

На правах рукописи

Бобылев Артем Евгеньевич

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ
“КАТИОНИТ КУ-2×8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)”**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты:

Сухарев Юрий Иванович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов

Свиридов Алексей Владиславович, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»

Защита состоится 06 октября 2016 года в 12 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=259125>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что сорбционное извлечение ионов тяжелых цветных и благородных металлов из технологических растворов, промывных и сточных вод является на сегодняшний день одной из наиболее актуальных проблем в таких областях промышленности, как приборостроение, машиностроение, цветная металлургия. Выпускаемые промышленностью ионообменные смолы для извлечения ионов металлов обладают рядом недостатков, среди которых низкая избирательность, что не позволяет с достаточной эффективностью извлекать из растворов ценные компоненты. Одной из наиболее серьезных проблем, ограничивающих эффективность извлечения металлов, является сложный химический состав промышленных растворов и стоков. Перспективным решением этой проблемы является разработка и внедрение новых, более совершенных сорбционных материалов, селективных к тем или иным ионам металлам, практическое использование которых позволит добиться эффективного извлечения целевых компонентов из растворов самого различного солевого состава.

Особую перспективу в этой связи имеют сорбенты на основе сульфидов или имеющие в своем составе сульфидную компоненту, которые по своей природе обладают выраженной избирательностью по отношению к ионам халькофильных элементов. Их использование позволит добиться желаемых результатов при более глубокой очистке промышленных сточных вод и более полном извлечении ценных компонентов из технологических растворов. Однако промышленное применение этих сорбентов, как и многих других неорганических ионитов, сдерживается сложностью гранулирования с получением зерен, обладающих достаточной механической прочностью без значительной потери сорбционной емкости.

В данной работе рассмотрена возможность решения указанной проблемы путем синтеза и применения композиционных органоинеральных сорбентов на основе матрицы сильнокислотного катионита КУ-2×8 с иммобилизованной в ней дисперсной фазой сульфидов ряда металлов. Предложенный подход заключается в иммобилизации в матрице катионита КУ-2×8 дисперсной фазы сульфидов меди(II), цинка, свинца путем

ее химического осаждения с получением композиций следующего состава: КУ-2×8-CuS, КУ-2×8-ZnS, КУ-2×8-PbS.

Актуальность работы подтверждается также тем, что она была поддержана грантом РФФИ № 13-03-96093 р_урал_а «Композиционные сорбенты с активной сульфидной составляющей для селективного извлечения тяжелых цветных металлов» и включена в Государственное задание Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К «Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники» (2014-2016 гг.).

Степень разработанности темы

Теме разработки композиционных сорбентов органоминеральной природы для извлечения из водных растворов сложного солевого состава тяжелых цветных металлов посвящены работы ряда отечественных и зарубежных ученых. Ранее были проведены теоретические и экспериментальные исследования, посвященные синтезу, изучению микроструктуры, кинетических и функциональных свойств композиционного сорбента на основе универсального катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) для извлечения меди и других тяжелых цветных металлов из промстоков [1, 2]. Работы показали, что использование композиционного сорбента позволяет проводить более эффективную очистку гальваностоков по сравнению с промышленно выпускаемыми сорбентами. Однако до настоящего времени в литературе практически не рассматривался вопрос получения и использования органоминеральных композиционных сорбентов с активной сульфидной компонентой для извлечения халькофильных металлов.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института УрФУ по синтезу, исследованию состава и функциональных свойств новых композиционных сорбентов с сульфидной компонентой.

Целью настоящей работы являлось разработка условий синтеза композиционных сорбентов на основе универсального катионита КУ-2×8 и сформированной в его матрице дисперсной фазы сульфидов меди (II), цинка, свинца: КУ-2×8-MeS (Me-Cu(II),

Zn, Pb), исследование их фазового и элементного состава, микроструктуры и функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Рассчитать граничные условия образования сульфида металла в матрице катионита КУ-2×8. Разработать условия синтеза композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS.

2. Исследовать фазовый и элементный состав, внутреннюю микроструктуру композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS, характер распределения в них сульфидной фазы.

3. Провести математическое моделирование процесса сорбции меди(II) на синтезированных композиционных сорбентах на примере композиции КУ-2×8–PbS.

4. Исследовать сорбцию синтезированными композиционными сорбентами меди (II), цинка, кадмия, никеля, палладия (II), серебра, индия из различных водных растворов в зависимости от состава, pH, температуры и скорости пропускания.

5. Исследовать селективные характеристики композиционных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me–Cu(II), Zn, Pb) при извлечении тяжелых цветных и благородных металлов из растворов электролитов.

6. Предложить механизм сорбции халькофильных металлов синтезированными композиционными сорбентами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые двухстадийным методом были синтезированы композиционные сорбенты КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS на основе матрицы сильнокислотного катионита КУ-2×8 и иммобилизированной в ней дисперсной фазы сульфидов меди, свинца и цинка. Определены состав и температура рабочего раствора тиокарбамида.

2. Впервые с использованием рентгеновского, элементного анализа и растровой электронной микроскопии определены фазовый состав и внутренняя микроструктура композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS. Выявлен кристаллический характер сульфидной компоненты, состоящей из частиц и агрегатов размером от 0.02 до 1.15 мкм.

3. Установлены сорбционная индивидуальность синтезированных композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, представляющих собой бифункциональные амфолиты, определены величины констант ионизации ионогенных групп и их емкостные характеристики.

4. Впервые проведено математическое моделирование сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS, показавшее, что результаты процесса лучше всего описываются моделью Ленгмюра.

5. Установлено, что сорбируемость меди (II), цинка, кадмия и никеля из 0.005М растворов их солей композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS повышается с ростом pH раствора и зависит от анионной компоненты солей. Полная динамическая сорбционная емкость по указанным металлам превосходит в зависимости от условий аналогичный показатель для базового катионита в 1.3-4.5 раз.

6. Показано, что композиционный сорбент КУ-2×8–PbS обладает выраженной селективностью по отношению к тяжелым цветным и благородным металлам при сорбции их из 0.1 растворов солей натрия, калия, кальция, превышая емкость до проскока базового катионита в зависимости от условий до 20 раз.

7. Впервые выявлен процесс восстановления Cu^{2+} до Cu^+ при сорбции меди(II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS.

8. Установлена корреляция сорбируемости халькофильных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS с показателями их произведений растворимости, позволившая предположить, что основными механизмами сорбции металлов являются в зависимости от условий координационная сополимеризация и гетерогенное ионообменное замещение.

Теоретическая и практическая значимость работы. Путем термодинамических расчетов определены граничные условия образования сульфидной фазы меди(II), цинка, свинца в матрице катионита КУ-2×8.

Синтезированы новые композиционные сорбенты КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS, отличающиеся высокой сорбционной емкостью и селективностью в растворах электролитов по отношению к тяжелым цветным и благородным металлам.

Показано, что полная динамическая сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2×8–PbS по меди(II) достигает $3.47 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, что более чем в 2 раза превосходит аналогичный показатель для базового катионита.

Установлено, что емкость композиционного сорбента КУ-2×8–PbS по палладию(II) при сорбции из растворов солей натрия превысила $122 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, а сорбируемость серебра достигает $355 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, что может быть использовано для извлечения указанных металлов из промывных вод и растворов активации.

Методология и методы исследования диссертационной работы основаны на работах отечественных и зарубежных специалистов в области синтеза и исследования композиционных сорбентов для извлечения тяжелых цветных и благородных металлов из водных растворов. В качестве источников информации использовались периодические издания, научные публикации, а также государственные стандарты и научно-исследовательские разработки. При проведении исследования и изложении материала применялись общенаучные теоретические и эмпирические методы, а также специальные методы научного познания.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования элементного, фазового состава и внутренней микроструктуры композиционных сорбентов КУ-2×8-CuS, КУ-2×8-ZnS, КУ-2×8-PbS.
2. Результаты потенциометрического титрования композиционных сорбентов КУ-2×8-CuS, КУ-2×8-ZnS, КУ-2×8-PbS и их функциональные характеристики.
3. Физико-химические закономерности сорбции тяжелых цветных и благородных металлов композиционными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) в зависимости от pH среды, температуры и состава раствора.
4. Результаты сорбции меди (II), цинка, кадмия, никеля, палладия (II), серебра, индия в динамических условиях синтезированными композиционными сорбентами, в том числе из растворов сложного солевого состава.

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных в различных условиях. Полученные результаты подтверждены соответствием теоретических расчетов и

проведенных экспериментов, их сопоставлением с данными, приведенными в научно-технической литературе по соответствующей тематике.

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, проведении термодинамических расчетов, планировании и проведении экспериментов, обработке и систематизации полученного экспериментального материала. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводились совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Общая постановка целей и задач диссертационного исследования проведена совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на IX международной научно-практической конференции «Современные научные достижения – 2013» (Прага, 2013), XII международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России» (Екатеринбург, 2013), XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013), II Всероссийской конференции с международным участием «Химия и современность (Чебоксары, 2014), Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении" (Москва, 2015), XXIV Всероссийской школе-конференции молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2015), VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 16 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 11 тезиса докладов и статей на Международных, Всероссийских и Региональных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав с выводами, общих выводов по работе и библиографического списка, включающего 138 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 62 рисунка и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы. Отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, изложена методология, а также результаты апробации работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по применению сорбционных технологий в очистке сточных вод и химических технологиях. Рассмотрены основные типы сорбентов, нашедших применение в сорбционных технологиях. Также проведен анализ основных направлений создания композиционных сорбентов для узкоспециализированных задач. Рассмотрены их основные преимущества и недостатки.

Во второй главе представлены характеристики исходных реагентов и материалов; методики синтеза исследуемых сорбентов. Также приведены методы исследования равновесия и кинетики сорбции сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb). Приведен алгоритм обработки измерений для вычисления погрешности.

Синтез композиционных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) проводили в динамических условиях в стеклянных колонках с термостатированной рубашкой сечением 0.785 см² и высотой 30±1 см. Температура синтеза поддерживалась с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-105a при 25 ± 0.1 °С.

Процесс синтеза композиционных сорбентов включал в себя следующие основные стадии: фильтрацию через катионит КУ-2×8 водных растворов солей металлов (меди, цинка, свинца) до полного его насыщения и осаждение в матрице катионита КУ-2×8 фазы сульфида металла с использованием щелочного раствора тиокарбамида при температуре 313 – 363К.

Потенциометрическое титрование композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS и КУ-2×8–ZnS проводили путем измерения равновесного значения рН 0.1 н. растворов гидроксида натрия и соляной кислоты в присутствии навесок сорбентов массой 0.2 г. Закрытые колбы встряхивали на универсальном шейкере S-3.02 М при комнатной температуре в течение 5 суток. Величину рН измеряли на рН-метре рН-410 Аквилон с точностью ± 0.01 ед. рН.

Исследование кинетики сорбции металлов проводили методом построения дина-

мических выходных кривых. Исследования проводились в стеклянных колонках с термостатированной рубашкой внутренним сечением 0.785 см^2 . Для опыта использовались навески сорбента массой 1 г в пересчете на воздушно-сухое состояние, высота слоя сорбента составляла 2.7 – 2.9 см, объемная скорость фильтрации рабочих растворов через слой сорбента составляла $2 \text{ мл} \cdot (\text{см}^2 \cdot \text{мин})^{-1}$. Рабочие растворы готовили из исходных водных растворов солей металлов концентрацией 0.4 М, рН среды регулировался добавлением аммиака или азотной кислоты и контролировался рН-метром рН-410 Аквилон.

Исследование внутренней микроструктуры и элементного состава синтезированных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным микронзондовым анализом с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA с модулем энерго-дисперсионного анализа JED 2300. При осуществлении съемки использовали режимы вторичных (BES) и отраженных (SEI) электронов, съемка проводилась в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст.).

Рентгеновский анализ сорбентов проводился на цифровом дифрактометре SHIMADZU XRD – 7000. Съемку проводили в режиме пошагового сканирования с шагом 0.3° и временем накопления сигнала в исследуемой точке 10 сек в интервале от 10 до 80 градусов (2θ).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы сорбентов КУ-2×8–MeS проводили на анализаторе Diamond TG-DTA (Perkin Elmer, США) в защитной среде аргона с 5% содержанием кислорода в температурном диапазоне 20 – 600 °С, скорость нагрева образцов составляла 10 °С за минуту.

В третьей главе приведены результаты исследований по определению условий формирования фазы сульфидов металлов в матрице катионита КУ-2×8, а также результаты исследования микроструктуры полученных композиционных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb), их фазового состава. Методом потенциометрического титрования проведена аттестация полученных сорбентов.

Для обоснования выбора базового катионита, а также разработки состава реакционной смеси проанализированы характеристики коммерческого катионита КУ-2×8 и описан механизм образования сульфидной фазы, основанный на взаимодействии ионов металлов с ионами S^{2-} , образующимися в процессе щелочного гидролиза тиокарбамида CH_4N_2S .

Выбор состава реакционной смеси для формирования сульфидной компоненты в матрице катионита КУ-2×8 был осуществлен на основе расчетов ионных равновесий, обеспечивающих определение минимальной концентрации соли металла для образования сульфидной фазы в зависимости от величины рН, температуры и концентраций компонентов системы. В основе расчетов лежало предположение, что началу образования фазы сульфида металла соответствует равенство его произведения растворимости ионному произведению незакомплексованной формы металла и сульфид – ионов. Одновременно была проведена оценка образования сопутствующих фаз: гидроксидов, цианамидов металлов и учтен так называемый кристаллизационный фактор образования первичных зародышей.

Из результатов расчетов граничных условий образования сульфидов свинца, цинка, меди(II), приведенных в графической форме для PbS, ZnS (рис. 1), было выбрано рабочее значение рН около 13.5. Состав реакционной смеси для сульфидизации базового катионита при синтезе композиционных сорбентов был следующим: 1М водный раствор тиокарбамида, содержащий 0.4 М NaOH; температура раствора 353 К.

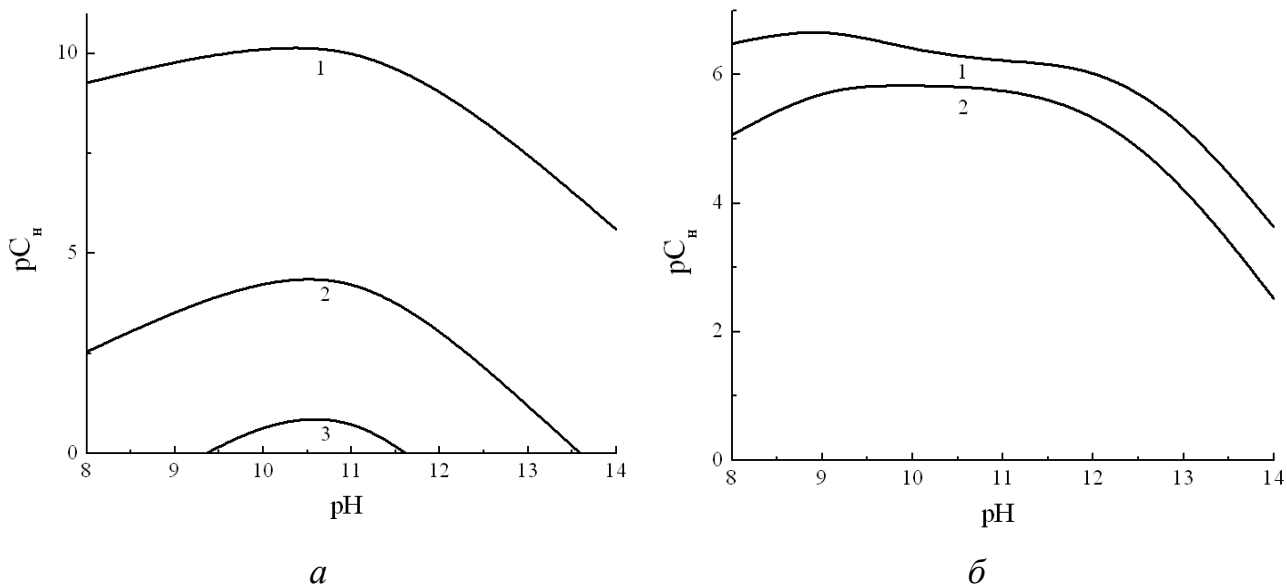


Рис. 1. Граничные условия образования сульфида (1), гидроксида (2) и цианамида (3) свинца (а), цинка (б) при 353 К по реакции с тиокарбамидом

Физико-химические характеристики синтезированных в работе композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–CuS на основе полимерной матрицы универсального катионита КУ-2×8 и иммобилизованной в ней дисперсной фазы сульфида металла приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–CuS

| Характеристики | КУ-2×8–PbS | КУ-2×8–ZnS | КУ-2×8–CuS |
|---|------------|------------|------------|
| Доля сульфидной фазы, масс. % | 34.18±0.5 | 15.12±0.2 | 7.18±0.1 |
| Плотность сорбента насыпная, г·мл ⁻¹ | 1.30 | 1.75 | 1.63 |
| Объем сорбента насыпной, мл·г ⁻¹ | 0.77 | 0.57 | 0.61 |
| Содержание влаги, масс. % | 23.63±0.3 | 49.93±0.7 | 35.92±0.5 |
| Влагоемкость, мл·г ⁻¹ | 0.38 | 1.00 | 0.56 |
| Гидратируемость не более, мл на 1 ммоль·г ⁻¹ | 0.14 | 0.52 | 0.31 |
| Рабочая температура, К | до 373 | | |
| Диапазон рабочих значений pH | 3 – 14 | | |

По результатам использования растровой электронной микроскопии, а также рентгеновского анализа выявлены микроструктура, элементный состав и размер частиц дисперсной фазы синтезированных сорбентов. Микроизображения срезов их гранул представлены на рис. 2.

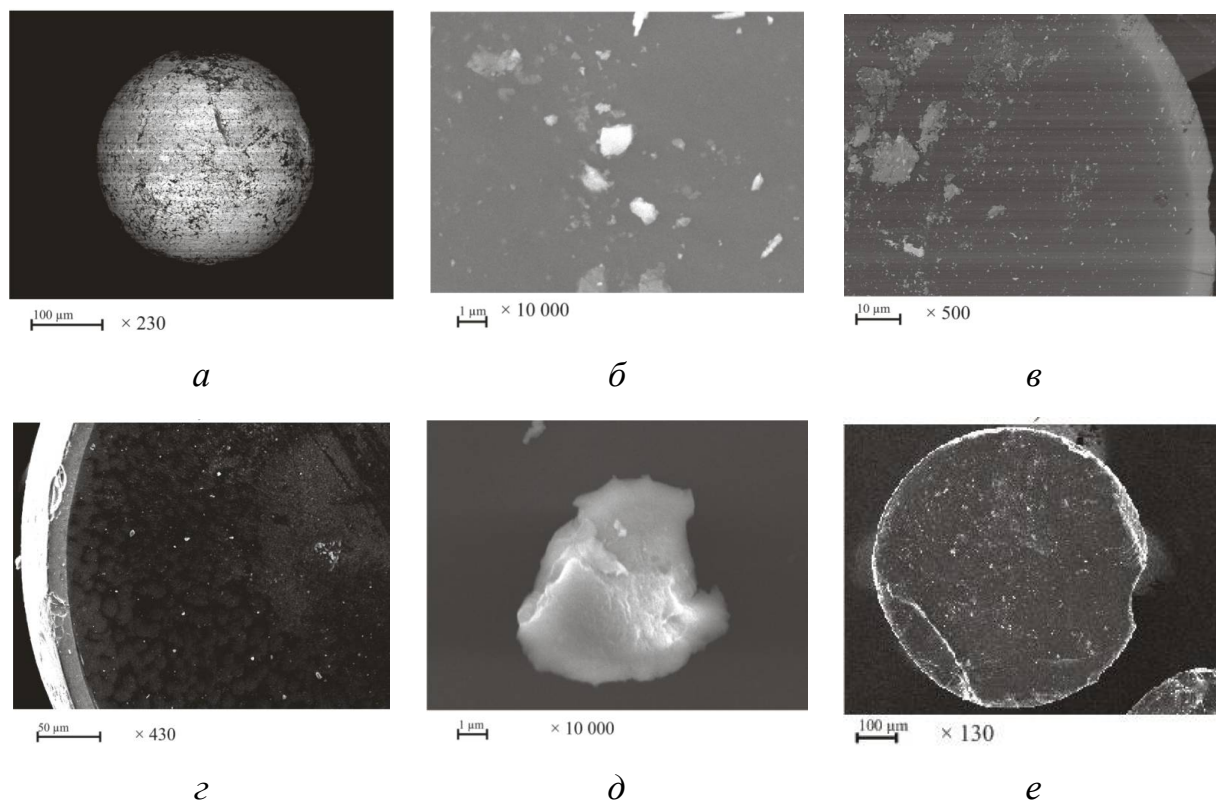


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения среза гранул композиционных сорбентов KY-2×8-PbS (*a* – *в*), KY-2×8-ZnS (*г*, *д*), KY-2×8-CuS (*е*).

Установлено, что дисперсная фаза сульфида металла распределена в объеме полимерной матрицы KY-2×8 относительно неравномерно и имеет особенности в зависимости от типа сорбента. Размер сформированных агрегатов частиц сульфидной фазы, имеющих различную геометрию, находится в пределах от 20 до 1820 нм.

По результатам рентгеновского и термографического анализов был определен фазовый состав минеральной компоненты композиционных сорбентов. Результаты рентгеновского анализа сорбента KY-2×8-PbS приведены на рис. 3. Его сульфидная компонента состоит из кристаллической фазы B1, характерной для кубической решетки PbS.

Минеральная компонента композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS представлена фазой сфалерита ZnS (81.5 масс.%) и оксида ZnO (18.5 масс.%), а сульфидная компонента сорбента КУ-2×8–CuS включает 96.2 об. % ковелина CuS и 3.8 об. % халькозина Cu₂S в гексагональной модификации.

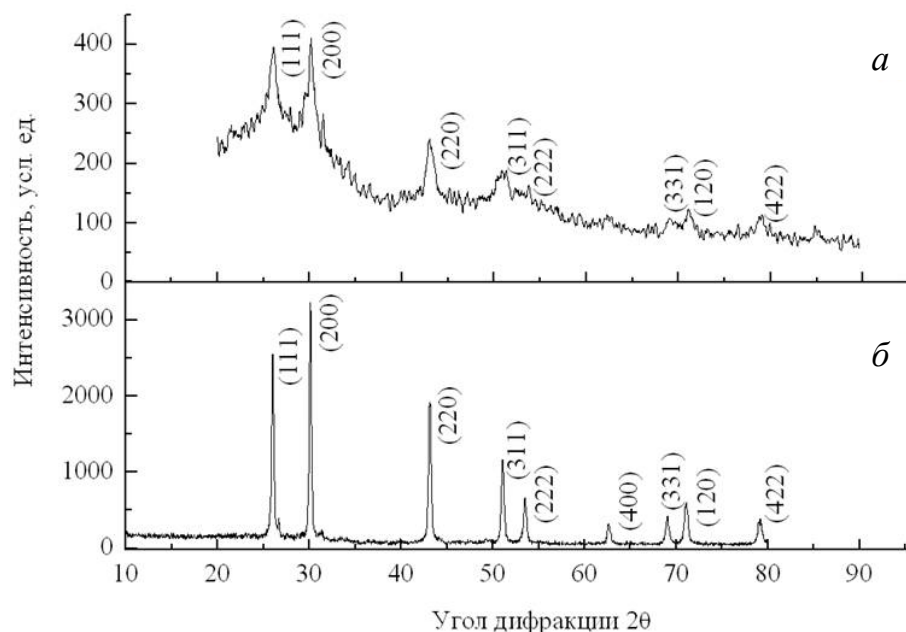


Рис. 3. Рентгенограммы сорбента КУ-2×8–PbS до (а) и после термообработки до 600 °С (б).

Сравнительный анализ термограмм КУ-2×8–PbS и базового катионита показал меньшую потерю массы композиции при нагревании. На термограммах всех сорбентов присутствуют три эндотермических эффекта, характерных для КУ-2×8: при 143, 411 и 483 °С. Для композиционных сорбентов температуры этих эффектов на 40 – 50 °С выше.

Потенциометрическим титрованием композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS (рис. 4) и КУ-2×8–ZnS установлено, что они обладают выраженной сорбционной индивидуальностью и являются бифункциональными амфолитами. Для композиции КУ-2×8–PbS суммарная емкость по ионам натрия и хлора соответственно составила 0.66 и 1.78 мг-экв·г⁻¹, при значениях констант диссоциации рK_a катионообменных и анионообменных ионогенных групп 7.19, 8.86 и 5.98, 4.14. Для композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS аналогичные емкостные характеристики соответственно равны 0.71 и 1.47 мг-

экв·г⁻¹ при соответствующих значениях констант диссоциации катионообменных и анионообменных групп 6.85, 7.36 по Na⁺ и 6.02, 4.20 по Cl⁻.

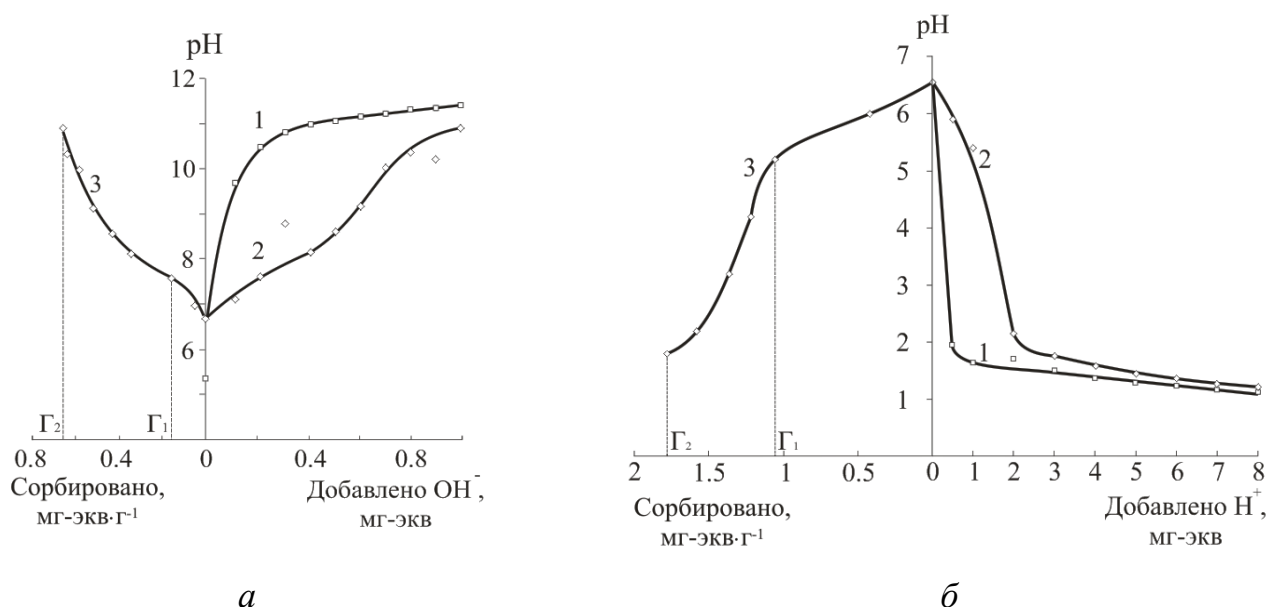


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования 0.1 н. NaOH (а) и 0.1 н. HCl раствора NaCl (1а, 1б), композиционного сорбента КУ-2×8–PbS (2а, 2б), зависимость количества сорбированных ионов Na⁺ (3а) и Cl⁻ (3б) от pH равновесного раствора

В четвертой главе было проведено исследование физико-химических закономерностей сорбции тяжелых цветных и драгоценных металлов композиционными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb), исследована их эффективность при извлечении тяжелых цветных и благородных металлов из водных растворов различного солевого состава, сделаны выводы о преобладающих механизмах сорбции.

Выявление общих закономерностей сорбции синтезированными композиционными сорбентами халькофильных металлов было проведено методом математического моделирования на примере процесса извлечения меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS. Определение равновесных характеристик сорбции осуществлялось на основе моделирования изотерм Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха путем расчета коэффициента распределения на участке Генри (рис. 5).

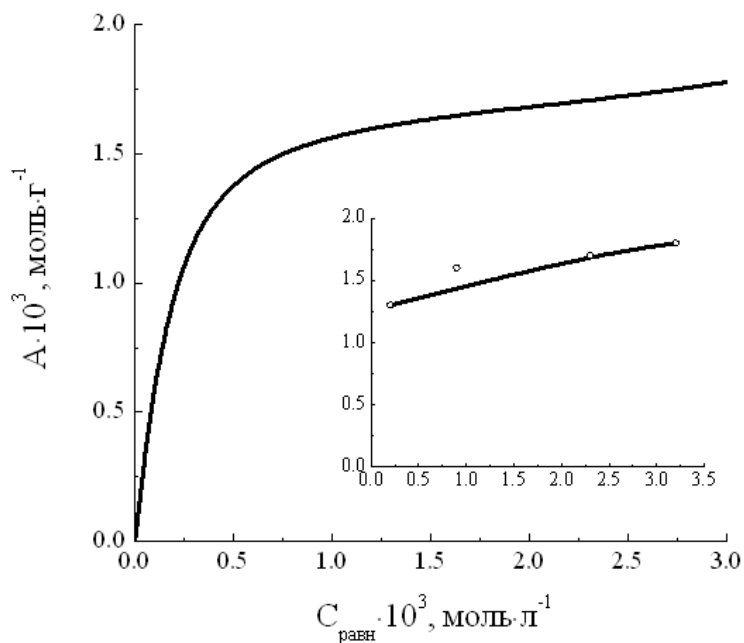


Рис. 5. Изотерма сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS (T = 313 К)

Были найдены значения предельной адсорбции меди(II) A_{∞} , составившее $1.9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, и удельной площади поверхности сорбента, составившее около $638 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. По результатам моделирования был сделан вывод о том, что процесс сорбции металла лучше всего описывается изотермой Ленгмюра, коэффициент детерминированности по которой составил 0.997.

Типичные кинетические кривые сорбции металлов синтезированными композиционными сорбентами имеют S-образную форму, что демонстрирует активный характер процесса, не затрудненного внутризеренной диффузией. Значительное влияние на сорбционную емкость композиционных сорбентов оказывает pH растворов, а также вид анионной компоненты соли металла. Установлено, что наиболее высокие значения сорбируемости металлов относятся к слабокислотным и слабощелочным растворам. Так при $\text{pH} = 11.0$ величина сорбируемости меди на КУ-2×8–PbS достигает $3.14 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

Полученные сравнительные данные по емкости “до проскока” и полной сорбционной емкости композиционного сорбента КУ-2×8–PbS и базового катионита по меди (II), цинку, никелю, кадмию, приведенные в табл. 2, позволяют сделать вывод, что композиция в большинстве случаев превосходит КУ-2×8 по сорбционным свойствам. Особенно это касается сорбции в слабощелочных средах. Лучшие результаты достигнуты

при сорбции меди, емкость до проскока по которой составляет $2.15 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, а полная динамическая емкость $3.47 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, что более чем в 2 раза превосходит сорбционные показатели для базового катионита. Аналогичные данные были получены для композиции КУ-2×8–ZnS.

Таблица 2 – Динамическая (ДСЕ) и полная динамическая сорбционная емкость (ПДСЕ) композиционного сорбента КУ-2×8–PbS и катионита КУ-2×8 по меди(II), цинку, никелю, кадмию при различных значениях pH раствора

| Металл | pH | КУ-2×8–PbS | | pH | КУ-2×8 | |
|-----------|-------|--|---|-------|--|---|
| | | ДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ | ПДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ | | ДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ | ПДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ |
| Медь (II) | 4.90 | 1.48 | 2.76 | 5.20 | 0.09 | 1.94 |
| | 10.90 | 2.15 | 3.47 | 11.20 | 0.80 | 1.57 |
| Цинк | 6.50 | 0.02 | 1.00 | 5.53 | 0.78 | 1.91 |
| | 11.30 | 0.48 | 1.51 | 11.50 | 1.05 | 1.66 |
| Никель | 5.80 | 0.12 | 1.05 | 5.66 | 0.87 | 1.54 |
| | 11.60 | 0.28 | 1.70 | 11.50 | 1.29 | 1.91 |
| Кадмий | 5.20 | 0.76 | 1.22 | 5.47 | 0.50 | 1.05 |
| | 11.00 | 0.75 | 1.83 | 11.80 | 0.86 | 1.20 |

Выраженную избирательность композиционных сорбентов к халькофильным металлам демонстрируют сравнительные данные по сорбции меди(II) сорбентом КУ-2×8–PbS и катионитом КУ-2×8 из растворов, содержащих до $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ хлориды натрия, калия, кальция и нитрат натрия. На рис. 6 видно, что наибольшего различия по сравнению с базовым катионитом удалось достигнуть по емкости “до проскока”. Так, по это-

му показателю КУ-2×8–PbS при сорбции из растворов, содержащих 0.05 М CaCl₂, превышает базовый катионит от 2.5 до 20 раз. Полная сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2×8–PbS также выше, чем у КУ-2×8, достигая 2.84 ммоль·г⁻¹.

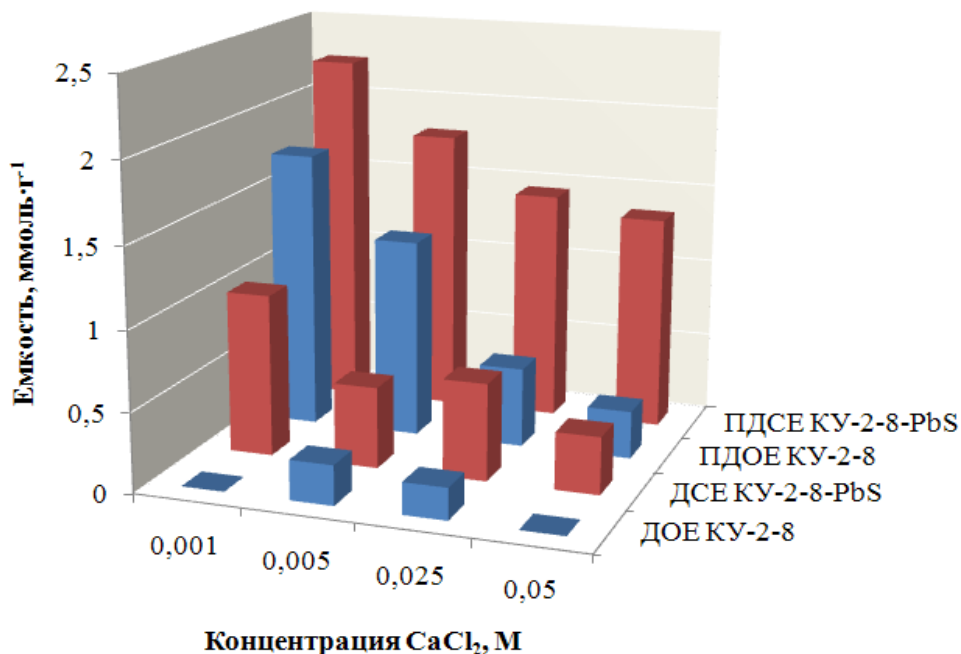


Рис. 6. Сорбируемость меди(II) композицией КУ-2×8–PbS в присутствии 0.05 М CaCl₂

В настоящее время в микроэлектронике актуальна проблема извлечения палладия и серебра из растворов активации диэлектриков и растворов серебрения. Солевой состав их довольно сложен. На рис.7 представлены выходные кривые сорбции Ag и Pd КУ-2×8–PbS и катионитом КУ-2×8 из растворов, содержащих 0.1М растворы солей натрия. Видно, что в этих условиях емкость “до проскока” на композиционном сорбенте сохраняется на достаточно высоком уровне (составляя 0.5–1.99 ммоль·г⁻¹), в то время как для базового катионита она фактически отсутствует. Выявлено, что серебро имеет наибольшее сродство с данным сорбентом по сравнению с другими металлами. Так, емкость до проскока по нему составляет около 2.0 ммоль·г⁻¹, а полная динамическая емкость достигает 3.29 ммоль·г⁻¹.

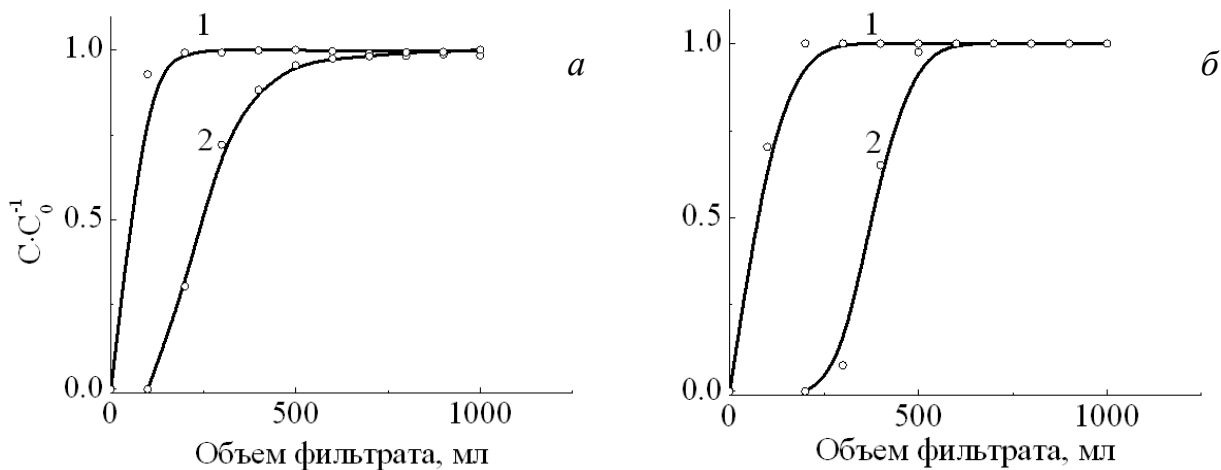


Рис. 7. Выходные кривые сорбции палладия из 0.005M раствора PdCl₂ (а), серебра из 0.01M раствора Ag(NO₃)₂ (б) катионитом КУ-2×8 (1) и композицией КУ-2×8–PbS (2) в присутствии 0.1M растворов NaCl и Na(NO₃)₂ соответственно

Исследования синтезированных сорбентов после сорбции на них металлов показали изменения их микроструктуры, фазового и элементного состава, размера и формы частиц дисперсной фазы. На рис.8 представлены микроизображения среза гранул композиции КУ-2×8–PbS после сорбции меди (II) и серебра, демонстрирующие значительные изменения в его внутренней микроструктуре.

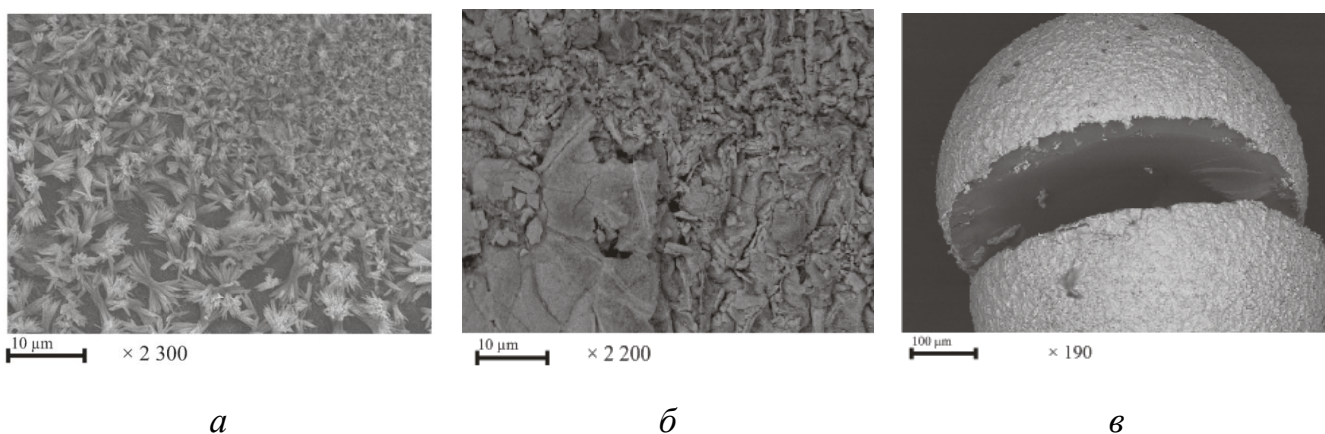


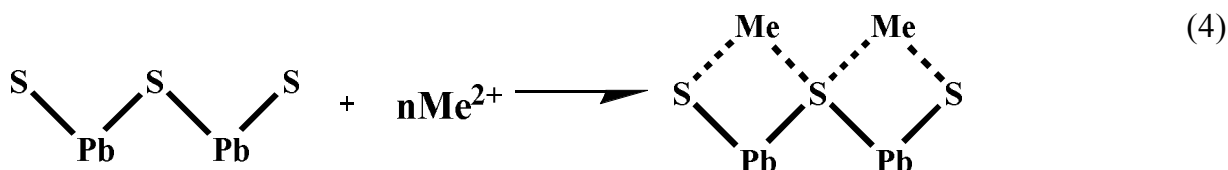
Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения гранул композиционного сорбента КУ-2×8–PbS после сорбции меди (II) (а, б) и серебра (в) из 0.005M растворов нитратов

Результаты рентгеновского и элементного анализа композиционного сорбента КУ-2×8–PbS после сорбции меди (II) показали отсутствие в его составе двухвалентной меди. Однако были идентифицированы структуры тетрагонального и гексагонального Cu₂S. При этом было выявлено также значительное количество сульфата свинца. Можно утверждать, что это явилось результатом протекания окислительно-восстановительной реакции с участием меди(II) и сульфид – ионов:



В работе также были проведены исследования по сорбции индия композиционным сорбентом КУ-2×8–CuS, показавшие принципиальную возможность его использования для синтеза тройных полупроводниковых структур Cu-S-In, перспективных для материалов преобразователей солнечного излучения.

Исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что сорбция халькофильных металлов композиционными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me – Cu(II), Zn, Pb) протекает по двум преобладающим механизмам: координационной сополимеризации (4) и гетерогенному ионнообменному замещению (5). При этом первый из них, как достройка структуры сульфидной компоненты сорбента, предшествует второму и при определенных условиях может переходить в него.



Подтверждением этому являются полученные в работе данные по сорбируемости исследованных металлов композициями КУ-2×8–PbS и КУ-2×8–ZnS. Так, тяжелые цветные и благородные металлы по возрастанию полной динамической сорбционной

емкости можно расположить в ряд $Ni \rightarrow Ag$, который согласуется с увеличением показателей произведения растворимости соответствующих сульфидов:

| | Ag> | Cu> | Pb> | Cd> | Zn≈ | Ni |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| ПДСЕ | 3.29> | 2.76> | | 1.22> | 1.00≈ | 1.05 |
| pПР | 49.2> | 35.2> | 26.6> | 26.1> | 23.8> | 18.5 |

Отсюда для металлов, имеющих меньшее произведение растворимости по сравнению с сульфидом свинца в нейтральных и слабокислых средах, создаются условия гетерогенного ионообменного замещения, а для металлов, ПР которых выше, превалирует процесс координационной сополимеризации и имеют место более низкие значения сорбционной емкости. Полная динамическая сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS обнаруживает аналогичную последовательность в величинах сорбируемости металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые по двухстадийной методике с использованием тиокарбамида синтезированы композиционные сорбенты КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS путем формирования в матрице универсального катионита КУ-2×8 дисперсной сульфидной фазы.

2. С использованием рентгеновского, элементного анализа и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав и внутренняя микроструктура зерен синтезированных сорбентов. Выявлен кристаллический характер сульфидной компоненты, состоящей из частиц и агрегатов размером от 0.02 до 1.82 мкм.

3. По результатам потенциометрического титрования показана сорбционная индивидуальность синтезированных композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, представляющих собой бифункциональные амфолиты, определены величины констант ионизации ионогенных групп и их емкости по ионам натрия и хлора.

4. Впервые проведено математическое моделирование сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS, показавшее, что результаты лучше всего описываются моделью Ленгмюра, а его удельная площадь поверхности составляет $638 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

5. По результатам сорбции композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS меди (II), цинка, кадмия и никеля из 0.005M растворов их солей показано, что их сорбируемость повышается с ростом рН раствора и зависит от его анионной компоненты. По меди(II) емкость до проскока и полная динамическая емкость соответственно составили 2.15 ммоль г⁻¹ и 3.47 ммоль г⁻¹, что в 2.7 и 2.2 раза превосходит аналогичные показатели для базового катионита.

6. Установлено, что сорбенты КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) обладают выраженной селективностью по отношению к исследуемым металлам. Так, емкость “до проскока” КУ-2×8–PbS по меди при сорбции из 0.05 M растворов хлоридов натрия, калия и кальция превышает базовый катионит от 2.5 до 20 раз.

7. Показана эффективность применения композиционного сорбента КУ-2×8–PbS для извлечения палладия(II) и серебра из растворов активации диэлектриков и серебрения. Емкость до проскока и полная динамическая емкость по серебру соответственно составили 2.0 ммоль г⁻¹ и 3.29 ммоль г⁻¹.

8. Выявлен процесс восстановления Cu²⁺ до Cu⁺ с участием сульфидной серы при сорбции меди(II) композиционным сорбентом КУ-2×8– PbS.

9. Установлена корреляция сорбируемости халькофильных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8– PbS с показателями их произведения растворимости, позволившая предположить, что преобладающими механизмами сорбции металлов являются в зависимости от условий координационная сополимеризация и гетерогенное ионообменное замещение.

10. Полученные в ходе диссертационной работы результаты показали, что полученные композиционные сорбенты КУ-2×8–MeS является перспективными сорбционными материалами для избирательного извлечения тяжелых цветных, благородных металлов и металлов платиновой группы из водных растворов сложного солевого состава. Это обуславливает необходимость проведения дальнейших исследований по синтезу различных композиций с сульфидной компонентой, изучению их сорбционных свойств и практическому использованию в химической технологии и экологии.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Синтез и сорбционные свойства композиционных сорбентов на основе катионита КУ-2-8 с гидроксидной и сульфидной компонентой. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.29. – №2. – С. 69-74 (5 п.л./ 4 п.л.).

2. Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2-8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентой. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 238-246 (9 п.л./ 6 п.л.).

3. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. Состав, структура и функциональные свойства органоминеральных композиционных сорбентов КУ-2×8–ZnS и КУ-2×8–PbS. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т.87. – №5. – С.581-588 (8 п.л./ 5 п.л.).

4. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Евтюхов С.А. Функциональные свойства композиционных сорбентов “катионит КУ-2×8–сульфид металла”. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.38. – №5. – С.89-95. (5 п.л./ 4 п.л.).

5. Бобылев А.Е., Каляева М.И., Смольянова М.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Извлечение меди органо-минеральными композиционными сорбентами с гидроксидной или сульфидной активной фазой. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.40. – №11. – С.137-143 (6 п.л./ 3 п.л.).

Другие публикации:

6. Иканина Е.В., Бобылев А.Е., Пазникова С.Н., Марков В.Ф. Избирательная сорбция меди (II) композиционным ионитом с активной гидроксидной фазой. Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». Воронеж: Научная книга, – 2010. – Т. 2. – С. 718-721. (2 п.л./ 1 п.л.).

7. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционные сорбенты с наноструктурной активной составляющей. // Материалы Всероссийской молодежной

конференции «Физика и химия наноразмерных систем». Екатеринбург: УрФУ, – 2012. – С. 120-121(1 п.л. / 1 п.л.).

8. Марков В.Ф., Бобылев А.Е., Маскаева Л.Н. Синтез композиционных сорбентов на основе катионита КУ-2-8 с сульфидной компонентой // Материалы IX международной научно-практической конференции «Современные научные достижения – 2013». Прага: Образование и Наука, – 2013. – Т. 65. – С. 88-91. (2 п.л./ 1.5 п.л.).

9. Марков В.Ф., Бобылев А.Е., Маскаева Л.Н. Очистка сточных вод от ионов Cu(II), Cd, Zn композиционными сорбентами на основе универсального катионита КУ-2-8 с сульфидной составляющей // Материалы XII международного научно-практического симпозиума и выставки «Чистая вода России». – 2013. – С. 387-389 (4 п.л./ 3 п.л.).

10. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. Функциональные свойства композиционного сорбента КУ-2×8-PbS. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2014. – Т.77. – №5. – С.44-48 (3 п.л./ 2 п.л.).