

УДК 544.723.21

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ****Шачнева Е.Ю.***ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет»,
Астрахань, e-mail: evgshachneva@yandex.ru*

Проведено сорбционно-фотометрическое определение ионов меди в водных растворах. Рассмотрен процесс адсорбции ионов меди на новых сорбентах, полученных на основе природных минеральных компонентов (СВ-1-AL, СВ-1-AL2). Изучены основные физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики полученных сорбентов: суммарный объем пор по воде, пористость сорбента по ацетону, содержание влаги, pH водной суспензии, насыпная плотность, истираемость, а также удельная поверхность путем исследования адсорбции изопропанола из водных растворов различной концентрации. Представлены изотермы статической сорбции ионов металла из водных растворов, рассчитаны изменения энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции. Полученные результаты работы могут быть использованы для очистки воды от ионов меди.

Ключевые слова: сорбент, сорбция, тяжелые металлы, медь, природные минеральные сорбенты**DEFINITION OF IONS OF COPPER IN INDUSTRIAL FACILITIES
BY THE SORPTION-PHOTOMETRIC METHOD****Shachneva E.Yu.***Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: evgshachneva@yandex.ru*

A sorption-photometric determination of copper ions in aqueous solutions. Considered pro-process of adsorption of copper ions in the new sorbents derived from natural minerals (SV-1-AL, SV-1-AL2). Studied the basic physical, chemical and adsorption-structural characteristics of the litter Bento: the total pore volume of the water, the porosity of the sorbent to acetone, water content, pH of the aqueous slurry, bulk density, abrasion, as well as the specific surface area by studying ad-sorption of isopropanol in water solutions of different concentrations. Presented static isotherm sorption of metal ions from aqueous solutions, calculate the change in enthalpy (ΔH) isobaric-isothermal potential (ΔG) and entropy (ΔS) sorption. The obtained results can be used to purify water by copper ions.

Keywords: sorbent, sorption, heavy metals, copper, natural mineral sorbents

Одной из важных областей химических исследований в современных условиях является разработка научно-практических основ новых эффективных технологий сорбционного обезвреживания промышленных и бытовых стоков. Производственные сточные воды состоят из множества компонентов различной природы. К ним можно отнести: тяжелые металлы, углеводороды, отходы переработки нефти (нефтяные шламы), смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) и т.д. Все компоненты сточных вод оказывают негативное воздействие на окружающую среду, поэтому все токсиканты по степени воздействия на природные объекты и по классам опасности, в том числе и на человека, по степени токсичности, кумулятивности, способности вызывать отдаленные эффекты делят на ряд классов [1]. Многообразие химических производств, а также число химических веществ, используемых и образующихся в технологических процессах, определяют образование отличающихся по объему и составу сточных вод, загрязненных как органическими, так

и неорганическими веществами. В процессе работы промышленных предприятий выделяют различные типы стоков – это и промышленные воды, и отработанные растворы. В этих стоках содержится целый ряд чрезвычайно токсичных примесей, но наиболее опасны для окружающей среды ионы тяжелых металлов – кадмия, свинца, меди, цинка, хрома, никеля. Для очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, основными физико-химическими методами считаются мембранные, реагентные, электрохимические, биохимические и, конечно же, сорбционные методы. Поэтому основная задача современной науки состоит в создании новых материалов, обладающих достаточно высокой сорбционной активностью, доступностью, низкой себестоимостью, а также универсальным характером поглощения. В качестве сорбентов широко применяются активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производств (зола, шлак, опилки и др.), неорганические сорбенты, в том числе минеральные (силикагели, алюмогели, глины, цеолиты).

Использование природных минералов в очистке сточных вод приемлемо как с экологической, так и с экономической точки зрения. Для повышения их активности достаточно часто проводят их модифицирование, что способствует усилению их сорбционной активности. В результате чего получают сорбенты, отличающиеся от исходных материалов, но сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов. Именно эти актуальные задачи решаются в данной работе.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ М); органический реагент ПАР (4-(2-пиридилазо) резорцин ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ М)); дистиллированная вода; сорбенты (СВ-1-АЛ, СВ-1-АЛ2); фотоэлектроколориметр ПЭ5400В; центрифуга;

сорбента. В качестве осадителя был выбран раствор аммиака, так как объем микропор в этом случае выше, чем при осаждении гидроксидом натрия, вследствие разрыхляющего действия аммиака. Влажный порошок сорбента высушивают при температуре 100–105 °С, постоянно перемешивая [2, 6].

Изучение основных адсорбционно-структурных и физико-химических характеристик сорбентов. С использованием стандартных методик были изучены основные характеристики полученных сорбентов: *физико-химические* – пористость сорбента по ацетону, суммарный объем пор сорбента по воде ($V_{\text{сум}}$), содержание влаги в сорбенте и рН водной суспензии сорбента; *адсорбционно-структурные* – удельная поверхность сорбента, насыпная плотность. Результаты определений представлены в табл. 1 [2, 3].

Таблица 1

Основные физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики сорбентов

Сорбент	Диаметр частиц, мм	Пористость по ацетону, %	$V_{\text{сум}}$ пор по воде $\cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	Содержание влаги, %	рН водной суспензии	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Удел. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
СВ-1-АЛ	2,5–4,0	40	0,93	2,0	7,0	0,79	819
СВ-1-АЛ2	4,0	35	0,70	2,0	7,0	0,92	700

лабораторное оборудование (колбы, цилиндры, пробирки, пипетки, центрифужные пробирки и т.д.).

Способ получения сорбента СВ-1-АЛ.

К навеске опок Астраханской области (Т) с размерами частиц около 2,5 мм в поперечнике добавляли раствор (Ж) сульфата алюминия в соотношении 1:10, затем перемешивали 15 мин и доводили рН до определенного значения раствором аммиака. Природа осадителя гидроксида алюминия отражается на величине объема макропор сорбента. В качестве осадителя был выбран раствор аммиака, так как объем микропор в этом случае выше, чем при осаждении гидроксидом натрия, вследствие разрыхляющего действия аммиака. Влажный порошок сорбента высушивают при температуре 100–105 °С, постоянно перемешивая [2, 6].

Способ получения сорбента СВ-1-АЛ2.

К навеске опок Астраханской области (Т) с размерами частиц около 4,0 мм в поперечнике добавляли раствор (Ж) сульфата алюминия в соотношении 1:10, затем перемешивали 15 мин и доводили рН до определенного значения раствором аммиака. Природа осадителя гидроксида алюминия отражается на величине объема макропор

На основании представленных значений возможно представить возможный механизм взаимодействия ионов алюминия с поверхностью опок, содержащих в структуре кристаллической решетки атомы кремния и алюминия, соединенных атомами кислорода. При модифицировании атомы алюминия внедряются в кристаллическую решетку опок, кроме того, происходит изоморфное замещение атомов кремния в кристаллической решетке атомами алюминия. Необходимо отметить, что замещение Si^{4+} на Al^{3+} неравноценно с точки зрения электронной нейтральности, кристаллическая решетка при этом становится заряженной отрицательно, что увеличивает сорбционную активность модифицированного сорбента. Обработка опок солью алюминия приводит к тому, что происходит образование гидроксида алюминия по реакции взаимодействия между гидролизованной катионами $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и гидроксидом аммония NH_4OH : $\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_4^+$. При термообработке компонента происходит дегидратация гидроксида алюминия с образованием на поверхности вещества активных кислотных центров, увеличивающих сорбционную активность сорбента. В связи

с чем можно предположить, что неорганические и органические вещества в растворе присутствуют в растворенном виде, а также в виде прямой эмульсии. Модифицирование солью алюминия обеспечивает размер пор, задерживающий капли эмульсии, а гидроксильные группы увеличат сорбционную способность по отношению к полярным органическим веществам. Поэтому одной из целей нашего исследования стало создание сорбентов, обладающих высокой поглощательной способностью. Полученные результаты определения основных параметров рассматриваемых сорбентов говорят о достаточно высоких характеристиках полученных материалов. Они обладают большой удельной поверхностью, высокими значениями пористости, что позволяет сделать предположение об использовании сорбентов при сорбции компонентов, относящихся к различным классам веществ. При этом значения насыпной плотности частиц свидетельствуют о том, что это прочные образования, сохраняющие свою форму и размеры при перемешивании и истирании.

Построение градуировочного графика. В серию из 10 пробирок объемом 20 см³ вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ раствора соли металла с концентрацией 1·10⁻³ М, к раствору прибавляли по 4 см³ раствора органического реагента ПАР (4-(2-пиридилазо)резорцина) концентрацией 1·10⁻³ М и доводили объемы растворов дистиллированной водой до 20 см³.

Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов при 540 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. По результатам измерений строили градуировочный график (рис. 1) [3–6]. Уравнение прямой градуировочных графиков было выведено с помощью метода наименьших квадратов и имеет вид

$$y = 0,82546x + 0,1464.$$

Изучение адсорбции ионов меди на модифицированных сорбентах (СВ-1-А1 и СВ-1-А12). В серию из 10 пробирок объемом 10 см³ вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ раствора соли металла с концентрацией 1·10⁻³ М, прибавляли необходимое количество дистиллированной воды. В полученный раствор помещали по 1 г сорбента, встряхивали 3 мин, отстаивали, центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 минут. В осветленные растворы вносили по 4 см³ раствора органического реагента ПАР, перемешивали и определяли величины оптических плотностей

при $\lambda = 540$ нм с кюветой $l = 0,5$ см относительно воды при трех температурах. Основываясь на полученном градуировочном графике, определяли величины равновесных концентраций компонента, проводили построение изотерм сорбции в координатах «сорбция (Γ) – равновесная концентрация [c]». Расчет величины адсорбции проводили согласно следующему уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - [C]) \cdot M \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация сорбата, моль/дм³; V – объем рассматриваемого раствора, см³; $[C]$ – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, моль/дм³; M – молярная (или атомная) масса сорбата, г/моль; m – масса сорбента, г.

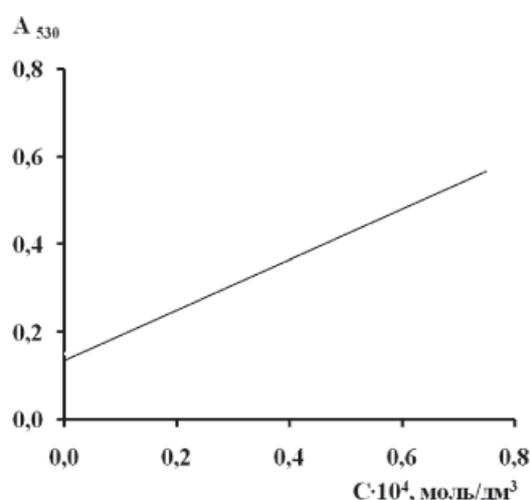


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации меди

На рис. 2, 3 представлены полученные изотермы сорбции компонента на рассматриваемых сорбентах (СВ-1-А1 и СВ-1-А12).

Полученные изотермы сорбции пересчитывали в изотермы Ленгмюра, а также на их основании определяли величины констант сорбции (K), предельной сорбции (Γ_{∞}), а также основных термодинамических характеристик адсорбции (энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), изобарно-изотермического потенциала (ΔG)) процессов при трех температурах (2)–(4):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_i - T_k}; \quad (2)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i; \quad (3)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i}. \quad (4)$$

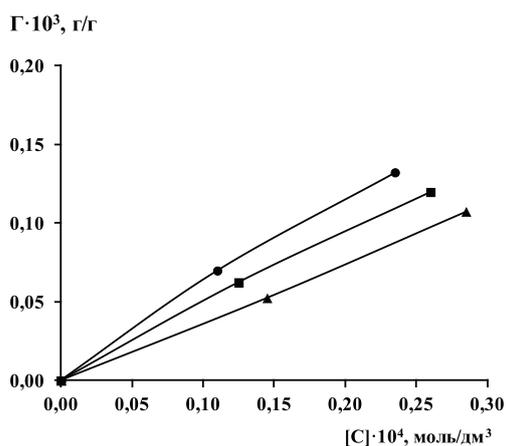


Рис. 2. Влияние температуры на адсорбцию меди (CB-1-AL):
 Δ – 277 K; \square – 298 K; \circ – 313 K

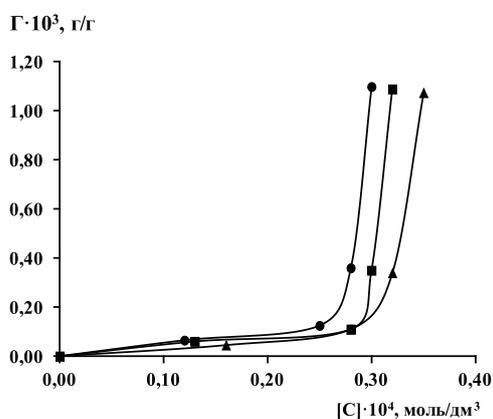


Рис. 3. Влияние температуры на адсорбцию меди (CB-1-AL2):
 Δ – 277 K; \square – 298 K; \circ – 313 K

Результаты расчетов, полученные опытным путем, приведены в табл. 2.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о самопроизвольном процессе адсорбции, а также о образовании прочных адсорбционных комплексов. Емкость сорбентов по отношению к ионной меди достаточно весома, что говорит о высокой степени извлечения компонента из водных растворов.

Изучение кинетики сорбции ионов меди на модифицированных сорбентах (CB-1-AL и CB-1-AL2). В колбу на 500 см³ вносили 20 см³ раствора соли металла с концентрацией компонента $C = 1 \cdot 10^{-3}$ М, объем которого доводили дистиллированной водой. В раствор вносили 20 г мелкоизмельченного сорбента, включая при этом секундомер, перемешивали полученную смесь и проводили отбор проб через определенные промежутки времени, отфильтровывали их через стеклянный фильтр или центрифугировали их. Исследования кинетики сорбции проводили также при трех температурах. В осветленные растворы вносили по 4 см³ раствора ПАР с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М и проводили измерение оптических плотностей растворов при $\lambda = 540$ нм в кювете $l = 0,5$ см относительно воды. На основании полученных данных проводили построение изотерм кинетики сорбции в координатах «оптическая плотность (A) – время (τ)» (рис. 4, 5).

Таблица 2

Основные характеристики сорбции ионов меди на модифицированных сорбентах (CB-1-AL, CB-1-AL2) ($n = 6$, $P = 0,95$, $t_p = 2,57$)

Определяемая характеристика	Температура, К	Металл	
		Сорбент CB-1-AL	Сорбент CB-1-AL2
Константы сорбции $\cdot 10^{-2}$	277	5,00 \pm 0,50	4,84 \pm 0,50
	298	5,22 \pm 0,50	5,00 \pm 0,50
	313	5,56 \pm 0,50	7,41 \pm 0,70
$-\Delta G$, кДж/моль	277	32,96 \pm 3,10	32,79 \pm 3,00
	298	35,70 \pm 3,50	35,46 \pm 3,50
	313	37,87 \pm 3,70	39,60 \pm 4,00
$-\Delta H$, кДж/моль		1,66 \pm 0,20	2,49 \pm 0,30
ΔS , Дж·моль/К	277	112,98 \pm 11,00	109,70 \pm 10,00
	298	114,21 \pm 11,00	110,90 \pm 10,00
	313	115,68 \pm 11,00	118,80 \pm 10,00
Емкость сорбента (Γ_{∞}), мг/г	277	5,88 \pm 0,50	5,00 \pm 0,50
	298	8,33 \pm 0,80	6,25 \pm 0,60
	313	10,00 \pm 1,00	7,14 \pm 0,70

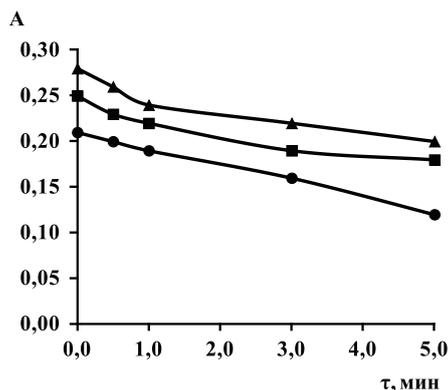


Рис. 4. Изотермы кинетики сорбции ионов меди сорбентом CB-1-AL: Δ – 277 K; \square – 298 K; \circ – 313 K

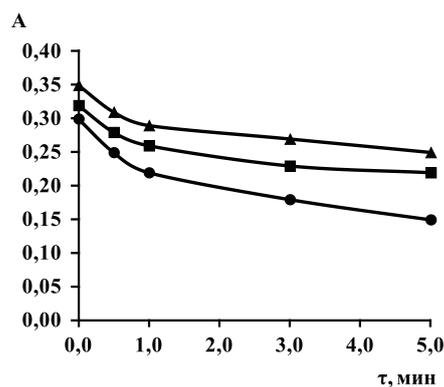


Рис. 5. Изотермы кинетики сорбции ионов меди сорбентом CB-1-AL2: Δ – 277 K; \square – 298 K; \circ – 313 K

Таблица 3

Термодинамические характеристики кинетики сорбции ионов меди на модифицированных сорбентах (CB-1-AL, CB-1-AL2) ($n = 6, P = 0,95, t_p = 2,57$)

Определяемая характеристика	Температура, К	Металл	
		Сорбент CB-1-AL	Сорбент CB-1-AL2
Константы скоростей $K \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ при температурах, К	277	$11,25 \pm 1,30$	$14,61 \pm 1,50$
	298	$11,30 \pm 1,30$	$16,49 \pm 1,70$
	313	$13,34 \pm 1,30$	$24,59 \pm 2,50$
$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	В пределах от 277 до 313 К	$2,16 \pm 0,20$	$3,87 \pm 0,40$
$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль · К	277	$2,16 \pm 0,20$	$2,09 \pm 0,20$
	298	$2,17 \pm 0,20$	$2,10 \pm 0,20$
	313	$2,18 \pm 0,20$	$2,11 \pm 0,20$

Время установления сорбционного равновесия позволяет охарактеризовать равновесные процессы, а полученная величина энтропии активации для описания механизма сорбционных процессов. Данные величины были рассчитаны при трех температурах согласно выражению

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0}{A_t}, \quad (5)$$

где A_0 – исходная оптическая плотность раствора; A_t – оптическая плотность раствора в момент времени τ ; τ – время, с.

Основываясь на полученных графиках Аррениуса, определяли величины энергии активации и энтропии образования сорбционных комплексов:

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (6)$$

где PZ_0 – предэкспоненциальный фактор; ΔS^\ddagger – изменение энтропии активации формирования активированного комплекса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Полученные результаты рассматриваемых величин представлены в табл. 3.

В описанном исследовании сорбционные процессы рассматривали в течение трех минут, что свидетельствует о том, что сорбат

(ионы меди) почти целиком поглощаются рассматриваемыми сорбентами. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что рассматриваемые сорбенты можно использовать для сорбционной очистки воды от тяжелых токсичных металлов, таких как медь. Необходимо отметить, что величина эффективности очистки от ионов меди данными модифицированными сорбентами со степенью очистки до 93%.

Список литературы

1. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск: УлГУ. – 2011. – 201 с.
2. Шачнева Е.Ю. Изучение сорбционных свойств гранулированного модифицированного сорбента (CB-1-AL) // Водоподготовка. Водоочистка. Водоснабжение. – М., 2014. – № 12 (84). – С. 4–5.
3. Шачнева Е.Ю. Сорбционное концентрирование тяжелых токсичных металлов. – Герм.: Изд-во «Lambert. Academic Publishing», 2014. – 101 с.
4. Шачнева Е.Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте CB-1-A: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Махачкала, 2011. – 139 с.
5. Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е., Зухайраева А.С., Магомедова Э.М. Извлечение меди, цинка и кадмия из водных растворов нефтяных месторождений сорбентом, полученным на основе опок Астраханской области // Геол., геогр. и глобальная энергия. – 2014. – № 2(53). – С. 93–104.
6. Шачнева Е.Ю., Поляков О.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах // Вестник КемГУ. – Астрахань, 2015. – № 2 (62). – Т. 5. – С. 172–176.