N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 2, Number 416 (2016), 115 – 121

LAWS OF SORPTION OF COPPER BY NATURAL GLAUCONITE

R. M. Chernyakova, R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova, G. Sh. Sultanbaeva, K. E. Yermekova, U. Zh. Jussipbekov

JSC « Institute of Chemical Sciences named after A. B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: ics_rk@mail.ru

Keywords: sorption, glauconite, cations of copper (II), the degree of sorption.

Abstract. In the model system «Cu^{2+} - H_2O - glauconite" at pH 4 is investigated in the process of sorption of copper cation (II), depending on time, temperature and concentration of copper by natural glauconite from Ualihanov deposit. The regularities of the influence of the studied factors on the degree of sorption of copper with glauconite were regarded. It is shown that curves of copper sorption on time and temperature are virtually rectilinear nature, and on the concentration of copper - with a maximum at the extreme C (Cu) equal (10,27-16,86) · 10-3mg / l). It was found that given the time and temperature of the process, as well as the initial concentration of Cu2 + ions can be selected conditions, which providing almost their full sorption (99.99%).

УДК 541.183

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ МЕДИ ПРИРОДНЫМ ГЛАУКОНИТОМ

Р. М. Чернякова, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожабекова, Г. Ш. Султанбаева, К. Е. Ермекова, У. Ж. Джусипбеков

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: сорбция, глауконит, катионы меди (II), степень сорбции.

Аннотация. На модельной системе «Cu^{2+}- H_2O - глауконит» при pH 4 исследован с процесс сорбции катионов меди (II) в зависимости от времени, температуры и концентрации меди природным глауконитом Уалихановского месторождения. Выявлены закономерности влияния исследуемых факторов на степень сорбции меди глауконитом. Показано, что сорбционные кривые меди от времени и температуры носят практически прямолинейный характер, а от концентрации меди – экстремальный с максимумом при С (Cu) равной (10,27-16,86)·10^{-3}мг/л.). Выявлено, что учитывая время и температуру процесса, а также исходную концентрацию ионов Cu^{2+} можно подбирать условия, обеспечивающие практически их полную сорбцию (99,99%).

Республика Казахстан испытывает дефицит в новых эффективных неорганических материалах с высокой устойчивостью в различных средах и сорбционными свойствами по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов. К таковым относятся природные глинистые минералы, в том числе глауконит, которые обладают сорбционной способностью. Эффективность практического использования глауконита в качестве сорбционного сырья обусловлена его особенностям кристаллической структуры, которые предопределяют его способность к катионному обмену и высокие сорбционные характеристики, преимуществом перед синтетическими сорбентами, заключающимся в экономичности, доступности, распространенности и экологической чистоте. В настоящее

время одной из острых экологических проблема в Казахстане является проблема нарастающих количеств кислых стоков фосфорного, металлургического, гальванического и других производств, загрязненных тяжелыми металлами. Со сточными водами промышленных предприятий в окружающую среду поступают вещества, оказывающие токсичное действие на человека. К таким веществам относятся медь, цинк, железо, свинец, кадмий и др. Особенно это касается катионов меди, которые присутствуют в сточных химически загрязненных водах медеплавильных, гальванических и других производств. Медь относится к группе тяжелых металлов и металлоидов и по разным данным ко II или III классам опасности [1, 2]. В то же время медь является одним из биологически важных, незаменимых микроэлементов. Ее роль в жизнедеятельности живых организмов многообразна − участие в ферментативном катализе, в активации ряда реакций биологического окисления. Она входит в состав медьсодержащих ферментов, влияет на азотный обмен. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов в растениях. Вместе с тем избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятное воздействие на почву. растения и живые организмы. Загрязнение почв медью ведет к изменению активно функционирующих в почве микробных сообществ, структуры и состава комплексов почвенных микроорганизмов, что проявляется в снижении их видового разнообразия и доминировании небольшого числа видов [3]. Поступление меди в почву является как природным (магматические и осадочные горные породы, породообразующие минералы), так и техногенным (выбросы в атмосферу, поступление с осадками и сточными водами, с продуктами разложения органических остатков и микробного синтеза, непосредственное поступление в результате хозяйственной деятельности - внесение удобрений, использование пестицидов, захоронение и складирование бытовых и промышленных отходов. Медь хорошо адсорбируется слоями почвы, ее соединения длительное время сохраняют высокую подвижность и токсичные свойства. Являясь накопителями техногенных веществ, почвы могут стать вторичным источником загрязнения воздуха, растений и природных вод [4]. Это приводит к поступлению и накоплению меди в растениях, животных организмах и, как следствие, в организме человека. Поступление меди в организм человека ведет к быстрому гомолитическому действию с появлением гемоглобина в плазме крови [5] и снижению резистентности эритроцитов. Хроническое отравление медью вызывает неврологические аномалии и помутнение роговицы [6]. Одним из факторов предотвращения загрязнения почво-растительного покрова и водоемов является предварительная очистка сточных медьсодержащих отходов. Одним из наиболее эффективных методов очистки загрязненных сред от катионов тяжелых металлов, в частности катионов меди, является сорбционный метод с использованием глауконита. В Казахстане имеются большие залежи глауконита, в том числе Уалихановского месторождения, которые пока не нашли широкого применения, однако в последнее время к ним проявляется большой интерес. Решение вопросов извлечения высокотоксичных катионов меди (II) из хозяйственных и технологических вод является важной фундаментальной и прикладной задачей.

Сорбционная способность природного глауконита в значительной мере определяется рядом факторов, таких как время и температура процесса, исходная концентрация катионов меди. В связи с этим в работе изучен процесс сорбции глауконитом ионов меди (II) из механически перемешиваемых водных растворов как функции величины выше указанных факторов.

Сорбцию меди (II) проводили из модельных растворов «Cu^{2+}-H_2O-глауконит» при pH 4, необходимой для предотвращения осаждения гидроксидных осадков, которую устанавливали добавлением H_2SO_4. Выбор серной кислоты для создания pH среды обусловлен исключением влияния аниона на сорбционную способность глауконита. Процесс осуществляли в статических условиях в термостатируемом реакторе при соотношении глауконит (Т): медьсодержащий раствор (Ж) равном 10:100. Сорбцию оценивали по изменению содержания катионов Cu^{2+} в растворе, т.е. по разности исходной и остаточной ее концентрации.

Исследование проводили с применением метода математического планирования ортогонального рототабельного 3-х факторного эксперимента 2-го порядка [7, 8]. Входными параметрами (переменные факторы) процесса являлись: время (X_1) – (5-90) мин., температура (X_2) - (20-60)°С и концентрация ионов меди C_{Cu} (X_3) – (6,42-207,72) мг/л.

Определяемым параметром являлось остаточное содержание катионов Cu^{2+} (мг/л) в кислоте после сорбции - Y_{Cu}.

Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Координаты центра плана, уровни варьирования

Параметры	X_1, мин.	X_2, T^0C	X_3, C_{Cu}, мг/л
Z	47,5	40	102,8
Z_f	25,5	12	65,7
+1	73	52	168,5
- 1	22	28	43,1
+1,682	90	60	207,7
-1,682	5	20	6,38

Условия опыта в виде матрицы планирования с кодированными значениями факторов (X_1-X_3) и натуральными значениями эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Условия опыта			Выходные параметры,	
	Z_1, мин	Z_2, ^0C	Z_3, мг/л	$Y_{Cu}\cdot10^{-3}$, мг/л	$Y_{Cu}\cdot10^{-3}$, масс. %
1	22	28	43,1	10,56	0,050
2	73	28	43,1	3,15	0,014
3	22	52	43,1	10,27	0,046
4	73	52	43,1	5,77	0,025
5	22	28	168,5	5,68	0,022
6	73	28	168,5	36,51	0,170
7	22	52	168,5	21,29	0,088
8	73	52	168,5	21,99	0,013
9	5	40	102,8	14,24	0,058
10	90	40	102,8	12,75	0,048
11	47,5	20	102,8	11,06	0,039
12	47,5	60	102,8	12,25	0,054
13	47,5	40	6,38	1,71	0,007
14	47,5	40	207,7	19,70	0,0802
15	47,5	40	102,8	7,74	0,026
16	47,5	40	102,8	13,05	0,047
17	47,5	40	102,8	15,39	0,057
18	47,5	40	102,8	6,55	0,002
19	47,5	40	102,8	9,89	0,031
20	47,5	40	102,8	10,63	0,033

На основании матрицы планирования (таблица 2) проведены опыты с соответствующими условиями. В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии, позволяющее рассчитать содержание Cu^{2+}, оставшееся в кислых растворах после сорбции их природным глауконитом:

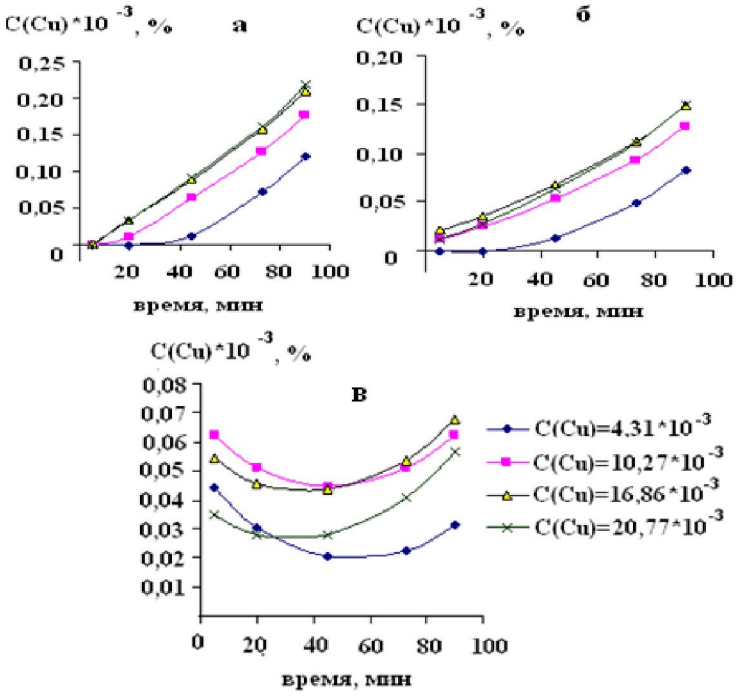
$$У_{Cu}=0,045-0,004X_2+0,012X_3+0,006X^2_1+0,004X^2_2-0,013X^2_3-0,035X_1X_2-0,004X_1X_3-0,016X_2X_3 \quad (1)$$

Адекватность уравнения регрессии проверяли по критерию Фишера). В результате оптимизации расчётов и сравнения расчётного значения критерия Фишера с его табличным значением по формуле показало, что $F<F_{1-p}(f_1,f_2)=Y_{Pb}^{2+}$ 4,8668<5,0, следовательно, уравнение адекватно описывает эксперимент.

Анализ уравнения регрессии показал, что остаточное содержание ионов меди и, соответственно, степень очистки раствора, является функцией всех исследуемых переменных. При этом влияние исследуемых факторов процесса различно. Из полученного уравнения регрессии видно, что незначимым оказался коэффициент b_1, т.е. время оказывает меньшее влияние на выходной параметр по сравнению с двумя другими факторами. При этом исключение из уравнения коэффициента b_1 не сказывается на величине остальных параметров, то есть, он не коррелируют. Сравнение значений коэффициентов показало, что наибольшее влияние на выходной параметр оказывает двойное взаимодействие времени и температуры процесса. Однако знак "минус" при коэффициенте переменных X_2 - X_3 в уравнении регрессии показывает, что одновременное повышение или снижение значений данных факторов не будет снижать содержание катионов меди в очищаемом растворе. Данная закономерность относится также к двойному взаимодействию времени процесса с концентрацией ионов Cu^{2+} (X_1-X_3), а также температуры процесса и концентрации ионов Cu^{2+}(X_2-X_3). Ниже приведены графические зависимости содержания Cu^{2+} в растворе в зависимости от исследуемых факторов.

Извлечение меди из медьсодержащего раствора глауконитом в зависимости от времени и концентрации катионов Cu^{2+} приведено на рисунке 1.

Извлечение меди из медьсодержащего раствора глауконитом в зависимости от времени и концентрации катионов Cu^{2+} приведено на рисунке 1. Откуда видно, что с увеличением времени остаточное содержание меди в растворе для любой рассматриваемой концентрации в интервале 20-30°С увеличивается (рисунок 1 а, б) и соответственно степень очистки раствора уменьшается.



Температура, °С: а – 20, б – 28, в – 40

Рисунок 1 – Влияние времени на содержание Cu^{2+} в жидкой фазе системы «Cu^{2+}- H_2O - глауконит»

Низкое содержание меди достигается только в начале процесса за 5-40 мин. в низкоконцентрированных [(4,31-10,27) $\cdot 10^{-3}$мг/л] по содержанию меди растворах и за 5-15 мин. в более концентрированных [(16,86-20,77)$\cdot 10^{-3}$мг/л по меди растворах. То есть повышение времени процесса инициирует процесс десорбции катионов меди (II) из сорбента в раствор.

По-видимому, в этих условиях происходит насыщение глауконита катионами меди и, как следствие, ухудшение его сорбционных свойств, вследствие выделения уже сорбированной меди обратно в раствор. А этот процесс, в свою очередь, вызван стремлением системы к равновесию, при котором происходит выравнивание концентрации меди в обеих фазах.