

УДК 541.183

## ВЛИЯНИЕ pH, КОНЦЕНТРАЦИИ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И ПРИРОДЫ КАТИОНОВ Cu (II) НА ИХ СОРБЦИЮ КОНЦЕНТРАТОМ ГЛАУКОНИТА ГБМТО

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко,  
Е.С. Субочева, А.С. Прогасов

*Ключевые слова:* медь; катионы (II); сорбция; глауконит; коэффициент извлечения; водородный показатель. Исследована сорбционная способность концентрата глауконита по отношению к ионам меди (II) в формах  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  как функция исходной величины pH, предварительной термической подготовки сорбента (включительно до 300 °C) и присутствия и концентрации индифферентного электролита ( $\text{KNO}_3$ ).

### ВВЕДЕНИЕ

Решение вопросов извлечения высокотоксичных катионов меди (II) из хозяйственных и технологических вод является важной фундаментальной и прикладной задачей. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  относят к продуктам третьего класса опасности (средняя опасность с чрезвычайно низкой величиной их предельно-допустимой концентрации в воде рыбохозяйственного назначения ( $\text{ПДК}_{\text{в.х.}}(\text{Cu}(\text{II})) = 10^{-3}$  мг/л [1]). Подобная  $\text{ПДК}_{\text{в.х.}}$  меди (II) практически всегда находится за пределами чувствительности классических анализов аналитической химии. Третий класс опасности и столь низкая величина  $\text{ПДК}_{\text{в.х.}}(\text{Cu}(\text{II}))$  находятся в явном противоречии. Следует полагать, что последняя величина должна быть существенно менее жесткой, и ее следует повысить на два порядка (до 0,1 мг/л).

Вместе с тем попадание меди в организм человека ведет к быстрому гомолитическому действию с появлением гемоглобина в плазме крови [2] и снижению резистентности эритроцитов.

Ранее [3, 4] нами показана достаточно высокая сорбционная способность концентрата глауконита ГБМТО при извлечении катионов Cu(II) из непроточных и проточных модельных растворов.

Целью настоящей работы явилось расширение проведенных ранее исследований этого процесса. В частности, рассмотрение влияния простых ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ ) и комплексных  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ионов и добавок индифферентного негидролизующегося электролита ( $\text{KNO}_3$ ) на глубину извлечения Cu(II) 95 %-ным концентратом глауконита ГБМТО из модельных нитратных растворов с различным pH.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сорбция катионов (Cu(II)) проводилась из нитратных растворов, содержащих 220 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ , перемешиваемых магнитной мешалкой. Содержание Cu(II) на всех этапах эксперимента оценивали обратным комплексометрическим титрованием с трилоном Б в присутствии мурексида. Нитрат меди готовили растворе-

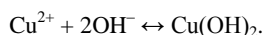
нием металлической меди марки М1 (99,94 мас. % основного вещества) в азотной кислоте в фарфоровом тигле с последующим выпариванием и количественным переносом в фиксированный объем дистиллированной воды.

Оцениваемый коэффициент извлечения ( $\rho$ ) представляет собой отношение разности исходной и достигнутой к фиксированному моменту времени концентрации катиона Cu(II) к его исходному содержанию. Величины  $\rho$  приведены для условий достижения равновесных концентраций Cu(II). Время достижения равновесия в перемешиваемых растворах не превышало 40 мин. Все измерения проведены при комнатной температуре. В качестве индифферентного электролита использованы добавки  $\text{KNO}_3$ . Такие растворы содержали  $10^{-3}$  моль/л или  $10^{-2}$  моль/л нитрата калия. Использован исходный концентрат глауконита (без предварительной дополнительной подготовки) и сорбент, подвергнутый термической обработке в муфельной печи в течение 20 мин. при 100 либо 300 °C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ионная сила исходных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  составила 0,021; в присутствии  $\text{KNO}_3$  она повышалась до 0,024, или практически вдвое (0,041). Мы не указываем размерность, т. к. в химических исследованиях она обычно не приводится, ибо при ее расчетах используется заряд ионов в относительных единицах.

Особенности сорбционной очистки от Cu(II) обусловлены рядом причин. Во-первых, при достижении некоторой критической величины водородного показателя очищаемой водной среды, называемой обычно pH гидратообразования (далее  $\text{pH}_{\text{гидр}}$ ), протекают процессы:



Величина  $\text{pH}_{\text{гидр}}$  может быть рассчитана из зависимости [5]:

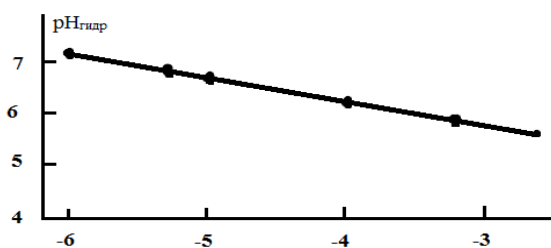


Рис. 1. Влияние концентрации катионов Cu(II) на величину рНгидр Cu(OH)<sub>2</sub> при комнатной температуре

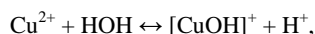
$$pH_{гидр} = -\lg \left( \frac{K_w}{\sqrt{\frac{Pr(Cu(OH)_2)}{[Cu^{2+}]}}} \right),$$

где  $K_w$ ,  $Pr(Cu(OH)_2)$  и  $[Cu^{2+}]$  – соответственно, ионное произведение воды, произведение растворимости Cu(OH)<sub>2</sub> и суммарная равновесная концентрация простых Cu<sup>2+</sup> и гидролизованых [CuOH<sup>+</sup>] ионов. Величина  $K_w$  является функцией температуры и в расчетах принята равной 10<sup>-14</sup>. Использовано значение  $Pr(Cu(OH)_2)$ , равное 2,2·10<sup>-20</sup> [5–7].

Характер зависимости в полулогарифмических координатах рН, лgC<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> приведен на рис. 1.

Легко видеть (рис. 1), что величина рНгидр систематически возрастает со снижением C<sub>Cu(II)</sub>, т. е. в процессе динамики сорбции независимо от природы сорбента. При снижении C<sub>Cu(II)</sub> на три порядка, рНгидр возрастает почти на 1,5 порядка, т. е.  $dpH/dlgC_{Cu^{2+}} = 0,5$ . Нижний предел рабочего интервала рН определяется влиянием водородного показателя среды на природу адсорбционных центров и удельную предельную емкость сорбента, верхний – величиной рНгидр. Однако рабочий интервал рН может быть изменен. Дело в том, что выделяющийся в осадок гидроксид Cu(OH)<sub>2</sub> или образуемая им же коллоидная система разрушается с образованием истинных растворов за счет извлечения определенной доли Cu(II) в процессе сорбционной очистки. Эффект перехода в раствор окрашенного гидроксида Cu(OH)<sub>2</sub> визуально легко наблюдается именно в данном случае.

В процессе сорбционной очистки хозяйственных и сточных вод следует учитывать и еще один эффект. Дело в том, что в отсутствие гидролизующихся анионов (анионы сильных кислот – ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) протекает гидролиз катионов тяжелых металлов. Этот процесс (в отсутствие гидрообразования) реализуется для Cu<sup>2+</sup> по реакции:



и приводит к подкислению исходных водных растворов. Степень гидролиза  $h$ , т. е. отношение концентрации (точнее активности) гидролизованых катионов [CuOH]<sup>+</sup> к интегральной величине (Cu<sup>2+</sup> + [CuOH]<sup>+</sup>), можно рассчитать по уравнению [5]:

$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{K_B^{II} C_{Cu^{2+}}}}, \quad (1)$$

где  $K_B^{II}$  – константа диссоциации Cu(OH)<sub>2</sub> по второй ступени, равная 3,4·10<sup>-7</sup> [6–8]. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Они получены с использованием уравнения [5]:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg C_{Cu^{2+}} + \frac{1}{2} \lg 3,4 \cdot 10^{-7}.$$

В отличие от рНгидр изменение рН растворов в результате гидролиза катионов Cu(II) в том же интервале их концентраций составляет более трех единиц, т. е. C<sub>H+</sub> меняется более чем в тысячу раз, а  $dpH/dlgC_{H+} = -1$ .

Перейдем непосредственно к оценке сорбционной активности глауконита. Результаты, полученные при исходной величине рН растворов, близкой к 5, которая достигается за счет гидролиза катионов Cu(II), но без дополнительного подкисления, приведены на рис. 3.

Их анализ показывает, что в отсутствие индифферентного электролита коэффициент извлечения сорбентом катионов Cu(II) невелик и не превышает 50 %. Термическая обработка глауконита при 100 °С его несколько понижает (ρ ≈ 42 %), а при 300 °С – напротив, вновь повышает (ρ ≈ 50 %). В целом же, наличие подобной предшествующей подготовки принципиально не изменяет сорбционную способность глауконита.

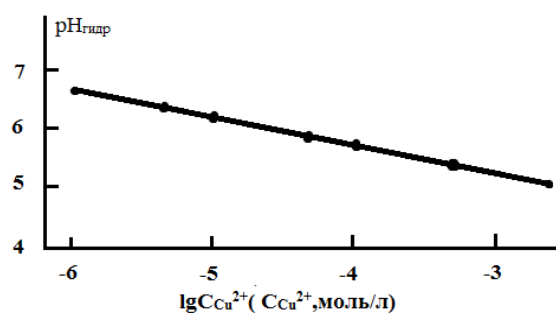


Рис. 2. Влияние гидролиза катионов Cu(II) на величину рН раствора нитрата меди при 20 °С

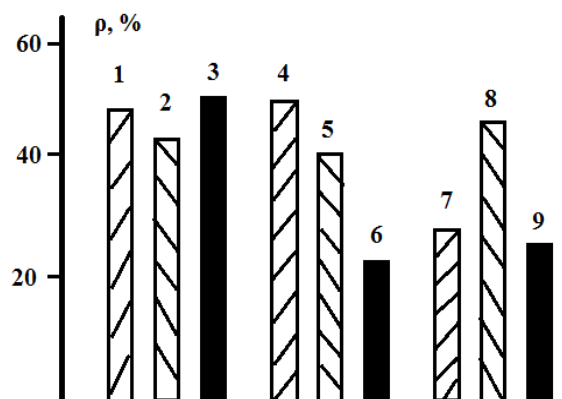
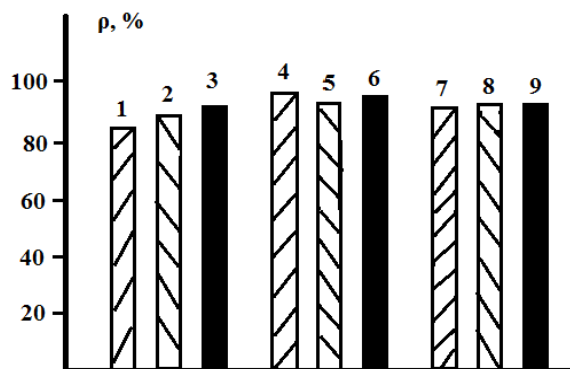


Рис. 3. Влияние температуры термической обработки сорбента и величины (влияние добавки KNO<sub>3</sub>) концентрацией глауконита из механически перемешиваемого раствора с исходным рН = 5. 1, 4 и 7 – термическая обработка сорбента отсутствует; 2, 5 и 8 – 100 °С; 3, 6 и 9 – 300 °С. C<sub>KNO<sub>3</sub></sub>, моль/л: 1–3 – отсутствует; 4–6 – 5·10<sup>-3</sup>; 7–9 – 1·10<sup>-2</sup>



**Рис. 4.** Влияние температуры термической обработки сорбента и величины ионной силы раствора  $\mu$  (влияние добавки  $\text{KNO}_3$ ) на коэффициент извлечения катионов  $\text{Cu(II)}$  концентратом глауконита из механически перемешиваемого раствора с исходным  $\text{pH} = 7$ . 1, 4 и 7 – термическая обработка сорбента отсутствует; 2, 5 и 8 –  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3, 6 и 9 –  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{KNO}_3}$ , моль/л: 1–3 – отсутствует; 4–6 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 7–9 –  $1 \cdot 10^{-2}$

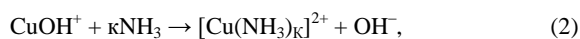
Таблица 1

Константы нестойкости катионов, образующихся по реакции (2), как функция числа внутрисферных лигандов [10]

Константа нестойкости при величине $k$				
1	2	3	4	5
$7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	Отсутствует

Введение  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л нитрата калия, используемого в качестве индифферентного электролита с одноименным анионом, изменяет характер влияния термической обработки. Теперь наибольшая величина коэффициента извлечения наблюдается при отсутствии предварительного нагрева, а выдержка сорбента при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  понижает  $\rho$  на 9–10 %. Рост этой температуры до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ведет к уменьшению  $\rho$  до 22 %. Дальнейшее повышение концентрации нитрата калия вдвое с подобным же возрастанием ионной силы раствора значительно снижает сорбционную способность концентрата, не прошедшего термическую обработку, а выдержка сорбента при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  его заметно повышает (случаи 7 и 8, рис. 3). В целом, уровень сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  во всех изученных случаях достаточно низок, а  $\rho \leq 50\%$ .

Подщелачивание раствора аммиаком до исходной величины  $\text{pH}$ , равной 7, существенно меняет наблюдаемую картину (рис. 4). В отсутствие индифферентного электролита величина составляет 85 % и систематически возрастает с проведением термической обработки при  $100$  и  $300\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно до 90 и 93 %. Наличие  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л нитрата калия позволяет довести значение коэффициента извлечения до 98 % независимо от проведения предварительной термообработки или ее отсутствия. Рост концентрации нитрата калия снижает  $\rho$  на 2–3 % (рис. 4). Наличие аммиака приводит к образованию аммиаков меди [9, 10]. Согласно [9], по реакции:



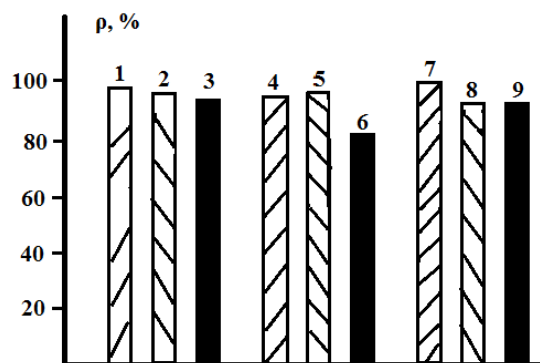
образуется тетрамин, все внутрисферные лиганды которого равноценны. Величина  $k$  подтверждается и сопоставлением констант нестойкости комплексных катионов (табл. 1).

Таким образом, в исследуемом случае в растворе с исходным  $\text{pH} = 7$  присутствуют преимущественно катионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Можно было полагать, что комплексные аммиакаты меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  сорбируются более эффективно, чем простые ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и гидролизованые  $[\text{CuOH}]^+$  катионы. С целью проверки этого предположения проведены исследования сорбционной способности того же концентрата глауконита по отношению к катионам меди (II) в растворах, подщелачивание которых проводилось не аммиаком, а гидроксидом калия, когда аммиакаты отсутствуют. Соответствующие данные приведены на рис. 5.

Оказалось, что в этом случае сорбционная способность концентрата глауконита не только не снижается, но даже несколько возрастает (рис. 4 и 5), достигая в ряде случаев величины  $\rho = 99\%$ . Этот результат вряд ли следует считать неожиданным, если принять, что в последнем случае в роли дополнительных внутрисферных лигандов выступает молекула воды, а катионы меди имеют вид:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$  или  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

Таким образом, как амины, так и аквакомплексы меди, возможно, могут сорбироваться на глауконите за счет донорно-акцепторной связи. Донорами электронных пар в первом случае выступают атомы азота, а во втором – атомы кислорода.

Ранее отмечалось, что степень гидролиза катионов  $\text{Cu(II)}$  можно рассчитать с использованием зависимости (1). В табл. 2 приведены результаты таких расчетов. Результаты исследований по природе обменной способности глинистых минералов обобщены в [11].



**Рис. 5.** Влияние температуры термической обработки сорбента и величины ионной силы раствора  $\rho$  (влияние добавки  $\text{KNO}_3$ ) на коэффициент извлечения катионов  $\text{Cu(II)}$  концентратом глауконита из механически перемешиваемого раствора с исходным  $\text{pH} = 7$ . 1, 4 и 7 – термическая обработка сорбента отсутствует; 2, 5 и 8 –  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3, 6 и 9 –  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{KNO}_3}$ , моль/л: 1–3 – отсутствует; 4–6 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 7–9 –  $1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2

Связь величины  $h$  с концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , моль/л	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
$h$ , %	1,8	5,7	18,2

Авторы отмечают, что подобные природные сорбенты обладают сходной структурой, но различны по природе и энергии связи между образующими их сетками тетраэдров и октаэдров, а также и между адсорбционными центрами и катионами, выступающими в роли сорбата.

Согласно [11], разрыв химических связей в тетраэдрических и октаэдрических сетках глауконита [12] ведет к появлению на их боковых гранях групп –ОН, водород которых при определенных условиях может вступать в обменные реакции. Причем –ОН-группы боковых граней кристаллов глауконита, связанные с атомами кремния в образовании типа Si–ОН, можно считать по свойствам близкими к поверхностным –ОН-группам кремнезема. Его изоэлектрическая точка находится в области pH = 1,7. Следовательно, в более кислых условиях (pH < 1,7) кремнезем выступает в роли анионообменника. Напротив, при pH > 1,7 он работает как катионообменник. Очевидно, способность подобных –ОН-групп глауконита резко возрастает при достижении определенной величины pH. Именно и в нейтральной, и в щелочной среде глауконит характеризуется максимальной емкостью катионного обмена. Применительно к рассматриваемым условиям подобный подход оправдывается именно при pH > 5, однако он растянут в определенном интервале водородного показателя раствора, а наибольший эффект для ионов Cu(II) независимо от природы лигандов, входящих в состав их внутренней сферы, наблюдается при pH ≥ 7.

#### ВЫВОДЫ

1. Коэффициент извлечения катионов меди (II) концентратом глауконита из нитратных растворов существенно возрастает при переходе от исходного значения pH, равного 5, к величине водородного показателя 7.

2. Сорбционная способность катионов меди (II) глауконитом определяется подвижностью атома водорода –ОН-групп природного минерала и его обменной способностью по катионам.

3. По мере снижения концентрации катионов меди (II) в результате их сорбции повышается величина pH водных сред как результат снижения содержания гид-

ролизованнных ионов [CuOH]<sup>+</sup> и возрастает глубина сорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: МЕДИКОР, 1995. 220 с.
2. *Абрамов Ж.И., Гадакина И.Д., Голубев А.А., Лазарев Л.Н., Левина Э.Н. [и др.]* Вредные вещества в промышленности. Л.: Химия, 1971. Т. 2. 624 с.
3. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акуллов А.И.* Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930-937.
4. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Богданова Е.П.* Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 913-921.
5. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
6. *Рабинович В.А., Захавин Э.Я.* Краткий справочник химика. Л.: Химия, 1977. 376 с.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
8. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Москва; Ленинград: Химия, 1964. Т. 3. 1006 с.
9. *Бьеррум Я.* Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1961. 308 с.
10. *Яцимирский К.Б., Васильев В.П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 207 с.
11. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
12. *Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Вигдорович В.И., Акуллов А.И.* Глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области – перспективный полифункциональный сорбент // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 2. С. 735-741.

Поступила в редакцию 23 ноября 2012 г.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Nikolenko D.V., Subocheva E.S., Protasov A.S. INFLUENCE OF pH INDIFFERENT ELECTROLYTE CONCENTRATION AND COPPER (II) CATIONS NATURE ON THEIR ABSORPTION BY GBMTO GLAUCONITE CONCENTRATE

Sorption ability of Glauconite concentrate has been studied with the respect to Cu (II) ions in forms of [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> as a function of pH initial value, preliminary heat treatment (up to 300 °C), presence and concentration of indifferent electrolyte (KNO<sub>3</sub>).

*Key words:* copper; cations; sorption; Glauconite; extraction coefficient; hydrogen index.