



УДК 544.72+543.423.1

Извлечение ионов металлов из водных растворов частицами CuS

Булгакова А.В., Софронов Д.С., Брылева Е.Ю.,
Беликов К.Н., Чебанов В.А.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 2.03.2015 г.

Получен порошок CuS с размером частиц 100-200 нм при осаждении из тиомочевинного раствора и изучены его сорбционные свойства. Сульфид меди(II) является стабильным при pH выше 7. Показано, что частицы CuS способны полностью извлекать европий и железо из водных растворов с концентрацией металла 1 мг/л в интервале pH 5-9. Для описания полученных по сорбции данных применима линейная форма уравнения Ленгмюра. При pH 6 сорбционная емкость для европия, церия и кобальта составляет 18.3 мг/г, 18.2 мг/г и 23.7 мг/г, соответственно. Показано, что сорбционные свойства порошка сульфида меди(II) сопоставимы с сорбционными свойствами других сорбентов, описанных в литературе.

Ключевые слова: сульфид меди(II), извлечение, тяжелые металлы.

Removal of metal ions from aqueous solutions by the CuS particles

Bulgakova A.V., Sofronov D.S., Bryleva E.Yu., Belikov K.N.,
Chebanov V.A.

SSI «Institute for single crystals» NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

The sorption properties of copper(II) sulfide were studied. The main aim purpose of the study was to determine the influence of pH on the efficiency of metals extraction from aqueous solutions and adsorption capacity of copper(II) sulfide particles for europium, cerium and cobalt. Experiments were carried out under carefully controlled conditions in the pH range from 3 to 9. Metal concentrations were studied by atomic emission analysis before and after sorption. It is concluded that the model of Langmuir provides a very good fit to the experimental data. The adsorption capacity of copper(II) sulfide particles has been calculated. At pH=6 the adsorption capacity of copper(II) sulfide particles was found to be 18.3 mg/g, 18.2 mg/g and 23.7 mg/g for europium, cerium and cobalt, respectively. Copper(II) sulfide particles may be useful for metals extraction from aqueous solutions.

Keywords: copper(II) sulfide, sorption, heavy metals.

Введение

Для очистки водных объектов от тяжелых металлов и радионуклидов широко используют сорбционный метод. В качестве сорбентов применяются различные природные (алюмосиликаты, известняк, фосфориты, апатиты, оксиды) и синтетические материалы (оксиды, гидроксиды, фосфаты, арсенаты, антимонаты и

др.) [1-8]. Синтетические неорганические сорбционные материалы проявляют селективность к некоторым радионуклидам и обладают химической и радиационной устойчивостью [5]. В последнее время значительное внимание уделяется разработке мелкодисперсных сорбционных материалов, что позволит создать высокоэффективные системы для очистки и регенерации водных ресурсов. Особенностью таких материалов является большое отношение между площадью поверхности и объемом, что способствует увеличению их сорбционной емкости [9-10].

В качестве перспективных сорбционных материалов для извлечения металлов и радионуклидов предложены нерастворимые сульфиды железа, цинка, меди, кадмия, никеля [11-17], обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к некоторым тяжелым металлам. В частности, сорбционная емкость смешанной фазы сульфида и сульфата меди(II) по Hg(II) составляет 416 мг/г [13], а сорбционная емкость сульфидов меди(II), кадмия и никеля при извлечении $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ составляет 140 мг/г, 290 мг/г, 160 мг/г, соответственно, а при извлечении $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ – 22 мг/г, 240 мг/г, 27 мг/г, соответственно [15].

Ранее нами было показано, что частицы ZnS способны полностью извлекать медь, кадмий, европий и церий в интервале pH 4-9 и характеризуются сорбционной емкостью (при pH=5) для европия, стронция и кобальта 15,5 мг/г, 8,03 мг/г и 5,56 мг/г, соответственно [17]. Высокая степень извлечения меди и кадмия частицами сульфида цинка связывается с процессом образования сульфидов с меньшей растворимостью. Поэтому представляет интерес рассмотреть сорбционные свойства частиц сульфида меди, которые обладают меньшей растворимостью по сравнению с сульфидом цинка.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния pH на эффективность извлечения металлов из водных растворов частицами сульфида меди(II) и определение сорбционной емкости по отношению к европию, церию и кобальту. Выбор европия, церия и кобальта связан с тем, что эти элементы имеют радиоактивные изотопы ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{141}Ce , ^{143}Ce , ^{144}Ce , ^{56}Co , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{67}Co , представляющие высокую опасность для окружающей среды.

Эксперимент

Для приготовления растворов использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тиомочевину (ТМ), Eu_2O_3 , CeO_2 , водный раствор аммиака, HNO_3 (36,46 г/моль, пл. 1,513 г/мл) фирмы Reachim. Все реактивы – квалификации х.ч. Растворы готовились на дистиллированной воде.

Для приготовления стандартных растворов использовали следующие стандарты: Al^{3+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.76-98; Fe^{3+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.38-96; Cd^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.42-96; Co^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.78-98; Cd^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.42-96; Mn^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.45-96; Cu^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.47-96; Cd^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.42-96; Sr^{2+} – 1 мг/мл, ДСЗУ 022.18-96.

Стандартный раствор Eu^{3+} готовили следующим образом: навеску порошка Eu_2O_3 0.2219 г, предварительно прокаленного до постоянной массы при 700°C , растворяли в азотной кислоте, затем доводили до метки 100 мл дистиллированной водой. Аналогично был приготовлен стандартный раствор Ce^{3+} : навеску CeO_2 0.1230 г растворяли в 10 мл смеси азотной кислоты с пероксидом водорода и после полного растворения доводили до метки 100 мл дистиллированной водой.

Осаждение сульфида меди(II) проводили из 0,1 М раствора нитрата меди(II) по следующей методике: к 100 мл 0,1 М раствора нитрата меди(II) приливали водный раствор аммиака до pH 12,0, затем добавляли 20 мл 1 М раствора тиомочевины. Полученную реакционную смесь нагревали и кипятили в течение 1 часа. По окончании синтеза осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов.

Сорбцию проводили из модельных растворов, содержащих ионы металлов. Концентрация металла в исходном растворе составляла 1 мг/л. В стакан объемом 100 мл наливали 50 мл модельного раствора и устанавливали pH раствора добавлением азотной кислоты или водного раствора аммиака до заданного значения в пределах от 3 до 9. Затем добавляли 0,1 г сорбента и выдерживали при перемешивании в течение 40 минут. В процессе сорбции каждые 10 минут проводили измерение pH и в случае отклонения более 0,1 единицы pH, проводилась соответствующая корректировка до заданного значения. После сорбции сорбент отфильтровывали, а содержание металлов в фильтрате определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Исследование морфологии поверхности полученных порошков проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV. pH измеряли pH-метр-милливольтметром pH-150 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным хлорсеребряным электродом ЭВЛ1МЗ. Удельную поверхность сорбента определяли с помощью установки по измерению удельной поверхности методом тепловой десорбции аргона. Определение концентрации проводили при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой TRACE SCAN Advantage фирмы «Thermo Jarrell Ash».

Обсуждение результатов

По имеющимся данным, оптимальными условиями для получения порошка CuS с наименьшим размером сферических частиц является осаждение при pH 8 и соотношении $c((\text{NH}_2)_2\text{CS}):c(\text{Cu}^{2+})$ 1:1 из нитратных растворов [11, 12].

В результате осаждения получен черный порошок, который, согласно результатам рентгенофазового анализа, представляет собой гексагональную фазу CuS. На рис. 1 представлена микрофотография полученных частиц. Порошок состоит из сферических частиц с размерами 100-200 нм. Выход сульфида меди(II) составляет 96%. Величина удельной поверхности по BET – 8,2 м²/г.

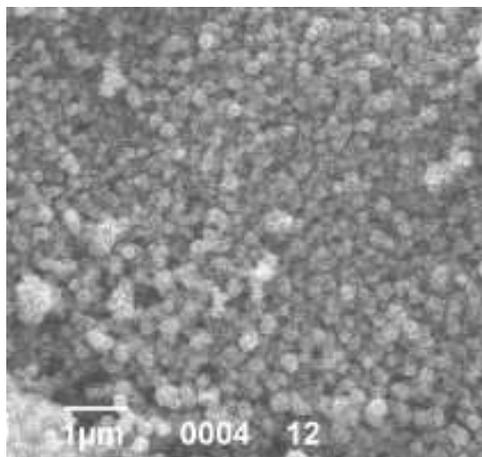


Рис. 1. Микрофотография полученного порошка CuS

Полученный порошок CuS использовали в качестве сорбента. На рис. 2 представлены зависимости степени извлечения металлов из модельных растворов. Европий и железо сорбируются из растворов со степенью извлечения выше 90% в диапазоне pH 5-9, а кадмий и церий – при pH 6-9 и 7-9, соответственно. Сорбция алюминия достигает максимального значения 95% при pH 7. Однако для алюминия наблюдается снижение степени извлечения при pH 9, что является следствием образования растворимых комплексов в щелочной среде. Степень извлечения стронция, цинка, кобальта и марганца постепенно увеличивается с ростом pH растворов и при pH 9 достигает максимальных значений 45%, 97%, 98 и 80%, соответственно.

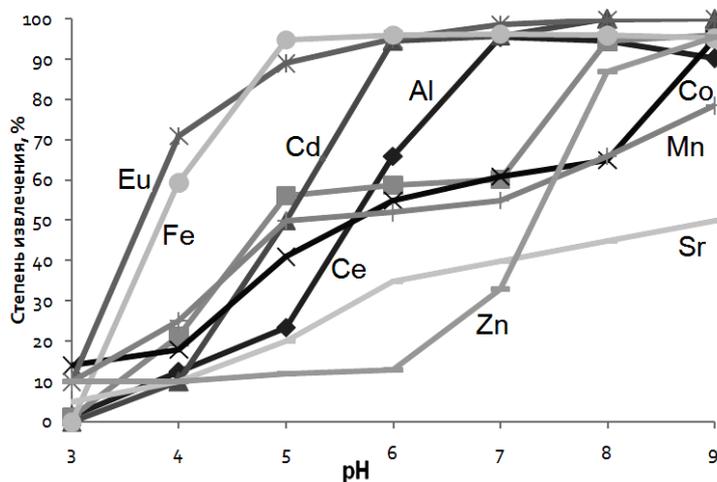


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов частицами CuS от pH

Повышение степени извлечения ионов рассматриваемых металлов с ростом pH является следствием образования в растворах гидроксокомплексов, которые сорбируются на поверхности частиц сульфида меди(II). Следует отметить, что эффективность извлечения цинка частицами сульфида меди в диапазоне pH 3-6 не высокая (не более 12 %). А в обратном случае сульфид цинка эффективно (более 90%) извлекает медь в широком интервале pH. Вероятно, это связано с различием значений произведений растворимости сульфидов цинка и меди(II). Так, $\lg K_s$ для ZnS и CuS составляет -24.7 и -35.2, соответственно [18].

Важной характеристикой сорбента является его стабильность при сорбции. Для ее оценки была измерена концентрация ионов меди в растворе после сорбции. По мере возрастания pH концентрация ионов меди в водной фазе снижается, достигая минимума при pH выше 7 (рис. 3). При pH выше 4 концентрация ионов меди составляет 8 мг/л и ниже, что соответствует растворению менее чем 0.4 % сорбента. То есть сульфид меди можно считать устойчивым при pH 4 и выше.

Для определения сорбционной емкости сульфида меди(II) были построены изотермы сорбции, которые описали при помощи уравнения Ленгмюра. Изотермы сорбции ионов церия, европия и кобальта относятся к L-типу (рис. 4), характерному для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности. Полученные значения максимальной емкости сорбента A_{\max} , константы K_L изотермы адсорбции Ленгмюра и степени аппроксимации R^2 для сорбции ионов церия, европия и кобальта на CuS представлены в таблице 1. Сорбционная емкость сульфида меди(II) по европию несколько превышает значение сорбционной емкости сульфида цинка. А сорбционная емкость сульфида меди(II) по кобальту превышает

аналогичное значение для сульфида цинка более чем в 4 раза [19]. Это может быть связано с меньшей растворимостью, а следовательно, большей устойчивостью частиц сульфида меди(II) по сравнению с частицами сульфида цинка.

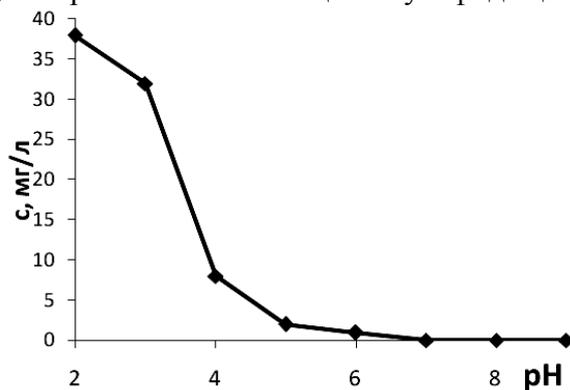


Рис. 3. Зависимость концентрации меди в растворе после сорбции от pH

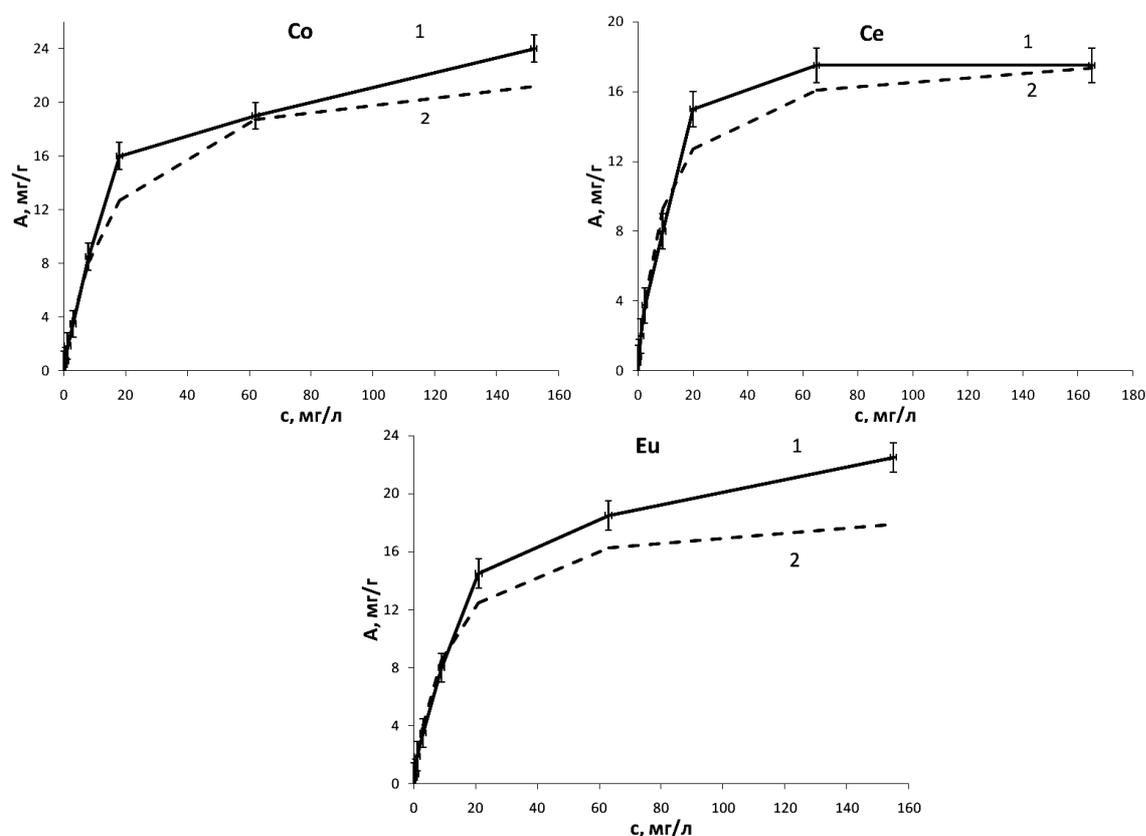


Рис. 4. Изотермы сорбции, кобальта, церия и европия на частицах CuS: 1 – экспериментальная изотерма; 2 – изотерма по теории Ленгмюра

Таблица 1. Значения максимальной емкости сорбента A_{\max} , константы K_L изотермы адсорбции Ленгмюра и степени аппроксимации R^2 для сорбции ионов церия, европия и кобальта на CuS

Металл	A_{\max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2 , %
Церий	18.2	0.115	0.99
Европий	18.3	0.094	0.98
Кобальт	23.7	0.065	0.99

Заключение

В работе изучены сорбционные свойства порошка CuS, сформированного сферическими частицами с размером от 100 до 200 нм. Степень извлечения всех исследованных металлов частицами CuS повышается с увеличением pH. Частицы CuS способны полностью извлекать европий и железо в интервале pH 5-9. Сорбент является стабильным при pH 4 и выше. При pH 6 полученный сульфид характеризуется следующими значениями сорбционной емкости: для европия – 18.3 мг/г, церия – 18.2 мг/г, кобальта, – 23.7 мг/г.

Список литературы

1. Мясоедов Б.Ф. // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 65-67.
2. Гриневич Т.В., Двоглазова К.Н., Соловьянов А.А. и др. // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 76-79.
3. Мясоедова Г.В. // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 72-75.
4. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Спиваков Б.Я. // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 132-136.
5. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 55-63.
6. Syed M., Muhammad I. Z., Sadullah K. // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 301. pp. 370-375.
7. Waseem M., Mustafa S., Naeem A. et al. // Desalination. 2011. Vol. 277. pp. 221-226.
8. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 4. С. 15-19.
9. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotsky V. // Lithuanian Journal of Physics. 2008. Vol. 48. No 1. pp. 107-114.
10. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotsky V. // Journal of Radioanal and Nuclear Chemistry. 2009. No. 282. pp. 787-791.
11. Mustafa S., Misbahud D., Sammad Y. et al. // Chinese Journal of Chemistry. 2010. Vol. 28. pp. 1153-1158.
12. Yow L., Pei L., Muralithran G. et al. // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 356-360. pp. 537-546.
13. Ozverdi A., Erdem. M. // Journal of Hazardous Materials B. 2006. Vol. 137. No 2. pp. 626-632.
14. Jencarova J., Luptakova A. // Chemical Engineering transactions. 2012. Vol. 28. pp. 205-210.
15. Черанева Л.Г., М.А. Швецова, В.В. Вольхин. // Вестник Пермского национального исследовательского политех. университета. Химическая технология и биотехнология, 2009. Т. 9. С. 19-25.
16. Красноперова А.П., Беликов К.Н., Софронов Д.С. и др. // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8. № 4. С. 194-198.
17. Софронов Д.С., Беликов К.Н., Камнева Н.Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. С. 159-165.
18. Бугаєвський О.А., Решетняк О.О. Таблиці констант рівноваг, що застосовуються у аналітичній хімії. Харків, ХНУ, 2000, 77 с.

References

1. Myasoedov B.F., *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2005, Vol. 49, No 2, pp. 65-67.
2. Grinevich T.V., Dvoeglazova K.N., Solov'yanov A.A. et al., *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2005, Vol. 49, No 2, pp. 76-79.
3. Myasoedova G.V., *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2005, Vol. 49, No 2, pp. 72-75.
4. Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Spivakov B.Ya., *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2005, Vol. 49, No 2, pp. 132-136.
5. Myasoedova G.V., Nikashina V.A., *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2005, Vol. 49, No 2, pp. 55-63.

6. Syed M., Muhammad I. Z., Sadullah K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, Vol. 301, pp. 370-375.
7. Waseem M., Mustafa S., Naeem A. et al., *Desalination*, 2011, Vol. 277, pp. 221-226.
8. Pimneva L.A., Nesterova E.L., *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*, 2008, No 4, pp. 15-19.
9. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotsky V., *Lithuanian Journal of Physics*, 2008, Vol. 48, No 1, pp. 107-114.
10. Lujaniene G., Meleshevych S., Kanibolotsky V., *Journal of Radioanal and Nuclear Chemistry*, 2009, No 282, pp. 787-791.
11. Mustafa S., Misbahud D., Sammad Y. et al., *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, Vol. 28, pp. 1153-1158.
12. Yow L., Pei L., Muralithran G., Olaf T. et al., *Advanced Materials Research*, 2012, Vol. 356-360, pp. 537-546.
13. Ozverdi A., Erdem M., *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, Vol. 137, No 2, pp. 626-632.
14. Jencarova J., Luptakova A., *Chemical Engineering transactions*, 2012, Vol. 28, pp. 205-210.
15. Cheraneva L.G., Shvetsova M.A., Vol'khin V.V., *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekh. universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2009, Vol. 9, pp. 19-25.
16. Krasnoperova A.P., Belikov K.N., Sofronov D.S., Bulgakova A. V., Rubailo A. Yu., *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza*, 2013, Vol. 8, No 4, pp. 194-198.
17. Sofronov D. S., Belikov K. N., Kamneva N. N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 1, pp. 159-165.
18. Bugaev'skii O. A., Reshetnyak O. O. Tablitsi konstant rivnovag, shcho zastosovuyut'sya u analitichnii khimii, Kharkiv, KhNU, 2000, 77 p.

Булгакова Алёна Владимировна – аспирант, ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, тел. +38(095)17-88-046

Софронов Дмитрий Семенович – к.х.н., н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Брылёва Екатерина Юрьевна – к.х.н., и.о. с.н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Беликов Константин Николаевич – к.х.н., зав. отдела аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды, НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков

Чебанов Валентин Анатольевич - д.х.н., и.о. генерального директора ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Bulgakova Alena V. – Ph.D. student of the SSI «Institute for single crystals» NAS of Ukraine, Kharkiv, e-mail: alenv.bulgakova@mail.ru

Sofronov Dmitry S.– Ph.D. in chemistry, scientific associate, SSI «Institute for single crystals»NAS of Ukraine, Kharkiv

Bryleva Ekaterina Yu. – Ph.D. in chemistry, acting senior researcher, SSI «Institute for single crystals»NAS of Ukraine, Kharkiv

Belikov Konstantin N. - Ph.D. in chemistry, Head of department of analytical chemistry of functional materials and environmental objects, State Scientific Institution «Institute for single crystals»NAS of Ukraine, Kharkiv

Chebanov Valentyn A. - Doctor of Science, Acting General Director, SSI «Institute for single crystals»NAS of Ukraine, Kharkiv