



УДК 544.723.21:546.562

Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II)

Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н.

*Уральский государственный технический университет –
УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 25.03.2010 г.

Аннотация

Представлены результаты исследований сорбции меди (II) из растворов CuSO_4 композиционным сорбентом на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III), вычислены коэффициенты распределения для изучаемого иона металла. Установлено, что процесс сорбции описывается моделью Ленгмюра, определена удельная поверхность ионита. Изучена кинетика ионного обмена, рассчитан коэффициент гелевой диффузии меди (II).

Ключевые слова: композиционный сорбент, сильнокислотный катионит, гидроксид железа, катионы меди (II), ионный обмен

The copper (II) sorption research results from CuSO_4 aqueous solutions with composite sorbent based on cation exchanger CU-2×8 and iron (III) hydroxide were represented, the distribution coefficients to metal ion under investigation were computed. It was determined that Langmuir model describes the sorption process; specific surface of the ion exchanger was defined. The ion exchange kinetics was studied, the gel diffusion coefficient of copper (II) ion was calculated.

Keywords: composite sorbent, strong-acid cation exchanger, iron hydroxide, copper (II) cations, ion exchange

Введение

На сегодняшний день проблема очистки стоков, содержащих тяжелые металлы, остро стоит перед предприятиями, имеющими на балансе машиностроительные, металлургические и электрохимические производства. Сорбционный метод обезвреживания сточных вод является одним из перспективных направлений по защите гидросферы. Использование органических смол, содержащих ионообменные или комплексообразующие группы, и гидроокисей переходных металлов для очистки стоков широко освещено в литературе. На стыке этих двух групп находятся сорбенты с неорганической основой и нанесенным на поверхность органическим модификатором. К другой комбинации сорбционных соединений относятся иониты на основе органических полимеров, выступающих в роли матрицы, с диспергированной гидроксидной фазой многовалентных металлов. Бекренев А.В., Пяртман А.К., Холодкевич С.В. исследовали композиционные

сорбенты на основе пористых носителей (угля КАД и еловых опилок) и гидратированных диоксидов марганца (IV) и циркония (IV) [1, 2]. Но о сорбентах такого вида в литературе недостаточно сведений.

Гидроксид железа (III) относится к ионообменным материалам высокой селективности, о чем свидетельствуют многочисленные научные работы. Но из-за ряда присущих ему недостатков: неудовлетворительные гидродинамические, механические и кинетические свойства, сложность гранулирования – гидроксид железа (III) не нашел широкого применения в производственном секторе. Авторами была разработана технология получения композиционного сорбента на основе универсального катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) [3, 4], которая позволяет в значительной мере устранить перечисленные выше недостатки ионита.

Цель данной работы: исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) по отношению к катионам Cu^{2+} , определение его сорбционных характеристик, изучение кинетики сорбции, а также экспериментальное подтверждение целесообразности применения сорбента для очистки производственных стоков до уровня ПДК рыбохозяйственных водоемов по меди (II) 0,001 мг/дм³.

Эксперимент

Используемый в работе ионит представляет собой гранулы темно-коричневого цвета со средним диаметром зерна 700-800 мкм, массовая доля гидроксида железа в сорбенте составляет 15-16 %. Для изучения сорбции ионов Cu^{2+} в статических условиях 1 г образца ионита заливали растворами сульфата меди (II) известной концентрации. Величина рН исходных растворов составляла 5,2, соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 250. Сорбцию изучали в температурном диапазоне от 25 до 60 °С с использованием водяного термостата, настроенного на нужную температуру, точность термостатирования ± 1 °С. Перемешивание системы осуществляли с помощью механической мешалки со скоростью 150 об/мин. Кинетические исследования сорбционного взаимодействия в системе «0,01 н раствор CuSO_4 – композиционный сорбент» были проведены при различных соотношениях твердой и жидкой фаз в пределах от 1 : 250 до 1 : 500, интенсивность перемешивания варьировалась от 100 до 200 об/мин в зависимости от условий опыта. Равновесную жидкую фазу анализировали на содержание сорбата. Для фотоколориметрического определения микроколичеств меди использовался гексацианоферроат калия, в остальных случаях применялся объемный йодометрический метод анализа [5].

Удельную поверхность сорбента определяли методом БЭТ. Сущность метода заключается в измерении объема газа, сначала предварительно адсорбированного на поверхности анализируемой пробы из потока рабочей азотогелиевой смеси при температуре жидкого азота, а затем десорбированного при повышении температуры [6].

Обсуждение результатов

На основании полученных данных рассчитывали статическую емкость сорбента по меди (II) (мг-экв/г)

$$COE = \frac{(C_0 - C_{равн})}{m} \cdot V_{p-ра}, \quad (1)$$

коэффициент распределения K_d (мл/г)

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{равн})}{C_{равн} \cdot m} \cdot V_{p-ра}, \quad (2)$$

и степень сорбции S (%)

$$S = \frac{C_0 - C_{равн}}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где C_0 и $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрация меди (II) в растворе (мг-экв/л); $V_{p-ра}$ – объем раствора (л); m – навеска ионита (г). Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициент распределения, степень сорбции и статическая обменная емкость композиционного сорбента при извлечении меди (II) из растворов CuSO_4 (рН = 5,2)

C_0 , мг-экв/л	1	3	7	10	15	18
$C_{равн}$, мг-экв/л	<< 0,01	0,03	0,08	0,15	1,11	4,72
K_d , мл/г	43 810	21 340	20 620	15 000	3 030	730
S , %	99,43	98,84	98,8	98,36	92,39	74,36
COE , мг-экв/г	0,24	0,74	1,69	2,36	3,38	3,42

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод о высокой сорбционной активности исследуемого ионита по отношению к меди (II). В растворах с исходной концентрацией металла до 30 мг/л (≈ 1 мг-экв/л) ионит обеспечивает практически полную очистку: степень извлечения меди (II) близка к 100 %, а ее остаточное содержание сопоставимо с ПДК рыбохозяйственных водоемов. В растворах с начальной концентрацией меди (II) до 250 мг/л после сорбционного взаимодействия степень извлечения ионов металла составляет более 98,5 % (рисунок 1).

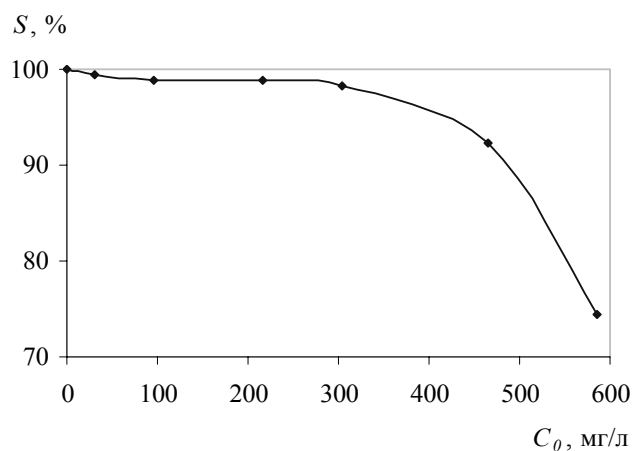


Рис.1. Зависимость степени сорбции от концентрации меди (II) в исходном растворе CuSO_4

Количество поглощенных ионов закономерно увеличивается с ростом их содержания в исходном растворе. На изотерме сорбции (рисунок 2) отмечается резкий подъем в области малых равновесных концентраций меди (II), на котором количество сорбированного иона металла практически пропорционально его содержанию в растворе (участок Генри), и характерный участок насыщения сорбента в выбранных условиях. Статическая обменная емкость ионита, контактирующего с растворами, исходная концентрация которых более 15 мг-экв/л, составляет 3,4 мг-экв/г (таблица 1). Для сорбционного взаимодействия, характеризующегося степенью извлечения металла, превышающей 98,5 % (восходящая часть изотермы), среднее значение коэффициента распределения равно 21 000 мл/г.

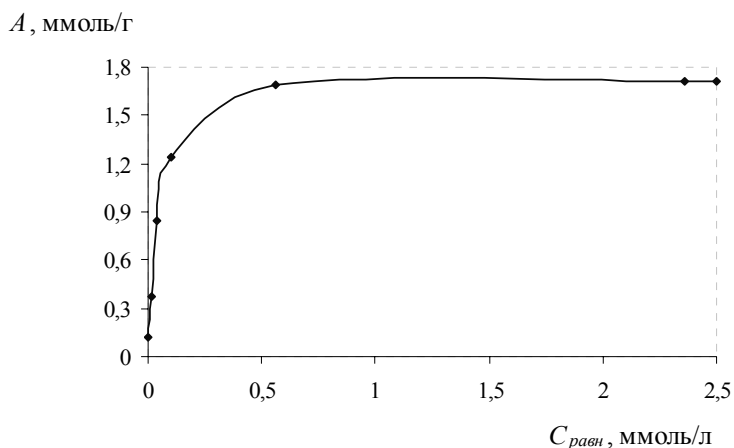


Рис.2. Изотерма сорбции меди (II) композиционным сорбентом (температура опыта 30 °С)

Для описания сорбционного процесса было использовано несколько моделей, приведенных в табл. 2, где A – количество сорбированной меди (II) (ммоль/г), k_L и A_∞ , k_F и n , k_T и α – константы изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно. Модель Ленгмюра основана на следующих предположениях: во-первых, все активные центры однородной поверхности ионита обладают равной энергией и энтальпией сорбции, во-вторых, между адсорбированными молекулами, образующими мономолекулярный слой, нет взаимодействия. В модели Фрейндлиха допускается, что распределение числа адсорбционных центров на энергетически неоднородной поверхности сорбента носит экспоненциальный характер. Теплота адсорбции в изотерме Фрейндлиха находится в логарифмической зависимости от степени заполнения поверхности, в отличие от модели Темкина, в которой данная зависимость линейная [7].

Таблица 2. Модели изотерм сорбции

Изотерма	Линейная форма	Коэффициент корреляции
Ленгмюра $A = A_\infty \frac{k_L \cdot C_{равн}}{1 + k_L \cdot C_{равн}}$	$\frac{C_{равн}}{A} = \frac{C_{равн}}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot k_L}$	0,999
Фрейндлиха $A = k_F \cdot C_{равн}^{1/n}$	$\lg A = \lg k_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{равн}$	0,914
Темкина $A = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln(k_T \cdot C_{равн})$	$A = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\alpha} \cdot \ln C_{равн}$	0,965

Из значений коэффициентов корреляции (таблица 2) видно, что полученные экспериментальные данные по сорбции меди (II) наилучшим образом описываются моделью Ленгмюра. Экспериментальные данные в координатах « $C_{\text{равн}} / A - C_{\text{равн}}$ » хорошо укладываются на прямую линию, значения параметров k_L и A_∞ определены графическим методом из рис. 3. Предельная адсорбция A_∞ равна 1,85 ммоль/г, константа адсорбционного равновесия k_L , характеризующая энергию взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента, составляет 19,73 л/ммоль.

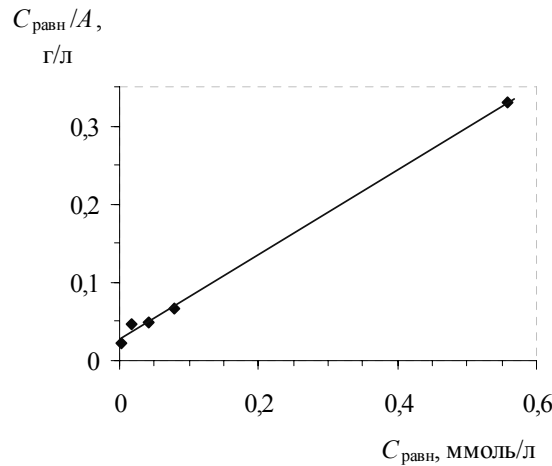


Рис.3. Графическое решение изотермы Ленгмюра

Экспериментально определенная емкость монослоя A_∞ позволяет вычислить удельную поверхность сорбента:

$$S_{\text{уд}} = A_\infty N_A S_0, \quad (4)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой сорбата (м^2), N_A – число Авогадро (ммоль^{-1}).

Значение удельной поверхности, рассчитанное с использованием гидратированного радиуса иона меди (II), который равен $4,19 \text{ \AA}$, составляет $614 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность воздушно-сухого ионита, определенная методом БЭТ, равна $0,11 \text{ м}^2/\text{г}$. По литературным данным [8], эта величина для гелевого катионита составляет $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Кинетические характеристики ионитов являются определяющими показателями при выборе технологического режима процесса сорбции, в котором выделяют стадию внешней и внутренней диффузии, а также химическую реакцию обмена ионов. Аналитическим выражением ионообменной стадии служит следующая формула [9]:

$$-\frac{\partial C}{\partial \tau} = K \cdot (C_\tau - C_\infty), \quad (5)$$

или в интегральном виде

$$\ln(C_\tau - C_\infty) = \ln(1 - F) = -K\tau, \quad (6)$$

где C_τ и C_∞ – концентрация сорбируемого иона в растворе в момент времени τ и после установления равновесия, F – степень обмена, K – константа обмена.

$$F = \frac{Q_\tau}{Q_\infty}, \quad (7)$$

где Q_τ и Q_∞ – количество сорбируемого иона в момент времени τ и после установления равновесия ($\text{мг}/\text{г}$).

Химический акт ионного обмена осуществляется практически мгновенно, поэтому скорость обмена определяется диффузионными факторами. Экспериментальные исследования кинетики сорбционного извлечения меди (II) позволяют выявить лимитирующую стадию процесса. Было изучено влияние интенсивности перемешивания раствора и прерывания контакта фаз на кинетику сорбции меди (II) композиционным сорбентом. Метод прерывания основан на сравнении скорости обмена ионов до удаления зерен сорбента из раствора и после помещения их через определенный промежуток времени в тот же самый раствор. Результаты экспериментов представлены на рисунках 4 и 5.

Проведенные исследования показали, что процесс сорбции можно разделить на два этапа. Первый этап ($\tau \leq 30$ мин) характеризуется постоянством скорости обмена до и после прерывание контакта сорбента с раствором (рисунок 5, $\Delta\tau_1$), следовательно, главную роль играет массоперенос на границе раздела фаз, и лимитирующей стадией процесса является пленочная диффузия. Влияние интенсивности перемешивания раствора на скорость обмена ионов (рисунок 4) и линейная зависимость $\ln(1 - F)$ от времени сорбции (рисунок 6) также указывают на внешнедиффузионный характер сорбции.

A , мг/г

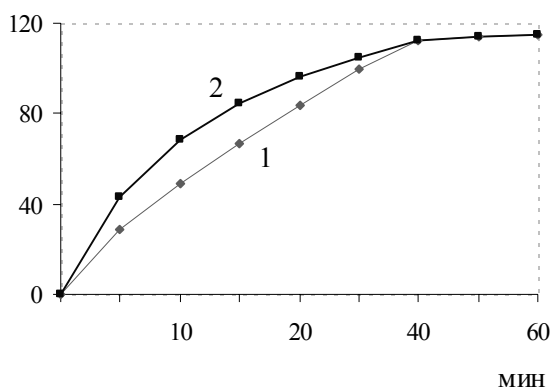


Рис.4. Кинетическая зависимость сорбции меди (II) композиционным сорбентом. Интенсивность перемешивания: 1 – 100 об/мин; 2 – 200 об/мин

F

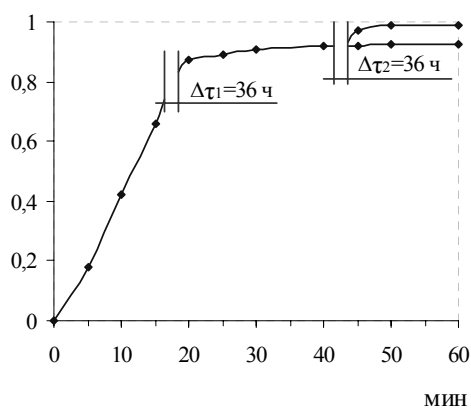


Рис.5. Кинетическая зависимость сорбции меди (II) композиционным сорбентом с учетом времени прерывания контакта твердой и жидкой фаз

$-\ln(1-F)$

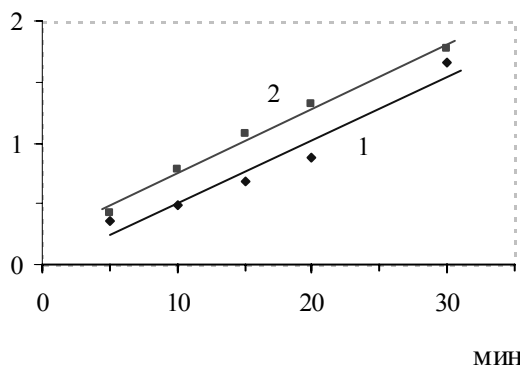


Рис. 6. Зависимость $\ln(1 - F)$ от времени сорбции меди (II) композиционным сорбентом. Интенсивность перемешивания: 1 – 100 об/мин; 2 – 200 об/мин. Соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 500

Из рисунка 6 графически определена константа K скорости сорбционного извлечения меди (II), ее значение в выбранных условиях составляет 3 с^{-1} . Установлено, что константа скорости процесса возрастает в 2,5-3 раза при увеличении в 2 раза объема раствора, контактирующего с 1 г сорбента (рисунки 6 и 7), ее среднее значение, вычисленное по рисунку 7, равно 7 с^{-1} . Внешнедиффузионный характер сорбции при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 250 наблюдается в течение первых 15 минут, что в 2 раза меньше, чем при соотношении фаз 1 : 500.

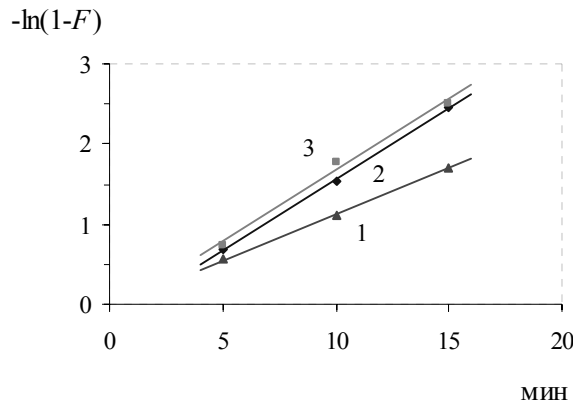


Рис. 7. Зависимость $\ln(1 - F)$ от времени сорбции меди (II) композиционным сорбентом. Интенсивность перемешивания 100 об/мин. Соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 250. Температура раствора: 1 – 30 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С.

На гелевый характер сорбции на втором этапе ($\tau \geq 30$ мин) указывает отсутствие зависимости процесса от режима перемешивания (рисунок 4) и увеличение скорости извлечения меди (II) после прерывания контакта сорбента с раствором (рисунок 5, $\Delta\tau_2$).

Количественная оценка внутридиффузионного характера сорбции проведена путем расчета коэффициента внутренней диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) с помощью уравнения Бойда для диффузии в шарообразную частицу [8, 9]:

$$F = \frac{Q_\tau}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D\tau\pi^2 n^2}{r^2}\right), \quad (8)$$

где r – радиус частиц ионита (м), n – натуральные числа от 1 до бесконечности.

Из таблицы зависимости F от $B\tau$ [9, 10] найдено значение $B\tau$. По значениям $B\tau$ и τ , соответствующим экспериментальным значениям F , построен график в координатах « $B\tau - \tau$ », представляющий собой прямую линию с тангенсом угла наклона B , что служит подтверждением гелевой диффузии (рисунок 8). Значение коэффициента внутренней диффузии D , вычисленное по формуле:

$$D = \frac{B \cdot r^2}{\pi^2}, \quad (9)$$

равняется $2,85 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Коэффициенты гелевой диффузии неорганических ионов на синтетических органических катионитах находятся в пределах $10^{-10} - 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$; кинетические свойства синтетических неорганических катионитов несколько хуже, чем органических, D находится в пределах $10^{-11} - 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [11]. Из всего вышесказанного следует, что изучаемый композиционный сорбент проявляет кинетические свойства, характерные синтетическим органическим ионитам.

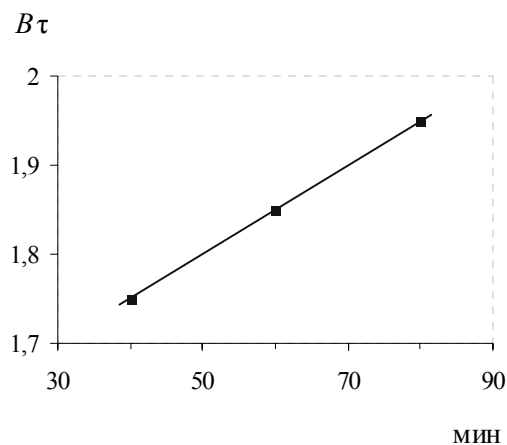


Рис. 8. Зависимость $V\tau$ от времени сорбции меди (II) композиционным сорбентом

Проведение сравнительных сорбционных экспериментов в динамических условиях со скоростью фильтрации 2 мл/(см²·мин) показывает (табл. 2), что композиционный сорбент позволяет более эффективно очищать раствор от растворимых ионных форм меди (II).

Таблица 2. Динамическая и полная динамическая обменные емкости по меди (II) при сорбции из 0,01 н растворов CuSO₄ композиционным сорбентом и сильнокислотным катионитом Dowex Marathon C (аналог КУ-2×8)

Металл	рН раствора	ДОЕ, мг-экв/г		ПДОЕ, мг-экв/г	
		Композиц. сорбент	Катионит Dowex Marathon C	Композиц. сорбент	Катионит Dowex Marathon C
Cu ²⁺	5,10	2,10	1,80	4,27	3,87
	11,20	2,12	1,59	6,71	3,14

Заключение

1. Изучена сорбция меди (II) композиционным сорбентом на основе ионообменной смолы КУ-2×8 и гидроксида железа (III). Экспериментальные данные по сорбции наилучшим образом описываются моделью Ленгмюра, в которой параметры процесса k_L и A_∞ равны 19,73 л/моль и 1,85 ммоль/г соответственно.

2. Удельная поверхность ионита, рассчитанная по уравнению изотермы Ленгмюра, составляет 614 м²/г.

3. Сорбционный процесс меди (II) на первом этапе лимитирует пленочная кинетика, на втором – гелевая. Коэффициент гелевой диффузии равен $2,85 \cdot 10^{-10}$ м²/с, что указывает на кинетические свойства сорбента, характерные синтетическим органическим ионитам.

4. Композиционный сорбент в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 250 обеспечивает очистку от ионов Cu²⁺ ниже уровня ПДК рыбохозяйственных водоемов в растворах с исходной концентрацией до 1 мг-экв/л. Динамическая обменная емкость сорбента до проскока по исследуемому металлу составляет 2,1 мг-экв/г.

5. Ионит характеризуется выраженной селективностью и высокой скоростью извлечения по отношению к меди (II), что позволит эффективно применять его для очистки производственных стоков.

Список литературы

1. Бекренев А.В., Пяртман А.К. Поглощение ионов металлов сорбентами на основе гидратированного диоксида циркония (IV) из водно-солевых растворов. // ЖНХ, 1995. Т. 40, № 6. С. 938-942.
2. Бекренев А.В., Пяртман А.К., Холодкевич С.В. Кислотно-основные свойства сорбентов на основе гидратированного диоксида марганца (IV). // ЖНХ, 1995. Т. 40, № 6. С. 943-947.
3. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иканина Е.В. Композиционный сорбент для извлечения из стоков тяжелых металлов и влияние природы щелочи на его сорбционные свойства: Тез. докл. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона» в рамках Междунар. выст. «Industry Expo», 5-7 ноября 2008 г. – М.: РХТУ. – С. 48-49.
4. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Влияние природы аниона на обменную емкость полимернеорганического сорбента: Тез. докл. XIX Всерос. студен. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 27–29 апреля 2009 г. – Екатеринбург: УрГУ. – С. 90-91.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969. 1206 с.
6. ГОСТ 23401-90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – Взамен ГОСТ 23401-78. Введ. 01.01.92. – 12 с. – Группа В59.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс, 2004, 463 с.
8. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.С. Пахолков и др. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
9. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
10. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970, 336 с.
11. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: изд-во иностр. лит., 1959. 490 с.

Марков Вячеслав Филиппович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, тел. (343) 375-93-18

Маскаева Лариса Николаевна – д.х.н., проф., ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», химико-технологический факультет, кафедра физической и коллоидной химии, Екатеринбург

Markov Vyacheslav F. - doctor of chemical science, head of physical and colloid chemistry department, professor, Ural State Technical University – UPI named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, E-mail: markv@mail.ustu.ru

Maskaeva Larisa N. - doctor of chemical science, professor, Ural State Technical University – UPI named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, chemical-engineering faculty, department of physical and colloid chemistry, Yekaterinburg

Иканина Елена Васильевна – аспирант, ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», химико-технологический факультет, кафедра физической и коллоидной химии, Екатеринбург

Ikanina Elena V. - post-graduated student, Ural State Technical University – UPI named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, chemical-engineering faculty, department of physical and colloid chemistry., Yekaterinburg