

Министерство образования и науки Российской Федерации
федерально государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Институт Химико-технологический

Кафедра Физической и коллоидной химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав.кафедрой проф., д.х.н. Марков В.Ф.

« » 2017 г.

Синтез и функциональные свойства композиционных сорбентов «катионит
КУ-2х8-гидроксид олова (IV)» для избирательного извлечения тяжелых
металлов»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Пояснительная записка

Руководитель доцент

Е.В.Иканина

Нормконтролер проф., д.х.н.

Л.Н.Маскаева

Студент гр. ХМ-250102

М.И.Каляева

Екатеринбург 2017 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
	9
Глава 1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	
1.1 Загрязнение сточных вод тяжелыми цветными металлами	9
1.2. Классификация методов очистки сточных вод от тяжелых цветных металлов	14
1.2.1 Ионнообменный метод	15
1.3 Ионнообменные материалы	20
1.3.1 Композиционные сорбенты	28
1.3.2 Строение и свойства ионнообменных смол	32
1.3.3 Характеристика и эксплуатация катионита КУ-2х8	35
ВЫВОДЫ	36
	38
Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1 Методика синтеза композиционного сорбента КУ-2х8-ГО	38
2.2. Потенциометрическое титрование	38
2.3 Исследование микроструктуры композиционного сорбента КУ-2х8-ГО	39
2.4 Методы анализа металлов в водных растворах	40
2.4.1 Определение меди (II)	40
2.4.2 Определение олова (IV)	41
2.4.3 Определение цинка	41
2.4.4 Определение кадмия	43
2.5 Оценка точности результатов исследований	43
	45
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КС КУ-2Х8-ГО	
3.1 Ионные равновесия в растворах солей олова (IV)	45
3.2 Роль катиона щелочи при синтезе КС КУ-2х8-ГО	48
3.3 Структура гидроксидной фазы КС КУ-2х8-ГО	50
3.4. Потенциометрическое титрование КС КУ-2х8-ГО	52
3.5 Аттестация композиционного сорбента КУ-2х8-ГО	54
ВЫВОДЫ	56
	57
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ КУ-2Х8-ГО	
4.1 Изотерма сорбции меди (II)	57
4.2 Механизм сорбции тяжелых металлов	59
4.3 Зависимость сорбции от скорости пропускания модельного раствора .	61
4.4 Зависимость сорбции меди от концентрации модельного раствора	62
4.5 Зависимость сорбции от величины pH модельного раствора	63
4.6 Сорбция тяжелых металлов	64

4.7 Исследование селективности	65
4.8 Исследование десорбции	68
ВЫВОДЫ	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	72
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	73

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 81 с., 17 рис., 11 табл., 79 источников.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ИОННЫЙ ОБМЕН, ПДК, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ, КАТИОНИТ, ГИДРОКСИД ОЛОВА (IV).

В магистерской диссертации представлена методология пошагового синтеза композиционного сорбента на основе катионообменника и гидроксида титана (IV). Показаны результаты сорбции меди (II) и других тяжелых металлов синтезированным композиционным сорбентом. Для математического моделирования результатов сорбции были использованы изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Установлено, что модель Ленгмюра наиболее точно описывает сорбционный процесс. Определены константы модели Ленгмюра и площадь удельной поверхности композиционного сорбента. Гранулы композиционного сорбента изучены с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА). Вычислены коэффициенты распределения меди (II) в гранулах композиционного сорбента и степень сорбции меди (II) из водных растворов CuSO_4 различной концентрации.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Вопросы охраны природы и рационального использования природных ресурсов в настоящее время находятся в центре внимания. Особое внимание уделяется охране водных ресурсов, так как способность водоемов к самоочищению ограничена, и антропогенные нагрузки вызывают их деградацию. В результате, водные объекты теряют рыбохозяйственное значение, а вода становится непригодной для удовлетворения нужд населения, промышленного и сельскохозяйственного использования.

Для этой цели в нашей стране действует Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ, который предусматривает ответственность за загрязнение водных объектов. Разработан ряд нормативных документов, регулирующих общие правила рационального использования водных ресурсов, права, обязанности и ответственность водопользователей, контроль использования и охраной вод. Созданы органы Государственного надзора за использованием и охраной водных ресурсов.

Проблема очистки сточных вод сложна, так как чрезвычайное разнообразие производственных стоков требует специальных исследований для каждого вида производства и приводит к использованию специфических методов обработки.

Например, сточные воды гальванических цехов, содержащие токсичные и агрессивные соединения и ионы тяжелых металлов, целесообразно обрабатывать на локальных очистных сооружениях, предназначенных для обезвреживания стоков непосредственно после технологических процессов. Большую сложность представляет переработка шахтных вод ввиду значительных объемов этого вида стоков, повышенной жесткости и наличия ионов цветных металлов.

Несмотря на многообразие существующих методов очистки вод от загрязняющих веществ, универсальный метод до сих пор не найден. Большую проблему представляет разработка селективных методов очистки.

Одним из перспективных, широко применяемых в различных отраслях промышленности, в том числе в водоподготовке и охране окружающей среды, является метод ионного обмена. Использование ионообменного метода очистки позволяет сократить расход свежей воды на 90% за счет возврата в технологический процесс частично обессоленной воды.

Цель работы: разработка и оптимизация условий синтеза композиционного сорбента КУ-2х8-ГО на основе универсального катионита КУ-2х8 и сформированной в его матрице гидроксидной фазы олова (IV), исследование структуры и функциональных свойств сорбента.

Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие **задачи:**

- Определение концентрации и pH раствора соли SnCl_4 , используемого для синтеза сорбента, путем анализа доминирующих ионных форм олова (IV);
- Выбор вида и определение оптимальной концентрации осадителя гидроксидной фазы композиционного сорбента КУ-2х8-ГО при использовании для этой цели растворов NaOH и NH_4OH ;
- Исследование микроструктуры, состава и сорбционных свойств композиционного сорбента КУ-2х8-ГО по отношению к меди и другим тяжелым металлам;
- Исследование селективности композиционного сорбента КУ-2х8-ГО к тяжелым металлам и оценка эффективности его применения, исследование процесса десорбции;
- Изучение механизма сорбции тяжелых металлов композиционным сорбентом КУ-2х8-ГО.

Научная новизна.

1. Впервые пятистадийным методом был синтезирован композиционный сорбент КУ-2х8-ГО на основе универсального катионита КУ-2х8 и гидроксида олова (IV).
2. Показано, что содержание фазы гидроксида олова (IV) в составе композиционного сорбента КУ-2х8-ГО составляет 15-20 масс.%, частицы фазы имеют форму игл размером от 50 нм до 10 мкм.
3. Установлено, что емкость композиционного сорбента КУ-2х8-ГО по тяжелым металлам достигает 7 мг-экв/г. Предложен механизм координационной сополимеризации для описания сорбции тяжелых цветных металлов.

Практическая значимость.

1. Определены оптимальные условия синтеза композиционного сорбента КУ-2х8-ГО, обеспечивающие его наибольшую сорбционную способность и селективность к тяжелым металлам.
2. Установлено, что композиционный сорбент КУ-2х8-ГО можно использовать в широком диапазоне pH от 1 до 13, при этом его емкость повышается с ростом pH раствора сорбата.
3. Показано, что при сорбции из растворов сложного состава композиционный сорбент КУ-2х8-ГО проявляет наибольшую избирательность к кадмию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического анализа распределения олова (IV) по ионным формам;
2. Структура и элементный состав композиционного сорбента КУ-2х8-ГО;
3. Результаты сорбции тяжелых металлов композиционным сорбентом КУ-2х8-ГО.

Личный вклад автора был осуществлен в постановке задачи исследования, проведения теоретических расчётов ионных форм олова (IV), планировании и проведении экспериментов, обработке и систематизации полученных данных. Общая постановка целей и задач диссертационного исследования проведена совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на XXVII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017), IV Международной молодёжной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2017» (Екатеринбург, 2017).

Публикации. По теме научного исследования опубликовано 5 работ, из них 3 статьи в журнале, 2 рекомендованных ВАК РФ, 1 отправлена на печать в журнал, который числится в базе Scopus, 2 тезиса в сборниках на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав с выводами, общих выводов по работе, заключения и библиографического списка, включающего 79 источников. Материал изложен на 80 страницах, содержит 17 рисунков и 11 таблиц.

Глава 1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1 Загрязнение сточных вод тяжелыми цветными металлами

Под загрязнением водных ресурсов понимают любые изменения физических, химических и биологических свойств воды в водоемах в связи со сбрасыванием в них жидких, твердых и газообразных веществ, которые причиняют или могут создать неудобства, делая воду данных водоемов опасной для использования, нанося ущерб народному хозяйству, здоровью и безопасности населения.

Загрязнение поверхностных и подземных вод можно распределить на такие типы:

- механическое - повышение содержания механических примесей, свойственное в основном поверхностным видам загрязнений;
- химическое - наличие в воде органических и неорганических веществ токсического и нетоксического действия;
- бактериальное и биологическое - наличие в воде разнообразных патогенных микроорганизмов, грибов и мелких водорослей;
- радиоактивное - присутствие радиоактивных веществ в поверхностных или подземных водах;
- тепловое - выпуск в водоемы подогретых вод тепловых и атомных электростанций.

Одним из наиболее опасных источников загрязнения сточных вод предприятий электронной и приборостроительной промышленности являются тяжелые цветные металлы (ТЦМ). На сегодняшний день к ним относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также

способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль, которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов.

Однако, при превышении допустимых норм, ТЦМ могут являться причиной заболеваний человека. Среди них сердечнососудистые расстройства, тяжелые формы аллергии. Тяжелые металлы обладают эмбриотропными и канцерогенными свойствами. Они являются генетическими ядами, поскольку аккумулируются в организме с отдаленным эффектом действия.

Однако, при превышении допустимых норм, ТЦМ могут являться причиной заболеваний человека. Среди них сердечнососудистые расстройства, тяжелые формы аллергии. Тяжелые металлы обладают эмбриотропными и канцерогенными свойствами. Они являются генетическими ядами, поскольку аккумулируются в организме с отдаленным эффектом действия.

ТЦМ в стоках могут находиться как в виде ионов, так и в комплексных формах.

Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия:

1. может происходить увеличение суммарной концентрации ионов металла за счет перехода его в раствор из донных отложений.
2. мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов.
3. токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться.

Так, хелатные формы Cu, Cd, Hg менее токсичны, нежели свободные ионы. Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность,

биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю связанных и свободных форм.

Выбор схемы очистки СВ любого предприятия зависит от многих факторов: количества СВ, возможности и экономической целесообразности извлечения примесей из СВ, требований к качеству очищенной воды с целью использования ее в системах повторного и оборотного водоснабжения.

Повышение концентрации тяжелых металлов в природных водах часто связано с другими видами загрязнения, например, с закислением. Выпадение кислотных осадков способствует снижению значения pH и переходу металлов из сорбированного на минеральных и органических веществах состояния в свободное [1].

Медь - один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов и способствует бесплодию растительных организмов. Медь участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями. Вместе с тем, избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятное воздействие на растительные и животные организмы.

Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/дм³, в морских водах - от 0,5 до 3,5 мкг/дм³.

В природных водах наиболее часто встречаются соединения Cu(II). Из соединений Cu (I) распространены труднорастворимые в воде Cu₂O, Cu₂S, CuCl. При наличии в водной среде лигандов образуются различные комплексные формы, находящиеся в равновесии с акваионами металла.

Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альдегидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. Медь может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах

водоснабжения. В подземных водах содержание меди обусловлено взаимодействием воды с горными породами, содержащими ее (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, хризаколл, бротантин).

Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего, его сульфат и хлорид.

Попадает в природные воды в результате протекающих в природе процессов разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вязкого волокна и др.

В воде существует главным образом в ионной форме или в форме его минеральных и органических комплексов. Иногда встречается в нерастворимых формах: в виде гидроксида, карбоната, сульфида и др.

Соединения никеля играют важную роль в клеточных процессах, являясь катализаторами. Повышенное его содержание оказывает специфическое действие на сердечнососудистую систему. Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Он способен вызывать респираторные заболевания. Считается, что свободные ионы никеля (Ni^{2+}) примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения.

Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых руд и железоникелевых руд. В воду попадает из почв и из растительных и животных организмов при их распаде. Повышенное по сравнению с другими типами водорослей содержание никеля обнаружено в сине-зеленых водорослях. Соединения никеля в водные объекты поступают также со сточными водами цехов никелирования, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива.

В поверхностных водах соединения никеля находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии, количественное соотношение между которыми зависит от состава воды, температуры и значений pH. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля, в которых он находится в степени окисления +2.

Соединения кадмия играют важную роль в процессе жизнедеятельности животных и человека. В повышенных концентрациях токсичны, особенно в сочетании с другими токсичными веществами.

В природные воды поступает при выщелачивании почв, полиметаллических и медных руд, в результате разложения водных организмов, способных его накапливать. Соединения кадмия выносятся в поверхностные воды со сточными водами свинцово-цинковых заводов, рудообогатительных фабрик, ряда химических предприятий (производство серной кислоты), гальванического производства, а также с шахтными водами. Понижение концентрации растворенных соединений кадмия происходит за счет процессов сорбции, выпадения в осадок гидроксида и карбоната кадмия и потребления их водными организмами.

Растворенные формы кадмия в природных водах представляют собой главным образом минеральные и органоминеральные комплексы. Основной взвешенной формой кадмия являются его сорбированные соединения. Значительная часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов.

Принятые в России величины предельно - допустимых концентраций (ПДК) тяжелых металлов в сточных водах приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Величины ПДК тяжелых металлов в сточных водах

Тяжелые металлы	ПДК, мг/дм ³
Cu	0,05 (0,001 для рыбохозяйственных водоемов)
Ni	0,1
Cd	0,02
Zn	0,1
Cr ³⁺	0,1
Cr ⁴⁺	-
Fe	0,3

Значение pH стоков должно находиться в пределах 6,5-8,5. В вопросе значений ПДК не существует единого подхода в разных странах. И в ряде случаев ПДК других стран могут значительно отличаться от российских [2].

1.2. Классификация методов очистки сточных вод от тяжелых цветных металлов

В реках и других водоемах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленно - бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ними. В наш индустриальный век в связи с резким увеличением отходов водоемы уже не справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать их [3].

Очистка сточных вод - обработка сточных вод с целью разрушения или удаления из них вредных веществ.

Для удаления тяжелых металлов из сточных вод применяются следующие методы:

- механический метод;

- реагентный метод;
- термический метод;
- мембранная очистка;
- обратный осмос;
- ультрафильтрация;
- катодное восстановление;
- экстракция;
- ионообменный метод.

Наиболее выгодным методом очистки с точки зрения затрат и экологии является ионообменный, который будет рассмотрен далее.

1.2.1 Ионообменный метод

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней на другие ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, носят название ионитов. Они практически не растворимы в воде. Те из них, которые способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, называются катионитами, отрицательные ионы-анионитами. Первые обладают кислотными свойствами, вторые - основными. Если иониты обменивают и катионы, и анионы, их называют амфотерными.

Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной емкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные емкости. *Полная емкость* - это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объема или массы ионита. *Статическая емкость* - это обменная емкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная емкость обычно меньше полной. *Динамическая обменная емкость* - емкость ионита до

«проскока» ионов в фильтрат, определяем в условиях фильтрации. Динамическая емкость меньше статистической.

Величина рН сточной воды, при которой происходит обмен ионами, зависит от константы диссоциации ионообменных групп смолы. Сильнокислотные катиониты позволяют проводить процесс в любых средах, а слабокислотные - в щелочных и нейтральных.

Иониты выпускают в виде порошка (размер частиц 0,04-0,07 мм), зерен (0,3-2,0 мм), волокнистого материала, листов и плиток. Крупнозернистые иониты предназначены для работы в фильтрах со слоями значительной высоты (1-3м), порошкообразные - со слоями высотой 3-10 мм.

Размер частиц ионита влияет на перепад давления в фильтрах: с уменьшением размера частиц перепад давления в слое увеличивается. Исходя из этого, измельчение ионитов в процессе очистки нежелательно. Это приводит не только к росту сопротивления фильтра, но и к неравномерному распределению скоростей потока сточной воды по сечению фильтра.

Механически прочными принято считать иониты, степень истираемости которых не превышает 0,5. Химическая стойкость оценивается по изменению полной обменной емкости и изменению массы ионита.

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают, являясь гелями с ограниченной набухаемостью. При набухании ионитов размер микропор возрастает от 0,5—1,0 нм (5—10 Å) до 4 нм (40 Å), а размер макропор составляет 70—130 нм (700—1300 Å). Набухание влияет на скорость и полноту обмена ионов, а также на селективность ионита. Оно прекращается после того, как разность осмотических давлений до и после обмена уравнивается упругими силами растяжения и сжатия ионита.

Сильно набухающие смолы, называемые гелеобразными, имеют удельную обменную поверхность 0,1—0,2 м²/г. Макропористые иониты обладают развитой обменной поверхностью, равной 60—80 м²/г.

Синтетические иониты набухают в воде больше и имеют большую обменную емкость, чем природные.

В целях повышения селективности ионитов к определенным металлам в состав смолы вводят вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикомплексные соединения (хелаты).

В последнее время в маркировке смол для катионитов употребляют букву К, для обозначения анионитов — А. Буква В — (после А) записывается для высокоосновных анионитов, буква Н — для низкоосновных анионитов. Числовое обозначение указывает порядковый номер производственной серии. Например, К.У — катионит универсальный; КФ — катионит фосфорнокислый; АВ — анионит высокоосновный; АН — анионит низкоосновный.

Основы процесса ионного обмена

В общем виде реакции ионного обмена можно представить следующим образом:



Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

- при контакте с катионитом



- при контакте с анионитом



Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов.

Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Скорость установления равновесия зависит от внешних и внутренних факторов: гидродинамического режима жидкости; концентрации обменивающихся ионов, структуры зерен ионита, его проницаемости для ионов.

Процесс переноса вещества может быть представлен в виде нескольких стадий:

- 1) перенос ионов А из ядра потока жидкости к внешней поверхности пограничной жидкой пленки, окружающей зерно ионита;
- 2) диффузия ионов через пограничный слой;
- 3) переход иона через границу раздела фаз в зерно смолы;
- 4) диффузия ионов А внутри зерна смолы к ионообменным функциональным группам;
- 5) собственно химическая реакция двойного обмена ионов А и В;
- 6) диффузия ионов В внутри зерна ионита к границе раздела фаз;
- 7) переход ионов В через границу раздела фаз на внутреннюю поверхность пленки жидкости;
- 8) диффузия ионов В через пленку;
- 9) диффузия ионов В и ядро потока жидкости.

Скорость ионного обмена определяется самой медленной из них стадий - диффузией в пленке жидкости либо диффузией в зерне ионита. Химическая реакция ионного обмена происходит быстро и не определяет суммарную скорость процесса.

Из всех перечисленных методов очистки сточных вод, наиболее перспективным является ионообменный, поскольку он имеет следующие преимущества:

1. возможность достижения любой глубины очистки;
2. «безреагентный» характер метода, позволяющий снизить общее солесодержание стоков;
3. возможность одновременного извлечения из сточных вод как катионов, так и анионов за счет применения на одной и той же ионообменной установке процессов катионирования и анионирования;
4. способность в ряде случаев к селективному извлечению из сточных вод тех или иных загрязнителей и последующему их концентрированию;

5. возможность к извлечению загрязнителей, относительно низкий уровень содержания которых в сточных водах не позволяет эффективно использовать другие методы очистки;

6. низкая энергоемкость установок ионообменной очистки и легкость их автоматизации.

Ограничения метода:

1. наличие верхнего уровня содержания извлекаемых ионов, определяющего экономическую целесообразность использования метода, составляющего около 1 г/дм³.

2. практическую реализуемость метода очистки сточных вод на ионообменных установках, максимальная производительность которых не превышает 1-2 тыс.м³/сут.

3. относительно высокую стоимость некоторых ионообменных смол, выпускаемых в настоящее время промышленностью.

Но ни одно из вышеперечисленных ограничений не имеет принципиального значения и за счет дальнейшего развития метода некоторые из них будут сняты.

В целом ионообменная очистка сточных вод является одним из наиболее перспективных и эффективных методов.

Организация извлечения металлов из промывных вод методом ионного обмена вызывает необходимость решения семи определяющих проблем:

- паспортизация всех промывных потоков и определение необходимости раздельной или совместной их очистки;

- подбор ионитов;

- определение оптимальных режимов работы ионитов;

- обеспечение контроля выходной концентрации металлов;

- определение схемы работы ионообменных колон (параллельное или последовательное включение);

- выбор элюирующих растворов и определение режимов регенерации ионитов (прямоточное или противоточное);

- решение вопроса утилизации или использования элюатов.

1.3 Ионообменные материалы

Ионообменный материал - материал, способный (без существенного изменения своей структуры) к осуществлению обратимого обмена ионов между собой и контактирующей жидкостью. Для очистки сточных вод от ТЦМ применяют следующие ионообменные материалы: смолы, ионообменные волокна, гидроксиды и сульфиды металлов, цеолиты, композиционные сорбенты и др.

Окиси и гидроокиси большинства металлов периодической таблицы обладают свойствами ионитов. Их ионообменные свойства, как правило, определяются составом и строением сорбента и pH раствора, из которого ведется сорбция. Ионообменными группами в этом случае являются группы OH^- и H^+ , расположенные на поверхности или в объеме гидроокиси или окиси. Способность гидроокисей или окисей сорбировать катионы или анионы определяется степенью диссоциации ионита по кислотному или основному типу. Ионный обмен на гидроокиси олова объясняется диссоциацией соединения по уравнениям:



В зависимости от того, какие свойства доминируют, окиси и гидроокиси можно разделить на три группы: кислотные MoO_3 , WO_3 , UO_3 , V_2O_5 , основные TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 и амфотерные Al_2O_3 , ZnO , MgO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SnO_2 , $\text{Nb}(\text{OH})_5$, $\text{Ta}(\text{OH})_5$.

Картриджи на основе волоконного ионообменного материала, для удаления растворенного железа и тяжелых металлов. Картридж представляет собой сэндвич, состоящий из катионообменного полотна и полипропиленовых микроволокон. Катионообменные волокна обеспечивают большую площадь фильтрации воды и работают избирательно по ионам железа, марганца и тяжелых металлов. При этом в отличие от других картриджей, элемент

работает при любых значениях pH. Картриджи стандарта Slim Line 10 для удаления растворенного железа идеально подходят для использования в качестве предфильтра для бытовых систем обратного осмоса и угольных фильтров. В пять раз увеличивает ресурс дорогостоящей мембраны. Также может использоваться вместо механических картриджей на общем вводе. Картриджи стандарта Big Blue 10 и 20 подходят для коттеджей, дач и небольших домов сезонного проживания. При больших концентрациях железа: более 3 мг/л, необходимо устанавливать два картриджа последовательно при тех же динамических данных. Возможна регенерация соляной кислотой с последующей промывкой.

Эффективность очистки:

- железо растворенное — не менее 90%;
- марганец суммарно — не менее 95%;
- свинец — не менее 90%;
- медь суммарно — не менее 96%;
- кадмий — более 75%;
- никель — более 93% [4].

Тяжелые металлы типа свинца, цинка, меди, железа, никеля, кадмия, хрома и др. присутствуют в промстоках разнообразных производств и оттуда попадают в городские стоки, загрязняя поверхностные и подземные воды. Опыты по сорбции железа на холинских цеолитах из воды минерального источника «Шиванда» показали, что сорбция на цеолите идет с той же закономерностью, что и на катионите КУ-2х8. Это позволяет проводить обезжелезивание воды, причем ПДК по железу достигается на 25-30 объемах фильтрации (5 мг/л для воды III класса). Были проведены многочисленные лабораторные и промышленные опыты по сорбции на цеолитных комплексах тяжелых металлов: в Институте источников тока (г. Свирск) на очистке сточных вод гальванопокрытий достигнуто снижение содержания меди - на 80-90%, цинка - на 50%, при двуступенчатом режиме - на 80-90%. В иркутском заводе радиоприемных устройств в очищенных водах снижено

содержание хрома на 17%, меди - на 40-50%, железа - на 76%, никеля - до 33%. Доочистка стоков сувенирного завода при начальных содержаниях меди 0,54 мг/л, цинка - 0,50 мг/л, никеля - 0,2 мг/л довела их до ПДК. Доказана высокая обменная емкость цеолитов для свинца (0,8 мг-экв/г) и кадмия (0,66 мг-экв/г) и установлена возможность удаления основной части этих ионов менее чем за 15 минут контакта с цеолитом[5].

Для извлечения из сточных вод от ионов ТЦМ применяют ионообменные смолы. Так в гальванотехнологиях для очистки от катионов трехвалентного хрома используют Н-катиониты, хромат-ионы $(\text{CrO}_3)^{2-}$ и бихромат-ионы $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25, АМ-п. Емкость анионитов по хрому не зависит от величины рН в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением рН больше 6. При концентрации шестивалентного хрома в растворе от 800 до 1400 экв/л обменная емкость анионита АВ-17 составляет 270 - 376 моль-экв/м³. Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8 - 10 %-ным раствором едкого натра. Элюаты, содержащие 40 - 50 г/л шестивалентного хрома, могут быть направлены на производство монокромата натрия, а очищенная вода - использоваться повторно.

Разработана технология локальной очистки хромсодержащих стоков с целью извлечения из них соединений тяжелых цветных металлов, в т.ч. и хрома сорбцией на сильноосновном анионите. Степень очистки воды по данной технологии более 90 - 95%. Очищенная вода соответствует ГОСТ 9.317-90 и вполне пригодна для использования в системах замкнутого водооборота. Изготавливаются: фильтры типа “ЭКОС-2” в ВНИИХТ, сорбенты: в НТЦ “МИУСОРБ” (Видное, Моск. обл.), МП “Поиск” (Ашхабад), ТОО “ТЭТ” (Долгопрудный, Моск. обл.), ВНИИХТ (Москва).

Фирмой Inovan Umwelttechnik GmbH & Co KG разработана блочно-модульная установка системы REMA, предназначенная для очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов. Одинарный блок представляет собой ионообменную колонку, в которой вертикально друг под

другом установлены 4 сменные кассеты. В процессе очистки сточные воды последовательно пропускают через эти кассеты снизу вверх. Степень загрязненности ионообменной смолы определяют с помощью индикаторов.

На заводе “Почвомаш” (Киров) внедрен процесс очистки промстоков гальванических производств от ионов хрома волокнистыми материалами. Для сорбции анионов хрома используют материал ВИОН АС-1, имеющий в своем составе сильноосновные винилпиридиниевые группы с СОВ 1.1 - 1.2 мг-экв/г. Изготовлены две сорбционных колонны из коррозионно-стойкой стали объемом 50 л каждая. Сорбция хрома зависит от его концентрации в исходном растворе. Так, если концентрация составляет до 10 мг/л, то в фильтрате его не обнаруживают. Однако при концентрации аниона хрома 75 мг/л и выше содержание его в фильтрате 0,04 – 0,01 мг/л, что вполне допустимо при замкнутом цикле. Влияние исходной концентрации раствора хрома на его содержание в фильтрате обусловлено высоким ионным радиусом $(Cr_2O_7)^{2-}$, вызывающим стерические затруднения при сорбции на волокнистом хемосорбенте. При высоком содержании хрома следует уменьшить скорость подачи раствора на сорбционную колонну. В этом случае возрастает степень очистки [6].

Осборн предложил очистку сточных вод от меди с использованием анионита Дуалит С-20 в Cl^- форме. Он показал, что при скорости фильтрации очищаемых растворов 2,73 м/ч степень очистки стоков может достигать 100%. Регенерацию анионитов проводили 5% растворов HCl . Н.П.Колонина и др также установили, что при сорбции меди из растворов, содержащих до 140 г/л хлор-ионов, анионитами оптимальным является $pH = 3$. Наибольшую емкость имел низкоосновный анионит АН-2Ф, величина которой составляла от 4 до 20 мг/л. Содержание меди в фильтрате равнялось 0,3 мг/л [7].

Технологию очистки от меди и других тяжелых металлов из сложных по составу растворов электролитного цеха разработали В.М. Розманов и др. В качестве сорбента использовался сильноокислотный катионит КУ-2. Исходные растворы содержали до 3,4 г/л меди, 1,5 г/л никеля и имели $pH = 2$.

Содержание меди в фильтрате составляло около 0,1 мг/л, емкость используемой смолы достигала по меди 27 г/л при общей величине с учетом сорбции никеля - 39 г/л. В качестве элюатов использовалась серная кислота с концентрацией 200 г/л [8].

Ю.А. Кац, Л.П. Соколова для очистки промывных травильных растворов, содержащих 60-120 мг/л меди, а также другие тяжелые металлы, использовали двухступенчатую очистку с использованием на первой ступени катионита КУ-2, а на второй ступени низкоосновного анионита АН-2Ф. Линейная скорость пропускания растворов составляла 8-17 м/ч, высота загрузки ионитов в колонках - 2 м. В работе отмечается получение очищенных стоков с минимальным содержанием в них загрязнений, значения которых не указываются [9].

Возможность ионообменного извлечения меди из медноаммиачных растворов исследовали также А.Л. Григорян и Ж.О. Ахвердян. Оптимальными были названы следующие условия процесса: сорбент КУ-1 или КУ-2 в Н-форме, рН исходного раствора 10-11, обменная емкость сорбента -55-56 мг/л. Извлечение меди составило 98-99%, элюент - 5% H_2SO_4 [10].

Е.И. Зубков, А.В. Корниенко и др. изучали сорбцию иона Cu^{2+} и ее комплексного иона с этилендиамином на катионите КУ-2. Сорбция комплексного иона значительно выше сорбции иона комплексообразователя (Cu^{2+}), В работе подтверждена зависимость сорбционной способности комплексного иона меди с этилендиамином от степени гидратации меди [11].

В работе [12] освещено влияние рН среды, степени гидролизваемости меди, строения ионита на поглонительную способность анионитов, винилпиридинового ряда к ионам Cu(II) . Статическая обменная емкость (СОЕ) в зависимости от вида сорбента находилась в пределах от 40 до 70%. Максимальное значение СОЕ составило 5,62 мг-экв/г (микропористый анионит АН-401).

М.Д. Ивановский и В.Д. Васильев изучали кинетику сорбции ионов меди, цинка и железа (II и III) в зависимости от крупности зерен катионитов КУ-2-2П, КУ-2х8 и КБ-4П-2. По уменьшению значений коэффициентов диффузии ионы металлов для катионита КУ2х8 располагаются в ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ что указывает на возможность предпочтительной сорбции меди по сравнению с другими указанными металлами [13].

В работе [14] изучалась сорбируемость меди на карбоксильных катионитах в зависимости от pH среды. Было установлено, что медь извлекается в достаточно широком диапазоне pH: от 1,7 до 10,0. Оптимальной областью для сорбции меди на карбоксильных катионитах является интервал pH = 3,4-4,6. По способности сорбировать медь изученные катиониты располагают в ряд: СТ-1 > КБ-4 ЖУ-2 > С-63.

Использование катионитов для селективного извлечения меди из сернокислых растворов с примерно таким же уровнем кислотности, как показано в работе [15], дает более хорошие результаты. Так, динамическая обменная емкость (ДОО) по меди в присутствии в растворе до 1,8 г/л железа для катионитов КУ2х8 и КБ-4 в Na-форме соответственно достигало 4,1 и 6,32 мг-экв/г. Полная десорбция осуществлялась 10-20% H₂SO₄ и 10% раствором сульфата натрия.

Амфолиты АНКБ-1 и АНКБ-5 [16], синтезированные путем модификации анионитов ЭДЭ-10П и АН-2Ф, за счет введения в них карбоксильных групп имеют емкость по меди при pH = 1,5 соответственно 50 мг/г и 32 мг/г. С увеличением pH до 3,5 емкость возрастает до 140 и 80 мг/г, в то время как максимальная сорбируемость находящихся в их основе анионитов не превышает 90 мг/г. Эти же ионообменные смолы показали полную динамическую емкость по меди, достигающую 120-160 г/кг при ее извлечении из сернокислых растворов сложного состава, содержащих 0,4-0,7 г/л Fe (II) и 2,1-2,7 г/л Al [17-20].

Высокая селективность к меди амфотерных ионитов описана в работе [21]. Лучшие образцы смол при сорбции из растворов с pH = 4,5 имели

емкость по меди 5-6 мг-экв/г или 15-20% (по массе). Элюирование меди осуществляли 4н. H_2SO_4 .

Высокие значения сорбируемости меди, приведенные в ряде работ для некоторых типов ионообменных смол, резко снижаются при изменении солевого фона растворов. Наглядным примером являются результаты использования относительно селективного к меди катионита СТ-1. Так, при максимальной емкости по меди для этого сорбента 30 мг/г в работе [22, с. 17] приводятся значения сорбируемости 10-16 мг/г при извлечении Cu из технологических растворов, а по данным работы [23, с. 212] даже при исходной концентрации меди в растворе до 6,25 г/л из-за сложного солевого фона этот параметр фактически снизился до 1-2 мг/г.

В работах [22, с. 35, 24] приведены результаты испытаний наиболее эффективных к сорбции меди ионообменных смол при ее извлечении из водных сред с $\text{pH} = 2-4,8$, содержащих, г/л: 1,5-2,4 Cu; 0,6-1,2 Fe; 0,08-0,1 Zn, а также Mg, Al, Ca и др. металлы. Сорбируемость меди сильно зависела от ее равновесной концентрации в растворе и составила при $\text{pH} = 2,3$ для смол АНКБ-7, АВ-16Г, АН-31, КУ-2 при увеличении $C_{\text{равн}}$ с 7 до 1985 мг/л соответственно 11,9-58,3; 3,0-25,7; 6,2-30,8 мг/г. С увеличением pH раствора до 4,8 сорбируемость несколько возрастала, составив соответственно 7,1-124; 4,5-118; 14,3-80,6; 10,3-45,8 мг/г. Наименьшие различия в сорбируемости меди при изменении $C_{\text{равн}}$ были отмечены для сильнокислотного катионита КУ-2. При исходной концентрации меди 1,8 г/л, поступающей на аниониты АНКБ-7 и АВ-6Г, фильтраты после 8-10 стадий сорбции содержали 20-30 мг/л Cu. Продолжительность контакта раствора с ионитом составляла 40 мин. Элюирование меди проводили 27-30% H_2SO_4 2,5-3,0 объемами раствора. Содержание меди в элюате составляло 40-50 г/л при извлечении 99,3-99,4%. Сорбция проводилась в пачуках в условиях противоточного полунепрерывного процесса при 30% загрузке ионита от рабочего объема сорбционного аппарата.

Высокой сорбируемостью к ионам металлов обладают фуллерены [25], емкость модифицированных ими активных углей по меди, серебру и свинцу возрастает в 1.5-2.0, 2.0-5.0 и 1.3–1.6 раз, соответственно [23]. Это объясняется увеличением гидрофобности угля при введении модификатора и усилением его способности к донорно-акцепторному взаимодействию с последующим восстановлением катионов металлов до нейтральных молекул либо образованием соответствующих комплексов. Стабилизация фуллеренов тетраметиламмонием бромистым максимально увеличивает емкость угля по меди за счет образования ее аммиачных комплексов.

В ходе взаимодействия капролактама с активным углем на его поверхности закрепляются азот- и кислородсодержащие функциональные группы, способные выстраивать координационную сферу у тяжелых металлов, а также формируются агломераты самого полимера, проявляющие ситовые свойства [26]. По сравнению с техническим углем, уголь, модифицированный капролактамом, имеет более высокую сорбционную емкость, изменяющуюся в ряду $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$, который согласуется с эффективными радиусами ионов (А) $1.32 > 1.03 > 0.70$. Металлы не вымываются 1 М растворами кислот и щелочей, что доказывает безопасность утилизации отработанного угля. Кроме того, предлагаемая авторами технология получения сорбента позволит утилизировать отходы производства капролактама [27, 28].

Никифорова Т.Е. и другие [29], доказали, что сорбент из стеблей топинамбура имеет рыхлую аморфную структуру, обуславливающую его преимущества над другими целлюлозными ионитами. Степень извлечения им металлов, достигающая максимума при pH 5-7, составляет от 75.6 до 97.8% и убывает в ряду $Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Кинетика сорбции описывается уравнением псевдопервого порядка. Кроме этого, авторы развили идею окрашивания целлюлозных материалов активным монохлортриазиновым красителем [30], показав, что применение азотсодержащих полимеров - ВПК-402 и Полидона А - для модифицирования

опилок, отрубей, хлопковых и льняных волокон [31] и закрепления на их поверхности дихлортриазинового красителя 5 СХ [32, 33] увеличивает скорость сорбции и емкости по меди (на 32-53%, в зависимости от происхождения материала).

Строение хитозана подобно целлюлозе, поэтому его сорбционная активность тоже зависит от доли аморфной фазы в образце [34], но растворимость в агрессивных средах ограничивает применение соединений хитозана [34-36], несмотря на их практически значимые сорбционные характеристики, особенно проявляющиеся у полифосфатов [37, 38]. Для повышения устойчивости хитозан сшивают различными реагентами, среди них наилучшим образом зарекомендовали себя эпихлоргидрин [34] и глутаровый диальдегид [36]. Авторы [35] продвинулись дальше и предлагают сшивать диглицидиловым эфиром этиленгликоля не хитозан определенной степени кристалличности, а его гидрогель, носителем которого выступает целлюлоза. У синтезированных по их методике структурно однородных, композиционных сорбентов рабочий диапазон pH расширился до 1 и значительно возросла емкость по меди. Все процитированные авторы отмечают, что емкость образцов максимальна в нейтральной области pH, а сшивание хитозана приводит к ее небольшому снижению.

1.3.1 Композиционные сорбенты

Н.Д.Бетенков и Е.Г.Ипатова предлагают неорганические композиционные сорбенты, с нанесенным слоем основной соли железа, никеля, титана или слой, включающий сульфид цинка, кадмия или свинца. Сорбенты предназначены для сорбционного концентрирования микроколичеств гидролизующихся элементов и халькофильных элементов (Pb, Bi, Си, Аи, Ag и др.) из технологических растворов и природных вод в статических и динамических режимах.

Близким аналогом к данному сорбенту является композиционный сорбент на основе гидратированного диоксида марганца(IV), нанесенного по всему объему на пористые носители: активированный уголь марки КАД, еловые опилки. Указанный сорбент позволяет устранить недостатки, присущие индивидуальным неорганическим ионитам - неудовлетворительные гидродинамические, механические и кинетические характеристики, сложности гранулирования и т.д. При этом повышается также его сорбционная емкость по сравнению с индивидуальным диоксидом марганца(IV).

Однако готовый композиционный сорбент на основе гидратированной двуокиси марганца (IV) в целом обладает недостаточной емкостью к тяжелым металлам. Кроме того, стоимость сорбента достаточно высока из-за высокой стоимости используемых реагентов.

Из обзора литературы видно, что отечественными и зарубежными учеными давно проводятся систематические исследования возможности применения метода ионного обмена для извлечения тяжелых цветных металлов из промышленных сточных вод с использованием различного рода сорбентов. При этом чаще всего встречаются публикации о применении для сорбции ТМ синтетических ионообменных смол, которые получают все большее распространение в процессах очистки воды. Для извлечения соединений металлов из водных растворов преимущественно используются сильнокислотные катиониты марок КУ-1, КУ-2, КБ-4 и др. Что же касается работ в области сравнения ионообменных свойств этих катионитов, то мнения исследователей носят противоречивый характер.

В то же время имеется очень мало публикаций об использовании для сорбции ТЦМ композиционных сорбентов (их главным достоинством является избирательность к элементам, способным образовывать прочные гидроксокомплексы, в связи с чем, эти сорбенты могут иметь неоспоримые преимущества перед промышленными ионообменными смолами при извлечении меди, цинка, никеля, кадмия из вод сложного солевого состава)

это объясняется, по-видимому, тем, что возможность получения подобного рода сорбента мало исследовалась, а их свойства изучены недостаточно глубоко.

Наиболее известным и изученным неорганическим сорбентом гидроксидной природы является гидроксид железа. Использование его в непрерывном технологическом процессе в динамических условиях, требует перевода в гранулированную форму, что достигается либо термической обработкой с последующим дроблением, либо замораживанием свежесозданного геля. Однако, в первом случае, резко снижается сорбционная способность гидроксида, а во втором, при относительной трудоемкости процесса, получаются гранулы с невысокой механической прочностью.

Mu. Naushad , Z.A.AL-Othman , M. Islam разработали полианилин Sn(IV) силикатный композиционный сорбент, который показал высокую селективность к ионам Cd^{2+} . Кроме того, он имеет высокую термическую и химическую стабильности и регенируется разбавленным раствором HNO_3 [39].

Авторы [40] получили сорбент из хитозана и смолы Amberjet в Н-форме. Сшивка хитозана до превращения в гель поливиниловым спиртом [41] делает сорбент устойчивым в кислых средах и пригодным для многократного применения после десорбции меди раствором ЭДТА, но при этом удельная поверхность сорбента уменьшается в 10 раз: с 78.0 до 7.9 м²/г; а емкость - в 2.4 раза: с 224.7 до 93.5 мг/г.

Синтез сорбента из хитозана и ионообменной смолы [42, 43], близок по сущности к двум ресурсосберегающим способам получения органоминеральных сорбентов [44, 45], активная фаза в которых - соединения многовалентных металлов и гальваношламы.

Гидроксиды поливалентных металлов: железа(III), титана(IV), циркония(IV) и других, - а также многокомпонентные гидроксидные системы относятся к сорбционным материалам высокой селективности, о чем

свидетельствуют многочисленные научные работы. Особого внимания заслуживают монографии В.П. Чалого [46], Ю.В. Егорова [47] и Ю.И. Сухарева [48], обобщающие в себе материал большого числа статей этих авторов. Из зарубежных - следует отметить серию работ японских ученых, важнейшими из которых являются [49-51], и данные бразильских исследователей [52].

В книге [53] и цикле статей, наиболее значимые из которых - [54-56], авторы отметили преимущества ионообменных смол над другими носителями и впервые подробно описали фундаментальные основы редокс-сорбции молекулярного кислорода и тяжелых металлов нанокompозитами из растворов сложного состава: термодинамику, макрокинетику и динамику. Несмотря на несколько иную природу активной фазы в композитах, установленные для них закономерности в некоторой степени распространяются и на гидроксидные сорбенты.

Лубенцова К.И., Пастухов А.В., Даванков В.А., Китаева Д.Х., Каранди И.В., Ильин М.М. также разработали композиционные сорбенты. В качестве исходных сорбентов для получения композитов были использованы промышленные марки бипористых сверхсшитых полистирольных сорбентов MN100, MN270, MN200, MN202 и MN600 («Purolite»), мезопористый полидивинилбензольный сорбент XAD-4 («Rohm&Haas»), макропористые аниониты- сильноосновный A500PS и слабоосновный A100 («Purolite»). Для получения композитных сорбентов в микро- и (или) макропоры исходных пористых полимеров, либо полимерных анионитов методом химического осаждения вводили магнитные оксиды железа, либо оксигидроксиды железа. Установлено, что сорбция этих ионов композитами на основе сверхсшитых полистиролов значительно повышается по сравнению с сорбцией исходными полимерами - максимально в 8 раз для катионов свинца, в 5.4 раза для катионов алюминия, в 5-7 раз для катионов меди и железа и в 16 раз для катионов кадмия [57].

Аветисян Ю.И. и Хохотва А.П. предложили метод, похожий на наш по сути, но различный при приготовлении сорбента. Синтезированный сорбент маркирован КУ2-8-М [58].

Некоторые продукты растительного происхождения, получаемые из дешевого возобновляемого сырья или являющиеся отходами агропромышленного комплекса, такими как пшеничные отруби [59] и арахисовая шелуха [60], проявляют сорбционные свойства, активным веществом в них выступает целлюлоза - биополимер полисахаридной природы. Целлюлозу считают слабокислотным ионитом ($pK_a(RCOOH) \sim 4.0$ и $pK_a(ROH) \sim 9.2$), но единого мнения о механизме сорбции ею металлов нет. Из серии работ А.Е. Завадского и других [61-63] следует, что набухаемость и сорбционная активность образцов целлюлозы зависит от соотношения в них областей аморфной и кристаллической структуры, которое, в свою очередь, определяется сырьем, пошедшим на их изготовление.

1.3.2 Строение и свойства ионообменных смол

Ионообменные смолы применяются в водоочистке с 60-х годов XX века, но особенное распространение получили в конце 80-х - в 90-х годах. Ионообменная смола представляет собой скопление достаточно мелких (меньше миллиметра в диаметре) шариков, изготовленные из специальных полимерных материалов, именуемых для простоты "смолой". Смола обладает уникальными свойствами: шарики смолы, способны улавливать из воды ионы различных веществ и "впитывать" их в себя, отдавая взамен "запасенные" ранее ионы. Таким образом, осуществляется ионный обмен - отсюда и обобщающее название этих смол - "ионообменные" или "иониты".

Ионообменные смолы представляют собой нерастворимые высокомолекулярные соединения с функциональными ионогенными группами, способными вступать в реакции обмена с ионами раствора. Некоторые типы ионитов обладают способностью вступать в реакции

комплексообразования, окисления-восстановления, а также способностью к физической сорбции ряда соединений. Иониты имеют гелевую, макропористую и промежуточную структуру. Гелевые иониты лишены истинной пористости и способны к ионному обмену только в набухшем состоянии. Макропористые иониты обладают развитой поверхностью из-за наличия пор и поэтому способны к ионному обмену как в набухшем, так и в не набухшем состоянии. Гелевые иониты характеризуются большей обменной емкостью, чем макропористые, но уступают им по осмотической стабильности, химической и термической стойкости. Иониты представлены анионитами - материалами, способными к обмену анионов, и катионитами - материалами, обменивающими катионы.

Аниониты

Аниониты подразделяются на:

- сильноосновные, способные к обмену анионов любой степени диссоциации в растворах при любых значениях pH;
- слабоосновные, способные к обмену анионов из растворов кислот при pH 1-6;
- промежуточной и смешанной активности.

Катиониты

Катиониты подразделяются на:

- сильнокислотные, обменивающие катионы в растворах при любых значениях pH;
- слабокислотные, способные к обмену катионов в щелочных средах при $\text{pH} > 7$

Как правило, иониты выпускаются в солевых (натриевая, хлористая) или смешанно-солевых формах (натрий водородная, гидроксильно-хлоридная). Кроме того, выпускаются иониты, практически полностью переведенные в рабочую форму (водородную, гидроксильную и др.). Эти материалы используются в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности и для глубокой очистки конденсата на атомных электростанциях. Выпускаются также готовые смеси ионитов для использования в фильтрах

смешанного действия. Важнейшим показателем ионообменных смол является влажность, так как в силу гидрофильности функциональных групп ионообменных смол влага, содержащаяся в смоле, является "химически связанной". Причем специальное удаление этой влаги приведет при последующем использовании смолы, только к физическому разрушению гранул. "Внешняя" же влага, не связанная химически с функциональной группой смолы, как правило, удаляется перед упаковкой или с помощью центрифугирования или фильтрования. Для удобства транспортировки, ионообменные смолы упаковывают по стандартному весу, и продают их определенными объемами - уже для удобства потребителя. Для каждого продукта определяется и постоянно корректируется насыпной вес влажного продукта, основанный на отношении веса к объему (кг/м^3). Следующей важной характеристикой ионообменных смол является ионообменная емкость - весовая, объемная и рабочая. Весовая и объемная емкости являются стандартными показателями, определяются в лабораторных условиях по стандартным методикам и указываются в паспортных данных продукции. В то же время, рабочая ионообменная емкость не может быть измерена в лабораторных условиях, так как зависит от геометрических размеров слоя смолы и от конкретных характеристик обрабатываемых растворов (уровня регенерации, скорости потоков, концентрации растворенных веществ, требуемых показателей качества обрабатываемого раствора, точного размера частиц). Изготовители ионообменных смол с помощью дополнительных исследований определяют данные, на основании которых можно рекомендовать оптимальные технологии сорбции-десорбции [64].

Ионообменные смолы классифицируют в зависимости от ионогенных групп (рис.1.1)

Катионообменная смола	Ионогенная группа	pK_a	Анионообменная смола	Ионогенная группа	pK_a
Сильнокислотная	SO_3H^+	1-2	Сильноосновные	NR_3OH^+ , $N(R)_2C_2H_4OH$	1-2
Среднекислотная	$-P(O)(R)O^-H^+$	3-5	Средне- и слабоосновные (в зависимости от типа заместителей)	 NH_2 , NHR , NR_2	4-10
Слабокислотная	COO^-H^+	5-7			
	 O^-H^+	10-11			
	 S^-H^+	11			

Рисунок 1.1 - Классификация ионообменных смол по ионогенным группам

1.3.3 Характеристика и эксплуатация катионита КУ-2х8

КУ-2х8 является монофункциональным сильнокислотным катионитом полимеризационного типа. Представляет собой скопление достаточно мелких (меньше миллиметра в диаметре) шариков (рис 1.2).

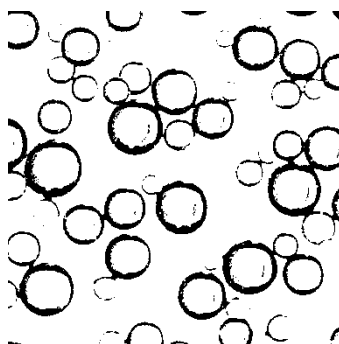
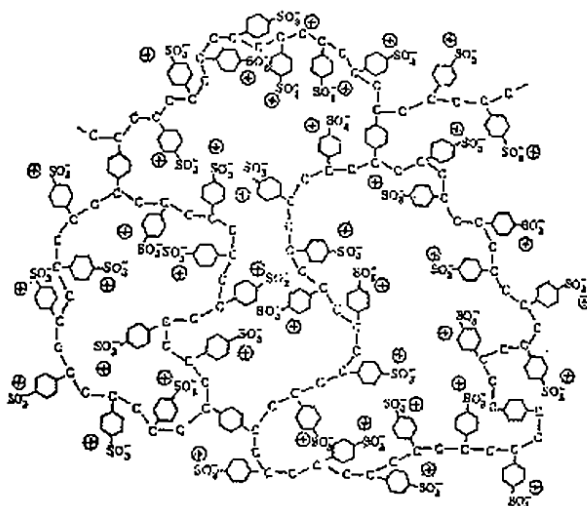


Рисунок 1.2 — Гранулы катионита КУ-2х8

Матрицу катионита КУ-2х8 получают путем полимеризации стирола и дивинилбензола. В эту матрицу химическим путем вводится ионогенная группа (фиксированные ионы) кислотного типа $-SO_3H$. Набухшая смола может рассматриваться как в которой их функциональные группы и

противоионы растворяются в воде поглощенной при набухании (рис.1.3)



[65].

Рис.1.3- Структура набухшего катионита сульфополисти-
ролдивинилбензола

Катионит КУ-2х8 - неплавкий, негорючий, невзрывоопасный, неядовитый, радиоактивных и озоносодержащих веществ не содержит.

Для нормальной работы катионита КУ-2х8 необходима предварительная обработка растворов и природных вод (при наличии взвеси- известкование, коагуляция). Ресурс смол постепенно заканчивается. Регенерацию проводят растворами соляной или серной кислоты.

Применение катионита КУ-2х8

Водоподготовка:

- умягчение и обессоливание воды;
- очистка обратных и сточных вод;

Так же эффективно использование катионита КУ-2-8 в фильтрах комбинированного действия (совместно с анионитом АВ17-8) в гидрометаллургии и в качестве катализатора органического синтеза [66].

ВЫВОДЫ

1. Анализ литературы показывает, что сорбционные методы, хотя и являются востребованными для извлечения металлов из промышленных сточных вод, все же обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их

применение в технологических процессах. Современные коммерческие сорбенты не всегда способны обеспечить необходимую степень очистки сточных вод.

2. Вместе с тем сорбционные методы очистки являются активно развивающимся направлением исследований. Модификация существующих коммерческих сорбентов являются одним из наиболее перспективных методов повышения их эффективности.

3. КУ-2х8 - один из наиболее распространенных коммерческих сорбентов для очистки сточных вод от ионов металлов не обладает достаточной селективностью для извлечения металлов из сточных вод сложного состава с содержащимися в них ионами натрия, калия, и особенно кальция.

5. В связи с этим весьма интересным и перспективным кажется синтез композиционных сорбентов на основе катионита КУ-2х8, используемого в качестве матрицы, для нанесения на него активной фазы гидроксида металла, что и стало целью данной работы.

Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методика синтеза композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

Реактивы: 5-ти водный хлорид олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ТУ 6-09-3084-87), гидроксид натрия NaOH (х.ч., ГОСТ 4328-77), аммиак водный NH_4OH (ч.д.а., ГОСТ 3760-79)

Дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72) произведена на электрическом аквадистилляторе ДЭ-10. Органической матрицей являлся катионит КУ-2х8 (ГОСТ 20298-74).

Композиционный сорбент КУ-2х8-ГО получали в стеклянных колонках с сечением $0,785 \text{ см}^2$, высотой равной 27мм. Синтез проводился в динамических условиях при комнатной температуре и включал в себя следующие основные этапы:

- 1) подготовку катионит КУ-2х8 (набухание при контакте с водой);
- 2) насыщение катионита КУ-2х8 путем фильтрации через него водного раствора соли олова (IV);
- 3) промывку катионита водой от излишка соли;
- 4) формирование в порах катионита наноразмерной фазы гидроксида олова (IV) путем фильтрации через него водного раствора щелочи;
- 5) промывку готового сорбента водой от излишка щелочи.

2.2. Потенциометрическое титрование

Реактивы: 0.1 н стандарт-титр соляной кислоты HCl (ТУ 2642-001-33813273- 97), гидроксид калия KOH (ч., ГОСТ 24363-80), хлорид калия KCl (ч., ГОСТ 4234-77).

Для построения кривой титрования использовался метод, описанный авторами [67]. Было приготовлено 20 навесок сорбента КУ-2х8-ГО по 1 г (в

пересчете на вес сухих образцов). Навески помещали в конические колбы вместимостью 250 мл с притертыми пробками и заливали определенным объемом 0,5 н водного раствора гидроксида калия, концентрация которого точно установлена стандарт-титром соляной кислоты. Объем доводили до 100 мл 0,5 н водным раствором хлорида калия. Равенство концентраций растворов калия необходимо для поддержания постоянной ионной силы равновесного раствора в пределах испытываемой серии.

Колбы закрывали и встряхивали на универсальном шейкере S-3.02 M при комнатной температуре в течение 5 суток. У равновесных растворов измеряли величину pH портативным pH-метром pH-410 Аквилон, дискретность которого ± 0.01 ед. pH.

2.3 Исследование микроструктуры композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

Исследование общего характера структуры всей поверхности композиционного сорбента КУ- 2х8-ГО и детальное изучение отдельных ее фрагментов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, англ. SEM) на микроскопе высокого разрешения SUPRA 50 VP - G34-SUPRA 50 VP en 01 с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy + Oxford. Предварительная подготовка образцов не требовалась.

Наличие в составе композиционного сорбента КУ-2х8-ГО органической фазы стирола и дивинилбензола обуславливает его малую электропроводность и, как следствие, способность поверхности заряжаться. Во избежание этого сканирование проводилось в режиме детектирования вторичных электронов (ВЭ, англ. SE) при низком ускоряющем напряжении (до 5 кВ) и высоком вакууме (остаточное давление в камере порядка 10^7 мм рт. ст.) [68].

В режиме работы микроскопа SE, называемом также режимом рельефа, детектор Эверхарта-Торнли улавливает электроны с энергией менее 50 эВ, что дает наиболее точные данные о поверхности образца. При низком напряжении количество электронов пучка, поглощенных образцом композиционного сорбента КУ-2х8-ГО, приблизительно равно количеству электронов, эмитированных образцом, что позволяет изучать его без нанесения проводящих покрытий и с минимальными повреждениями [68-70].

2.4 Методы анализа металлов в водных растворах

2.4.1 Определение меди (II)

Медь определялась с помощью обменного метода.

Реактивы. Бифторид аммония NH_4HF_2 (ч., ГОСТ 9546-75), иодид калия KI (х.ч., ГОСТ 4232-74), 0,1н стандарт титр тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2642-581-00205087-2007), роданид аммония NH_4CNS (ч., ГОСТ 27067-86), индикатор - крахмал растворимый 1%-ный раствор $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (х.ч., ГОСТ 10163-76).

К анализируемому раствору, содержащему 0,1—0,3 г меди, нейтрализованному аммиаком, прибавляют 2 г бифторида аммония. Добавляют 3 г иодида калия и титруют раствором тиосульфата, прибавляя к концу титрования 3 мл раствора крахмала и 1—2 г роданида аммония. В оттитрованном растворе не должна появляться синяя окраска ранее чем через 10 мин. Появление такой окраски раньше указанного времени означает, что или в растворе было слишком много аммиака, или слишком мало фторида, или, наконец, не была удалена азотистая кислота. 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 6,36 мг меди.

Титровалось в присутствии большого избытка иодида. Тогда CuI растворяется с образованием CuI^{2-} и этим исключаются адсорбционные явления[71].

2.4.2 Определение олова (IV)

Наиболее распространенным методом комплексонометрического определения олова является метод обратного титрования.

Реактивы: 5-ти водный хлорид олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ТУ 6-09-3084-87) , трилон Б (чда, ГОСТ 10652-73), уксусная кислота CH_3COOH (х.ч. ледяная, ГОСТ 61-75), свинец (II) уксуснокислый 3-водный $\text{PbAc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч, ГОСТ 1027-67), ксиленоловый оранжевый (чда, ТУ 6-09-1509-78).

К первой аликвотной части раствора прибавляют избыток 0,05 М раствора комплексона III, 2 мл ледяной CH_3COOH и несколько капель 0,01%-ного водного раствора метиленового желтого или тимолового синего, нейтрализуют раствором NH_4OH (1 : 1) до изменения окраски индикатора, прибавляют 10 мл 3 М CH_3COONa , разбавляют до 100 мл, нагревают до 70—80°C, прибавляют 5 капель 0,1%-ного водного раствора пирокатехинового фиолетового и титруют 0,05 М раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ до появления синей окраски. К другой порции раствора прибавляют 5 мл 0,5 М раствора триэтаноламина, 2—3 мл аммиачного буферного раствора (рН 10) и титруют раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного Т (индикатор). В этих условиях Sn(IV) образует прочный комплекс с триэтаноламином и не титруется. По разности результатов двух титрований вычисляют содержание олова [72].

Концентрация олова была рассчитана по формуле:

$$C_{\text{Sn}^{4+}} = \frac{C_{\text{трБ}} \cdot V_{\text{трБ}} - C_{\text{ZnAc}} \cdot V_{\text{ZnAc}}}{V_{\text{пробы}}} \quad (2.1)$$

где $C_{\text{трБ}}$ и $V_{\text{трБ}}$ – концентрация и объем трилона Б, соответственно,

$C_{\text{ZnAc}} \cdot V_{\text{ZnAc}}$ – концентрация и объем ацетата цинка, пошедшего на титрование соответственно.

2.4.3 Определение цинка

Анализ проводили объемным комплексонометрическим методом.

Реактивы: уксусная кислота CH_3COOH (х.ч. ледяная, ГОСТ 61-75), ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч., ГОСТ 199-78), этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (х.ч., ГОСТ 5962-81), 0,05 М стандарт-титр ЭДТА $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2642-001-4941344-99), сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ГОСТ 4174-77), иодид калия KI (х.ч., ГОСТ 4232-74), индикатор – ксиленоловый оранжевый $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ (ч.д.а., ТУ 6-09-1509-78).

При работе с индивидуальными растворами цинка к аликвоте (10 мл) добавляли 1 мл ацетатного буфера и 2-3 капли 0.1% водно-спиртового раствора ксиленолового оранжевого (содержание этанола 20 % (об.)), титровали из микробюретки 1-2-2-1-0.01 стандарт-титром ЭДТА до перехода окраски из красной в желтую.

В медно-цинковых растворах сначала определяли сумму ионов металлов обратным титрованием в ацетатном буфере первоначально взятого в избытке ЭДТА 0.05 М раствором сульфата цинка по ксиленоловому оранжевому до перехода окраски из зеленовато-желтой в красно-фиолетовую. Затем устанавливали концентрацию меди йодометрическим методом, а по разности – находили количество цинка.

В кадмиево-цинковых растворах кадмий маскировали избытком иодид-ионов, что позволяло анализировать цинк в присутствии 3000-кратного количества кадмия.

Ацетатный буфер с pH 5 готовили смешением 73.4 мл 1 М раствора уксусной кислоты и 50 мл 1 М раствора ацетата натрия и разбавлением водой до 500 мл [73].

2.4.4 Определение кадмия

Анализ кадмия проводили методом прямого титрования ЭДТА с эриохромом черным Т.

Реактивы: аммиак водный NH_4OH (ч.д.а., ГОСТ 3760-79), хлорид аммония NH_4Cl (ч., ГОСТ 3773-72), сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ГОСТ 4174-77), 0,05 М стандарт-титр ЭДТА $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2642-001-4941344-99), хлорид натрия NaCl (ч., ГОСТ 4233-77), индикатор - эриохром черный Т $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$ (ч.д.а., ТУ 6-09-1760-72).

К аликвоте (10 мл) приливали 1 мл аммиачного буфера и избыток ЭДТА, который оттитровывали из микробюретки 1-2-2-1-0.01 0.05 М раствором сульфата цинка в присутствии эриохрома черного Т до перехода окраски из красной в синюю. Если визуальному определению точки эквивалентности мешала зелено-голубая окраска комплексоната никеля, аликвотную часть фильтрата разбавляли в 2-5 раз.

Для приготовления аммиачного буфера с рН 10 растворяли в воде 35 г хлорида аммония, приливали 285 мл аммиака и доводили водой до 500 мл. Эриохром черный Т применяли в виде 1 % (масс.) сухой, растертой в ступке смеси с хлоридом натрия.

Для анализа кадмия использовались те же реактивы, что и для анализа никеля, для выделения кадмия из растворов применяли спирт изоамиловый $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (ч.д.а., ГОСТ 5830-79) и иодид калия KI (х.ч., ГОСТ 4232-74).

Выделяли кадмий из растворов в виде CdI_2 и экстрагировали его иодидные комплексы в делительной цилиндрической воронке ВД-1-50 изоамиловым спиртом [74].

2.5 Оценка точности результатов исследований

Конечным результатом определения каждого из выше описанных параметров считалось среднее арифметическое $\bar{x}$ трех параллельно полученных и признанных годными значений x_i :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} \quad (2.12)$$

Проверку годности результатов отдельных параллельных определений выполняли по руководству [75]. Располагали полученные значения в порядке возрастания: $x_1 < x_2 < x_3$. Дважды вычисляли величину Q - отношение разности между соседними значениями к разности между крайними значениями:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_1} \quad \text{и} \quad Q_3 = \frac{x_3 - x_2}{x_3 - x_1} \quad (2.13)$$

При степени надежности $\alpha = 0.95$ величины Q_1 и Q_3 не должны превышать 0.94, в противном случае следует исключить x_1 или x_3 , соответственно, а за конечный результат принять среднее арифметическое $\bar{x}$ двух оставшихся определений. Если исключению подлежали оба значения, эксперимент повторяли заново.

Погрешность ε признанного годным результата x_i при $\alpha = 0.95$ составляет:

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{\alpha n} \cdot s_n}{\sqrt{n}} \quad (2.14)$$

где s_n - среднее квадратичное отклонение результатов n годных определений:

$$s_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}} \quad (2.15)$$

$t_{\alpha n}$ - критерий Стьюдента, равный 12.71 при двух годных определениях и 4.30 при трех.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КС КУ-2Х8-ГО

Для изучения влияния природы соли олова (IV) и природы катиона осадителя на структуру композиционного сорбента КУ-2х8-ГО и его сорбционные свойства выполнен расчет и ряд экспериментов. В качестве оптимизирующего параметра было выбрано значение полной динамической обменной емкости композиционного сорбента КУ-2х8-ГО по меди (II).

3.1 Ионные равновесия в растворах солей олова (IV)

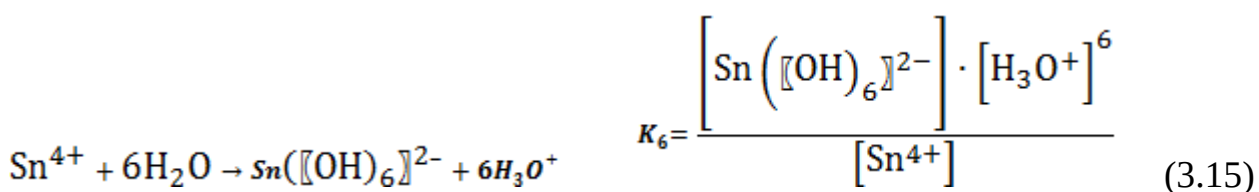
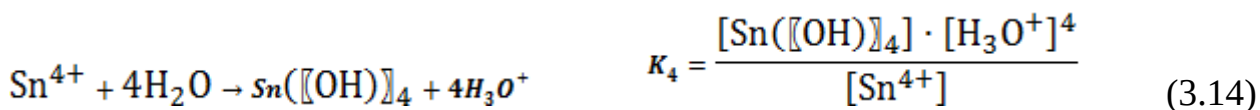
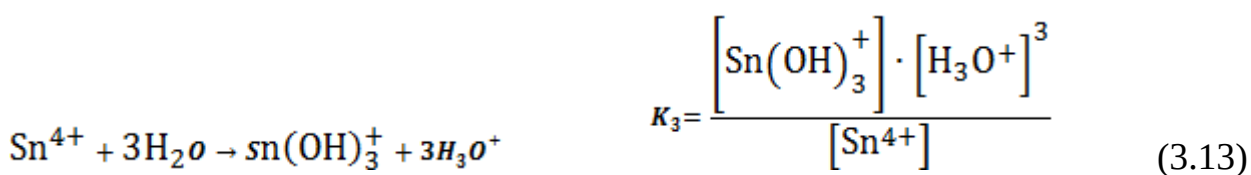
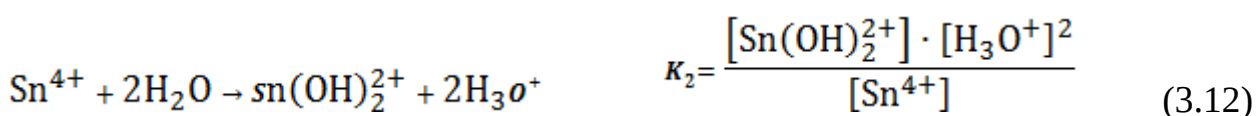
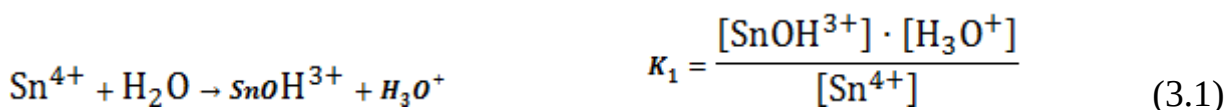
Расчет ионных равновесий позволяет оценить распределение олова по ионным формам в растворах заданного состава. Содержания олова не должна превышать 1М, так как более концентрированные растворы при значениях рН, советующих нижней границе рабочего диапазона, находятся в состоянии насыщения или близкому к нему (табл.3.1)[76].

Таблица 3.1 - Значение рН осаждения гидроскида олова (IV)

рН начала осаждения при исходной концентрации железа (IV) равной		рН практически полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10^{-5} М)	рН начала растворения осадка	рН полного растворения выпавшего осадка
1М	0,01М			
0	0,5	1	13	15

Гидролиз ионов олова протекает ступенчато с образованием пяти одноядерных гидрокомплексов. Каждая ступень характеризуется константой равновесия K которая может быть выражена через равновесные концентрации ионов при допущении, что их коэффициенты активности в

растворе близки к единице. Константы гидролиза в литературе не приводятся, но их легко вычислить, зная константы устойчивости либо нестойкости гидроксокомплексов металла.



Константы устойчивости комплексных ионов олова (IV) были найдены в [76,77] и представлены ниже в таблице 3.2.

Таблица 3.2- Общие константы устойчивости комплексных ионов олова (IV)

Виды комплексных ионов	Общие константы устойчивости				
	однойдерных комплексных ионов по ступеням образования				
	1	2	3	4	6
гидроксокомплексы	$3,73 \cdot 10^{14}$	$4,81 \cdot 10^{28}$	$2,26 \cdot 10^{42}$	$1,31 \cdot 10^{55}$	$1 \cdot 10^{63}$

Кроме того, в водных растворах необходимо учитывать автопротолиз воды:



где K_w – ионное произведение воды, при 298 К $\lg K_w = -14$

Формула для расчета $\alpha_{Sn^{4+}}$ –долевой концентрации незакомплексованных ионов Sn^{4+} , способных вступить в химическую реакцию с OH^- ионами.

$$\alpha_{Sn^{4+}} = \frac{1}{1 + \frac{K_w}{[H_3O^+] \cdot k_{H1}} + \frac{K_w^2}{[H_3O^+]^2 \cdot k_{H2}} + \frac{K_w^3}{[H_3O^+]^3 \cdot k_{H3}} + \frac{K_w^4}{[H_3O^+]^4 \cdot k_{H4}} + \frac{K_w^6}{[H_3O^+]^6 \cdot k_{H6}}} \quad (3.17)$$

Остальные долевые концентрации вычислялись по формулам:

$$\alpha_{SnOH^{3+}} = \frac{K_w}{[H_3O^+] \cdot k_{H1}} \cdot \alpha_{Sn^{4+}} \quad (3.18)$$

$$\alpha_{Sn(OH)_2^{2+}} = \frac{K_w^2}{[H_3O^+]^2 \cdot k_{H2}} \cdot \alpha_{Sn^{4+}} \quad (3.19)$$

$$\alpha_{Sn(OH)_3^+} = \frac{K_w^3}{[H_3O^+]^3 \cdot k_{H3}} \cdot \alpha_{Sn^{4+}} \quad (3.2)$$

$$\alpha_{Sn(OH)_4} = \frac{K_w^4}{[H_3O^+]^4 \cdot k_{H4}} \cdot \alpha_{Sn^{4+}} \quad (3.21)$$

$$\alpha_{Sn(OH)_6^{2-}} = \frac{K_w^6}{[H_3O^+]^6 \cdot k_{H6}} \cdot \alpha_{Sn^{4+}} \quad (3.22)$$

На рис.3.1 приведены данные расчет долевых концентраций $Sn(IV)$ в зависимости от pH.

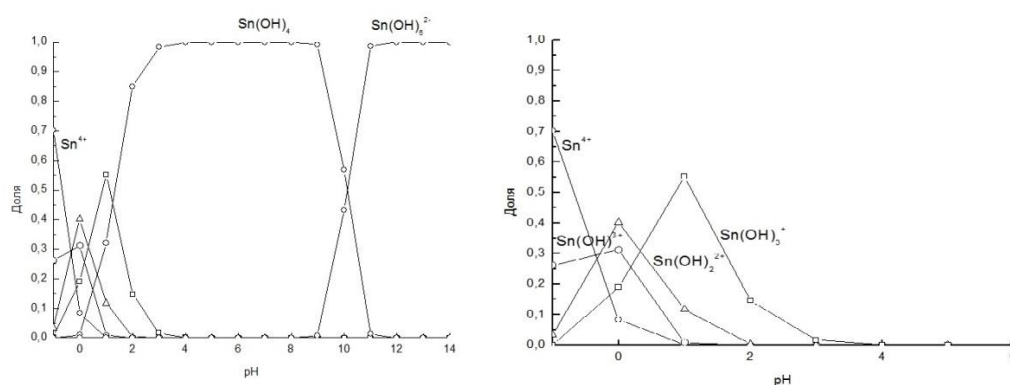


Рисунок 3.1 -Диаграмма распределения Sn(IV) по растворимым формам в водном растворе

Из диаграммы видно, что практически на всем отрезке pH преобладает форма Sn(OH)_4 . Свежеприготовленный раствор олова имеет pH=0,7, следовательно Sn(OH)_2^{2+} и SnO^{3+} формы гидроксокомплексов олова содержатся в нем.

3.2 Роль катиона щелочи при синтезе КС КУ-2х8-ГО

Известно, что обводненные неструктурной водой осадки объемисты, для их промывки требуются крупные рабочие емкости, много воды и времени, что в технологическом отношении невыгодно [47]. С другой стороны, уменьшение кажущегося объема вследствие дегидратации и упорядочения структуры - признак старения гидроксида олова (IV) и снижения скорости протекания реакций с его участием. Интенсивность гидролиза гидроксида олова (IV) в большей степени зависит от природы и концентрации используемой для его осаждения щелочи, что позволяет целенаправленно регулировать процесс путем вариации с растворами щелочей и получать компактные, реакционно-способные осадки. Так как гидроксид олова (IV) - активная составляющая композиционного сорбента КУ-2х8-ГО, практически важно изучить влияние природы и концентрации щелочи на его сорбционные свойства.

Гидроксида олова (IV) чаще всего осаждают гидроксидом натрия или аммиаком, эти реагенты и были выбраны для исследований. Выполнены две серии опытов: образцы композиционного сорбента КУ-2х8-ГО синтезированы из 0,05 М раствора хлорида олова (IV), осадителем в первой серии выступали растворы гидроксида натрия с различными концентрациями, во второй – 0,25 М раствор аммиака. У полученных образцов определены емкости по меди (II) при скорости фильтрации медьсодержащих растворов 1-2 мл/(см² мин), pH 5.5 и температуре 298 К (рис.3.2).

Были подобраны наилучшие условия синтеза композиционного сорбента КУ-2х8-ГО.

Таблица 3.3- Результаты сорбции композиционного сорбента КУ-2х8-ГО при добавлении NaOH

С, моль/л		ПДОО	
SnCl ₄	NaOH	мг-экв/г	ммоль/г
0,05	0	2,02	1,02
0,05	0,1	3,99	2,03

Таблица 3.4- Результаты сорбции композиционного сорбента КУ-2х8-ГО при добавлении NH₄OH

С, моль/л		ПДОО	
SnCl ₄	NH ₄ OH	мг-экв/г	ммоль/г
0,05	0,25	2,58	1,31

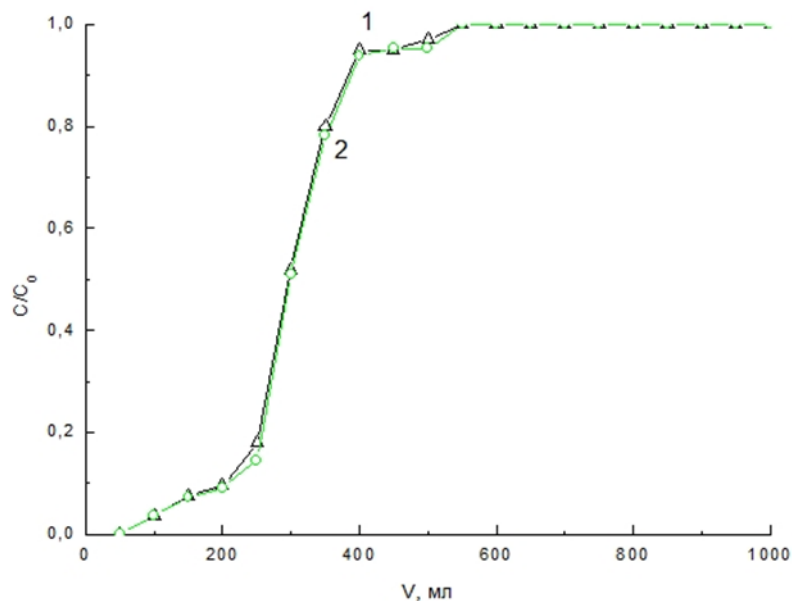


Рисунок 3.2- Кинетические кривые сорбции ионов меди из раствора 0,01н CuSO_4 катионита КУ-2х8(1) и композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

За основу для синтеза была взята концентрация гидроксида натрия равной 0,1М.

3.3 Структура гидроксидной фазы КС КУ-2х8-ГО

Разница между емкостями композиционного сорбента КУ-2х8-ГО и катионита обосновывается наличием гидроксида олова в матрице базового катионита. На основании этого были сделаны электронномикроскопические изображения с помощью электронного микроскопа (напряжение на катоде 15кВ, режим топографии – отраженные электроны, съемка производилась в вакууме (рис.3.3 и рис.3.4)

Частицы гидроксидной фазы, осажденной из раствора хлорида олова (IV), выстраиваются в цепочки, принимающие форму игл, хаотично распределенных по поверхности композиционного сорбента КУ-2х8-ГО.

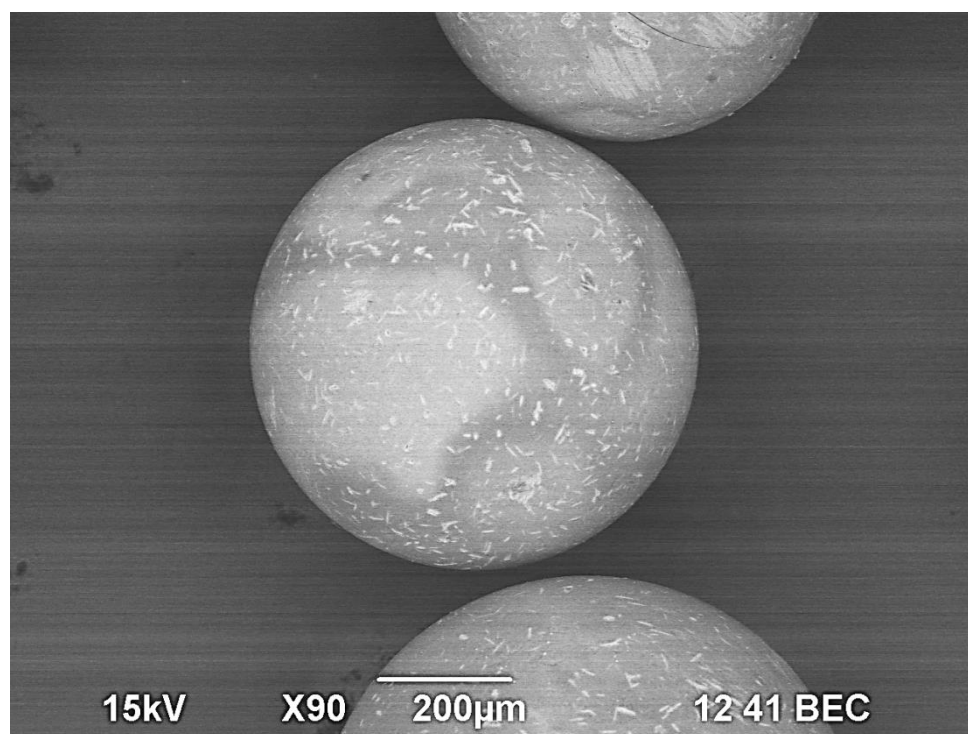


Рисунок 3.3— Электронно-микроскопическое изображение гранулы полимер-неорганического сорбента КУ-2-8-Sn(OH)₄ –распределение ионов олова в матрице смолы

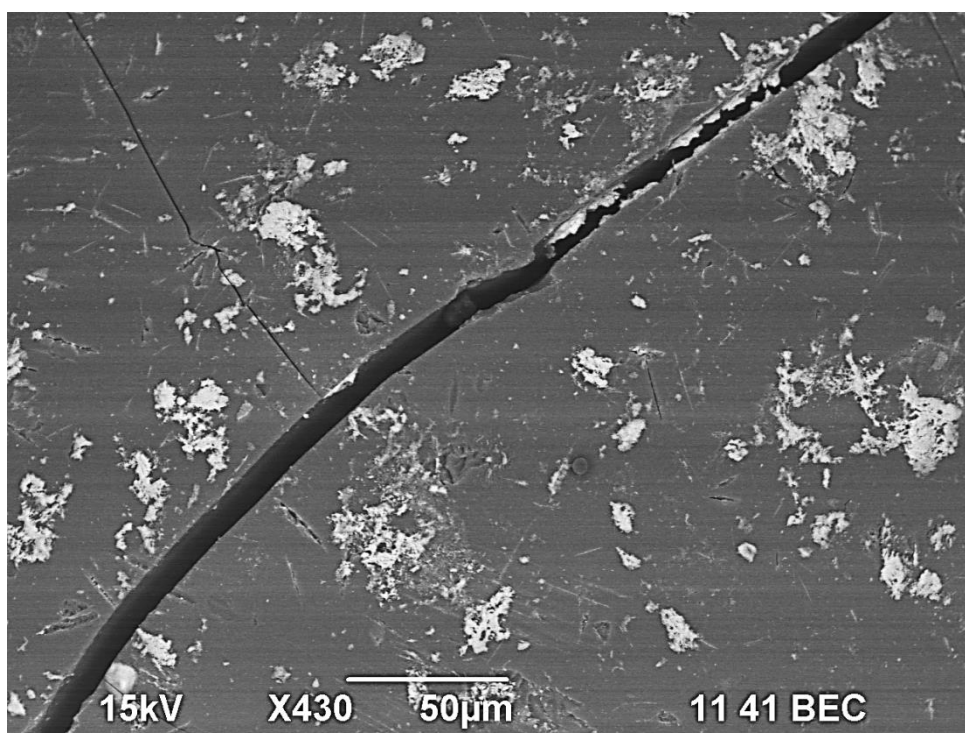


Рисунок 3.4 — Электронно-микроскопическое изображение гранулы полимер-неорганического сорбента КУ-2-8-Sn(OH)₄ распределение ионов олова и осевшей меди после сорбции из раствора CuSO₄ в матрице смолы

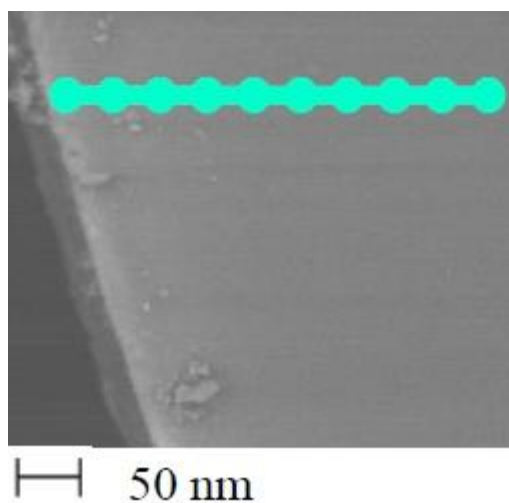


Рисунок 3.5 — Электронно-микроскопическое изображение гранулы взятое для элементного анализа по глубине полимер-неорганического сорбента КУ-2-8-Sn(OH)₄

Как видно из электронно-микроскопических изображений (рис 3.3, 3.4) ядро сорбента содержит минимальное количество олова, в сравнении с поверхностью гранулы. Количество олова, которое проникло в ядро составило 11%, а после пропускания раствора меди(II) его осталось 0,22%. Это говорит о том, что можно изменить условия синтеза для более полного насыщения смолы оловом.

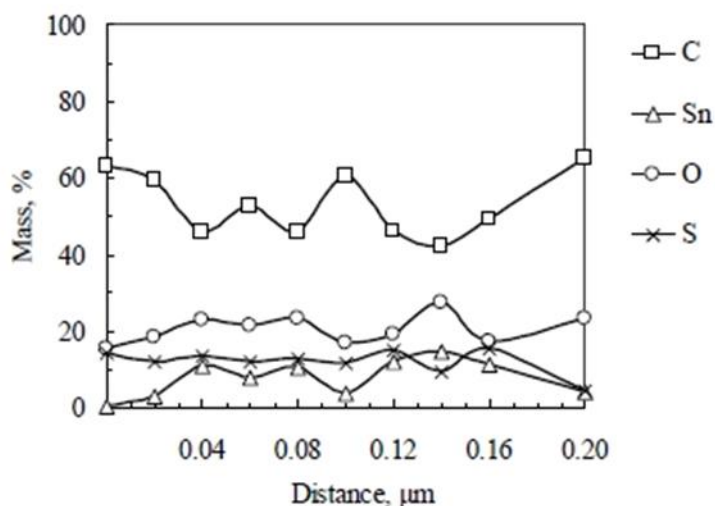


Рисунок 3.6 - Результаты элементного анализа по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элементный анализ подтверждает нахождение олова в КС КУ-2х8-ГО, которое составляет 15-20 масс. %.

3.4. Потенциометрические титрование КС КУ-2х8-ГО

Наиболее полную характеристику ионогенных групп, присутствующих в композиционном сорбенте КУ-2х8-ГО, дает метод потенциометрического титрования. Для проведения титрования и последующих исследований использовался композиционный сорбент КУ-2х8-ГО, синтезированный в оптимальных условиях: из 0,05 М раствора SnCl_4 и 0,1 М раствора NaOH , при скорости пропускания реагентов $2 \text{ мл} / \text{см}^2 \cdot \text{мин}$ и температуре 298К.

На рис. представлены кривые потенциометрического титрования композиционного сорбента КУ-2х8-ГО (1) и раствора KCl (2), а также зависимость количества сорбируемых ионов K^+ от pH равновесного раствора (3).

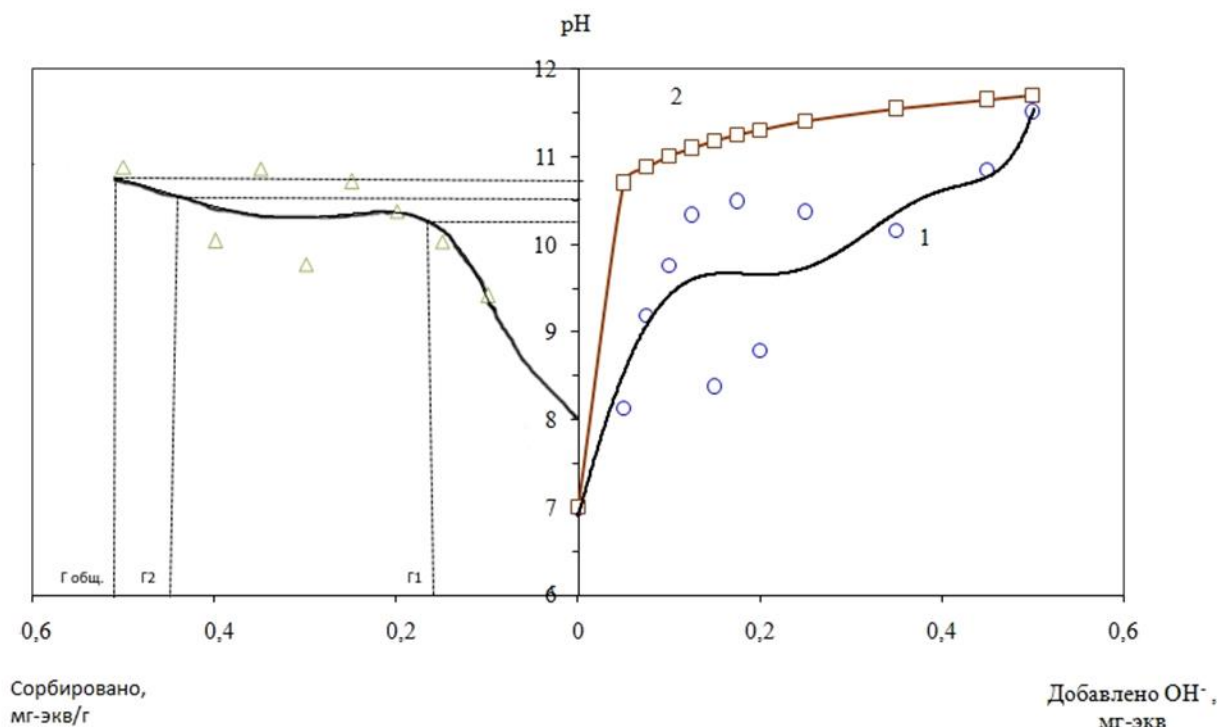


Рисунок 3.7 - Кривые потенциметрического титрования:

1- композиционный сорбент КУ-2х8-ГО, 2- раствор KCl, количество сорбируемых ионов K^+ от pH равновесного раствора.

Раствор 0,5н KCl и KOH.

Анализ кривых показывает, что композиционный сорбент КУ-2х8-ГО является бифункциональным катионитом. Полная обменная емкость по ионам K^+ составила и складывается из двух величин, характеризующих наличие у сорбента КУ-2х8-ГО двух, различных по силе и емкости, ионогенных групп. Значение констант диссоциации ионогенных групп были определены путем графического решения уравнения Гендерсона-Гассельбаха (рис.3.8):

$$pH = pK_{\alpha} - n \cdot \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (3.23)$$

где pH – значения pH равновесного раствора ; α – степень диссоциации ионогенной группы; n - постоянная, характеризующая сшитость полимера,

$$n_1 = \operatorname{tg} \beta_1 = -0,36 \text{ и } n_2 = \operatorname{tg} \beta_2 = -1,02$$

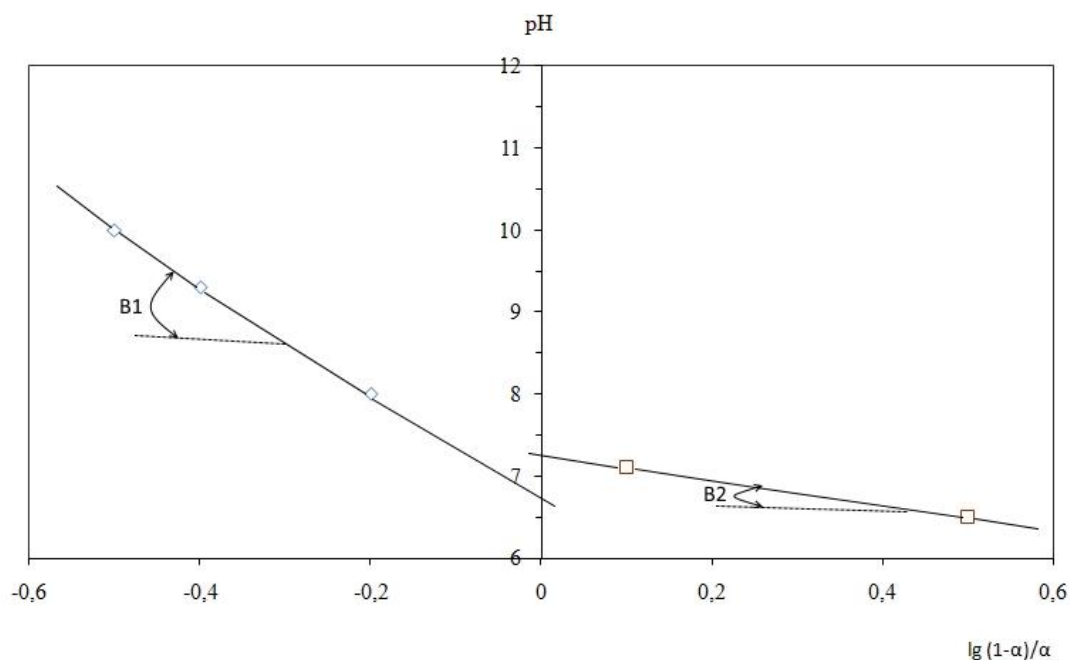


Рисунок 3.8- Зависимость pH равновесного раствора от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$

Вычисленные значения констант диссоциации pK_a для композиционного сорбента КУ-2х8-ГО по первой и второй ступени равны 6,5 и 8,3, соответственно. Полученные данные близки к приведенным в литературе [45] pK_a для индивидуального гидроксида олова (IV) они составляют 5,7 и 6,8, соответственно.

3.5 Аттестация композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

Объем выполненных исследований позволил аттестовать композиционный сорбент КУ-2х8-ГО (табл. 3.5)

Таблица 3.5 – Аттестационные данные композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

Внешний вид	сферические зерна коричневого цвета	
Структура	гелевый сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий наноразмерную фазу гидроксида олова (IV)	
Массовая доля гидроксида олова(IV), %	12-15	
Диаметр зерен, мм	0,7-0,8	
Удельная поверхность, м ² /г	610	
Влагоемкость, мл Н ₂ О/ г сорбента	0,50-0,57	
Плотность в гидратированном состоянии, г/см ³	истинная 1,75-1,83	насыпная 0,80-0,85
Удельный объем, см ³ /г	не более 2,8	
Гидратируемость, мл Н ₂ О / (мг-экв/г сорбента)	0,10-0,13	
Рабочий диапазон pH	0-14	
Рабочая температура, °C	до 80	
Сорбционная емкость, мг-экв/г по 0,01н раствору CuSO ₄	до 3,8	
Ионообменная емкость, мг-экв/г, по ионам K ⁺	до 0,6	

Установлено, что композиционный сорбент КУ-2х8-ГО имеет физико-химические характеристики, позволяющие решать поставленные в работе задачи.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен термодинамический анализ распределения олова (IV) в растворах по ионным формам с учетом ионов, обеспечивающих изменение рН раствора и общепринятых допущений о пренебрежимо малых концентрациях частиц, константы устойчивости которых сравнительно невелики.

2. Подобраны условия синтеза композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ КУ-2x8-ГО

4.1 Изотерма сорбции меди (II)

Наиболее полную характеристику равновесного состояния сорбции дает изотерма, которая представлена на рис. Количество сорбированной меди (II) A (ммоль/г), закономерно возрастающее с увеличением концентрации исходного раствора C_0 (ммоль/л) было вычислено на основании полученных экспериментальных данных:

$$A = \frac{c_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V_{\text{р-ра}} \quad (4.1)$$

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация меди (II) в растворе, ммоль/л;

$V_{\text{р-ра}}$ - объем раствора, л ; m – навеска композиционного сорбента КУ-2x8-ГО, г

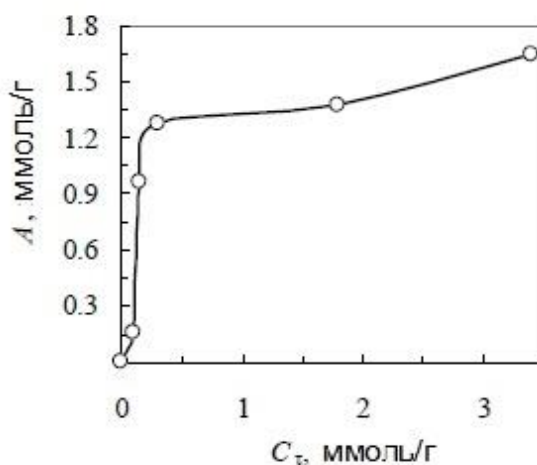


Рисунок 4.1 – Изотерма сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2x8-ГО при температуре 298К

На изотерме наблюдается резкий подъем в области малых равновесных концентраций меди (II) и характерный участок насыщения сорбента КУ-2х8-ГО в выбранных условиях. Зависимость $A = f(C_{\text{равн}})$ близка к линейной при исходной концентрации меди (II) в растворе от 2,5 до 3,5 ммоль/л.

Для описания сорбционного процесса было использовано несколько моделей, приведенных в табл.4.1, где k_L и A_∞ , k_F и n , k_T и α – константы изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно.

Таблица 4.1- Модели изотерм сорбции

Изотерма	Линейная форма
Ленгмюра	$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{C_{\text{равн}}}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot k_L}$
Фрейндлиха	$\lg A = \lg k_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{\text{равн}}$
Темкина	$A = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln k_F + \frac{1}{\alpha} \cdot \ln C_{\text{равн}}$

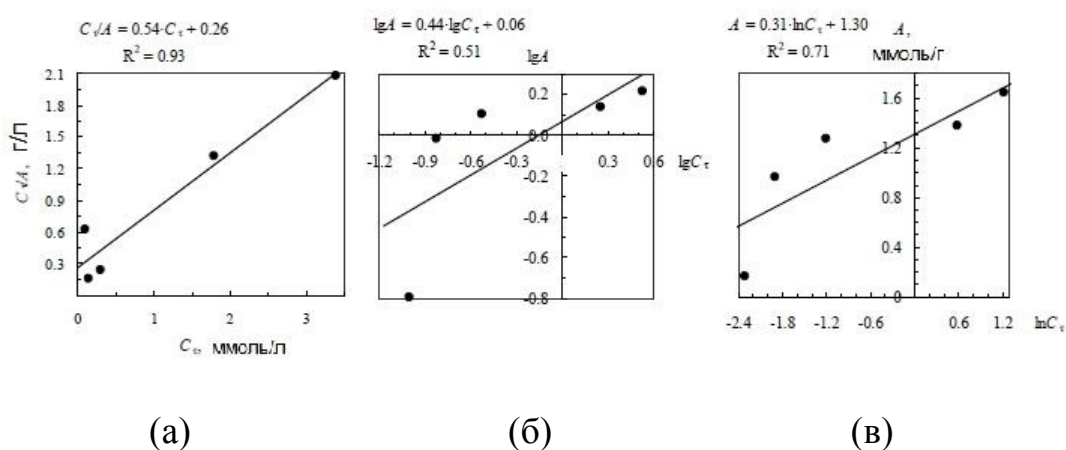


Рисунок 4.2 - Графическое решение изотермы Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б) и Темкина (в).

Экспериментально определённая емкость монослоя A_{∞} позволяет вычислить удельную поверхность композиционного сорбента КУ-2х8-ГО:

$$S_{\infty} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 \quad (4.12)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой (ионом) сорбата, м^2 ; N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{20}$, ммоль^{-1}

Для расчета значения S_0 был использован гидратированный радиус иона меди, равный 4,19 Å [78]. Удельная поверхность набухшего композиционного сорбента КУ-2х8-ГО, вычисленная по формуле (4.12), составляет 610 $\text{м}^2/\text{г}$.

Сравнив полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах; адсорбционные центры энергетически неэквиваленты; адсорбированные молекулы взаимодействуют друг с другом.

4.2 Механизм сорбции тяжелых металлов

В настоящее время существуют три теории амфотерности: пептизационная, оксикислотная и гидроксокомплексная [47]. Так как сорбция является первым и обязательным актом растворения, то особенность каждой теории амфотерности будет присуща и соответствующей «производной» теории сорбции.

Пептизационная теория. Свежеобразованный осадок оксигидрата обладает сильно развитой поверхностью. В щелочной среде преимущественно адсорбируются ионы гидроксила как «собственные» ионы твердой фазы, что может привести к пептизации осадка и переходу его в раствор. В системе наблюдаются и вторичные адсорбционные явления: необходимость компенсации отрицательного заряда на

поверхности геля вызывает неизбежное увлечение из раствора иона противоположного знака.

Оксикислотная теория. В соответствии с этой теорией осадок оксигидрата рассматривают как твердое основание или кислоту. Гидроксильным группам осадка приписывают двоякое поведение: они могут либо отщепляться целиком, либо отщеплять протон. Эти процессы в общем случае выполняются с разной вероятностью, которая зависит от соотношения кислотных и основных свойств амфолита. Если концентрация щелочи в системе мала, чтобы растворить осадок, то такое отщепление ионов H^+ и OH^- происходит только в пределах непосредственной близости к матрице амфолита. В этом и состоит аналогия с явлениями, наблюдаемыми в ионообменных смолах. Возможно, что именно это сходство послужило причиной распространения взгляда на ионообменивающие оксигидраты как на твердые основания и кислоты.

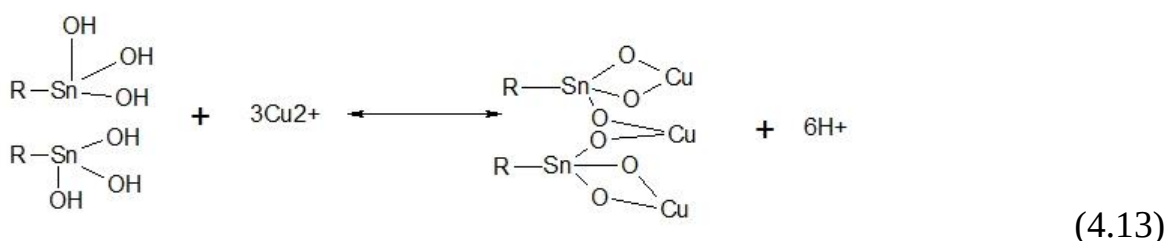
Гидроксокомплексная теория. Если первые две теории амфотерности соответствуют двум распространенным взглядам на природу сорбции, то гидроксокомплексная теория, по-видимому, еще не нашла широкого признания при объяснении оксигидратных сорбционных систем. На основании учения о гидроксокомплексах с привлечением понятий гидролиза, оляции и оксоляции можно объяснить полимерное строение оксигидратных осадков и их сорбционные свойства по отношению к электролитам. В этом смысле рассматриваемая теория включает основные идеи теорий пептизации и оксикислот и, будучи их расширением, дает возможность создать непротиворечивую систему взглядов на природу сорбционных свойств оксигидратов:

В щелочной среде возможна повышенная сорбция оксигидратами ионов гидроксида. Эта сорбция, будучи явлением, предшествующим растворению или пептизации твердой фазы, допустима также и с точки

зрения теории гидроксокомплексов: поглощение ионов OH^- не может быть беспредельным, а связано с координационным числом атома металла и поэтому имеет предел насыщения. Это поглощение не ограничивается только поверхностью геля, в общем случае оно должно быть объемным.

2. Координированные аква- и гидроксогруппы, имеющиеся не только у полимерных гидроксокомплексных ионов, но и у оксигидратных осадков, могут проявлять себя как протонотщепляющие центры. Так как ионы водорода могут замещаться катионами некоторых металлов в самом широком интервале концентрации, то в щелочной среде по закону действующих масс это замещение более глубокое. Подобно предыдущему варианту, этот обмен в общем случае следует полагать объемным.

Рассмотрим взаимодействие ионов меди Cu^{2+} с гидроксидом олова на примере сополимеризации и оксоляции:



где R-функциональная группа катионита КУ-2х8

Медь поглощается за счет сорбционных механизмов, в частности, за счет процесса координационной сополимеризации.

4.3 Зависимость сорбции от скорости пропускания модельного раствора

На процесс сорбции ионов металлов из водных растворов значительное влияние оказывает скорость пропускания растворов через слой ионита. Это подтверждают результаты проведенных исследований, результаты

которых приведены на рисунке 2.3, на котором представлена зависимость емкости до проскока от скорости пропускания.

Сорбция велась из промышленного раствора травления с исходным содержанием меди 138 мг/л при следующих значениях скорости пропускания, мл·см²/мин: 0,5, 1, 2, 4.

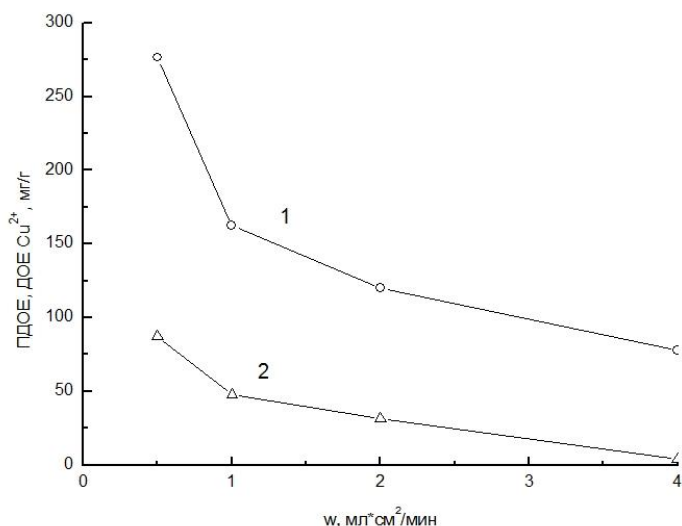


Рисунок 4.3 — Зависимость емкости до проскока от скорости пропускания раствора

Из рисунка видно, что с увеличением скорости фильтрации емкость значительно снижается и при скорости пропускания 4 мл·см²/мин ее значение уменьшается до 3,96 мг Cu^{2+} /г смолы, т.е. в 8 раз по сравнению со значением емкости, полученным при скорости 2 мл·см²/мин.

4.4 Зависимость сорбции меди от концентрации модельного раствора

В данной работе также была исследована зависимость ПДОЕ от исходной концентрации раствора CuSO_4 .

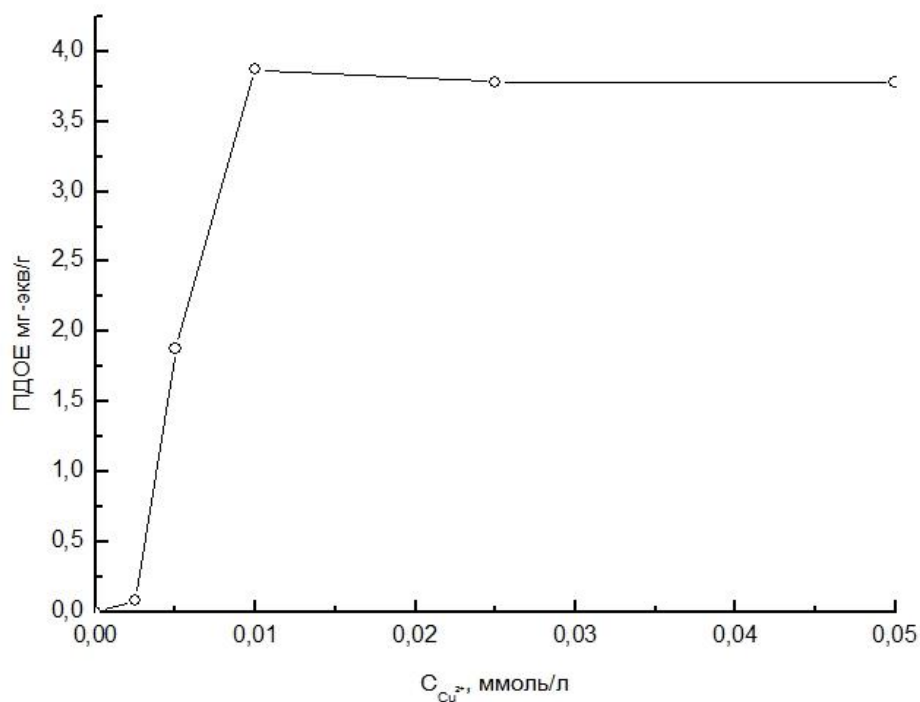


Рисунок 4.4-Зависимость ПДОЕ от концентрации раствора $CuSO_4$

При повышении концентрации $CuSO_4$ ПДОЕ снижается в 1,02 раза.

4.5 Зависимость сорбции от величины pH модельного раствора

Были проведены ряд экспериментов с изменением pH рабочего раствора $CuSO_4(0,01н)$ и построены зависимости емкости от pH раствора (рис. 4.5).

На рисунке 4.5 приведены зависимости емкости от pH. В таблице 2.4 приведена зависимость динамической и полной обменной емкости катионита КУ-2-8— $Sn(OH)_4$ от величины pH раствора при сорбции меди из 0,01н раствора $CuSO_4$.

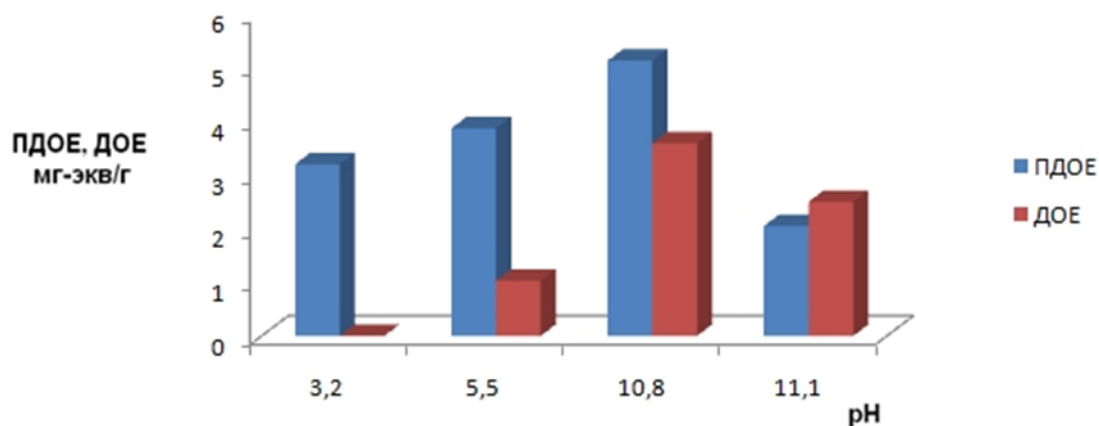


Рисунок 4.5 - Зависимости полной динамической объемной емкости (1) и динамической объемной емкости (2) от pH 0,01н раствора CuSO_4 при pH=3,2; 5,3; 10,8; 11,1.

Сравнение полученных результатов с паспортными значениями полной обменной емкости позволяет сделать вывод об эффективности данного метода. В процессе проведения данного лабораторного исследования по извлечению меди из модельных растворов полная обменная емкость модифицированного сорбента по меди при pH=10,8 составила 5,13 мг-экв/г, что превышает результаты контрольных опытов по сорбции меди на смоле КУ-2х8, которые составили 3,54 мг-экв/г более чем в 1,4 раз.

4.6 Сорбция тяжелых металлов

Также проводился ряд экспериментов по определению полной динамической емкости из растворов ZnSO_4 , CdCl_2 и CuSO_4 . Результаты представлены ниже в табл 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты сорбции тяжёлых металлов КС КУ-2х8

металлы	Катионит КУ-2х8		Сорбент КУ-2х8-Sn(OH) ₄	
	ПДОЕ, мг-экв/г	ДОЕ,мг-экв/г	ПДОЕ, мг-экв/г	ДОЕ,мг-экв/г
Cu ²⁺	3,54	0,18	3,87	1,03
Zn ²⁺	3,82	1,55	4,29	0
Cd ²⁺	2,1	1,00	7,15	0

Из работы [42] предполагалась, что сорбция по кадмию будет высокой.

4.7 Исследование селективности

Селективность композиционного сорбента КУ-2х8-ГО к тяжелым металлам исследовалась на примере сорбции меди (II) из сульфатных растворов, в качестве конкурирующих за сорбционные центры ионов был выбран натрий, его концентрация варьировалась от 0.005 до 0.05 н путем ввода в растворы меди хлорида металла. Эксперименты проводились в динамических условиях. Для сравнения аналогичные опыты были проведены с катионитом КУ-2х8.

Ниже приведен сравнительный анализ сорбции меди на катионите КУ-2-8 и композиционном сорбенте КУ-2-8-Sn(OH)₄ из 0,01н раствора CuSO₄ в зависимости от концентрации добавленных ионов натрия.

Таблица 4.3 – Динамическая и полная динамическая емкости сорбента КУ-2-8-Sn(OH)₄ и катионита КУ-2-8 по сорбции меди из модельного раствора 0,01н CuSO₄ с добавлением соли натрия

Вид добавки	Концентрация добавки, н	Сорбент КУ-2х8-Sn(OH) ₄				Катионит КУ-2х8			
		ДОЕ		ПДОЕ		ДОЕ		ПДОЕ	
		мг/г	мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г	мг/г	мг-экв/г
NaCl	0,005	63,4	2,04	163,37	5,27	<15,9	---	88,35	2,85
	0,025	63,4	2,04	160,89	5,19	---	---	81,53	2,63
	0,05	79,25	2,55	148,49	4,79	<7,95	---	70,06	2,26

Результаты экспериментов по введению в матричный раствор добавки NaCl представлены на рисунке 4.6.

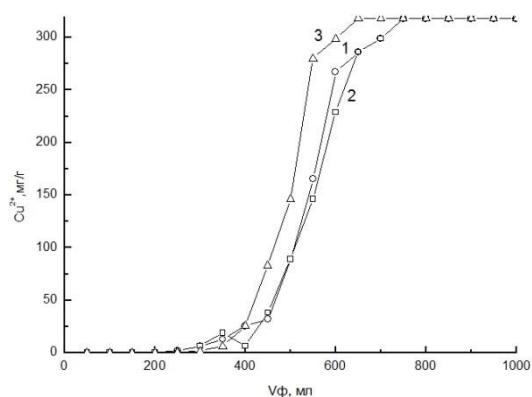


Рисунок 4.6— Кривые процессов сорбции меди из модельных растворов 0,01н CuSO_4 с добавлением NaCl 0,005н (1); 0,025н (2); 0,05н (3) композиционным сорбентом КУ-2-8-Sn(OH)_4

Из рисунка 4.6 видно, что добавка NaCl не значительно влияет на полную емкость ионообменного материала. Но дает хорошие показатели динамической обменной емкости на композиционном сорбенте, особенно при 0,005н NaCl

После проведенных экспериментов и наглядной сравнительной диаграммы показателей ПДОЕ катионита и композиционного сорбента было установлено:

Введение добавки NaCl в пределах от 0,005 – до 0,05 моль/л приводит к снижению ПДОЕ

- КУ-2х8 с 2,85 мг-экв/г – до 2,26 мг-экв/г , т.е. на 26%

- композиционного сорбента с 5,27 мг-экв/г – до 4,79 мг-экв/г, т.е. на 9%

Композиционный сорбент отличается более высокой селективностью в отличии от катионита КУ-2-8, что позволяет использовать его для очистки медьсодержащих сточных вод сложного состава.

Катионы металлов сорбируются катионообменником лучше, если они в растворе не образуют комплексов [79]. По справочным данным[74], натрий не является комплексообразователями это говорит о том, что большая часть

натрия находится в растворе в виде катиона Na^+ , и, в отличие от комплексных форм меди (II), активно вступают в ионообменную реакцию с катионитом КУ-2х8.

4.8 Исследование десорбции

Характерной особенностью ионитов, важной для практического использования, является их способность к регенерации, то есть возможность проведения процесса десорбции адсорбата. Это дает возможность многократного использования ионита.

Регенерация катионита достигается, как правило, промывкой отработанного катионита 5-10% растворами минеральных кислот или раствором поваренной соли.

В настоящей работе десорбцию меди проводили путем обработки КС 5% раствором серной кислоты и водным аммиаком. В результате обработки сорбента серной кислотой удалена активная часть сорбента вместе с сорбированной на ней медью. В результате в качестве элюатов получают растворы, содержащие сорбированный металл и олово (активную основу КС). При подщелачивании элюатов до pH — 1.0 олово выпадает в осадок в форме гидроксида и может быть отфильтровано для приготовления раствора SnCl_4 с последующим его использованием для приготовления КС. Утилизация элюатов по меди может проводится разными путями, исходя из конкретных условий и возможностей. В большинстве случаев растворы направляются на металлургическую переработку, а также могут быть переработаны химическим осаждением меди в виде гидроксида или фосфата при обеспечении pH = 7,3-7,5 с последующей фильтрацией осадков либо электролизом водных растворов меди с получением металла.

В данной работе десорбцию меди, как уже отмечалось, проводили 5% раствором серной кислоты. Через колонку было пропущено 80 мл раствора.

Скорость фильтрования десорбирующего раствора поддерживали постоянной и примерно равной 1,2 м/ч. Фильтрат собирался порциями по 20 мл, в которых содержание меди определялось иодометрически.

Десорбция кислотой это наиболее радикальный метод. Также была сделана попытка произвести десорбцию так, чтобы неорганическая часть сорбента осталась на месте. Делалось это при помощи водного раствора NH_3 калия-натрия виннокислого и трилона Б.

Таблица 4.4 - Результаты опытов по десорбции меди (II) из композиционного сорбента КУ-2х8-ГО

Количество сорбированной меди, мг	Десорбция меди серной кислотой		Десорбция меди аммиаком		Десорбция меди калием-натрием виннокислым		Десорбция меди трилоном Б	
	мг	% масс.	мг	% масс.	мг	% масс.	мг	% масс.
138, 39	137,6	98,9	106,4	73,4	70,59	48,9	68,68	49,6

ВЫВОДЫ

1. Определены динамическая и полная динамическая сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2х8-ГО по меди, цинку, кадмию при сорбции из 0,005 М водных растворов сульфатов в сравнении с аналогичными характеристиками для катионита КУ-2х8. Установлено, что максимальной сорбируемостью обладает кадмий (II). Динамическая и полная динамическая сорбционная емкость составили 0 и 7,15 что в 2,86 раза выше, чем для катионита КУ-2х8.

2. Установлено что сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2х8-ГО по меди повышается с ростом pH раствора. Сорбция металлов сопровождается значительным изменением внутренней микроструктуры комбинационного сорбента.

3. Установлено, что композиционный сорбент КУ-2х8-ГО в отличие от базового катионита КУ-2х8 способны эффективно извлекать тяжелые цветные металлы из водных растворов сложного солевого состава, содержащих до 0.05 М хлоридов натрия. Так емкость превышает базовый катионит от 1,5 до 2 раз, а полная сорбционная емкость достигает 5,07 мг-экв/г.

4. Предложены преобладающие механизмы их сорбции: представляющие собой процессы координационной сополимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые по пятистадийной методике с использованием щелочи синтезированы композиционный сорбент КУ-2х8-ГО путем формирования в матрице универсального катионита КУ-2х8 дисперсной гидроокисной фазы. Выбраны оптимальные условия для синтеза: 0,05 М раствор SnCl_4 и 0,1М раствор NaOH .
2. Проведена аттестация и определены структурно - сорбционные характеристики композиционного сорбента КУ-2х8-ГО; емкость по тяжелым металлам 3,8-7,15 мг-экв/г, рабочий диапазон pH 0-14, удельная поверхность. Методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом установлено, что фаза гидроксида олова (IV) в составе композиционного сорбента КУ-2х8-ГО наноразмерная, ее содержание составляет 12-15 %масс.
3. Установлено, что композиционный сорбент КУ-2х8-ГО обладает выраженной селективностью к тяжелым цветным металлам, его емкость в присутствии в растворе ионов натрия и калия в 1,5- 2,0 раза превышает емкость катионита КУ-2х8.
4. Для объяснения сорбции тяжелых металлов композиционным сорбентом КУ-2х8-ГО предложен механизм координационной сополимеризации.
5. Полученные в ходе диссертационной работы результаты показали, что полученные композиционный сорбент КУ-2х8-ГО является перспективным сорбционным материалом для избирательного извлечения тяжелых цветных, благородных металлов и металлов платиновой группы из водных растворов сложного солевого состава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мур Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж. В. Мур, С. Рамамурти – М.:Мир, 1987. - 288с.
2. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ / В.Б. Алесковский - М.: Высшая школа, 1978.- 140с.
3. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка - М.:Химия, 1970 – 360с.
- 4.ООО Промфильтр // Ионообменные фильтроэлементы: [сайт]. **Ошибка! Недопустимый объект гиперссылки. pue/ionoobmennue_7.html**
5. НПО Экология. Природные технологии жизни // Очистка от тяжелых металловводы : [сайт]. www.promc.ru, <http://www.promc.ru/zeolite/index.php?page=metal>
6. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев [и др.] - Л.: Стройиздат, 1987. - 312 с.
- 7.Осборн Г. Синтетические ионообменники / Г. Осборн - М.:Мир, 1964.- 560с.
8. Розманов В.М. Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод/ В.М. Розманов, К.Б. Лебедев, Э.И. Крюкова //Тр. Казмеханобр. 1972, №10. – С.148-155.
- 9.Кац Ю.А. Цветная металлургия./ Ю.А. Кац, Л.П Соколова // Журнал цветметинформация – 1970 - №8. - С.32-34.
- 10.Григорян А.Л., Ахвердян Ж.О. Труды НИИГМИ/ А.Л. Григорян, Ж.О.Ахвердян // 1967 - Вып. 6. - С.231-241.
- 11.Зубков Е.И.,//Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. - 1969. - Т.12 - №5 - С.583-586.

- 12.Люстгартен Е. И. Химически активные полимеры и их применение / Е. И. Люстгартен [и др.] - М.: Химия, 1969. - с.87.
- 13.Ивановский М.Д/ М.Д. Ивановский, В.Д. Васильев // Журнал цветные металлы. - 1969. - №14. – С. 18-21.
- 14.Ласкорин Б.Н. / Б.Н. Ласкорин, И.А. Логвиненко// Тезисы докладов IV Украинского республиканского совещания по неорганической химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. - С.146-147.
- 15.Ивановский М.Д. / М.Д. Ивановский, В.Д. Васильев //Журнал цветная металлургия. -1969. -№14.- С.33.
- 16.Ласкорин Б.Н. Ионный обмен и иониты / Б.Н. Ласкорин - Л.: Наука, 1970 - 334с.
- 17.Ласкорин Б.Н./ Б.Н. Ласкорин [и др.] // Журнал цветные металлы. - 1970.- №10. -С.20-22.
- 18.Ласкорин Б.Н./ Б.Н. Ласкорин [и др.] // Журнал цветные металлы. - 1970.- №10. -С.8-22.
- 19.Ласкорин Б.Н. Теория и практика экстракционных и сорбционных процессов / Б.Н. Ласкорин- М.: Металлургия, 1970.- с.34.
- 20.Ласкорин Б.Н./ Б.Н. Ласкорин [и др.] // Журнал цветные металлы. - 1970.- №9. -С.30-33.
- 21.Лебедев К.Б. Иониты в цветной металлургии/ К.Б. Лебедев [и др.]- М.: Металлургия,1975. - 352с.
- 22.Юстратов В.П., Соловьева Ю.В. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов/ В.П. Юстратов , Ю.В. Соловьева // Вестник КУЗГТУ.- 2006. - Т.52. -№1.-С. 114-116.

23. M.A. Farajzadeh, A.B. Monji. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations / M.A. Farajzadeh, A.B. Monji. // Sep. Purif Technol. -2004. -Vol.38. Iss.3.- P.197-207.
24. Самонин В.В. Сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к катионам меди, серебра и свинца в водных растворах/ В.В. Самонин [и др.] // Журнал физической химии. - 2008. - Т.82.- №8.- С.1542-1546
25. P. Brown. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution / P. Brown. [et al.] // Adv. Environ. Res.- 2000.- Vol.4. Iss.1. -P.19-29.
26. Самонин В.В. Адсорбционные свойства фуллеренсодержащих материалов / В.В. Самонин, Е.А. Маракулина // Журнал физической химии. -2002. -Т.76.- №5.- С.888-892.
27. Астракова Т.В. Особенности взаимодействия капролактама с поверхностью активных углей/ Т.В. Астракова [и др.] // Журнал физической химии. - 2006. -Т.80.- №6. - С.1060-1066.
28. Соловьева Ю.В. О механизме взаимодействия ионов тяжелых металлов с активным углем, модифицированным капролактамом / Ю.В. Соловьева [и др.] // Журнал экология и промышленность России. -2010. -№4. - С.58-59.
29. Юстратов В.П. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов / В.П. Юстратов, Ю.В. Соловьева // Вестник КУЗГТУ. - 2006. - Т.52.- №1.-С. 114-116.
30. Никифорова Т.Е. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов // Журнал прикладной химии.- 2010. -Т.83.- Вып.10.- С.1642-1645.

31. S.R. Shukla. Cupric ion removal by dyed cellulosic materials / S.R. Shukla, V.D. Sakhardande. // Journal Appl. Polym. Sci.- 1990. -Vol.41. Iss.11-12.- P.2655-2663.
32. Никифорова Т.Е. Сорбция ионов меди целлюлозными сорбентами, модифицированными гидрофильными азотсодержащими полимерами / Т.Е. Никифорова [и др.] // Журнал прикладной химии.- 2010. -Т.83.- Вып.7.- С.1068-1072.
33. Никифорова Т.Е. Сорбция ионов меди целлюлозными сорбентами, модифицированными дихлортриазиновым соединением и поливинилпирролидоном / Т.Е. Никифорова [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2010. -Т.83.- Вып.10. -С. 1635-1641.
34. Пат. РФ 2351548. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И., Кротова М.Н. № 2007149415/15; заявл. 27.12.2007; опубл. 10.04.2009. Бюл. №10.
35. W.S. Wan Ngah. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads/ W.S. Wan Ngah [et al.] // React. Funct. Polym.- 2002. -Vol.50. Iss.2. -P. 181-190.
36. N. Li. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms/ N. Li, R. Bai. // Sep. Purif Technol. -2005. -Vol.42. Iss.3.- P.237-247.
37. Пузырев И.С. Сшитые -карбоксиэтилхитозаны - сорбция переходных металлов / И.С. Пузырев [и др.] // Журнал Бутлеровские сообщения. - 2006. -Т.8. -№1. -С.41-45.
38. W.S. Wan Ngah. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan- tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic

studies/ W.S. Wan Ngah, S. Fatinathan. // Journal Environ. Manage.- 2010.- Vol.91.- P.958-969.

39.S.T. Lee. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin/ S.T. Lee. [et al.] // Polymer.- 2001.- Vol.42. Iss.5. - P.1879-1892.

40. Mu. Naushad .Adsorption of cadmium ion using a new composite cation exchanger polyaniline Sn(IV) silicate: kinetics, thermodynamic and isotherm studies / Mu. Naushad [et al.] // Int. J. Environ. Sci. Technol.- 2013.-c.567-578

41.T.Y. Hsien. Synthesis of novel mixed matrix scaffolds and adsorption of copper ions of waste water/ T.Y. Hsien [et al.] // Desalination and Water Treatment. - 2010.- Vol.17.- P.113-119.

42.T.Y. Hsien. Synthesis of novel PVA crosslink mixed matrix scaffolds and adsorption of copper ions from waste water/ T.Y. Hsien [et al.] // Desalination and Water Treatment. -2011.- Vol.34. -P.354-360.

43. Тиньгаева Е.А. Синтез и свойства органоминеральных сорбентов./ Е.А. Тиньгаева, М.В. Зильберман // Журнал прикладная химии. - 2005.- Т.78. - Вып.9. - С. 175-179.

44.Тиньгаева Е.А. Ресурсосберегающая технология получения органоминеральных сорбентов/ Е.А. Тиньгаева, И.С. Глушанкова // Журнал экология и промышленность России. -2009. -№9. - С.30-32.

45. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / В.П. Чалый. –Киев: Наукова думка. 1972. – 157 с.

46. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. / Ю.В. Егоров - М.:Атомиздат,1975. – 200с.

47. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов/ Ю.И. Сухарев - М.:Энергоатомиздат, 1987. - 119с.
48. Y. Inoue. Ion-exchange property and thermal stability of hydrous metal oxide ion exchangers/ Y. Inoue, H. Yamazaki. // J. Nucl. Sci. Technol. -1987.- Vol.24. No.6. - P.462-469.
49. H. Yamazaki. Effect of heat treatment of hydrous metal oxides on their cation- exchange selectivity/ H. Yamazaki [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1990. -Vol.63. - No.11. - P.3216-3222.
50. H. Yamazaki. Ion-exchange properties and thermal stability of hydrous titanium (IV) - zirconium (IV) oxide ion exchanger / H. Yamazaki [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1991. -Vol.64. -No.2. -P.566-575.
51. G.L.J.P. da Silva. Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogeneous precipitation/ G.L.J.P. da Silva [et al.] // Mater. Res. - 2002. - Vol.5. - No.2.- P.149-153.
52. Кравченко Т.А. Наноккомпозиты металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] - М. : Наука. 2009. - 392с.
53. Золотухина Е.В. Ионный обмен H^+ - Cu^{2+} на наноккомпозите Cu^{0-} сульфокатионообменник КУ-23 в растворах с различным значением pH/ Е.В. Золотухина, Т.А. Кравченко // Журнал физическая химия.- 2009. - Т.83. - №5. - С.934-938.
- 54.Кравченко Т.А. Влияние ионообменного носителя на электрохимическое поведение ультрадисперсной меди/ Т.А. Кравченко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2006.- Т.6. - Вып.1. - С. 139-148.
55. Пешков С.В. Кинетика восстановительной сорбции молекулярного кислорода наноккомпозитами серебро- сульфокатионообменник КУ-23 /

- С.В. Пешков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы.- 2009. - Т.9. - Вып.2. - С.221-232.
- 56.Лубенцова К.И [и др.] //Ж. Сорбционные и хроматографические процессы.2015.№3.с.333-344
57. Аветисян Ю.И. Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод/ Ю.И. Аветисян [и др.] // Журнал Восточно-Европейский журнал передовых технологий.- 2015.- №10.- С.4-8
58. M.A. Farajzadeh, A.B. Monji. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations / M.A. Farajzadeh, A.B. Monji. // Sep. Purif Technol. -2004. -Vol.38. Iss.3. - P.197-207.
59. P. Brown. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution/ P. Brown. [et al.] // Adv. Environ. Res.- 2000. - Vol.4. Iss.1. - P.19-29.
60. Завадский А.Е. Рентгенографический метод определения степени кристалличности целлюлозных материалов различной анизотропии / А.Е. Завадский //Химические волокна.- 2004. - №6. - С.28-31.
- 61.Якунин Н.А. Влияние увлажнения на надмолекулярную структуру хлопковой целлюлозы / Н.А. Якунин, А.Е. Завадский // Химические волокна. - 2004. - №6. - С.57-59.
62. Якунин Н.А. Проявление структурной микронеоднородности хлопковой целлюлозы в процессах взаимодействия с водой/ Н.А. Якунин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. - 2010.- Т.52. - №2.- С.217-222.
63. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод: учебное пособие для вузов/ С.В. Яковлев [и др.] - М.: Стройиздат, 1985-335с.

64. Рябчиков Д.И. Ионообменные смолы и их применение/ Д.И. Рябчиков Д.И., И.К. Цитович - М: Издательство академии наук СССР,1962.- 433с.
65. ГОСТ 20298-74 .Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия.
- 66.Ионообменные материалы, их синтез и свойства: учеб.пособие / Е.И.Казанцев [и др.] – Свердловск: издание УПИ, 1969. -150 с.
67. Власов, А.И. Электронная микроскопия: учеб.пособие/ А.И.Власов, К.А.Елсуков, И.А.Косолапов; под ред. В.А.Шахнова. – М.:Изд-во МГТУ,2011.-168с.
- 68.Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х н. Кн. 1./ Дж.Гоулдстейн [и др.]; пер. с англ. Р.С.Гвоздовер и Л.Ф. Комоловой; под ред. В.И. Петрова. – М.: Мир,1984. - 348с.
69. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х н. Кн. 2./ Дж.Гоулдстейн [и др.]; пер. с англ. Р.С.Гвоздовер и Л.Ф. Комоловой; под ред. В.И. Петрова. – М.: Мир,1984. - 348с.
70. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф.Морис, Л.Мени, Р.Тиксье; пер. с франц. ГД. Стельмаковой, под общ. ред. И.Б.Боровского – М.: Металлургия,1985. - 408с.
71. Шарло Г. Методы аналитической химии. В 2-х ч. Ч.2. Количественный анализ неорганических соединений / Г.Шарло. – М.:Химия,1969. -1206 с.
72. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова /М.:Наука,1975.-245с.;
73. Живописцев В.П. Аналитическая химия цинка. Серия: Аналитическая химия элементов / В.П.Живописцев, Е.А.Селезнева, - М.: Наука,1973.- 255с;

74. Щербов Д.П.. Аналитическая химия кадмия. Серия: Аналитическая химия элементов / Д.П.Щербов,М.А. Матвеец. - М.: Наука,1973.-255с;
75. Алексеев Р.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа / Р.И. Алексеев, Ю.И. Коровин. – М.:Атомиздат.1972 – 72 с.
76. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ М.:Химия, 1971. - 456с.;
77. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия (математическое описание) / Дж.Н.Батлер; пер. с англ. В.А. Станкевича, С.П. Бардеевой; под ред. А.А.Педина. – Л.:Химия. 1973- 446с.
78. Nightingale E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions / E.R. Nightingale// J.Phys.Chem.-1959.-V.63-№9-P.1381-1387
79. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов – М.: Альянс, 2004. – 463 с.