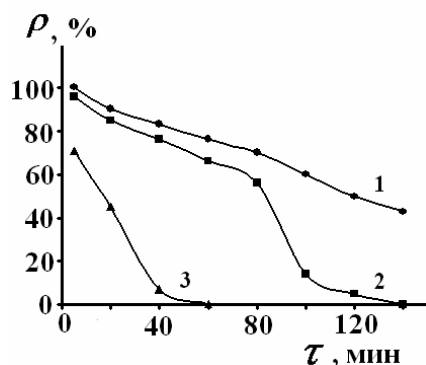


Рис. 5. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока на глубину извлечения комплексных катионов  $\text{Cu}$ (II) 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 0,5 см из нитратного раствора с  $\text{pH}=7$ .  $\nu$ , м/ч: 1–0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

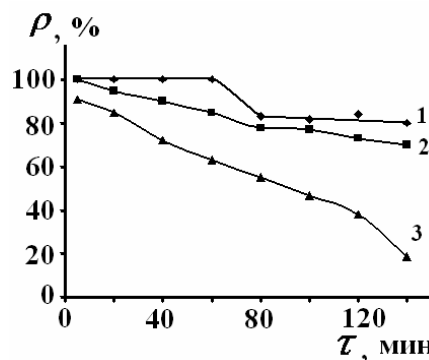


Рис. 6. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока на глубину извлечения комплексных катионов  $\text{Cu}$ (II) 95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 1,0 см из нитратного раствора с  $\text{pH}=7$ .  $\nu$ , м/ч: 1–0,38; 2 – 0,57; 3 – 0,85

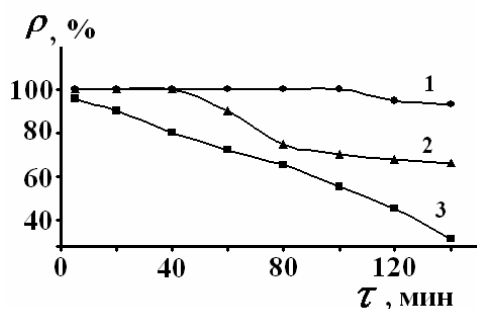


Рис. 7. Влияние продолжительности сорбции и линейной скорости потока на глубину извлечения комплексных катионов  $\text{Cu}(\text{II})$  95%-м концентратом глауконита при высоте слоя сорбента 1,5 см из нитратного раствора с  $\text{pH} = 7$

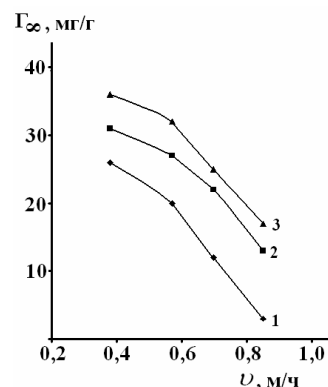


Рис. 8. Влияние линейной скорости потока и высоты слоя 95%-го концентрата глауконита на его предельную динамическую емкость при комнатной температуре и  $\text{pH} = 7$ .  
 $h$ , см: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5

## Заключение

При  $\text{pH}$ , равном 7, в присутствии комплексных катионов меди (II) в виде аммиакатов можно практически нацело извлечь их из проточных растворов уже при высоте слоя адсорбента 1,5 и даже 1,0 см. В технологических условиях рост высоты сорбирующего слоя в несколько раз обеспечит полную очистку от меди в проточном растворе его больших объемов без проскока загрязнителя.

Динамическая сорбционная емкость природного минерала глауконита достаточно велика и составляет не менее 35 мг/г уже при  $h = 1.5$  см и  $\nu = 0,38$  м/ч, повышаясь по мере увеличения высоты слоя адсорбента за счет возрастания времени контакта раствора с глауконитом.

При  $\text{pH} = 5$  в присутствии незакомплексованных катионов  $\text{Cu}(\text{II})$  не удастся достичь их глубокого извлечения. Для этого, видимо, требуется организация многоступенчатого процесса сорбции.

## Список литературы

1. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия. 1980. 196 с.
2. Авторское свидетельство 1495308, класс C02F1/62, бюллетень изобретений №27, 1989.
3. Патент РФ 2137717, класс C02F1/28, пр. 14.11.1995, утверждено 20.09.1999.
4. Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н. Исследование ионообменных свойств композиционного адсорбента на основе катионита КУ-2х8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди(II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10 №6. С. 830 – 839.
5. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. №3. С. 350 – 356.

6. Никифоров А.Ю., Ильина И.А. Исследование природного минерала доломита и его термодиффузионных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. №4. С. 138 – 142.

7. Гельфман М.И., Тарасова Ю.В. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного адсорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность. 2002. №8. С. 119 – 125.

8. Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Медяк Г.В. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. №2. С. 253 – 258.

9. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита. Диссертация... канд. хим. наук. Челябинск, 2004. 140 с.

10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. №1. С.121-126.

11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. № 6. С. 930 – 937.

12. Вигдорович В.И., Богданова Е.П., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. Влияние рН раствора на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. № 6. С. 913 – 921.

13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.

14. Рабинович В.А., Захавин З.Я. Краткий справочник химика Л.: Химия 1977. 376 с.

15. Справочник химика (под редакцией Б.П. Никольского). М.: Л.: 1964. Т.3. 1006 с.

16. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностранной литературы. 1981. 308 с.

17. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 207 с.

18. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: - Л.: Химия 1964. 180 с.

---

**Вигдорович Владимир Ильич** – д.х.н., заслуженный деятель науки и техники РФ, проф. кафедры «Химия наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета. Тамбов

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Николенко Денис Валериевич** – аспирант 3-го года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Протасов Артем Сергеевич**, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Vigdorovich Vladimir I.** – Doctor of Chemistry, professor of department «Chemistry of Nanomaterials», Tambov State Technical University, Tambov

**Tsygankova Lyudmila E.** – Doctor of Chemistry, professor, chief of Analytical and Non-organic Chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov

**Nikolenko Denis V.** – post-graduate student of the third course, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov

**Protasov Artyom Sergeevich**, Candidate of Chemistry, Senior Lecturer of Analytical and Non-organic Chemistry department, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, e-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)