

УДК 628.161.2

ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ МЕДИ ДИАТОМИТОМ

Пимнева Л.А.

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

В данной статье рассматриваются перспективы и возможности использования диатомита для очистки природных и промышленных вод. В природных водах, как правило, содержатся загрязняющие вещества как естественного, так и искусственного происхождения. Поэтому ежегодный мониторинг состояния водных объектов показывает, что в природных водах Тюменской области повышается содержание ионов меди. Медь, являясь одним из подвижных металлов, попадает путем миграции с промышленных предприятий соседних областей. Постепенный рост содержания ионов меди в природных водах наносит вред живым организмам, так как медь является вторым по токсичности металлом. Ввиду того что стоимость очищенной воды повышается, становится очевидной необходимость поиска дешевых и доступных материалов для водоочистки. Такими материалами служат природные глинистые материалы, одним из которых является диатомит. Диатомит относится к природным глинистым минералам. Для определения химического и фазового состава диатомита использовали сканирующий растровый микроскоп и дифрактометр. Сорбционную способность диатомита по отношению к ионам меди исследовали влиянием концентрации исходного раствора и температуры на величину сорбции. Исследование проводилось в статических условиях с применением метода переменных концентраций. Величину сорбционного сродства диатомита к ионам меди устанавливали по изотермам сорбции. Для анализа изотерм сорбции и расчета сорбционных параметров использовали теорию мономолекулярной сорбции с применением линейных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Установили, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные лучше, чем модели Фрейндлиха и Темкина, по значениям коэффициента корреляции.

Ключевые слова: сорбент, диатомит, ионы меди, сорбция, природные воды

PURIFICATION OF NATURAL AND INDUSTRIAL WATERS FROM COPPER CATIONS WITH DIATOMITE

Pimneva L.A.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: pimnevala@tyuiu.ru

This article discusses the prospects and possibilities of using diatomite for the purification of natural and industrial waters. Natural waters, as a rule, contain pollutants of both natural and artificial origin. Therefore, the annual monitoring of the state of water bodies shows that the content of copper ions in the natural waters of the Tyumen region is increasing. Copper, being one of the mobile metals, gets through migration from industrial enterprises of neighboring regions. The gradual increase in the content of copper ions in natural waters harms living organisms, since copper ranks second among the most toxic metals. Since the cost of purified water is increasing, it becomes obvious to search for cheap and affordable materials for water treatment. Such materials are natural clay materials, one of which is diatomite. A scanning scanning microscope and a diffractometer were used to determine the chemical and phase composition of the diatomite. The sorption capacity of diatomite with respect to copper ions was studied by the influence of the concentration of the initial solution and temperature on the sorption value. The study was conducted under static conditions using the method of variable concentrations. The value of the sorption affinity of diatomite to copper ions was determined by sorption isotherms. To analyze the sorption isotherms and calculate sorption parameters, the theory of monomolecular sorption was used using the linear equations of Langmuir, Freundlich and Temkin. It was found that the Langmuir model describes experimental data better than the Freundlich and Temkin models by the values of the correlation coefficient.

Keywords: sorbent, diatomite, copper ions, sorption, natural waters

Ежегодный мониторинг состояния водных объектов показывает, что в природных водах Тюменской области повышено содержание ионов меди (1,8 мг/л при ПДК_{cu} = 1,0 мг/л) [1]. Медь является одним из самых подвижных металлов. Медь, взаимодействуя с неорганическими и органическими соединениями, способна образовывать комплексные соединения в водных растворах [2, 3]. Избыточное содержание ионов меди в воде представляет опасность для живых организмов. Медь занимает второе место в ряду самых токсичных тяжелых металлов после кадмия [2].

Высокая стоимость очищенной природной воды обуславливает необходимость поиска дешевых и эффективных материалов для водоочистки. В последние годы в связи с ограниченным количеством промышленных органических сорбентов для очистки природных и промышленных вод находят применение природные минеральные сорбенты [4, 5]. Природные сорбенты доступны, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, имеют низкую стоимость и устойчивы к воздействию агрессивной среды. Изучение состава диатомита позво-

лит использовать его для очистки водных объектов от ионов тяжелых металлов, что является актуальным в настоящее время.

Целью работы является определение сорбционных характеристик природного диатомита по отношению к ионам меди.

Материалы и методы исследования

В работе использовали природный диатомит Ирбитского месторождения Свердловской области. Это месторождение признано самым крупным в России и Зауралье. Диатомит относится к опал-кристаллитовой породе. Основным минералом в нативной форме диатомита является монтмориллонит. Растровая электронная микроскопия проведена на электронном микроскопе JEOLJSM 6510 LV. В результате был определен химический состав диатомита (табл. 1).

На рисунке 1 представлен фазовый состав диатомита. Минералогический состав диатомита определяли рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра «ДРОН-7» с медным анодом ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Химический анализ показывает, что диатомит на 80,11% состоит из диоксида кремния и на 9,18% – из оксида алюминия, что определяет кислый характер диатомита. Водорастворимые оксиды натрия и калия в его составе в сумме составляют 2,12%.

Химический (табл. 1) и фазовый состав (рис. 1) природного диатомита подтвержда-

ют наличие в нем 55% монтмориллонита, а общая доля глинистых минералов с учетом каолинита и хлоритов и гидрослюда составляет 82%. Монтмориллонит и хлориты имеют кристаллическую решетку моноклинной сингонии, которая подвижна за счет изменяющихся размеров микропор и расширяющейся элементарной ячейки [6, 7]. Расстояние между пакетами может изменяться от 0,4 до 2,0 нм, что обеспечивает легкость проникновения ионов в межпакетное пространство и увеличивает обменную емкость монтмориллонита.

Для изучения сорбции ионов меди брали 1 г диатомита и заливали 50 мл модельного раствора сульфата меди. В статических условиях использовали метод переменных концентраций (от 0,02 М до 012 М) и при температурах 298, 318, 333 К. Концентрацию ионов меди в растворах определяли по методике [8].

По полученным результатам была рассчитана обменная емкость по следующей формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V_{p-pa}}{m} \quad (1)$$

где A – обменная емкость, мг/г; C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации ионов в растворе, ммоль/мл; V_{p-pa} – объем раствора, мл.

Таблица 1

Состав компонентов диатомита

| Содержание | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MgO |
|------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|
| % масс. | 80,11 | 9,18 | 0,286 | 1,83 | 0,703 | 4,90 | 0,814 | 0,983 |

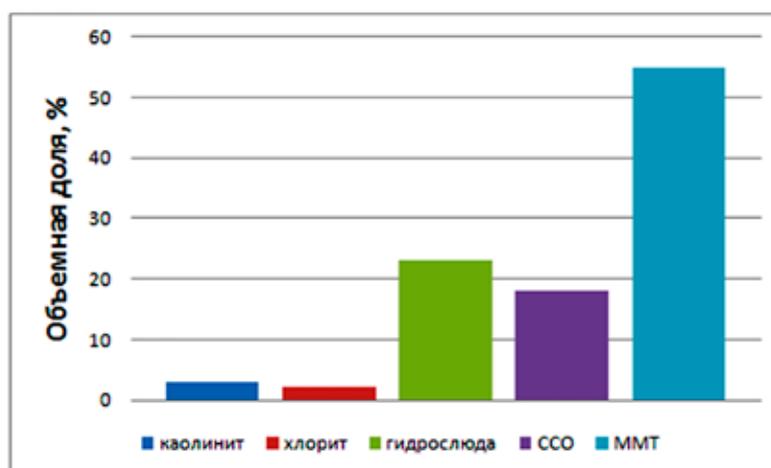


Рис. 1. Фазовый состав диатомита
(ССО – смешанослоистый минерал; ММТ – монтмориллонит)

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Эффективность очистки природных вод определяется соотношением расхода сорбента и объема очищаемой воды. На рисунке 2 показано увеличение величины сорбции ионов меди при постоянной навеске диатомита с увеличением объема раствора сульфата меди с концентрацией 0,03 М. При снижении отношения Т : Ж (где Т – твердая фаза, диатомит и Ж – жидкая фаза, раствор) происходит только частичное заполнение ионами меди активных центров поверхности. С увеличением объема раствора достигается состояние химического равновесия ($A=0,25$ мг/г).

Разработка сорбционной технологии связана с изучением равновесия сорбции. Полученные экспериментальные данные использовали для расчета удельной сорб-

ции. Относительную величину сорбционного средства диатомита к ионам меди можно установить по изотермам сорбции. На рисунке 3 представлено влияние концентрации ионов меди и температуры на величину сорбции.

При повышении температуры наблюдается повышение величины сорбции ионов меди: при 298К – 0,77 мг/г; при 318К – 0,90 мг/г; при 333К – 1,01 мг/г. Полученные изотермы представляют собой вид кривых с насыщением. Резкий подъем начального участка изотерм подтверждает версию о сорбционном средстве нативной формы диатомита к ионам меди. Результаты исследования показывают, что с увеличением концентрации исходного раствора происходит увеличение ионной силы раствора и активность поглощения ионов возрастает.

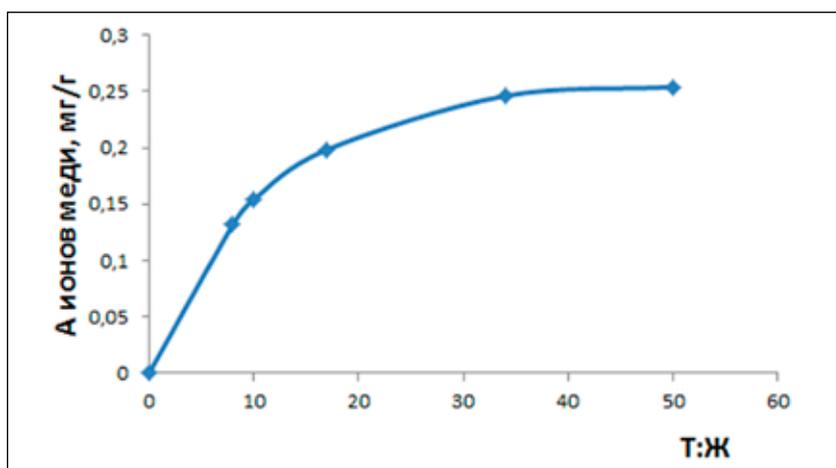


Рис. 2. Влияние ионов меди на сорбцию из раствора с концентрацией 0,03 М от соотношения Т:Ж

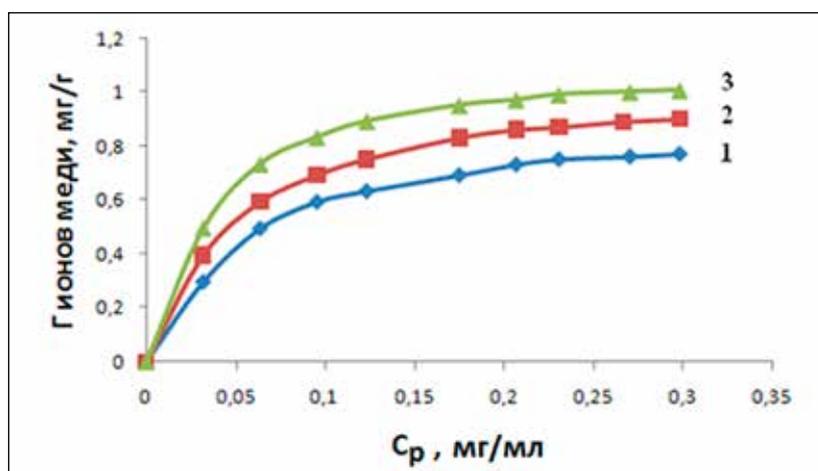


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди при Т, К: 298 (1), 318 (2), 333(3)

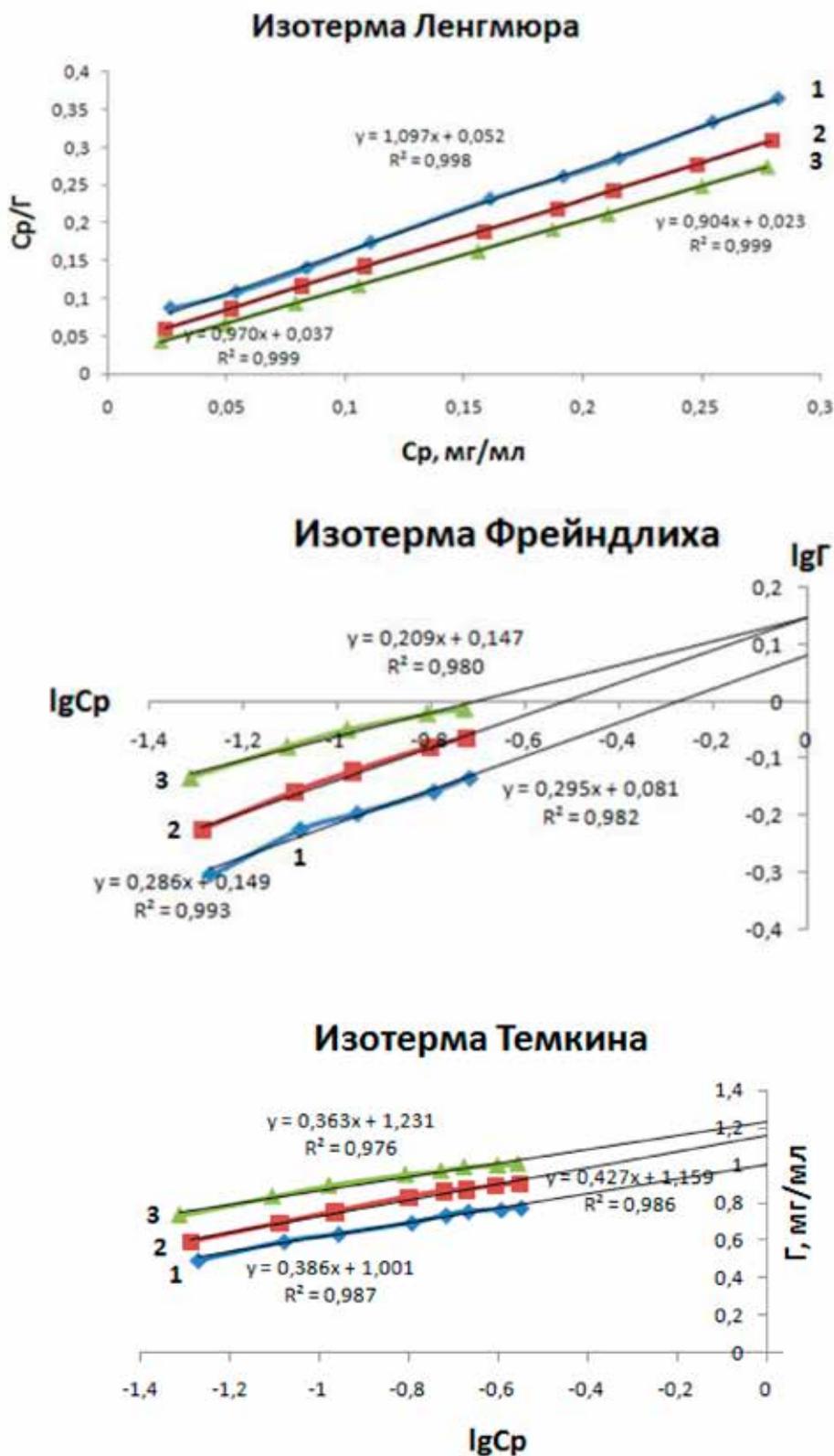


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов меди на нативной форме диатомита в линейных координатах уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина при температуре: 1 – 298К; 2 – 318К; 3 – 333К

При анализе изотерм сорбции и расчете сорбционных параметров использовали теорию мономолекулярной сорбции с применением линейных уравнений Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3) и Темкина (4) (рис. 4):

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{K \cdot A_\infty} + \frac{C_p}{A_\infty} \quad (2)$$

$$\lg A = \lg k_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p \quad (3)$$

$$A = \frac{1}{\infty} \cdot \ln k_T + \frac{1}{\infty} \cdot \ln C_p \quad (4)$$

Применив модель Ленгмюра для обработки изотермы, определили два постоянных параметра: максимальную величину сорбции A_∞ и константу сорбционного равновесия K – графической зависимостью, представленной на рисунке 4. Рассчитанные значения постоянных уравнения приведены в таблице 2. Согласно им, чем больше константа K , тем сильнее взаимодействие ионов меди с диатомитом. Из полученных данных можно видеть, что с увеличением температуры процесс сорбционная активность возрастает.

Линейная обработка изотерм сорбции ионов меди на диатомите представлена в таблице 2.

Таблица 2

Расчет параметров сорбции ионов меди по моделям

| Модель Ленгмюра | | | |
|-------------------|----------------------|------------|-------|
| T, К | A_∞ , ммоль/г | K , | R^2 |
| 298 | 0,91 | 21,10 | 0,998 |
| 318 | 1,03 | 26,22 | 0,999 |
| 333 | 1,11 | 39,30 | 0,999 |
| Модель Фрейндлиха | | | |
| T, К | $\lg k_F$ | $1/n$ | R^2 |
| 298 | 1,21 | 0,30 | 0,983 |
| 318 | 1,41 | 0,29 | 0,993 |
| 333 | 1,4 | 0,21 | 0,980 |
| Модель Темкина | | | |
| T, К | Lgk_T | $1/\alpha$ | R^2 |
| 298 | 5,13 | 2,24 | 0,987 |
| 318 | 1,99 | 5,29 | 0,986 |
| 333 | 1,74 | 6,58 | 0,976 |

Модель Фрейндлиха имеет важное практическое применение: ее используют для анализа и расчета протекания сорбционных процессов. Путем применения зависимо-

сти $\lg A - \lg C_p$ были определены константы уравнения Фрейндлиха.

Модель Темкина имеет линейную зависимость.

По значениям коэффициентов корреляции (табл. 2) модель Ленгмюра подтверждает, что активные центры сорбента обладают равной энергией. Молекулы, образующие мономолекулярный слой, не взаимодействуют друг с другом. Из представленного рисунка 4 хорошо видно, что все точки зависимостей находятся на прямых линиях. Графическим методом с помощью рисунка 4 были найдены постоянные величины моделей (табл. 2). Процесс сорбции тяжелых металлов может носить характер физической сорбции, хемосорбции и ионного обмена между сорбатом и сорбентом [7, 8]. Кроме этого, обмен ионами у монтмориллонита происходит не только на внешней поверхности, но и внутри кристаллической решетки.

Выводы

Проведенные исследования диатомита Ирбитского месторождения Свердловской области и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Изотермы сорбции Cu^{2+} в широком интервале концентраций лучше описываются моделью Ленгмюра, подтверждает образование мономолекулярного слоя.
2. Максимальное значение сорбции при соотношении Т:Ж составляет 38.
3. Определено предельное значение сорбции: 0,91 мг/г сорбции Cu^{2+} из разбавленных растворов.

Список литературы

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2013. 154 с.
2. Медведев В.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах. Саратов, 2017. 178 с.
3. Головки Т., Гармаш Е., Скугорова С. Тяжелые металлы в окружающей среде и растительных организмах // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2008. С. 2-7.
4. Белова Т.П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 630-635.
5. Коноплина И.В. Селективная сорбция радиоцезия сорбентами на основе природных глин. Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. Вып. 4. С. 446-655.
6. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
7. Пимнева Л.А., Лебедева А.А. Закономерности сорбции катионов меди (II) каолинитом // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 9-2. С. 268-271.