

УДК 628.316.13

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШУНГИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ (II)

*Соболева О.А., магистрант
Научный руководитель – доц. Щетинская О.С.
ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет
имени академика И.Г. Петровского», Брянск, Россия*

Ключевые слова: *шунгит, сточные вод, электролиты меднения, медь, сорбция.*

В статье приведены результаты научно-исследовательской работы, посвященной разработке сорбционного метода очистки медьсодержащих сточных вод с использованием природного шунгита III типа Зажогинского месторождения. Определены оптимальные условия удаления меди (II) из раствора шунгитом. Предложен механизм взаимодействия шунгита с катионами меди (II) при различных значениях рН.

Введение. Научно-технический прогресс привел к значительному загрязнению гидросферы. За последние десятилетия во всем мире отмечается интенсивный рост техногенного химического загрязнения водоемов, используемых населением. По данным ВОЗ, около 80% всех инфекционных болезней в мире связано с неудовлетворительным качеством питьевой воды и нарушениями санитарно-гигиенических норм водоснабжения.

Наибольшую опасность представляют сточные воды, содержащие катионы тяжелых и цветных металлов, в частности соединения меди (II). В настоящее время широкое распространение находит сорбционный метод очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов. Актуальной является оценка возможностей применения в качестве сорбента углеродсодержащих шунгитовых пород, широко распространенных в Карелии, которые сочетают в себе свойства минеральных и синтетических сорбентов.

Цель настоящей работы – разработка сорбционного метода очистки модельных растворов, содержащих медь (II), с использованием природного шунгита. Развитие производства сувениров из шунгита сопряжено с образованием неустраиваемых отходов обработки изделий. Следовательно, использование шунгита в качестве сорбента для очистки сточных вод выгодно с экономической точки зрения.

Материал и методика исследований. В исследованиях использовался шунгит III типа Зажогинского месторождения с размером частиц 2-2,5 мм.

Спектральные измерения проводили на фотоколориметре КФК-3.

Адсорбцию проводили в статическом режиме. К определенной массе шунгита приливали раствор, содержащий медь (II) (Cu^{2+}), и при перемешивании выдерживали определенное время при комнатной температуре и различных значениях рН. По ходу процесса адсорбции отбирались пробы, в которых кон-

тролировалась остаточная концентрация меди (II). Медь (II) обнаруживали фотометрически с использованием аммиачного метода и методом с использованием диэтилкарбоната свинца (при концентрации Cu^{2+} в растворе менее 15 мг/л) [1].

Экспериментальная часть. Исследовано влияние кислотности раствора на сорбцию меди (II) на шунгите-III при следующих условиях: исходная концентрация раствора – $1,56 \cdot 10^{-3}$ моль/л (100 мг/л Cu^{2+}), соотношение масса сорбента:объем раствора – 1:50 (1 г шунгита на 50 мл раствора), pH приравнивали к 2 (кислотность доводили H_2SO_4 конц.), 3 (стандартный раствор модельного раствора CuSO_4 , приготовленного по ГОСТ), 4,5 (стандартный раствор модельного раствора CuSO_4 , приготовленного без подкисления).

Было определено влияние pH на очистку раствора с исходной концентрацией меди (II) 100 и 50 мг/л.

При начальной концентрации раствора Cu^{2+} , равной 100 мг/л при прочих равных условиях процесс очистки завершился за 1 час при pH=4,5, степень очистки достигла 100% (табл. 1).

Значение pH в ходе процесса оставалось постоянным. Следовательно, можно заключить, что в этих условиях имеет место физическая адсорбция иона меди (II) на шунгите.

В качестве доказательства этого предположения исследовано влияние температуры на процесс сорбции при следующих условиях: исходная концентрация Cu^{2+} – 50 мг/л, pH – 4,5, соотношение сорбент:раствор – 1:50. Температуру процесса сорбции изменяли от комнатной до 50°C.

Было установлено, что повышение температуры ухудшает процесс сорбции меди (II) на шунгите, при температуре 40°C удалось снизить концентрацию лишь до 15 мг/л, что составляет 70% очистки.

Для определения механизма взаимодействия катионов меди (II) и шунгитовой матрицы было исследовано влияние бо́льших значений pH на процесс очистки модельных реакционных растворов, а именно pH доводили до 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 [2]. Условия эксперимента были следующие: соотношение сорбент:раствор = 1: 50 (масса шунгита – 1 г на 50 мл раствора), исходная концентрация Cu^{2+} = 100 мг/л. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Установлено, при значениях pH до 5 наблюдается только физическая адсорбция ионов меди (II), при pH=6-8 – наблюдали выпадение осадка бирюзового цвета, при pH=10-11 – выпадал осадок коричневого цвета.

Анализ бирюзового осадка проводили с применением двух независимых методов: определение молярной массы эквивалента методом обратного титрования и рентгенофазовым анализом кристаллов.

Суть метода обратного титрования заключается в растворении осадка в избыточном количестве стандартного раствора серной кислоты с последующим

Таблица 1 - Изменение остаточной концентрации меди (II) при различных значениях pH

pH	Остаточная концентрация Cu ⁺² , мг/л	
	1 час	2 часа
2	20	0
3	20	5
4,5	0	0

Таблица 2 - Исследование механизма взаимодействия меди (II) и шунгита при разных значениях pH

pH	Остаточная концентрация меди (II), мг/л		Степень конверсии через 24 часа процесса очистки, %	Цвет осадка
	через 12 часов	через 24 часа		
5	5	5	95	—
6	0	0	100	бирюзовый
7	0	0	100	бирюзовый
8	0	0	100	бирюзовый
9	0	0	100	зелено-коричневый
10	0	0	100	светло-коричневый
11	0	0	100	коричневый

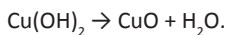
титрованием раствором гидроксида натрия [3].

Этот метод дал данные о составе бирюзового осадка общей формулы $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Точная кристаллическая структура соединения была установлена с помощью рентгенофазового анализа кристаллов исследуемого вещества [4,5]. Анализ показал, что осадок бирюзового цвета имеет брутто-формулу $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (или $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$). Таким образом, медь из раствора при pH – 6-8 выделяется в виде смешанной гидроксосоли с гидроксидом меди (II), очевидно, здесь нивелируется роль шунгита.

Анализ осадка темно-коричневого цвета, полученного в реакционных растворах после подщелачивания до pH=11, методом рентгенофазового анализа показал, что полученное вещество – оксид меди (II).

Известно, что CuO образуется при нагревании из гидроксида меди (II):



Так как реакция в модельных растворах проходила при комнатной температуре, можно сделать вывод о том, что при данном значении pH шунгит выступает в роли катализатора.

Результаты исследований. На основании содержания данной научно-исследовательской работы были получены следующие результаты.

1. Установлены оптимальные условия процесса сорбции двухвалентной меди на шунгите-III Зажогинского месторождения: масса шунгита – 1 г на 50 мл, pH приготовленного стандартного раствора медного купороса (4,5), время сорбции – 1 час при исходной концентрации меди (II) 100 мг/л, степень очистки составляла 100%.

2. Предложен механизм взаимодействия меди (II) и шунгита при разных значениях pH раствора: при значениях pH до 5 наблюдается только физическая адсорбция, при pH > 5 – в растворе образуются осадки соединений меди (II): бирюзовый осадок смешанной основной соли и коричневый осадок – оксид меди (II). Точная структура осадков была определена с применением двух независимых методов: методом обратного титрования и рентгенофазовым анализом кристаллов.

Библиографический список:

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. – 448 с.
2. Соболева О.А. Изучение параметров процесса сорбции ионов тяжелых металлов на шунгите // Globularia. Вып. 5 / отв. Ред. А.А. Семенов. – Самара: СГСПУ, 2018. – С. 125-128.
3. Пашаян Ал.А., Пашаян А.А., Щетинская О.С. Способ регенерационной очистки щелочных растворов меднения. Пат. РФ 2343225 РФ, опубл. 2009. Б.И. №1.
4. Пашаян А.А. Регенерационная утилизация гальванических электролитов, содержащих катионы меди (II) : Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 03.00.16 / Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново, 2008. – 188 с.
5. Пашаян Ал.А., Роева Н.Н., Пашаян А.А. Проблемы утилизации отработанных электролитов меднения и пути их решения // Сборник докладов научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Экологические проблемы регионов Украины». – Одесса: ОГЭКУ, май 2007г. – С. 226-227.

THE EFFICIENCY OF USING OF SHUNGITE FOR CLEANING WASTEWATER CONTAINING COPPER (II)

Soboleva O.A.

Keywords: *shungite, wastewater, copper, sorption.*

The optimum conditions for the sorption of copper (II) in shungite were determined. The mechanism of interaction of shungite with cations copper (II) at different values of pH was proposed.