
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 669.053:661.84

Извлечение цинка из водных растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами

Е. В. ГАНЕБНЫХ, А. В. СВИРИДОВ, Г. И. МАЛЬЦЕВ

*Уральский государственный лесотехнический университет,
Сибирский тракт, 37, Екатеринбург 620100 (Россия)**E-mail: mgi@elem.ru*

(Поступила 10.06.14; после доработки 02.10.14)

Аннотация

Получены изотермы адсорбции цинка из растворов на природных и модифицированных монтмориллонитах. Показано, что процессы адсорбции могут быть описаны с помощью лэнгмюровских и S-образных изотерм, форма которых определяется как свойствами поверхности сорбента, так и формами нахождения цинка в водных растворах. Интеркаляция натриевой формы монтмориллонита модификаторами позволяет резко увеличить предельную адсорбцию ионов цинка и расширить область значений pH, соответствующих высокой степени извлечения металла.

Ключевые слова: монтмориллонит, алюмосиликаты, цинк, сорбция, интеркаляция**ВВЕДЕНИЕ**

Основная доля отработанных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов, образуется на предприятиях черной и цветной металлургии. Для снижения влияния антропогенной нагрузки на гидросферу промышленных регионов необходимо создавать замкнутые циклы водоснабжения предприятий за счет глубокой очистки растворов и их повторного использования в технологических процессах [1]. Известны способы глубокой очистки технологических растворов от металлов-примесей с использованием ионообменных смол [2, 3] и экстрагентов [4, 5]. Более широко распространен способ известкования и коагулирования с после-

дующим сбросом осветленной части растворов в природные водоемы [6, 7].

На наш взгляд, для очистки растворов металлов перспективно применять высокодисперсные (коллоидные) алюмосиликатные модифицированные реагенты, в частности модифицированный монтмориллонит [8]. При разбавлении гидрозоль монтмориллонита самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной порядка 10 нм с удельной поверхностью примерно 600 м²/г. Фактически она становится внешней поверхностью и легко доступна для адсорбирующихся из водных растворов компонентов органической и неорганической природы. С использованием таких сорбентов можно очищать растворы в широком диапазоне значений pH без из-

менения солевого состава растворов и без дополнительных операций по регенерации сорбентов и концентрированию осадков. Сведения о сорбционных свойствах модифицированных природных алюмосиликатов в литературе скудны и противоречивы, что и определяет актуальность выполненных исследований.

Ранее [9, 10] мы показали, что эффективность сорбции на высокодисперсных алюмосиликатных сорбентах может быть резко увеличена за счет интеркаляционной модификации их поверхности. Синтезированные реагенты представляют собой тонкопористые сорбенты с саморасширяющейся структурой. Закономерности адсорбции ионов металлов на поверхности таких сорбентов изучены слабо, хотя представляют большой научный и практический интерес.

Цель работы – изучение адсорбции цинка из водных растворов на природных и модифицированных высокодисперсных алюмосиликатах и оценка возможности их использования при регенерации отработанных растворов металлургических производств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве природных высокодисперсных алюмосиликатов использовали монтмориллониты Курганского и Зырянского месторождений, поверхности которых модифицировали посредством интеркаляционного синтеза с по-

мощью анионных и амфотерных прекурсоров неорганической и органической природы [9]. Интеркаляция осуществлялась путем внедрения и закрепления прекурсоров в структуру и межслоевое пространство монтмориллонитов [10]. В ходе интеркаляции алюмосиликатов различными по природе прекурсорами наблюдалось резкое изменение их физико-химических свойств (сорбционная способность, адгезия, поверхностный заряд, реология, межчастичное и гетерокоагуляционное взаимодействие).

Для монтмориллонита, у которого два тетраэдрических кремнекислородных слоя сжимают октаэдрический алюмокислородный слой, интеркаляция анионов может происходить на поверхности положительно заряженных ребер, а интеркаляция катионов – по отрицательным граням минерала (рис. 1).

Направленный подбор модификаторов (прекурсоров) позволяет решать широкий круг практических задач, связанных с использованием высокодисперсных природных сорбентов в технологиях водоочистки.

Емкость катионного обмена природного монтмориллонита находится в пределах 0.7–1.0 мг-экв/г [8]. Наряду с сорбционными процессами при определенных значениях pH и концентрации элементов в растворе протекают процессы гетерокоагуляции образующихся частиц гидроксидов металлов с высокоразвитой поверхностью алюмосиликатов.

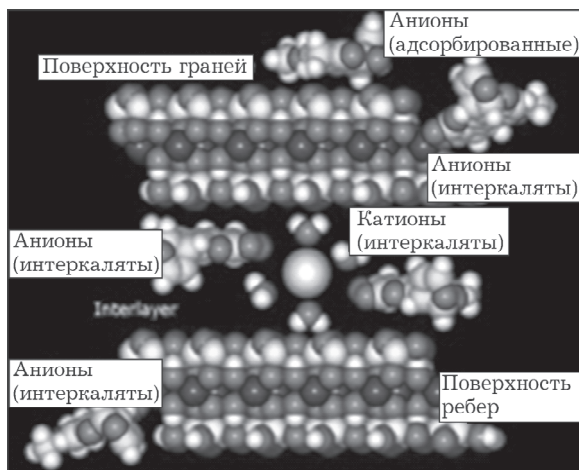


Рис. 1. Схема интеркаляции ионов в монтмориллоните.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав монтмориллонитов Черкасского и Зырянского месторождений, мас. %

Компоненты	Монтмориллонит (Са-форма)	
	Черкасский	Зырянский
SiO ₂	51.9	54.9
Al ₂ O ₃	17.1	16.1
Fe ₂ O ₃	7.92	6.3
MgO	1.18	1.6
CaO	1.53	2.2
Na ₂ O	0.21	0.38
K ₂ O	0.26	0.69
H ₂ O	8.78	8.50
п. п. п.	10.26	9.33

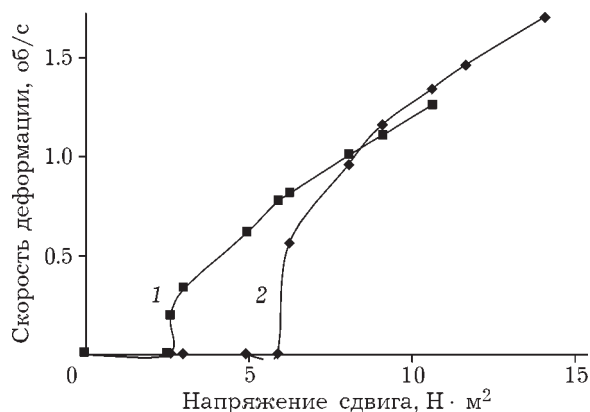


Рис. 2. Зависимость скорости деформации скорости от напряжения сдвига для монтмориллонита в кальциевой (1) и натриевой (2) формах.

Объектами проведенных исследований служили: модельные водные растворы сульфата цинка с концентрацией 2–20 мг/дм³ по катиону и рН 6.0–9.5; технологические стоки ОАО “Уралэлектромедь” следующего состава, мг/дм³: Zn 2.5–10.0, Ni 1.0–7.0, Cu 1.0–5.0, Fe (общее) 1.0–50.0, Fe (III) 0.9–46.0; рН 5.5–6.5. Исследования проводили при температуре 20–22 °С.

В работе использованы природные монтмориллониты Черкасского и Зырянского месторождений общего состава (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂ · nH₂O (табл. 1).

Первый этап модификации алюмосиликатов в Са-форме включал обработку растворами кальцинированной соды с целью замещения ионов кальция на ионы натрия. После обработки натриевая форма монтмориллонита содержала 1.6–2.3 % Na₂O и 0.25–0.45 % СаО. По сравнению с кальциевой формой натриевая форма монтмориллонита характеризуется бóльшим напряжением сдвига (рис. 2), повышенными значениями удельной поверхности и дзета-потенциала частиц и, как следствие, лучшими адсорбционными свойствами.

Опытные образцы сорбентов обозначены следующим образом: ЧБ – Черкасское месторождение (Са-форма), ЧБС – Черкасское месторождение (Na-форма), КБ – Зырянское месторождение (Са-форма), КБС – Зырянское месторождение (Na-форма).

Второй этап модификации порошкообразного монтмориллонита в Na-форме предполагал интеркаляционное внедрение в межсло-

евое пространство прекурсора – смеси алкилкарбокисилоксанов (–R₂Si₃O₅)_{70–80}, взятой в количестве 5 мас. % от основного вещества, при непрерывном перемешивании в течение 30 мин до получения однородной массы [9]. При промывке водой модифицированного монтмориллонита прекурсор в водной фазе не обнаружен, что свидетельствует о его прочном закреплении в фазе сорбента.

Эксперименты проводили по следующей методике. В испытуемый раствор при интенсивном перемешивании вносили гидрозоль монтмориллонита в количестве 10–100 мг/дм³ по твердой фазе в зависимости от исходной концентрации цинка. После установления адсорбционного равновесия в системе при медленном перемешивании в течение 30 мин твердую фазу отделяли центрифугированием, а в фугате определяли остаточное содержание Zn²⁺. Кислотность раствора изменялась в пределах рН 6.0–9.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии со значениями констант устойчивости гидроксокомплексов цинка [11] рассчитано содержание ионных форм металла в зависимости от рН раствора (рис. 3). В результате гидролиза образуется гидроксид цинка, содержание которого зависит от исходной концентрации металла и рН раствора.

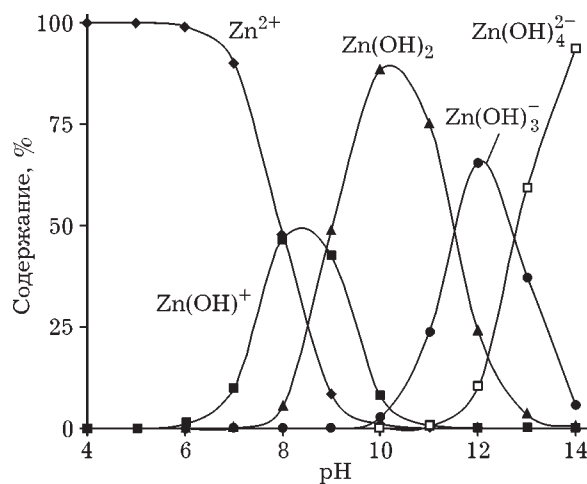


Рис. 3. Зависимость содержания гидроксокомплексов цинка от рН раствора.

Данная зависимость удовлетворительно описывается полиномом второй степени:

$$Y = 622.6597 - 41.8915X_1 + 4.3153X_1X_2 + 1.055 \cdot 10^{-3}X_1^2 - 6.2389X_2^2 \quad (1)$$

где Y – содержание гидроксида цинка, мг/дм³; X_1 – исходное содержание металла, мг/дм³; X_2 – значение pH.

Установлены области значений pH и концентраций, при которых весь цинк находится в ионном виде: Zn^{2+} и $ZnOH^+$. Обнаружено, что в этих областях процесс выделения цинка из растворов (pH 6.0–8.0) на высокодисперсных монтмориллонитах описывается двумя характерными видами изотерм адсорбции – лэнгмюровского типа и S -образными (рис. 4).

После введения прекурсора обменная емкость увеличивается, что связано с ростом плотности отрицательного электрического заряда в структурных слоях монтмориллонита: электрокинетический потенциал повышается с 40–45 до 70–78 мВ. По нашему мнению, эти перемены обусловлены изменением состава структурных слоев. В исходном монт-

мориллоните основной структурный слой состоит из двух кремнекислородных слоев, где каждый атом кремния находится в тетраэдрической координации с окружающими его атомами кислорода. Последние, в свою очередь, связаны со слоем ионов алюминия, который находится в октаэдрической координации с кислородом кремнекислородных слоев. Все это в совокупности и определяет возникновение избыточного отрицательного заряда. При введении в систему углеводородные радикалы прекурсора закрепляются на незаряженных участках поверхности с ориентацией функциональных групп на наружных участках слоев, что и приводит к увеличению поверхностного отрицательного заряда.

Характер изотерм адсорбции определяется физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов и формами нахождения цинка в растворе.

Для природных немодифицированных монтмориллонитов (см. рис. 4, а, б) характерны S -образные изотермы. Для монтмориллонитов, переведенных в Na-форму, изотермы

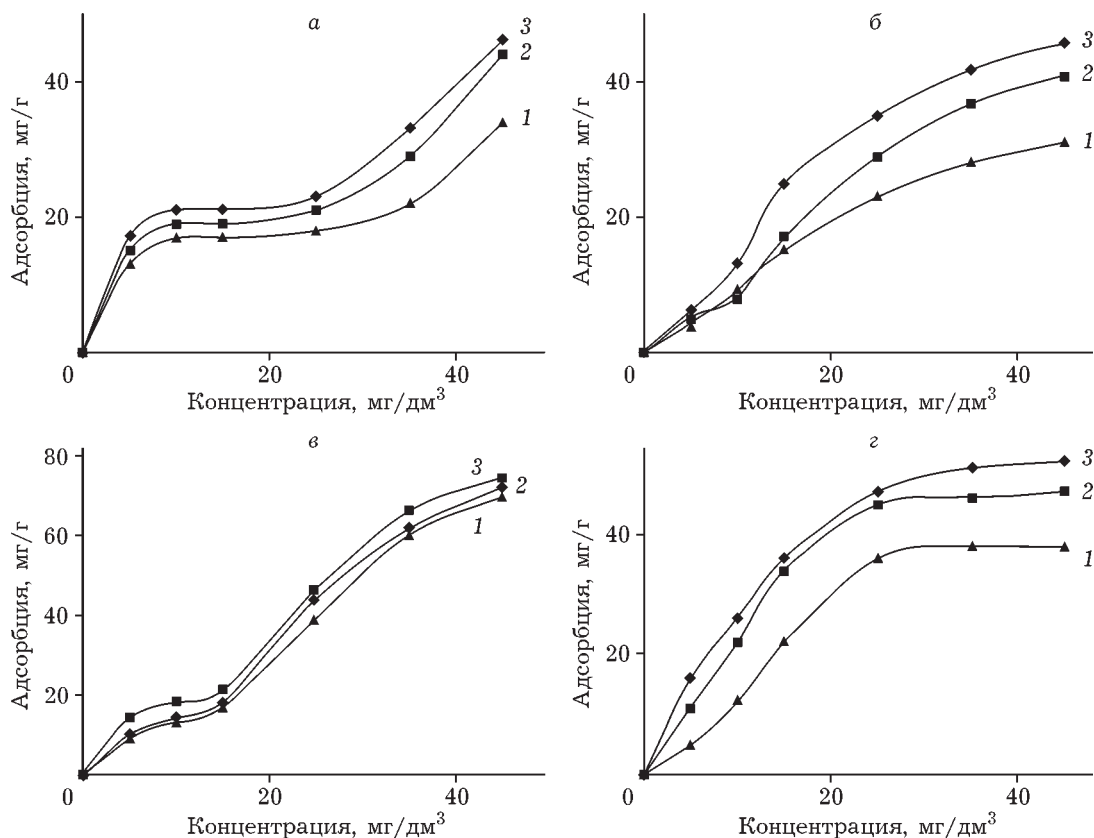


Рис. 4. Изотермы адсорбции цинка на образцах монтмориллонита KB (а), ЧБ (б), КВС (в), ЧБС (z). Значение pH: 7.0 (1), 7.5 (2), 8.0 (3).

ТАБЛИЦА 2

Значения максимальной адсорбции и вид изотермы цинка на бентонитах

Сорбенты	Максимальная адсорбция A_{∞} , мг/г	pH	Вид изотермы (по БЭТ)
КБ	34.0	7.0	S-образная
	44.0	7.5	«
	44.2	8.0	«
ЧБ	31.0	7.0	S-образная
	41.0	7.5	«
	46.0	8.0	«
КБС	69.9	7.0	S-образная
	74.4	7.5	и лэнгмюровская
	75.0	8.0	То же
	67.0	8.5	«
	60.0	9.0	«
ЧБС	38.0	7.0	Лэнгмюровская
	47.0	7.5	«
	52.0	8.0	«

частично (см. рис. 4, в) и полностью (см. рис. 4, г) приобретают лэнгмюровский вид [12–14].

Различный вид изотерм, по-видимому, обусловлен тем, что в природных монтмориллонитах поверхность тонких пор энергетически неравноценна из-за наличия разных по природе адсорбционных участков (Ca^{2+} и Na^+). При полном замещении ионов кальция на натрий в результате модификации поверхность становится энергетически равноценной и заполнена катионами Na^+ , поэтому адсорбция цинка сводится к образованию мономолекулярных поверхностных слоев.

В табл. 2 приведены данные по максимальной адсорбции A_{∞} и виду изотермы цинка на бентонитах. При переводе бентонита из кальциевой в натриевую форму изменяется вид изотермы адсорбции и возрастает максимальная адсорбция A_{∞} , которая также повышается с ростом значений pH.

Дальнейшие исследования сводились к интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами [15, 16] (рис. 5).

Установлено, что при использовании Ca-модификатора поверхности монтмориллонита его сорбционная емкость существенно возрастает по сравнению с Na-формой монтмориллонита: предельная адсорбция цинка на

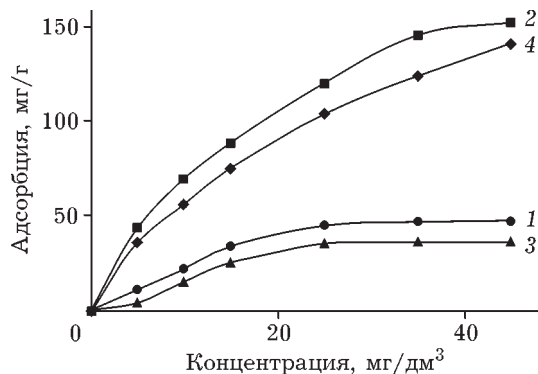


Рис. 5. Изотермы адсорбции цинка из раствора на монтмориллоните в Na-форме (1, 3) и после интеркаляции Ca-модификаторами (2, 4). Значения pH: 6.5 (3, 4), 7.5 (1, 2).

сорбентах, подвергнутых интеркаляции, достигает 152 мг/г (4.65 мг-экв/г), в то время как на сорбентах в Na-форме она равна 47 мг/г (1.44 мг-экв/г).

Установлено, что по сорбционной емкости синтезированные нами нанодисперсные сорбенты сопоставимы с традиционными ионообменными смолами: например, максимальное значение статической обменной емкости (СОЕ) для микропористого анионита АН-401 равно 4.50–5.62 мг-экв/г [17].

Согласно данным рис. 5, при pH 6.5 изотермы имеют лэнгмюровский вид, как в случае натриевой, так и интеркалированной формы монтмориллонита. При повышении pH лэнгмюровский вид изотерм сменяется S-образным, возможно, из-за возникновения полислойной адсорбции.

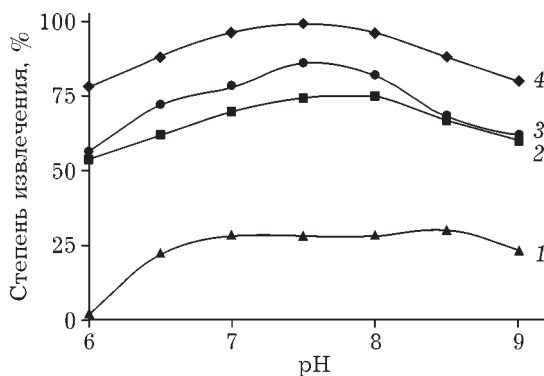


Рис. 6. Зависимость степени извлечения цинка из раствора от pH для ЧБС (1), КБС (2) и после интеркаляции: ИЧБС (3), ИКБС (4).

ТАБЛИЦА 3

Результаты контактного осветления технологических растворов

Обработка	Концентрация, мг/дм ³				рН
	Cu, Ni	Zn	Mn	Fe	
Исходная вода	0.4–0.3	0.2	0.2	0.3	8.50
Известь (20 мг/дм ³)	0.21–0.22	0.02	0.049	0.10	9.75
ИКБС	<0.01	0.003	0.010	0.03	8.65

При рН 7.5–8.0 и малых концентрациях металла (5 мг/дм³ Zn) до момента количественного образования гидроксида цинка выявлено максимальное сорбционное извлечение катионных форм Zn^{2+} и $ZnOH^+$ на исходных сорбентах в Na-форме (ЧБС, КБС) и модифицированных (ИЧБС, ИКБС) (рис. 6).

За счет интеркаляции монтмориллонита можно расширить область значений рН, при которых достигается высокая степень извлечения цинка. На это указывает зависимость степени извлечения цинка на поверхности сорбента, модифицированного одним из амфотерных прекурсоров (см. рис. 6, кривые 3, 4).

В то же время при рН > 8.0 степень извлечения цинка из растворов снижается. На наш взгляд, это связано с образованием цинкат-ионов $Zn(OH)_3^-$ в поверхностных слоях монтмориллонита, частицы которого обработаны щелочными прекурсорами. При этом цинк, переходящий в анионную форму (цинкат-ион) при избытке ОН-ионов в фазе монтмориллонита, десорбируется из твердой фазы в жидкую. Аналогичные явления наблюдаются при сорбции ряда других амфотерных металлов (медь, алюминий и др.).

Процесс извлечения металлов из реальных технологических растворов исследован нами на примере стока комбината ОАО “Уралэлектромедь” со сложным переменным составом. Лучшие результаты по выделению тяжелых цветных металлов достигнуты в случае использования модифицированного монтмориллонита ИКБС (65 мг/дм³) совместно с флокулянт “Праестол 650 ТР” (0.2 мг/дм³) по технологии контактного осветления обрабатываемой воды на загрузке из кварцевого песка: высота загрузки 210 мм, эквивалентный диаметр зерен кварцевого песка 1.5–2.0 мм, диаметр колонки 30 мм, скорость фильтрования 2.5 дм³/ч (табл. 3).

Остаточные концентрации металлов соответствуют нормативам сброса в природные водоемы. Для сравнения в табл. 3 приведены результаты обработки, достигаемые по известной и широко распространенной технологии известкования.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности адсорбции ионов цинка на высокодисперсных природных и модифицированных алюмосиликатах. Показана принципиальная возможность направленного регулирования сорбционных свойств монтмориллонита путем интеркаляции.

2. Выявлена возможность повышения сорбционной емкости природного монтмориллонита за счет модификации его смесью алкилкарбокисилоксанов, с емкостью по цинку 148–152 мг/г (4.6–4.65 мг-экв/г), в широком интервале значений рН и солесодержания. Достигнутые результаты обусловлены увеличением доли активных сорбционных центров на поверхности и в межпакетном пространстве монтмориллонита, а также интенсификацией процессов адсорбции и поликонденсации в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического сродства между активными участками поверхности и ионами адсорбируемого вещества.

3. В зависимости от величины рН выявлено несколько типов изотерм адсорбции цинка на модифицированном монтмориллоните: лэнгмюровская модель (рН < 7.0) при поглощении простых гидратированных катионов; S-образная (рН ~ 7.5) при полислойной адсорбции; линейная (рН > 8.0) в результате образования гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ и взаимной гетерокоагуляции его частиц с дисперсией сорбента.

4. Применение модифицированного монтмориллонита для очистки технологических стоков позволяет снизить остаточные концентрации металлов до уровня ПДК для рыбохозяйственных водоемов, мг/дм³: Zn < 0.004, Cu, Ni, Mn < 0.01, Fe 0.03; рН 8.65, – а также создать систему водооборотных циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.

- 2 Abdelwahab O., Amin N. K., El-Ashtouky E-S. Z. // Chem. Eng. Res. Design. 2013. Vol. 91, Iss. 1. P. 165–173.
- 3 Shek T.-H., Ma A., Lee Vinci K. C., McKay G. // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 146, Iss. 1. P. 63–70.
- 4 Jha M. K., Gupta D., Choubey P. K. // Separation and Purification Technol. 2014. Vol. 122. P. 119–127.
- 5 Sinha M. K., Sahu S. K., Meshram P., Pandey B. D. // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 147–148. P. 103–111.
- 6 Ayeche R. // Energy Proc. 2012. Vol. 18. P. 147–156.
- 7 Liu X., Shi J., Zhao Y. // Proc. Environ. Sci. 2012. Vol. 16. P. 335–339.
- 8 Овчаренко Ф. Д., Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41, № 1. С. 5–10.
- 9 Пат. 2118296 РФ, 1998.
- 10 Ермаков Д. В., Свиридов А. В., Ибатулина Ю. Р. // Изв. Челяб. науч. центра. 2004. № 1 (22). С. 164–168.
- 11 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
- 12 Климова Г. М., Тарасевич Ю. И. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14, № 12. С. 929–934.
- 13 Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- 14 Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 352 с.
- 15 Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
- 16 Свиридов В. В. Поверхностное концентрирование истинно- и коллоидно-растворенных веществ на границе раздела раствор – воздух: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 1987. 32 с.
- 17 Формазюк Н. И., Марков В. Ф., Макурин Ю. Н. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учеб. пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 85 с.