УДК 544.72:546.562

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) НА ПРИРОДНОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОНГУРУУ© Е. В. Дагаева^{1*}, Э. Р. Валинурова^{1,2}¹Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Комарова, 1.

Тел: +7 (347) 242 03 70.

*Email: Katynia@list.ru

В статье приведены результаты сравнительных исследований по извлечению ионов меди из водных растворов исходным и модифицированными цеолитами месторождения Хонгуруу. Установлено влияние кислотности среды и времени сорбционного контакта на степень извлечения металла из водных растворов. Для математического описания процесса сорбции была использована модель Ленгмюра. Из спрямленных изотерм адсорбции рассчитаны константы сорбционного равновесия и значения предельной величины адсорбции. Определены термодинамические параметры сорбционного процесса. Показана перспективность использования цеолита месторождения Хонгуруу для доочистки сточных вод от ионов меди (II).

Ключевые слова: ионы меди (II), цеолит, сорбция, сточные воды.

Введение

Особое место в настоящее время занимает проблема охраны водных ресурсов [1]. Наиболее характерными загрязняющими веществами рек, связанными с производственной деятельностью химической, горнодобывающей промышленности, являются ионы тяжелых металлов (ТМ). Так как соединения ТМ перераспределяются в воде, накапливаются в растительности, гидробионтах, они представляют серьезную экологическую угрозу.

Промышленные или производственные сточные воды, использованные при выполнении разнообразных технологических процессов, таких как промывание сырья, охлаждение оборудования поступают на очистные сооружения предприятий [2]. Технологическая схема очистки сточных вод включает механическую, биологическую с процессами нитрификации, реагентную стадии обеззараживания стоков и осадков [3].

Анализ литературных данных показывает, что существует много способов извлечения ионов ТМ из сточных вод. Но они либо не обеспечивают необходимую степень очистки, либо являются дорогостоящими [4]. В настоящее время наиболее эффективным способом доведения эффективности очистки сточных вод до требуемых показателей является сорбционный метод с использованием различных адсорбентов: ионитов [5], углеродных активированных материалов [6–8], цеолитов [9–10]. Внедрение новых сорбционных технологических процессов, в том числе для решения вопросов защиты окружающей среды, стимулирует поиск новых сорбентов. Одним из актуальных направлений является подбор недорогих материалов с высокой сорбционной емкостью.

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств природного и модифициро-

ванных цеолитов месторождения Хонгуруу по отношению к ионам меди (II) и возможности его применения для доочистки сточных вод.

Экспериментальная часть

Хонгурин представляет собой природный цеолитовый туф первого пласта месторождения Хонгуруу (Якутия). Цеолитовое месторождение Хонгуруу образовалось в результате уплотнения пепла древних вулканов и представляет собой горную породу, основным породообразующим компонентом которой является цеолитовый минерал клиноптилолит-гейландитового ряда (70–95%). В качестве примеси присутствуют в небольшом количестве кварц, полевые шпаты, биотит, глинистые минералы, вулканическое стекло. Химическая формула клиноптилолита $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_5\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. В природном клиноптилолите молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ достигает 9–10 и более. При этом термостабильность клиноптилолита составляет 700°C на воздухе, а эффективный диаметр окна кристаллической решетки клиноптилолита – 0.44–0.5 нм. [11]. Основные характеристики цеолита приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика цеолита месторождения Хонгуруу

№ п/п	Наименование показателя	Характеристика и норма
1	Внешний вид и цвет	Мелкозернистая крошка светло-зеленого цвета
2	Плотность, г/см ³	От 2.00 до 2.43
3	Механическая прочность, %	От 0.27 до 0.46
4	Массовая доля влаги, %	Не более 5
5	Удельная поверхность, м ² /г	Не менее 15

Для проведения исследований образцы природного цеолита измельчали (средний диаметр зерна 1–2 мм), промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C до постоянной массы. Модификацию

цеолита проводили прокаливанием в муфельной печи при температуре 300°C (Ц300) и 600°C (Ц600) в течение 2 ч. Модельные растворы ионов меди (II) готовили с использованием ГСО 7255-96 «Стандартный образец состава раствора ионов меди» и деионизированной воды. Контроль содержания ионов меди (II) в растворах до и после сорбции производили атомно-адсорбционным методом согласно ПНД Ф 14.1:2.214-06 [12].

Исследования сорбционной активности цеолита изучали при pH от 3 до 12. Необходимое значение pH растворов создавали добавлением растворов соляной кислоты и гидроксида натрия (0.1 моль/дм³). В сорбционных исследованиях массовые соотношения сорбент: модельный раствор поддерживали равным 1:1000.

Адсорбцию ионов меди изучали в статических условиях, для чего в плоскодонные колбы емкостью 100 см³ помещали 0.1 г цеолита и 100 см³ раствора ионов металла с концентрацией 0.3 мг/см³ и с различными значениями pH. Полученную смесь тщательно перемешивали и оставляли на 24 ч. Затем смеси фильтровали через фильтр «белая лента» и определяли содержание ионов меди в фильтрате. По полученным данным строили график зависимости степени извлечения (R, %) от концентрации ионов водорода. Степень сорбции ионов меди при установленных значениях pH находили по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100\%, \quad (I)$$

где: R – степень сорбции ионов меди, %; C₀, C_p – исходная и равновесная концентрация ионов меди, мг/см³; – равновесная концентрация, мг/см³

Предварительно было определено время установления сорбционного равновесия сорбент-сорбат. В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносили 100 см³ раствора ионов меди концентрацией 0.3 мг/см³, навеску сорбента 0.2 г, доведенную до постоянной массы и перемешивали при комнатной температуре 25°C. Через каждые 15–30 мин. определяли равновесную концентрацию ионов меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Квант-2АТ. Рассчитывали степень извлечения по формуле (I).

Для построения изотерм адсорбции ионов меди на цеолитах навески адсорбентов массой 0.2 г вносили в растворы сульфата меди (II) с концентрациями 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6 и 0.7 мг/см³; ставили на сорбцию в при выбранном pH и времени контакта, перемешивали, фильтровали. Концентрацию сорбата до и после адсорбции определяли по методике [12].

Величину адсорбции (a, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{C_0 - C_p}{q} \times V, \quad (2)$$

q – масса адсорбента, г; V – объем анализируемого раствора, см³.

Для определения предельной величины адсорбции и константы сорбционного равновесия применяли спрямленное уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{a} = \frac{C_p}{a_m} + \frac{1}{a_m K}, \quad (3)$$

где: a_m – предельная величина адсорбции, мг/г; K – константа сорбционного равновесия.

Из изостер адсорбции рассчитывали энтальпию адсорбции по уравнению:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{\Delta H}{2,3RT}, \quad (4)$$

Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (5)$$

Расчет энтропии адсорбции производили по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6)$$

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1 сорбционное равновесие сорбент-сорбат достигается за 30 мин. для при адсорбции ионов меди на модифицированном цеолите Ц 600. Для остальных образцов цеолита равновесие устанавливается дольше. Прокаливание цеолита при высоких температурах способствует освобождению его порового пространства от поглощенных примесей и паров воды.

Рис. 1. Зависимость степени извлечения Cu(II) цеолитами от времени контакта сорбент-сорбат.

Установлено, что максимальное извлечение исходным цеолитом ионов меди наблюдается при pH 6–7. Повышение кислотности среды нецелесообразно, поскольку возможно образование основных солей меди и гидроксида (рис. 2).

Рис. 2. Выбор оптимального значения pH адсорбции ионов Cu(II) на цеолите.

На *рис. 3–5* приведены изотермы адсорбции ионов меди на исходном и модифицированных цеолитах при различных температурах. Видно, что изотермы адсорбции имеют Ленгмюровский вид и с повышением температуры стремятся к снижению предельной величины адсорбции, что свидетельствует о физическом характере процесса адсорбции ионов меди на цеолитах.

Значения констант адсорбционного равновесия и предельной величины адсорбции, рассчитанных из спрямленных изотерм, приведены в *табл. 2*.

Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) (а) и их спрямление (б) на природном цеолите Хонгуруу при различных температурах.

Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) (а) и их спрямление (б) на модифицированном цеолите Ц300 при различных температурах.

Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) (а) и их спрямление (б) на модифицированном цеолите Ц600 при различных температурах.

Таблица 2

Параметры адсорбции ионов Cu(II)

Сорбционный параметр при 15 °С	Природный цеолит	Модифицированный цеолит при 300 °С	Модифицированный цеолит при 600 °С
a_m , мг/г	10.1	20.8	25.7
K	24.8	1.5	4.9
R^2	0.99	0.99	0.99

Как видно из *табл. 2*, константы сорбционного равновесия процесса адсорбции ионов меди на цеолитах достаточно высоки, меняются от 1.5–24.8 мг/г. Значения предельной величины адсорбции по катионам меди увеличиваются в ряду: природный цеолит < Ц300 < Ц600.

Из изостер адсорбции ионов меди на цеолитах были рассчитаны изменения энтальпии. Полученные термодинамические параметры приведены в *табл. 3*.

Таблица 3

Термодинамические параметры адсорбции ионов меди (II) при 15°С

Адсорбент	$-\Delta G$ кДж/моль	$-\Delta H$ кДж/моль	$-\Delta S$ Дж/моль*К
Природный цеолит	8	38	104
Ц300	1	6	17
Ц600	4	7	10

Как видно из *табл. 3*, изменения энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности процесса адсорбции ионов меди на цеолитах. Энтальпия имеет невысокие отрицательные значения и изменяется в интервале от 6 до 38 кДж/моль, т.е. процесс адсорбции ионов меди на исследуемых адсорбентах экзотермический и носит физический характер.

Вывод

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод о том, что природный цеолит месторождения Хонгуруу может быть рекомендован для доочистки сточных вод от ионов меди. Предварительная высокотемпературная обработка цеолита повышает его сорбционные возможности.

ЛИТЕРАТУРА

1. СанПиН 2.1.5.980-00. 2.1.5. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы.
2. Федеральный закон «О водоснабжении и водоотведении» от 07.12.2011 N 416-ФЗ.
3. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 2003. 512 с.
4. Fu F., Wang Q. J. of Environmental Management/ 2009. Vol. 92. No. 5. P. 407–418.
5. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод. Л.: Химия, 1983. 295 с.
6. Валинурова Э. Р., Кадырова А. Д., Шарафиева Л. Р., Кудашева Ф. Х. Использование активированных углеродных материалов для очистки сточных вод от ионов Ni (II), Co(II), Cu(II). // Журнал прикладной химии 2008. Т. 81. №11. С. 1822.
7. Валинурова Э. Р., Гимаева А. Р., Кудашева Ф. Х. Исследование процесса сорбции ионов Cr(II) и Cr(VI) из воды активированными углеродными адсорбентами // Вестник БашГУ. 2009. Т. 14. №2. С. 385–388.
8. Гимаева А. Р., Валинурова Э. Р., Игдавлетов Д. К., Кудашева Ф. Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными волокнами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 11. №2. С. 350.
9. Никашина В. А., Серова И. Б., Кац Э. М. Геохимические барьеры на основе клиноптилолитсодержащих туфов для решения экологических задач // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. №6. С. 950–959.
10. Иванова Е. С., Гавронская Ю. Ю., Пак В. Н. Структура и сорбционные свойства Н-глины Луковского месторождения Псковской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 254–259.
11. Бебия А. Г., Гуляев П. Ю., Милукова И. В. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноразмерного залегания в зависимости от удельной поверхности частиц // Вестник Югорского гос. ун-та. 2014. №33(2). С. 15–16.
12. ПНД Ф 14.1:2.214-06. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектrophотометрии.

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.

SORPTION OF COPPER IONS(II) ON NATURAL ZEOLITE OF THE HONGURUU DEPOSIT

© E. V. Dagayeva^{1*}, E. R. Valinurova^{1,2}

¹*Bashkir State University*

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²*Ufa State Petroleum Technological University*

1 Komarov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 242 03 70.

**Email: katynia@list.ru*

Nowadays, the most effective way of getting required rates of wastewater treatment efficiency is a sorption method. Implementation of new sorption processes, including those that are aimed at solving environmental protection problems, encourages the search for new sorbent agents. In this regard, one of the up-to-date trends is the selection of low-cost materials with high sorption capacity. The results of a comparative study of copper ion extraction from the aqueous solutions using a zeolite of the Honguruu deposit are presented in the article. Hongurin is natural zeolite tuff of the first stratum of the Honguruu deposit (Yakutia). It is a rock formed mostly by the zeolite mineral of clinoptilolite-heulandite series (70–95%). The initial zeolite was subjected to high-temperature treatment at 300 °C and 600 °C, as well as to acid treatment to increase the sorption capacity of the sorbent. Then the influence of acidity of medium and the time of contact of the sorbent-sorbate on the degree of metal extraction from the aqueous solutions was established. For mathematical description of static equilibrium in the sorption process, the Langmuir model was used. The adsorption equilibrium constants and values of the limiting adsorption were calculated using adsorption isotherms. The thermodynamic parameters of the sorption process are specified. The perspective use of the zeolite of the Honguruu deposit for the advanced waste water treatment from the copper ions (II) is shown.

Keywords: copper ions (II), zeolite, sorption, wastewaters.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. SanPiN 2.1.5.980-00. 2.1.5. Vodootvedenie naselennykh mest, sanitarnaya okhrana vodnykh ob'ektov. Gigienicheskie trebovaniya k okhrane poverkhnostnykh vod. Sanitarnye pravila i normy.
2. Federal'nyi zakon «O vodosnabzhenii i vodootvedenii» ot 07.12.2011 N 416-FZ.
3. Zhmur N. S. Tekhnologicheskie i biokhimicheskie protsessy ochestki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami. Moscow: Akva-ros, 2003. 512 s
4. Fu F., Wang Q. J. of Environmental Management/ 2009. Vol. 92. No. 5. Pp. 407–418.
5. Ashirov A. Ionoobmennaya ochestka stochnykh vod. Leningrad: Khimiya, 1983.
6. Valinurova E. R., Kadyrova A. D., Sharafieva L. R., Kudasheva F. Kh. Zhurnal prikladnoi khimii 2008. Vol. 81. No. 11. Pp. 1822.
7. Valinurova E. R., Gimaeva A. R., Kudasheva F. Kh. Vestnik BashGU. 2009. Vol. 14. No. 2. Pp. 385–388.
8. Gimaeva A. R., Valinurova E. R., Igdavletova D. K., Kudasheva F. Kh. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2010. Vol. 11. No. 2. Pp. 350.
9. Nikashina V. A., Serova I. B., Kats E. M. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2010. Vol. 10. No. 6. Pp. 950–959.
10. Ivanova E. S., Gavronskaya Yu. Yu., Pak V. N. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2014. Vol. 14. No. 2. Pp. 254–259.
11. Bebiya A. G., Gulyaev P. Yu., Milyukova I. V. Vestnik Yugorskogo gos. un-ta. 2014. No. 33(2). Pp. 15–16.
12. PND F 14.1:2.214-06. Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi kontsentratsii zheleza, kadmiya, kobal'ta, margantsa, nikelya, medi, tsinka, khroma i svintsy v probakh prirodnykh i stochnykh vod metodom plamennoi atomno-absorbtsionnoi spektrofotometrii.

Received 22.02.2019.