

На правах рукописи

Бобылев Артем Евгеньевич

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ
“КАТИОНИТ КУ-2×8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)”**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты:

Сухарев Юрий Иванович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов

Свиридов Алексей Владиславович, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»

Защита состоится 06 октября 2016 года в 12 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=259125>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что сорбционное извлечение ионов тяжелых цветных и благородных металлов из технологических растворов, промывных и сточных вод является на сегодняшний день одной из наиболее актуальных проблем в таких областях промышленности, как приборостроение, машиностроение, цветная металлургия. Выпускаемые промышленностью ионообменные смолы для извлечения ионов металлов обладают рядом недостатков, среди которых низкая избирательность, что не позволяет с достаточной эффективностью извлекать из растворов ценные компоненты. Одной из наиболее серьезных проблем, ограничивающих эффективность извлечения металлов, является сложный химический состав промышленных растворов и стоков. Перспективным решением этой проблемы является разработка и внедрение новых, более совершенных сорбционных материалов, селективных к тем или иным ионам металлам, практическое использование которых позволит добиться эффективного извлечения целевых компонентов из растворов самого различного солевого состава.

Особую перспективу в этой связи имеют сорбенты на основе сульфидов или имеющие в своем составе сульфидную компоненту, которые по своей природе обладают выраженной избирательностью по отношению к ионам халькофильных элементов. Их использование позволит добиться желаемых результатов при более глубокой очистке промышленных сточных вод и более полном извлечении ценных компонентов из технологических растворов. Однако промышленное применение этих сорбентов, как и многих других неорганических ионитов, сдерживается сложностью гранулирования с получением зерен, обладающих достаточной механической прочностью без значительной потери сорбционной емкости.

В данной работе рассмотрена возможность решения указанной проблемы путем синтеза и применения композиционных органоинеральных сорбентов на основе матрицы сильнокислотного катионита КУ-2×8 с иммобилизованной в ней дисперсной фазой сульфидов ряда металлов. Предложенный подход заключается в иммобилизации в матрице катионита КУ-2×8 дисперсной фазы сульфидов меди(II), цинка, свинца путем

ее химического осаждения с получением композиций следующего состава: КУ-2×8-CuS, КУ-2×8-ZnS, КУ-2×8-PbS.

Актуальность работы подтверждается также тем, что она была поддержана грантом РФФИ № 13-03-96093 р_урал_а «Композиционные сорбенты с активной сульфидной составляющей для селективного извлечения тяжелых цветных металлов» и включена в Государственное задание Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К «Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники» (2014-2016 гг.).

Степень разработанности темы

Теме разработки композиционных сорбентов органоминеральной природы для извлечения из водных растворов сложного солевого состава тяжелых цветных металлов посвящены работы ряда отечественных и зарубежных ученых. Ранее были проведены теоретические и экспериментальные исследования, посвященные синтезу, изучению микроструктуры, кинетических и функциональных свойств композиционного сорбента на основе универсального катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) для извлечения меди и других тяжелых цветных металлов из промстоков [1, 2]. Работы показали, что использование композиционного сорбента позволяет проводить более эффективную очистку гальваностоков по сравнению с промышленно выпускаемыми сорбентами. Однако до настоящего времени в литературе практически не рассматривался вопрос получения и использования органоминеральных композиционных сорбентов с активной сульфидной компонентой для извлечения халькофильных металлов.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института УрФУ по синтезу, исследованию состава и функциональных свойств новых композиционных сорбентов с сульфидной компонентой.

Целью настоящей работы являлось разработка условий синтеза композиционных сорбентов на основе универсального катионита КУ-2×8 и сформированной в его матрице дисперсной фазы сульфидов меди (II), цинка, свинца: КУ-2×8-MeS (Me-Cu(II),

Zn, Pb), исследование их фазового и элементного состава, микроструктуры и функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Рассчитать граничные условия образования сульфида металла в матрице катионита КУ-2×8. Разработать условия синтеза композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS.

2. Исследовать фазовый и элементный состав, внутреннюю микроструктуру композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS, характер распределения в них сульфидной фазы.

3. Провести математическое моделирование процесса сорбции меди(II) на синтезированных композиционных сорбентах на примере композиции КУ-2×8–PbS.

4. Исследовать сорбцию синтезированными композиционными сорбентами меди (II), цинка, кадмия, никеля, палладия (II), серебра, индия из различных водных растворов в зависимости от состава, pH, температуры и скорости пропускания.

5. Исследовать селективные характеристики композиционных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me–Cu(II), Zn, Pb) при извлечении тяжелых цветных и благородных металлов из растворов электролитов.

6. Предложить механизм сорбции халькофильных металлов синтезированными композиционными сорбентами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые двухстадийным методом были синтезированы композиционные сорбенты КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS на основе матрицы сильнокислотного катионита КУ-2×8 и иммобилизированной в ней дисперсной фазы сульфидов меди, свинца и цинка. Определены состав и температура рабочего раствора тиокарбамида.

2. Впервые с использованием рентгеновского, элементного анализа и растровой электронной микроскопии определены фазовый состав и внутренняя микроструктура композиционных сорбентов КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS. Выявлен кристаллический характер сульфидной компоненты, состоящей из частиц и агрегатов размером от 0.02 до 1.15 мкм.

3. Установлены сорбционная индивидуальность синтезированных композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, представляющих собой бифункциональные амфолиты, определены величины констант ионизации ионогенных групп и их емкостные характеристики.

4. Впервые проведено математическое моделирование сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS, показавшее, что результаты процесса лучше всего описываются моделью Ленгмюра.

5. Установлено, что сорбируемость меди (II), цинка, кадмия и никеля из 0.005М растворов их солей композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS повышается с ростом pH раствора и зависит от анионной компоненты солей. Полная динамическая сорбционная емкость по указанным металлам превосходит в зависимости от условий аналогичный показатель для базового катионита в 1.3-4.5 раз.

6. Показано, что композиционный сорбент КУ-2×8–PbS обладает выраженной селективностью по отношению к тяжелым цветным и благородным металлам при сорбции их из 0.1 растворов солей натрия, калия, кальция, превышая емкость до проскока базового катионита в зависимости от условий до 20 раз.

7. Впервые выявлен процесс восстановления Cu^{2+} до Cu^+ при сорбции меди(II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS.

8. Установлена корреляция сорбируемости халькофильных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS с показателями их производений растворимости, позволившая предположить, что основными механизмами сорбции металлов являются в зависимости от условий координационная сополимеризация и гетерогенное ионообменное замещение.

Теоретическая и практическая значимость работы. Путем термодинамических расчетов определены граничные условия образования сульфидной фазы меди(II), цинка, свинца в матрице катионита КУ-2×8.

Синтезированы новые композиционные сорбенты КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS, отличающиеся высокой сорбционной емкостью и селективностью в растворах электролитов по отношению к тяжелым цветным и благородным металлам.

Показано, что полная динамическая сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2×8–PbS по меди(II) достигает $3.47 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, что более чем в 2 раза превосходит аналогичный показатель для базового катионита.

Установлено, что емкость композиционного сорбента КУ-2×8–PbS по палладию(II) при сорбции из растворов солей натрия превысила $122 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, а сорбируемость серебра достигает $355 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, что может быть использовано для извлечения указанных металлов из промывных вод и растворов активации.

Методология и методы исследования диссертационной работы основаны на работах отечественных и зарубежных специалистов в области синтеза и исследования композиционных сорбентов для извлечения тяжелых цветных и благородных металлов из водных растворов. В качестве источников информации использовались периодические издания, научные публикации, а также государственные стандарты и научно-исследовательские разработки. При проведении исследования и изложении материала применялись общенаучные теоретические и эмпирические методы, а также специальные методы научного познания.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования элементного, фазового состава и внутренней микроструктуры композиционных сорбентов КУ-2×8-CuS, КУ-2×8-ZnS, КУ-2×8-PbS.
2. Результаты потенциометрического титрования композиционных сорбентов КУ-2×8-CuS, КУ-2×8-ZnS, КУ-2×8-PbS и их функциональные характеристики.
3. Физико-химические закономерности сорбции тяжелых цветных и благородных металлов композиционными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) в зависимости от pH среды, температуры и состава раствора.
4. Результаты сорбции меди (II), цинка, кадмия, никеля, палладия (II), серебра, индия в динамических условиях синтезированными композиционными сорбентами, в том числе из растворов сложного солевого состава.

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных в различных условиях. Полученные результаты подтверждены соответствием теоретических расчетов и

проведенных экспериментов, их сопоставлением с данными, приведенными в научно-технической литературе по соответствующей тематике.

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, проведении термодинамических расчетов, планировании и проведении экспериментов, обработке и систематизации полученного экспериментального материала. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводились совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Общая постановка целей и задач диссертационного исследования проведена совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на IX международной научно-практической конференции «Современные научные достижения – 2013» (Прага, 2013), XII международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России» (Екатеринбург, 2013), XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013), II Всероссийской конференции с международным участием «Химия и современность (Чебоксары, 2014), Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Инновации в материаловедении" (Москва, 2015), XXIV Всероссийской школе-конференции молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2015), VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 16 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 11 тезиса докладов и статей на Международных, Всероссийских и Региональных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав с выводами, общих выводов по работе и библиографического списка, включающего 138 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 62 рисунка и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы. Отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, изложена методология, а также результаты апробации работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по применению сорбционных технологий в очистке сточных вод и химических технологиях. Рассмотрены основные типы сорбентов, нашедших применение в сорбционных технологиях. Также проведен анализ основных направлений создания композиционных сорбентов для узкоспециализированных задач. Рассмотрены их основные преимущества и недостатки.

Во второй главе представлены характеристики исходных реагентов и материалов; методики синтеза исследуемых сорбентов. Также приведены методы исследования равновесия и кинетики сорбции сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb). Приведен алгоритм обработки измерений для вычисления погрешности.

Синтез композиционных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) проводили в динамических условиях в стеклянных колонках с термостатированной рубашкой сечением 0.785 см^2 и высотой $30 \pm 1 \text{ см}$. Температура синтеза поддерживалась с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-105a при $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Процесс синтеза композиционных сорбентов включал в себя следующие основные стадии: фильтрацию через катионит КУ-2×8 водных растворов солей металлов (меди, цинка, свинца) до полного его насыщения и осаждение в матрице катионита КУ-2×8 фазы сульфида металла с использованием щелочного раствора тиокарбамида при температуре 313 – 363К.

Потенциометрическое титрование композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS и КУ-2×8–ZnS проводили путем измерения равновесного значения рН 0.1 н. растворов гидроксида натрия и соляной кислоты в присутствии навесок сорбентов массой 0.2 г. Закрытые колбы встряхивали на универсальном шейкере S-3.02 М при комнатной температуре в течение 5 суток. Величину рН измеряли на рН-метре рН-410 Аквилон с точностью $\pm 0.01 \text{ ед. рН}$.

Исследование кинетики сорбции металлов проводили методом построения дина-

мических выходных кривых. Исследования проводились в стеклянных колонках с термостатированной рубашкой внутренним сечением 0.785 см^2 . Для опыта использовались навески сорбента массой 1 г в пересчете на воздушно-сухое состояние, высота слоя сорбента составляла 2.7 – 2.9 см, объемная скорость фильтрации рабочих растворов через слой сорбента составляла $2 \text{ мл} \cdot (\text{см}^2 \cdot \text{мин})^{-1}$. Рабочие растворы готовили из исходных водных растворов солей металлов концентрацией 0.4 М, рН среды регулировался добавлением аммиака или азотной кислоты и контролировался рН-метром рН-410 Аквилон.

Исследование внутренней микроструктуры и элементного состава синтезированных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным микронзондовым анализом с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA с модулем энерго-дисперсионного анализа JED 2300. При осуществлении съемки использовали режимы вторичных (BES) и отраженных (SEI) электронов, съемка проводилась в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст.).

Рентгеновский анализ сорбентов проводился на цифровом дифрактометре SHIMADZU XRD – 7000. Съемку проводили в режиме пошагового сканирования с шагом 0.3° и временем накопления сигнала в исследуемой точке 10 сек в интервале от 10 до 80 градусов (2θ).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы сорбентов КУ-2×8–MeS проводили на анализаторе Diamond TG-DTA (Perkin Elmer, США) в защитной среде аргона с 5% содержанием кислорода в температурном диапазоне 20 – 600 °С, скорость нагрева образцов составляла 10 °С за минуту.

В третьей главе приведены результаты исследований по определению условий формирования фазы сульфидов металлов в матрице катионита КУ-2×8, а также результаты исследования микроструктуры полученных композиционных сорбентов КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb), их фазового состава. Методом потенциометрического титрования проведена аттестация полученных сорбентов.

Для обоснования выбора базового катионита, а также разработки состава реакционной смеси проанализированы характеристики коммерческого катионита КУ-2×8 и описан механизм образования сульфидной фазы, основанный на взаимодействии ионов металлов с ионами S^{2-} , образующимися в процессе щелочного гидролиза тиокарбамида CH_4N_2S .

Выбор состава реакционной смеси для формирования сульфидной компоненты в матрице катионита КУ-2×8 был осуществлен на основе расчетов ионных равновесий, обеспечивающих определение минимальной концентрации соли металла для образования сульфидной фазы в зависимости от величины рН, температуры и концентраций компонентов системы. В основе расчетов лежало предположение, что началу образования фазы сульфида металла соответствует равенство его произведения растворимости ионному произведению незакомплексованной формы металла и сульфид – ионов. Одновременно была проведена оценка образования сопутствующих фаз: гидроксидов, цианамидов металлов и учтен так называемый кристаллизационный фактор образования первичных зародышей.

Из результатов расчетов граничных условий образования сульфидов свинца, цинка, меди(II), приведенных в графической форме для PbS, ZnS (рис. 1), было выбрано рабочее значение рН около 13.5. Состав реакционной смеси для сульфидизации базового катионита при синтезе композиционных сорбентов был следующим: 1М водный раствор тиокарбамида, содержащий 0.4 М NaOH; температура раствора 353 К.

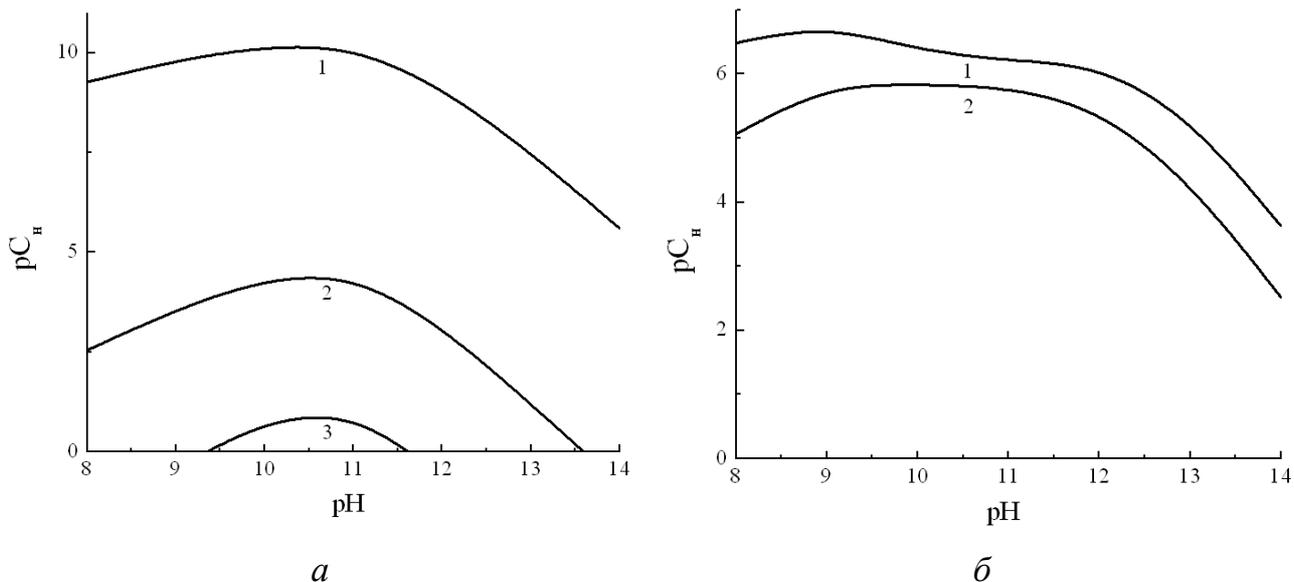


Рис. 1. Граничные условия образования сульфида (1), гидроксида (2) и цианамида (3) свинца (а), цинка (б) при 353 К по реакции с тиокарбамидом

Физико-химические характеристики синтезированных в работе композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–CuS на основе полимерной матрицы универсального катионита КУ-2×8 и иммобилизованной в ней дисперсной фазы сульфида металла приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–CuS

Характеристики	КУ-2×8–PbS	КУ-2×8–ZnS	КУ-2×8–CuS
Доля сульфидной фазы, масс. %	34.18±0.5	15.12±0.2	7.18±0.1
Плотность сорбента насыпная, г·мл ⁻¹	1.30	1.75	1.63
Объем сорбента насыпной, мл·г ⁻¹	0.77	0.57	0.61
Содержание влаги, масс. %	23.63±0.3	49.93±0.7	35.92±0.5
Влагоемкость, мл·г ⁻¹	0.38	1.00	0.56
Гидратируемость не более, мл на 1 ммоль·г ⁻¹	0.14	0.52	0.31
Рабочая температура, К	до 373		
Диапазон рабочих значений pH	3 – 14		

По результатам использования растровой электронной микроскопии, а также рентгеновского анализа выявлены микроструктура, элементный состав и размер частиц дисперсной фазы синтезированных сорбентов. Микроизображения срезов их гранул представлены на рис. 2.

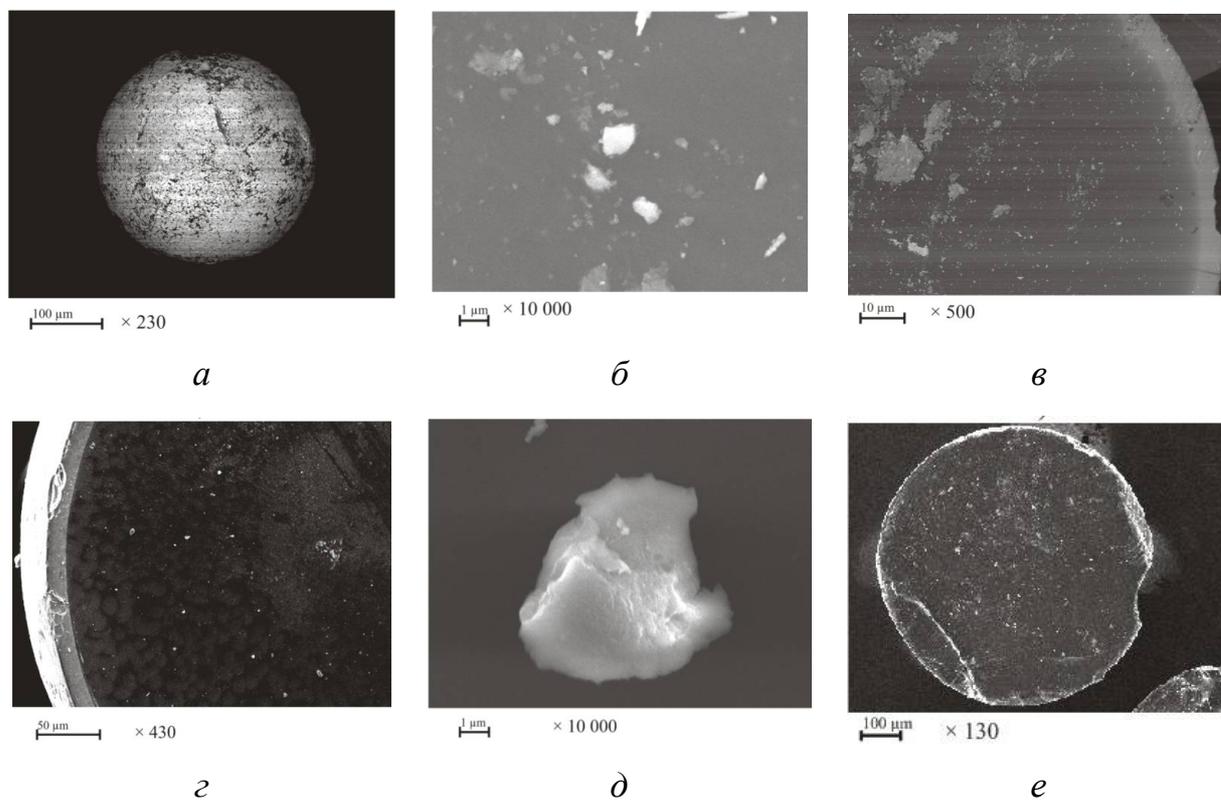


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения среза гранул композиционных сорбентов KY-2×8-PbS (*a* – *в*), KY-2×8-ZnS (*г*, *д*), KY-2×8-CuS (*е*).

Установлено, что дисперсная фаза сульфида металла распределена в объеме полимерной матрицы KY-2×8 относительно неравномерно и имеет особенности в зависимости от типа сорбента. Размер сформированных агрегатов частиц сульфидной фазы, имеющих различную геометрию, находится в пределах от 20 до 1820 нм.

По результатам рентгеновского и термографического анализов был определен фазовый состав минеральной компоненты композиционных сорбентов. Результаты рентгеновского анализа сорбента KY-2×8-PbS приведены на рис. 3. Его сульфидная компонента состоит из кристаллической фазы B1, характерной для кубической решетки PbS.

Минеральная компонента композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS представлена фазой сфалерита ZnS (81.5 масс.%) и оксида ZnO (18.5 масс.%), а сульфидная компонента сорбента КУ-2×8–CuS включает 96.2 об. % ковелина CuS и 3.8 об. % халькозина Cu₂S в гексагональной модификации.

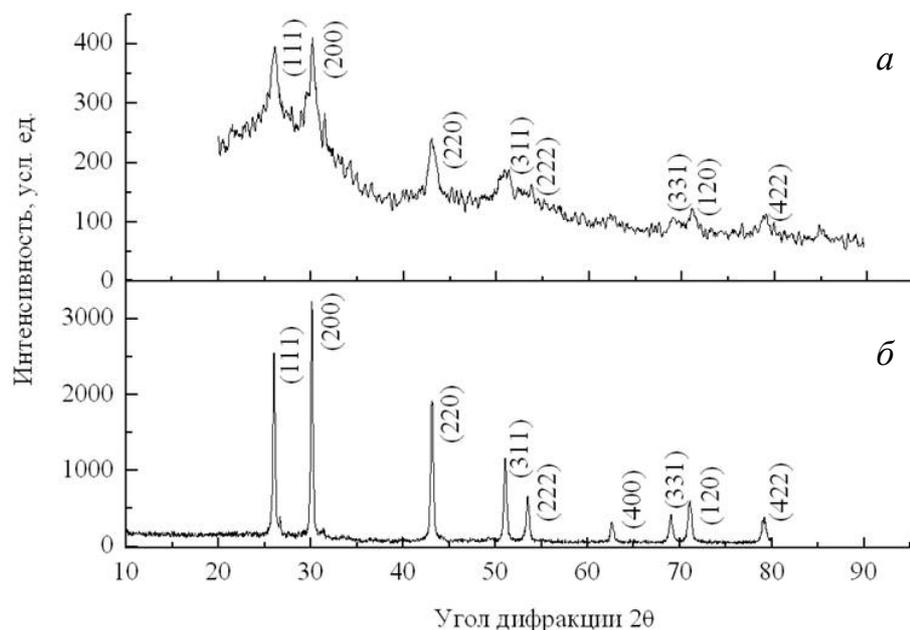


Рис. 3. Рентгенограммы сорбента КУ-2×8–PbS до (а) и после термообработки до 600 °С (б).

Сравнительный анализ термограмм КУ-2×8–PbS и базового катионита показал меньшую потерю массы композиции при нагревании. На термограммах всех сорбентов присутствуют три эндотермических эффекта, характерных для КУ-2×8: при 143, 411 и 483 °С. Для композиционных сорбентов температуры этих эффектов на 40 – 50 °С выше.

Потенциометрическим титрованием композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS (рис. 4) и КУ-2×8–ZnS установлено, что они обладают выраженной сорбционной индивидуальностью и являются бифункциональными амфолитами. Для композиции КУ-2×8–PbS суммарная емкость по ионам натрия и хлора соответственно составила 0.66 и 1.78 мг-экв·г⁻¹, при значениях констант диссоциации рK_a катионообменных и анионообменных ионогенных групп 7.19, 8.86 и 5.98, 4.14. Для композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS аналогичные емкостные характеристики соответственно равны 0.71 и 1.47 мг-

экв·г⁻¹ при соответствующих значениях констант диссоциации катионообменных и анионообменных групп 6.85, 7.36 по Na⁺ и 6.02, 4.20 по Cl⁻.

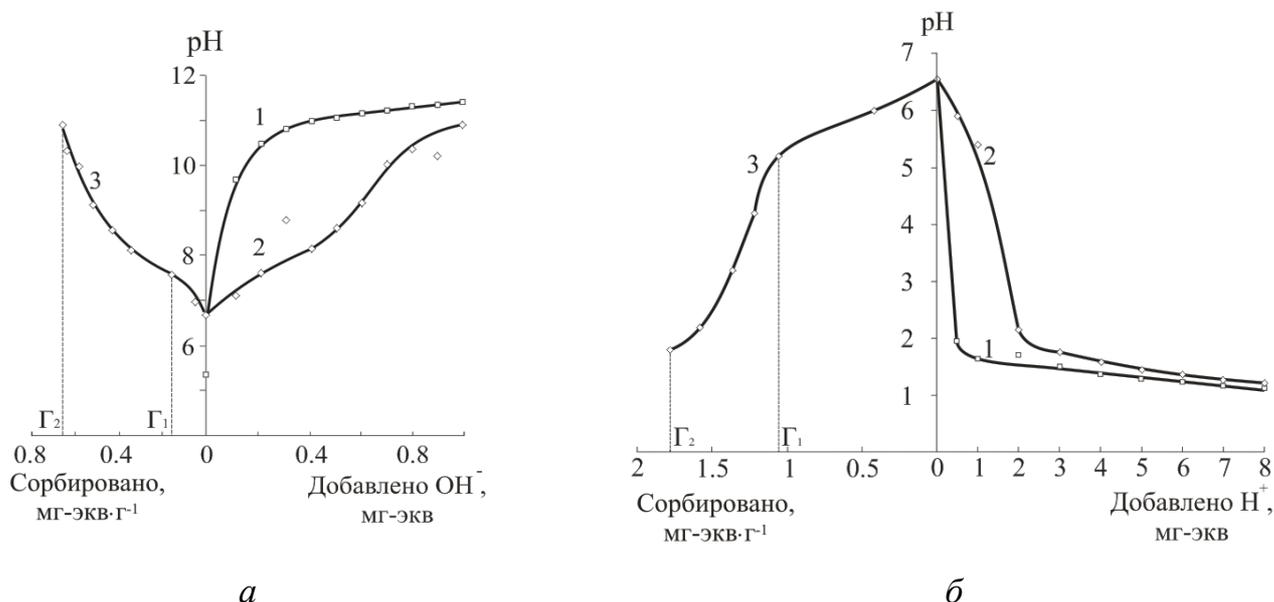


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования 0.1 н. NaOH (а) и 0.1 н. HCl раствора NaCl (1а, 1б), композиционного сорбента КУ-2×8–PbS (2а, 2б), зависимость количества сорбированных ионов Na⁺ (3а) и Cl⁻ (3б) от pH равновесного раствора

В четвертой главе было проведено исследование физико-химических закономерностей сорбции тяжелых цветных и драгоценных металлов композиционными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb), исследована их эффективность при извлечении тяжелых цветных и благородных металлов из водных растворов различного солевого состава, сделаны выводы о преобладающих механизмах сорбции.

Выявление общих закономерностей сорбции синтезированными композиционными сорбентами халькофильных металлов было проведено методом математического моделирования на примере процесса извлечения меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS. Определение равновесных характеристик сорбции осуществлялось на основе моделирования изотерм Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха путем расчета коэффициента распределения на участке Генри (рис. 5).

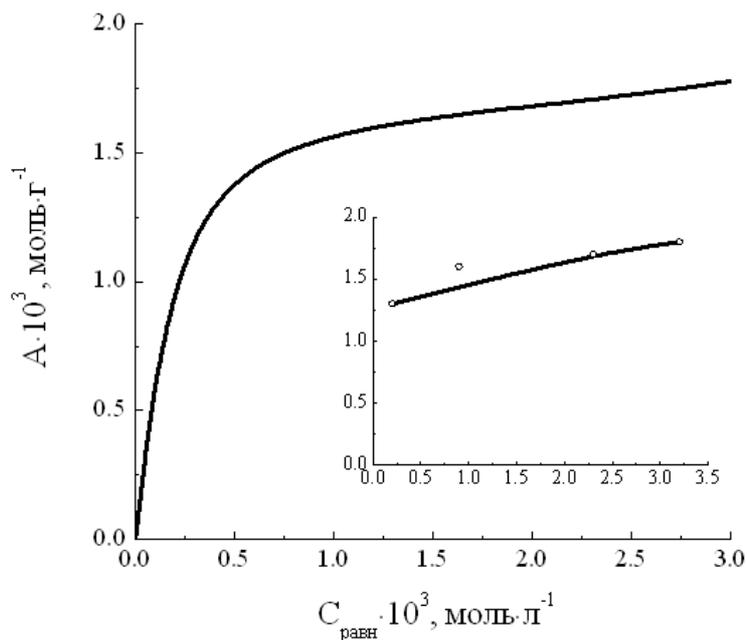


Рис. 5. Изотерма сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS (T = 313 К)

Были найдены значения предельной адсорбции меди(II) A_{∞} , составившее $1.9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, и удельной площади поверхности сорбента, составившее около $638 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. По результатам моделирования был сделан вывод о том, что процесс сорбции металла лучше всего описывается изотермой Ленгмюра, коэффициент детерминированности по которой составил 0.997.

Типичные кинетические кривые сорбции металлов синтезированными композиционными сорбентами имеют S-образную форму, что демонстрирует активный характер процесса, не затрудненного внутризеренной диффузией. Значительное влияние на сорбционную емкость композиционных сорбентов оказывает pH растворов, а также вид анионной компоненты соли металла. Установлено, что наиболее высокие значения сорбируемости металлов относятся к слабокислотным и слабощелочным растворам. Так при $\text{pH} = 11.0$ величина сорбируемости меди на КУ-2×8–PbS достигает $3.14 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

Полученные сравнительные данные по емкости “до проскока” и полной сорбционной емкости композиционного сорбента КУ-2×8–PbS и базового катионита по меди (II), цинку, никелю, кадмию, приведенные в табл. 2, позволяют сделать вывод, что композиция в большинстве случаев превосходит КУ-2×8 по сорбционным свойствам. Особенно это касается сорбции в слабощелочных средах. Лучшие результаты достигнуты

при сорбции меди, емкость до проскока по которой составляет $2.15 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, а полная динамическая емкость $3.47 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, что более чем в 2 раза превосходит сорбционные показатели для базового катионита. Аналогичные данные были получены для композиции КУ-2×8–ZnS.

Таблица 2 – Динамическая (ДСЕ) и полная динамическая сорбционная емкость (ПДСЕ) композиционного сорбента КУ-2×8–PbS и катионита КУ-2×8 по меди(II), цинку, никелю, кадмию при различных значениях pH раствора

Металл	pH	КУ-2×8–PbS		pH	КУ-2×8	
		ДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	ПДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$		ДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	ПДСЕ, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$
Медь (II)	4.90	1.48	2.76	5.20	0.09	1.94
	10.90	2.15	3.47	11.20	0.80	1.57
Цинк	6.50	0.02	1.00	5.53	0.78	1.91
	11.30	0.48	1.51	11.50	1.05	1.66
Никель	5.80	0.12	1.05	5.66	0.87	1.54
	11.60	0.28	1.70	11.50	1.29	1.91
Кадмий	5.20	0.76	1.22	5.47	0.50	1.05
	11.00	0.75	1.83	11.80	0.86	1.20

Выраженную избирательность композиционных сорбентов к халькофильным металлам демонстрируют сравнительные данные по сорбции меди(II) сорбентом КУ-2×8–PbS и катионитом КУ-2×8 из растворов, содержащих до $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ хлориды натрия, калия, кальция и нитрат натрия. На рис. 6 видно, что наибольшего различия по сравнению с базовым катионитом удалось достигнуть по емкости “до проскока”. Так, по это-

му показателю КУ-2×8–PbS при сорбции из растворов, содержащих 0.05 М CaCl₂, превышает базовый катионит от 2.5 до 20 раз. Полная сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2×8–PbS также выше, чем у КУ-2×8, достигая 2.84 ммоль·г⁻¹.

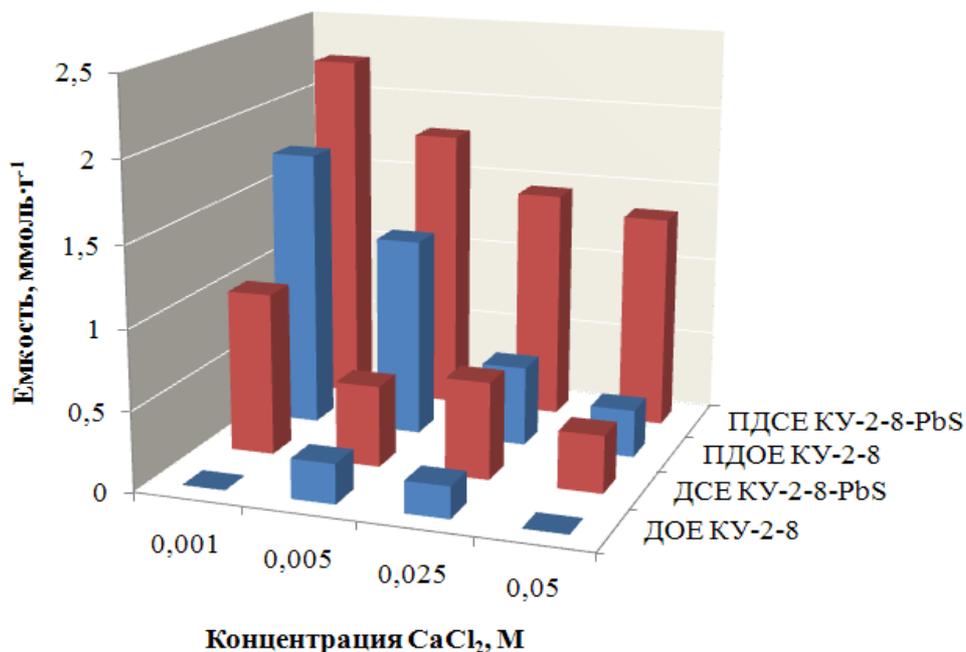


Рис. 6. Сорбируемость меди(II) композицией КУ-2×8–PbS в присутствии 0.05 М CaCl₂

В настоящее время в микроэлектронике актуальна проблема извлечения палладия и серебра из растворов активации диэлектриков и растворов серебрения. Солевой состав их довольно сложен. На рис.7 представлены выходные кривые сорбции Ag и Pd КУ-2×8–PbS и катионитом КУ-2×8 из растворов, содержащих 0.1М растворы солей натрия. Видно, что в этих условиях емкость “до проскока” на композиционном сорбенте сохраняется на достаточно высоком уровне (составляя 0.5–1.99 ммоль·г⁻¹), в то время как для базового катионита она фактически отсутствует. Выявлено, что серебро имеет наибольшее сродство с данным сорбентом по сравнению с другими металлами. Так, емкость до проскока по нему составляет около 2.0 ммоль·г⁻¹, а полная динамическая емкость достигает 3.29 ммоль·г⁻¹.

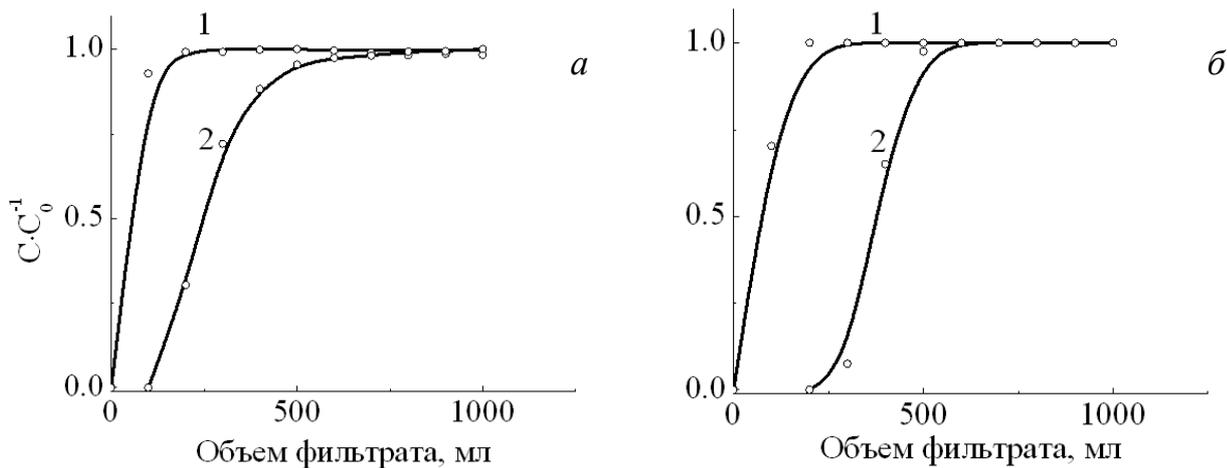


Рис. 7. Выходные кривые сорбции палладия из 0.005M раствора $PdCl_2$ (а), серебра из 0.01M раствора $Ag(NO_3)_2$ (б) катионитом КУ-2×8 (1) и композицией КУ-2×8–PbS (2) в присутствии 0.1M растворов NaCl и $Na(NO_3)_2$ соответственно

Исследования синтезированных сорбентов после сорбции на них металлов показали изменения их микроструктуры, фазового и элементного состава, размера и формы частиц дисперсной фазы. На рис.8 представлены микроизображения среза гранул композиции КУ-2×8–PbS после сорбции меди (II) и серебра, демонстрирующие значительные изменения в его внутренней микроструктуре.

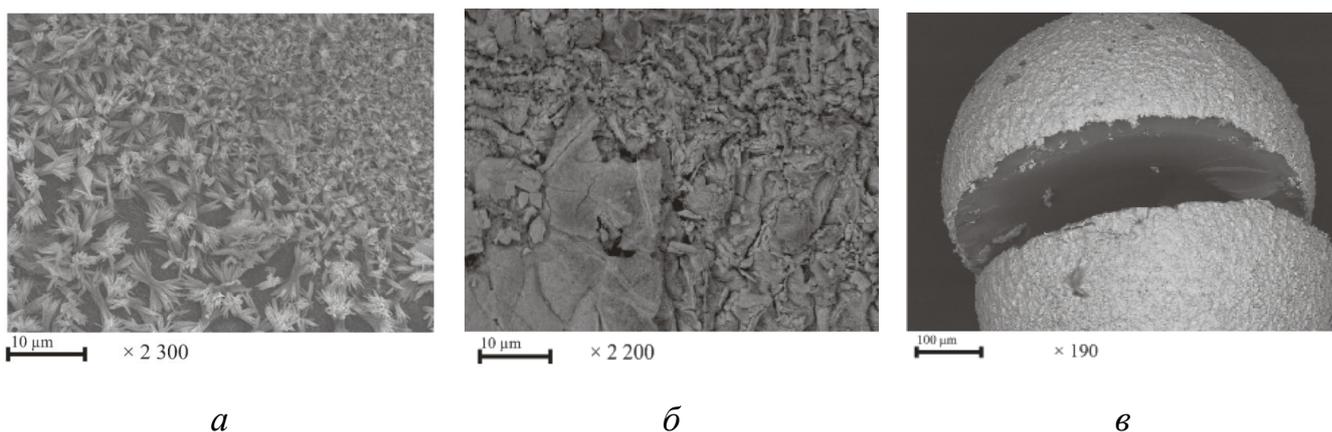


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения гранул композиционного сорбента КУ-2×8–PbS после сорбции меди (II) (а, б) и серебра (в) из 0.005M растворов нитратов

Результаты рентгеновского и элементного анализа композиционного сорбента КУ-2×8–PbS после сорбции меди (II) показали отсутствие в его составе двухвалентной меди. Однако были идентифицированы структуры тетрагонального и гексагонального Cu₂S. При этом было выявлено также значительное количество сульфата свинца. Можно утверждать, что это явилось результатом протекания окислительно-восстановительной реакции с участием меди(II) и сульфид – ионов:



В работе также были проведены исследования по сорбции индия композиционным сорбентом КУ-2×8–CuS, показавшие принципиальную возможность его использования для синтеза тройных полупроводниковых структур Cu-S-In, перспективных для материалов преобразователей солнечного излучения.

Исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что сорбция халькофильных металлов композиционными сорбентами КУ-2×8–MeS (Me – Cu(II), Zn, Pb) протекает по двум преобладающим механизмам: координационной сополимеризации (4) и гетерогенному ионнообменному замещению (5). При этом первый из них, как достройка структуры сульфидной компоненты сорбента, предшествует второму и при определенных условиях может переходить в него.



Подтверждением этому являются полученные в работе данные по сорбируемости исследованных металлов композициями КУ-2×8–PbS и КУ-2×8–ZnS. Так, тяжелые цветные и благородные металлы по возрастанию полной динамической сорбционной

емкости можно расположить в ряд $Ni \rightarrow Ag$, который согласуется с увеличением показателей произведения растворимости соответствующих сульфидов:

	Ag>	Cu>	Pb>	Cd>	Zn≈	Ni
ПДСЕ	3.29>	2.76>		1.22>	1.00≈	1.05
pПР	49.2>	35.2>	26.6>	26.1>	23.8>	18.5

Отсюда для металлов, имеющих меньшее произведение растворимости по сравнению с сульфидом свинца в нейтральных и слабокислых средах, создаются условия гетерогенного ионообменного замещения, а для металлов, ПР которых выше, превалирует процесс координационной сополимеризации и имеют место более низкие значения сорбционной емкости. Полная динамическая сорбционная емкость композиционного сорбента КУ-2×8–ZnS обнаруживает аналогичную последовательность в величинах сорбируемости металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые по двухстадийной методике с использованием тиокарбамида синтезированы композиционные сорбенты КУ-2×8–CuS, КУ-2×8–ZnS, КУ-2×8–PbS путем формирования в матрице универсального катионита КУ-2×8 дисперсной сульфидной фазы.

2. С использованием рентгеновского, элементного анализа и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав и внутренняя микроструктура зерен синтезированных сорбентов. Выявлен кристаллический характер сульфидной компоненты, состоящей из частиц и агрегатов размером от 0.02 до 1.82 мкм.

3. По результатам потенциометрического титрования показана сорбционная индивидуальность синтезированных композиционных сорбентов КУ-2×8–PbS, КУ-2×8–ZnS, представляющих собой бифункциональные амфолиты, определены величины констант ионизации ионогенных групп и их емкости по ионам натрия и хлора.

4. Впервые проведено математическое моделирование сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS, показавшее, что результаты лучше всего описываются моделью Ленгмюра, а его удельная площадь поверхности составляет $638 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

5. По результатам сорбции композиционным сорбентом КУ-2×8–PbS меди (II), цинка, кадмия и никеля из 0.005М растворов их солей показано, что их сорбируемость повышается с ростом рН раствора и зависит от его анионной компоненты. По меди(II) емкость до проскока и полная динамическая емкость соответственно составили 2.15 ммоль г⁻¹ и 3.47 ммоль г⁻¹, что в 2.7 и 2.2 раза превосходит аналогичные показатели для базового катионита.

6. Установлено, что сорбенты КУ-2×8–MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb) обладают выраженной селективностью по отношению к исследуемым металлам. Так, емкость “до проскока” КУ-2×8–PbS по меди при сорбции из 0.05 М растворов хлоридов натрия, калия и кальция превышает базовый катионит от 2.5 до 20 раз.

7. Показана эффективность применения композиционного сорбента КУ-2×8–PbS для извлечения палладия(II) и серебра из растворов активации диэлектриков и серебрения. Емкость до проскока и полная динамическая емкость по серебру соответственно составили 2.0 ммоль г⁻¹ и 3.29 ммоль г⁻¹.

8. Выявлен процесс восстановления Cu²⁺ до Cu⁺ с участием сульфидной серы при сорбции меди(II) композиционным сорбентом КУ-2×8– PbS.

9. Установлена корреляция сорбируемости халькофильных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8– PbS с показателями их произведения растворимости, позволившая предположить, что преобладающими механизмами сорбции металлов являются в зависимости от условий координационная сополимеризация и гетерогенное ионообменное замещение.

10. Полученные в ходе диссертационной работы результаты показали, что полученные композиционные сорбенты КУ-2×8–MeS является перспективными сорбционными материалами для избирательного извлечения тяжелых цветных, благородных металлов и металлов платиновой группы из водных растворов сложного солевого состава. Это обуславливает необходимость проведения дальнейших исследований по синтезу различных композиций с сульфидной компонентой, изучению их сорбционных свойств и практическому использованию в химической технологии и экологии.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Синтез и сорбционные свойства композиционных сорбентов на основе катионита КУ-2-8 с гидроксидной и сульфидной компонентой. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.29. – №2. – С. 69-74 (5 п.л./ 4 п.л.).

2. Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2-8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентой. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 238-246 (9 п.л./ 6 п.л.).

3. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. Состав, структура и функциональные свойства органоминеральных композиционных сорбентов КУ-2×8–ZnS и КУ-2×8–PbS. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т.87. – №5. – С.581-588 (8 п.л./ 5 п.л.).

4. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Евтюхов С.А. Функциональные свойства композиционных сорбентов “катионит КУ-2×8–сульфид металла”. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.38. – №5. – С.89-95. (5 п.л./ 4 п.л.).

5. Бобылев А.Е., Каляева М.И., Смольянова М.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Извлечение меди органо-минеральными композиционными сорбентами с гидроксидной или сульфидной активной фазой. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.40. – №11. – С.137-143 (6 п.л./ 3 п.л.).

Другие публикации:

6. Иканина Е.В., Бобылев А.Е., Пазникова С.Н., Марков В.Ф. Избирательная сорбция меди (II) композиционным ионитом с активной гидроксидной фазой. Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». Воронеж: Научная книга, – 2010. – Т. 2. – С. 718-721. (2 п.л./ 1 п.л.).

7. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционные сорбенты с наноструктурной активной составляющей. // Материалы Всероссийской молодежной

конференции «Физика и химия наноразмерных систем». Екатеринбург: УрФУ, – 2012. – С. 120-121(1 п.л. / 1 п.л.).

8. Марков В.Ф., Бобылев А.Е., Маскаева Л.Н. Синтез композиционных сорбентов на основе катионита КУ-2-8 с сульфидной компонентой // Материалы IX международной научно-практической конференции «Современные научные достижения – 2013». Прага: Образование и Наука, – 2013. – Т. 65. – С. 88-91. (2 п.л./ 1.5 п.л.).

9. Марков В.Ф., Бобылев А.Е., Маскаева Л.Н. Очистка сточных вод от ионов Cu(II), Cd, Zn композиционными сорбентами на основе универсального катионита КУ-2-8 с сульфидной составляющей // Материалы XII международного научно-практического симпозиума и выставки «Чистая вода России». – 2013. – С. 387-389 (4 п.л./ 3 п.л.).

10. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. Функциональные свойства композиционного сорбента КУ-2×8-PbS. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2014. – Т.77. – №5. – С.44-48 (3 п.л./ 2 п.л.).