

УДК 61.25+549.667

Н.Н. КОЖАБЕКОВА, Г.Б. ДЖУНУСБЕКОВА,  
Р.М. ЧЕРНЯКОВА, У.Ж. ДЖУСИПБЕКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕДИ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ « $\text{H}_2\text{SO}_4$ – $\text{Cu}^{2+}$ – ЦЕОЛИТ»

На модельной системе « $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{Cu}^{2+}$  – цеолит» изучено влияние концентрации меди, продолжительности процесса и соотношения Т:Ж на сорбционную способность Шанканайского цеолита в серной кислоте. Показано, что наибольшая степень очистки от меди (63,3–65,7%) достигается при продолжительности 25–30 минут, Т:Ж равном 10:100 и концентрации катионов  $\text{Cu}^{2+}$  до 0,005%.

В ранее проведенных работах нами показано, что Шанканайский цеолит проявляет высокие сорбционные свойства по отношению к железу в концентрированной серной кислоте [1,2]. Степень очистки кислоты от железа в зависимости от условий процесса составляет 98,7–99,5%. Однако, техническая серная кислота загрязнена также и катионами меди, склонными к комплексообразованию с сульфат-ионами [3]. Практическое применение такой кислоты требует ее предварительной очистки от примесей меди.

В данной работе исследован сорбционный метод очистки серной кислоты от катионов  $\text{Cu}^{2+}$  с использованием в качестве сорбента цеолита Шанканайского месторождения, который обладает высокой катионообменной сорбционной емкостью [4].

С целью исключения влияния других примесных компонентов (Ca, Al, Fe и др.) изучение процесса сорбции катионов меди цеолитом из серной кислоты проводили на модельной системе « $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{х.ч}}$  –  $\text{Cu}^{2+}$  – цеолит». В работе использовали 95,1%-ную серную кислоту марки «х.ч.». Концентрацию катионов меди варьировали от 0,005%

до 0,1% путем введения в кислоту расчетного количества сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводили в интервале 5–50 минут в условиях перемешивания с отбором аликовтной части через определенные промежутки времени и определением в ней остаточного содержания катионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Прежде всего исследовали влияние концентрации катионов меди на сорбционную способность цеолита. Согласно нашим исследованиям максимальная степень очистки серной кислоты от железа достигается при 25°C и Т:Ж (цеолит :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), равном 10:100 [2]. В связи с этим сорбцию катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от ее концентрации проводили в этих же условиях. Полученные результаты представлены на рисунках 1,2.

Анализ полученных данных показал, что при высоких концентрациях катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (свыше 0,05%) в серной кислоте цеолит практически не сорбирует медь, снижение концентрации меди в кислоте повышает сорбционную способность цеолита во всем исследуемом интервале времени. Например, за 30 минут процесса степень очистки кислоты с содержанием 0,04%  $\text{Cu}^{2+}$  состав-

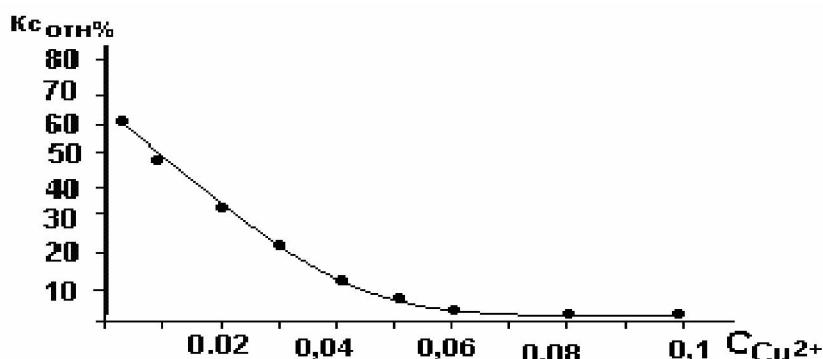
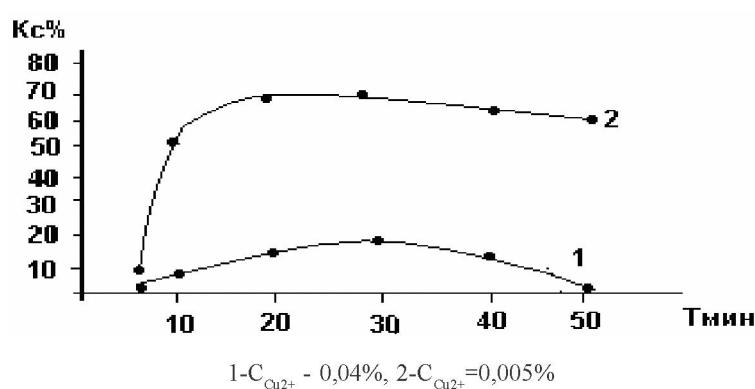


Рис. 1. Сорбция катионов  $\text{Cu}^{2+}$  цеолитом из  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{х.ч.}}$  в зависимости от концентрации меди. Время - 30 минут. Т:Ж=10:100

Рис. 2. Сорбция катионов меди из  $H_2SO_4x.n$  от времени.

ляет 14,5%, с 0,03%-ной концентрацией  $Cu^{2+}$  – 20,2%, а с 0,005%-ной концентрацией  $Cu^{2+}$  – 63,3%.

Как видно из рисунка 2, сорбционная способность цеолита по отношению к меди в значительной мере определяется продолжительностью процесса. Сорбционные кривые для меди в растворах кислоты с концентрацией катионов  $Cu^{2+}$  от 0,005 до 0,04% носят аналогичный друг другу характер. До 20-30 минут процесса степень сорбции меди цеолитом возрастает, а свыше 30 минут – уменьшается, что связано, по-видимому, с десорбцией меди из цеолита в раствор. Причем, начиная с 40 минут для низких концентраций меди (от 0,005 до 0,01%) имеет место лишь тенденция к снижению сорбции меди цеолитом, а при более высоких значениях концентрации  $Cu^{2+}$  (0,04%) степень извлечения меди цеолитом резко падает. По-видимому, в этих условиях процесс десорбции подавляет процесс сорбции.

Следует отметить, что даже при низком со-

держании меди (0,005%) степень очистки кислоты при 30 минутах процесса не превышает 65%. При этом остаточное содержание катионов меди в растворе кислоты остается достаточно высоким и составляет 0,0017%.

Немаловажным фактором, влияющим на сорбционную способность природных сорбентов, является температура процесса. Оказалось, что повышение температуры вплоть до 65°C практически не увеличивает сорбционную способность цеолита по отношению к меди (таблица 1) как при низком, так и при высоком ее содержании в серной кислоте.

В ранее проведенных исследованиях показано влияние нормы цеолита на сорбцию катионов железа из концентрированной серной кислоты [2]. То есть фактором, повышающим степень очистки  $H_2SO_4$  от меди, может быть увеличение расхода цеолита на единицу кислоты. Поэтому изучено влияние соотношения цеолит :  $H_2SO_4$  (Т:Ж) на сорбцию меди из концентрированной серной

Таблица 1. Влияние температуры на сорбцию меди в системе « $H_2SO_4x.n$  -  $Cu^{2+}$  - цеолит». Т:Ж=10:100

| Время, мин | Temperatura, °C   |      |               |      |            |      |              |      |
|------------|---|------|---------------|------|------------|------|--------------|------|
|            | 25  |      |               |      | 65         |      |              |      |
|            | Исходная концентрация катионов $Cu^{2+}$ в кислоте                                  |      |               |      |            |      |              |      |
|            | 0,001%  |      | 0,1%          |      | 0,001%     |      | 0,1%         |      |
|            | 18,335мг/л  |      | 1833,420 мг/л |      | 18,335мг/л |      | 1833,420мг/л |      |
|            | Остаточное содержание $Cu^{2+}$ в кислоте А(мл/г) и степень ее сорбции (Kс), отн. % |      |               |      |            |      |              |      |
|            | A   | Kс   | A             | Kс   | A          | Kс   | A            | Kс   |
| 5          | 16,905  | 7,8  | 17833,615г/л  | Отс. | 16,923     | 7,7  | 17833,615г/л | Отс. |
| 10         | 11,404  | 37,8 | 1832,995г/л   | -//- | 11,386     | 37,9 | 1832,995г/л  | -//- |
| 20         | 10,873  | 40,7 | 1833,220г/л   | -//- | 10,873     | 40,7 | 1833,220г/л  | -//- |
| 30         | 9,424   | 48,6 | 1833,817г/л   | -//- | 9,387      | 48,8 | 1833,817г/л  | -//- |
| 40         | 11,441  | 37,6 | 1833,122г/л   | -//- | 11,441     | 37,6 | 1833,122г/л  | -//- |
| 50         | 11,844  | 35,4 | 1833,425г/л   | -//- | 11,771     | 35,8 | 1833,425г/л  | -//- |

Таблица 2. Влияние соотношения Т:Ж на сорбцию меди  
в системе « $H_2SO_4$  -  $Cu^{2+}$  - цеолит».  $C_{Cu}=0,01\%$  (183,279 мг/л).  $T=25^\circ C$

| Время, мин | Соотношение Т:Ж   |       |         |       |         |       |
|------------|---|-------|---------|-------|---------|-------|
|            | 5:100   |       | 10:100  |       | 20:100  |       |
|            | Остаточное содержание $Cu^{2+}$ в кислоте А(мл/г) и степень ее сорбции (Кс, отн. %) |       |         |       |         |       |
|            | A   | Кс    | A       | Кс    | A       | Кс    |
| 5          | 169,166   | 7,70  | 168,525 | 8,05  | 170,065 | 7,21  |
| 10         | 130,128   | 29,00 | 118,765 | 35,20 | 126,957 | 30,73 |
| 20         | 120,579   | 34,21 | 109,161 | 40,44 | 125,656 | 31,44 |
| 30         | 122,796   | 33,00 | 103,534 | 43,51 | 126,261 | 31,11 |
| 40         | 132,675   | 27,61 | 120,652 | 34,17 | 128,460 | 29,91 |
| 50         | 136,634   | 25,45 | 126,462 | 31,00 | 132,547 | 27,68 |

кислоты. Опыты проводили при  $25^\circ C$  и расходе цеолита 5, 10, 20 на 100г  $H_2SO_4$  с постоянной (0,01%-ной) концентрацией ионов  $Cu^{2+}$  в растворе. Выбор концентрации меди в кислоте обусловлен достаточно высокой сорбционной способностью цеолита по отношению к меди при указанной концентрации. Полученные результаты представлены в таблице 2, из которой видно, что сорбционная способность природного цеолита в концентрированной серной кислоте для всех исследуемых соотношений Т:Ж с увеличением продолжительности контакта сорбента с кислотой до 20-30 минут возрастает, а свыше 30 минут – несколько снижается. Например, степень очистки  $H_2SO_4$  от меди при Т:Ж, равном 5:100, за 10 минут составляет 29,00%, за 20 минут – 34,21%, за 50 минут – 25,45%. Следует отметить, что при низком соотношении Т:Ж (5:100) даже за 30 минут контакта цеолита с  $H_2SO_4$  степень ее очистки заметно меньше по сравнению с опытами при Т:Ж=10:100. Увеличение нагрузки цеолита до 10г на 100г кислоты снижает остаточное содержание катионов  $Cu^{2+}$  в  $H_2SO_4$  до значения 56,648 мг/л против 67,187 мг/л при Т:Ж=5:100.

Более высокий расход сорбента (20г на 100г  $H_2SO_4$ ) не оказывает положительного влияния на сорбцию меди из серной кислоты, наоборот, степень очистки концентрированной  $H_2SO_4$  снижается. Если в течение 30 минут при Т:Ж=10:100 степень очистки кислоты составляет 43,51%, то при Т:Ж=20:100 она уменьшается до 31,11%. Эта закономерность сохраняется во всем исследуемом интервале времени (таблица 2). Причем, одновременное повышение расхода сорбента до 20г на 100 г кислоты и времени процесса, например с 30 минут до 50 минут, увеличивает остаточное содержание катионов  $Cu^{2+}$  на 3-4% по сравнению с аналогичными опытами при Т:Ж=10:100.

Таким образом, из полученных результатов следует, что процесс сорбции катионов  $Cu^{2+}$  природным цеолитом наиболее эффективно протекает при нагрузке 10г цеолита на 100г  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$  за 20-30 минут, но при этом полной очистки кислоты от меди все же не достигается. В серной кислоте даже с низкой концентрацией меди (0,005%), когда она наиболее полно сорбируется цеолитом, остается до 35-36%  $Cu^{2+}$  от его исходного содержания. Повышение сорбционной способности природного цеолита по отношению к катионам меди, по-видимому, возможно за счет его модификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кожабекова Н.Н., Чернякова Р.М., Джусупбеков У.Ж. Очистка концентрированной серной кислоты от железа цеолитом// Тез. Докл. второй Межд. Научн.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Санкт-Петербург, 2006, 288с.
2. Кожабекова Н.Н., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусупбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т. Влияние концентрации железа на сорбционную способность цеолита в серной кислоте// Химический журнал Казахстана, 2007, № 3, С.128-131.
3. Николаева Н.М., Цвелодуб Л.Д. Комплексообразование  $Fe^{III}$  в сульфатных растворах при повышенных температурах// ЖХН, 1975, Т.20, вып. 11, С.3033-3037.
4. Султанбаева Г.Ш., Р.М.Чернякова, У.Ж.Джусупбеков, М.Т.Ошакбаев. Физико-химические исследования цеолита Шанқанайского месторождения и изучение процесса сорбции фосфат-ионов// Изв.НАН РК, Сер.хим., 2003, № 6, С.75-79.

#### Резюме

« $H_2SO_4$ - $Cu^{2+}$ -цеолит» модельді жүйесінде құқырт қышқылында Шанқанай цеолитінің сініргіштік қасиетіне мыс концентрациясының өсері, үрдіс уақыты және K;C қатынасы анықталды. 25-30 минут аралығында, K;C қатынасы 10:100 және  $Cu^{2+}$  катиондардың концентрациясы 0,005%-ға дейін мыстап тазалаудың жоғары дәрежесі (63,3-65,7%) жететіндігі көрсетілді.

Институт химических наук  
имени А.Б.Бектурова КН МОН РК,  
г. Алматы

Поступила 20.01.2009 г.