

A.O. БАЙКОНУРОВА, Г.А., УСОЛЬЦЕВА,
Г.Д. ГУСЕЙНОВА, Н.Н. РАХМЕТОВ

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

(Представлена академиком НАН РК Е.И. Пономаревой)

В работе исследованы природные сорбенты, встречающиеся на территории Республики Казахстан – цеолиты Шанканайского месторождения и шунгиты месторождения Аксу. Была изучена возможность сорбции ионов калия, натрия, кальция и магния природными ионитами. Представлены результаты сорбции вышеперечисленных металлов природными сорбентами, обработанными при 200-300 °C. Проведенный сравнительный анализ сорбционной способности цеолитов и шунгитов, показал, что наиболее эффективными реагентами являются цеолиты.

В настоящее время все большее внимание привлекают разработка и внедрение ионообменных методов очистки сточных вод предприятий цветной металлургии.

К эффективным природным сорбентам можно отнести цеолиты – это алюмосиликаты с каркасной структурой, в которой имеются полости, занятые большими ионами и молекулами воды. И те, и другие отличаются значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации. Цеолиты отличаются высоким средством к катионам цветных металлов, в частности, они могут быть использованы для концентрирования и разделения крупных катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Возможность широкого применения природных цеолитов в качестве ионообменных материалов определяется также их низкой стоимостью и большими запасами. Одним из наиболее замечательных свойств цеолитов является их способность превращаться в пористые кристаллы после дегидратации [1-3].

Представляют интерес как природные сорбенты цветных металлов шунгиты, состав которых отвечает кварцу, алюмосиликатам и шунгитовому веществу – углероду. Низкомолекулярным фрагментом морфоструктуры шунгита является глобула, имеющая внутри предпочтительную ориентацию молекулярных слоев. Удельная поверхность шунгитов в исходном состоянии сравнительно невелика, поэтому ее необходимо развить и модифицировать [2, 4].

В качестве сорбентов щелочных и щелочноземельных металлов нами были исследованы природные сорбенты, встречающиеся на территории Казахстана.

Цеолиты Шанканайского месторождения, состава, %: Na_2O – 1,07; K_2O – 1,56; MgO – 1,71; Al_2O_3 – 14,39; SiO_2 – 59,86; P_2O_5 – 0,09; CaO – 4,93; TiO_2 – 0,46; MnO – 0,09; Fe – 3,85; п.п.п – 8,38; H_2O – 3,61. Были также испытаны шунгитовые породы месторождения Аксу, состава, %: C – 25,0; Al_2O_3 – 12,5; SiO_2 – 57,5.

Нами была изучена возможность сорбции ионов калия, натрия, кальция и магния природными ионитами. Известно, что катионы перечисленных металлов содержатся в заметных количествах в промежуточных и сточных водах предприятий цветной металлургии, а также в природных водах, подвергающихся осложнению. Кроме того, представляло интерес рассмотреть распределение этих металлов между фазами в процессе сорбции, поскольку в структуре природных сорбентов катионы щелочных и щелочноземельных металлов присутствуют в количестве, эквивалентном содержанию одного из основных компонентов ионитов – алюминия, что может оказать влияние на конечный результат ионного обмена.

Сорбенты предварительно подвергали сушке при температуре 100- 105 °C для удаления механической влаги, измельчению и рассеиванию на фракции – 0,254+0,250 мм. Для удаления кристаллизационной воды проводили обжиг материалов без разрушения их кристаллической структуры.

На основании физико-химических исследований цеолита и продуктов его обжига установлено, что материалы низкотемпературного обжига обладают свойством регидратации. При более высоких температурах обжига цеолита

способность его к регидратации утрачивается. Так, в ИК-спектре образца, нагретого до 600 °C, содержится полоса поглощения свободной адсорбированной воды, а полоса поглощения прежней цеолитной воды не обнаружена.

Найдено, что обжиг природных цеолитов следует проводить при 240- 300 °C и продолжительности процесса 1 час. Следует отметить, что предварительный обжиг повышает емкость цеолита на 18-20 %, что позволяет снизить его расход, примерно на такую же величину. Установлено, что обжиг шунгитов необходимо проводить при температуре ~ 200 °C.

Сорбцию металлов проводили в статических условиях. Навески сорбентов фракции менее 0,25

мм от 1 до 100 г в расчете на 1 дм³ металлодержащего раствора (калия, натрия, кальция и магния) концентрацией ~ 0,1 г/дм³ активно перемешивали в стакане емкостью 400 мл. Предварительные опыты показали, что время контакта фаз до наступления равновесия не превышает одного часа. pH среды поддерживали ~ 6, т.к. в более кислых растворах происходит разрушение алюмосиликатов. Более кислотостойкие природные иониты при неоднократном использовании в процессе сорбции в кислых растворах постепенно теряют свои ионообменные свойства. В щелочных растворах помимо разрушения ионитов, повышается вероятность гидролиза ионов цветных металлов. Поэтому оптимальным является приме-

Таблица 1. Результаты сорбции калия и натрия на природных сорбентах

Расход сорбента, г/дм ³	C _{Me} в маточном растворе, мг/дм ³		COE _{Me} , мг/г		ε _{Me} , %	
	K	Na	K	Na	K	Na
На цеолите						
1	37,00	55,40	61,00	43,60	62,24	44,04
3	32,10	40,20	21,97	19,60	67,24	59,40
10	26,30	37,00	7,17	6,20	73,16	62,63
50	21,10	31,10	1,54	1,34	78,47	68,59
100	5,40	10,00	0,93	0,89	94,49	89,89
На шунгите						
1	57,30	78,50	40,70	20,50	41,53	20,71
3	41,20	66,30	18,93	10,90	57,96	33,03
10	35,00	60,00	6,30	3,90	64,29	39,40
50	27,50	55,00	1,41	0,88	71,94	44,44
100	19,60	41,70	0,78	0,57	80,00	57,88

П р и м е ч а н и е: C_{Me} исх ~ 100 мг/дм³; pH ~ 6; V исх = 100 мл; φ = 1 ч; T_{т-обр.} = 250 °C.

Таблица 2. Результаты сорбции кальция и магния на природных сорбентах

Расход сорбента, г/дм ³	C _{Me} в маточном растворе, мг/дм ³		COE _{Me} , мг/г		E _{Me} , %	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
На цеолите						
1	54,00	49,00	45,00	48,00	45,45	49,48
3	50,00	46,00	16,30	17,00	49,50	52,58
10	44,80	44,30	5,42	5,27	54,75	53,23
50	23,00	28,80	1,52	1,38	76,77	70,31
100	4,00	8,00	0,95	0,89	95,96	91,75
На шунгите						
1	52,00	50,20	47,00	46,80	47,47	48,25
3	39,90	37,40	19,70	19,87	59,70	61,44
10	29,00	25,00	7,00	7,20	70,70	74,23
50	15,00	13,00	1,68	1,68	84,85	86,60
100	3,20	6,00	0,96	0,91	96,77	93,81

П р и м е ч а н и е: C_{Me} исх ~ 100 мг/дм³; pH ~ 6; V исх = 100 мл; φ = 1 ч; T_{т-обр.} = 250 °C.

нение природных ионитов для сорбционных процессов из водных растворов с pH 5-8 [2]. После отстаивания смеси в течение двух часов раствор анализировали на содержание ионов металлов.

Содержание макроличеств металлов определяли комплексометрическим титрованием [5, 6]. Для определения микроличеств металлов использовали фотоколориметрический и атомно-абсорбционный методы анализа [7, 8]. Измерения проводили на фотоэлектроколориметре марки КФК-2МП и атомно-абсорбционном спектрофотометре «AAS-1N».

Результаты сорбции щелочных и щелочноземельных металлов на природных сорбентах, термически обработанных при 200-300 °C, представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1-3.

Как видно из полученных данных, применение шунгита не обеспечивает глубокого удаления ионов щелочных металлов из модельных растворов: $\varepsilon_{\text{Na}} = 57,78 \%$, $\varepsilon_{\text{K}} = 80,00 \%$, в то время как сорбция щелочноземельных металлов данным ионитом протекает достаточно полно ($\varepsilon_{\text{Ca}} = 96,77 \%$, $\varepsilon_{\text{Mg}} = 93,81 \%$). Это представляет интерес для использования шунгитов в процессах смягчения воды.

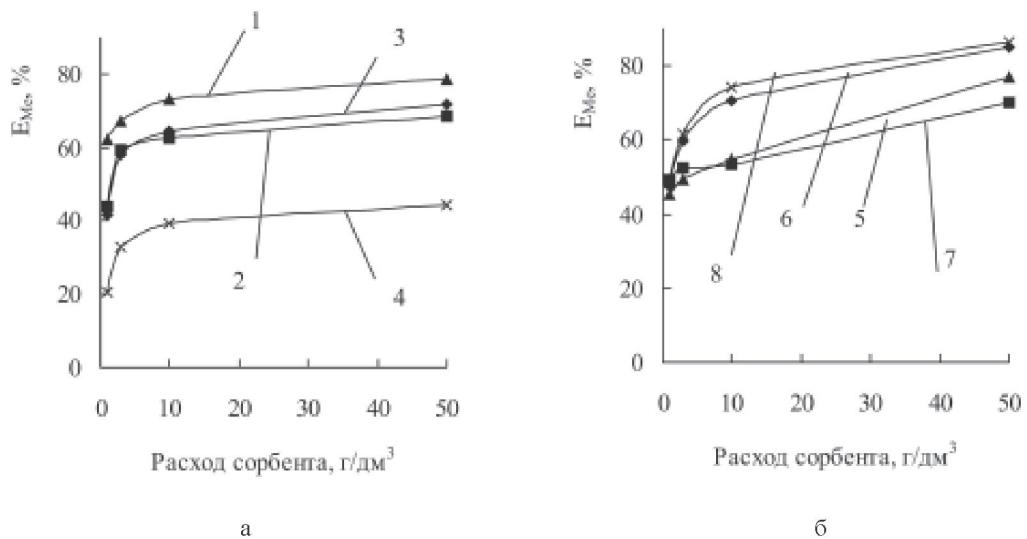


Рис. 1. Влияние расхода сорбента на извлечение щелочных (а) и щелочноземельных (б) металлов.
Сорбция: калия на цеолите (1) и шунгите (2); натрия на цеолите (3) и шунгите (4); кальция на цеолите (5) и шунгите (6); магния на цеолите (7) и шунгите (8)

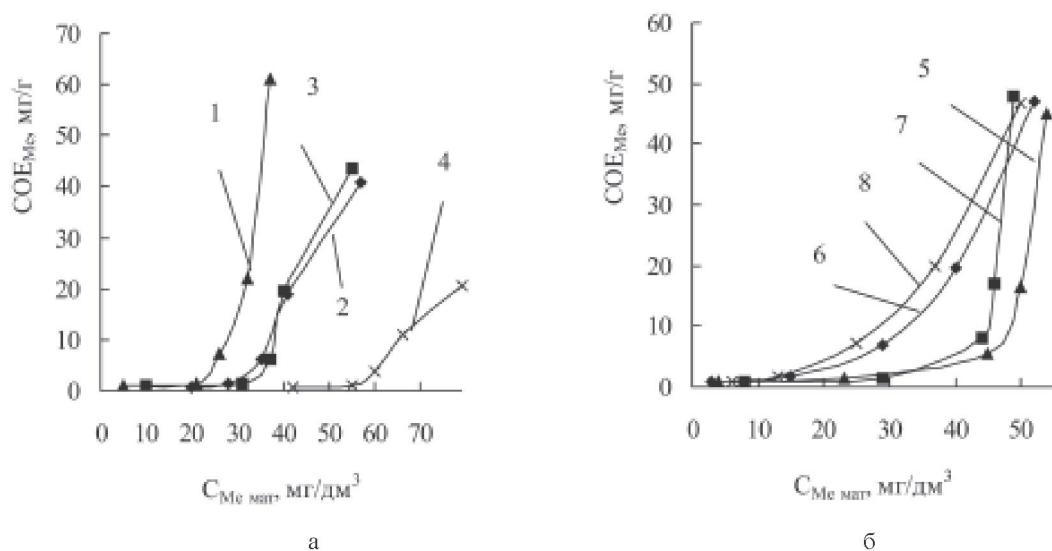


Рис. 2. Выходные кривые сорбции щелочных (а) и щелочноземельных (б) металлов. Сорбция: калия на цеолите (1) и шунгите (2); натрия на цеолите (3) и шунгите (4); кальция на цеолите (5) и шунгите (6); магния на цеолите (7) и шунгите (8)

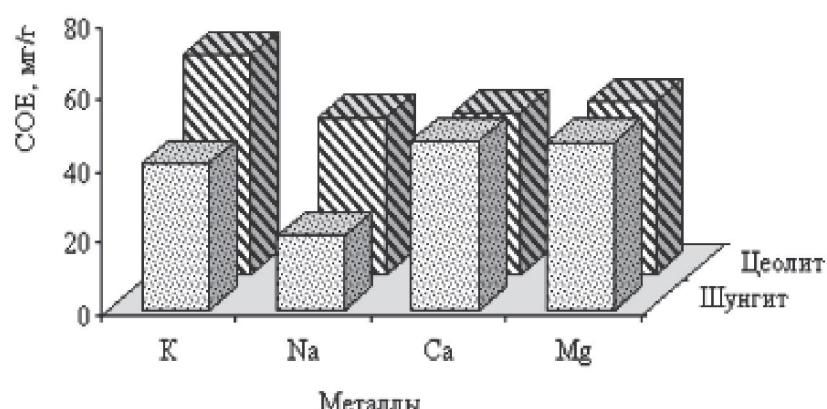


Рис. 3. Сорбционная способность цеолитов и шунгитов по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам.

Поглощение ионов металлов в пределах 38–55 % достигается уже при расходе 1 г сорбента на литр исходного раствора. Для максимального поглощения ионов металлов требуется расход сорбента свыше 10 мг/л.

Сравнительный анализ сорбционной способности природных ионитов показывает, что наиболее эффективными реагентами являются цеолиты, причем наибольшая емкость цеолита наблюдается по отношению к калию ($\text{COE}_K = 61 \text{ мг/г}$), радиус иона которого по Поллингу составляет $1,33 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (для сравнения: $R_{\text{Ca}} = 0,99 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R_{\text{Mg}} = 0,65 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R_{\text{Na}} = 0,95 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Полученные данные хорошо согласуются со способностью цеолитов как молекулярных сит, селективно извлекать крупные катионы одно- и двухвалентных металлов. Резко выраженная избирательность цеолитов по отношению к катионам с большими ионными радиусами обусловлена в основном соотношением размеров обменивающихся ионов и полостей в структуре сорбентов. Для шунгитов подобной зависимости не наблюдается, что, вероятно, связано с их поверхностными свойствами.

Таким образом, представленные данные показывают, что природные ионообменные материалы с успехом могут применяться для извлечения как щелочных, так и щелочноземельных металлов из растворов различного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

- Брек Д.В. Цеолитовые молекулярные сита /Пер. с англ. Седеров Э.Э. М.: Мир, 1976. 781 с.
- Ионный обмен /Под ред. Сенявина М.М. М.: Наука, 1984. 271 с.
- Smith J.V. Mineral. Soc. Amer. //Spec. Pap. 1963, № 1. 281 p.

4. Соколов В.А., Калинин Ю.К. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984. 103 с.

5. Шварценбах Г., Флаика Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 244 с.

6. Алексеев В.И. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

7. Whiteside P.Y. Atomic absorption date book. Publ. By Pye Unicam Ltd., 2nd Edition, Cambridge, 72 p.

8. Инструкция по определению элементов в различных технологических продуктах и полупродуктах цветной металлургии атомно-абсорбционным методом и эмиссионным методом на спектрофотометре «AAS-IH» (Карл Цейс ГДР). Алматы: 1986.

Резюме

Бұл жұмыста Қазақстан Республикасы территориясында көзделсегін табиги сорбенттер – Шанқанай кен орындарының цеолиттері мен Аксу кен орындарының шунгиттері зерттелінді. Калий, натрий, кальций и магний иондарын табиги сорбенттермен сорбциялау мүмкіндігі зерделенді. Жоғарыда көлтірілген металдардың, $200-300^{\circ}\text{C}$ кезінде қолданылған, табиги сорбенттермен сорбциялануының нәтижелері көлтірілген. Цеолиттер мен шунгиттердің сорбциялық қабілеттілігі бойынша журғізілген салыстырмалы талдау, цеолиттердің ең тиімді реагент бола алатынын көрсетті.

Summary

In work explored natural sorbents, meeting on territory of the Republic Kazakhstan – ceolits of Shanchai field and shungites of Aksu field. Was studied the possibility of sorption ions of K, Na, Ca and Mg by natural ionits. Presented results of sorption of afore-mentioned metals by natural sorbents, processed under $200-300^{\circ}\text{C}$. The organized benchmark analysis of sorbent abilities of ceolits and shungites, has shown that the most efficient reagent are ceolits.

УДК 541.183.1

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева.

г. Алматы

Поступила 07.10.09 г.