

Т.П. Белова, Т.И. Ратчина, Ю.С. Гавриленко

## АДСОРБЦИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НАТУРАЛЬНЫМ ЦЕОЛИТОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Экспериментально исследован процесс извлечения ионов меди, никеля и кобальта природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края из водных растворов в диапазоне концентраций от 3,0 до 27,0 мг-экв/л. Определены значения предельной сорбционной емкости, рассчитаны значения свободной энергии Гиббса. Полученные результаты показывают, что природный цеолит может быть использован как эффективный сорбент для извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из загрязненных вод.

Ключевые слова: сорбция, сорбционная емкость, цеолит, медь, никель, кобальт.

**К**амчатский край располагает значительным количеством месторождений минерального сырья: золото, платина, серебро, никель, кобальт, медь, ртуть, сера, газ, нефть, цеолит-содержащие туфы, перлиты пемзы, геотермальные ресурсы – вот неполный перечень возможных полезных ископаемых, которые можно добывать в регионе. В последнее время все больший интерес проявляется к горнорудной промышленности Камчатки. При решении вопроса о развитии горнорудной промышленности на полуострове следует учитывать такие факторы как экономическая эффективность и экологическая безопасность предприятия.

В НИГТЦ ДВО РАН разработана технологическая схема бактериально-химического окисления сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч в трехстадийном режиме [1]. Достигнуты показатели извлечения цветных металлов: Ni – 73,3%, Co – 67,5%, Cu – 15,6%. Однако, в указанной работе ничего не говорится об очистке сточных вод.

В процессе бактериально-химического окисления сульфидных кобальт-медно-никелевых руд чановым способом наряду с высококонцентрированными продуктивными растворами

образуются и низко концентрированные промывные растворы. Это происходит при отделении кека выщелачивания от продуктивного раствора на завершающей стадии. Кек выщелачивания дважды промывают водой, сохраняя соотношение Т:Ж = 1:5. Таким образом, объем промывных вод в два раза превышает объем продуктивного раствора. Часть таких вод возвращается в технологический цикл, другая часть неизбежно попадает в стоки. По данным химического анализа установлено, что в первой порции промывных вод доля цветных металлов составляет от 6,0 до 8,5% от концентрации продуктивного раствора. Представляется целесообразным извлекать ценные компоненты из промывных и сточных вод. Целью настоящей работы является исследование сорбционных свойств природного цеолита Ягоднинского месторождения Камчатского края по отношению к никелю, меди и кобальту.

Эксперименты по установлению сорбционных характеристик вели методом ограниченного объема при комнатной температуре ( $20 \pm 2$  °С). Подготовку цеолита проводили следующим образом: пробу измельчали в щековой дробилке, на ситах выделяли фракцию с размерами 0,25–0,5 мм, от-

мывали дистиллированной водой декантацией, сушили на воздухе при комнатной температуре. Навески воздушно сухого цеолита помещали в конические колбы, добавляли модельные растворы с различной концентрацией цветных металлов в соотношении Т:Ж = 1:5, и устанавливали в аппарат для встряхивания. Через четыре часа раствор отделяли фильтрованием, и определяли концентрацию цветных металлов. Для приготовления модельных растворов использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а. ГОСТ 4528–78);  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а. ГОСТ 4165–78);  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (х.ч. ГОСТ 4528–78).

Содержание катионов меди, никеля и кобальта в растворах определяли методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии, используя EDX-800 фирмы «Shimadzu» (Япония), в кюветках для жидкостей. Интегрирование энергий флуоресценции определяемых компонентов проводили в диапазонах, кэВ: Fe K $\alpha$  – 6,34–6,52; Ni K $\alpha$  – 7,40–7,58; Co K $\alpha$  – 7,62–7,66; Cu K $\alpha$  – 7,96–8,14. Время интегрирования – 100 с.

Характеристика сорбционных свойств материала может быть получена из зависимостей, описываемых уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Статическую обменную емкость (SE, мг-экв/г) рассчитывали по уравнению:

$$SE = (C_0 - C_t) \frac{V}{m},$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – начальная и равновесная концентрации вещества в растворе, мг-экв/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – навеска сорбента, г.

Для описания изотермы адсорбции использовали уравнение Ленгмюра:

$$SE = SE_{\max} \frac{kC}{1 + kC}$$

где  $SE_{\max}$  – предельная сорбционная емкость мг-экв/г,  $k$  – константа адсорбционного равновесия.

Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C}{SE} = \frac{1}{SE_{\max}} C + \frac{1}{SE_{\max} k}$$

Для изотерм сорбции, имеющих параболический характер, зависимость сорбционной емкости от концентрации может быть описана уравнением Фрейндлиха:  $SE = k'C^{1/n}$ , где  $1/n$  – константа, показатель степени, зависящий от температуры и природы адсорбата.

В логарифмических координатах – это уравнение прямой.

$$\lg SE = \lg k' + \frac{1}{n} \lg C$$

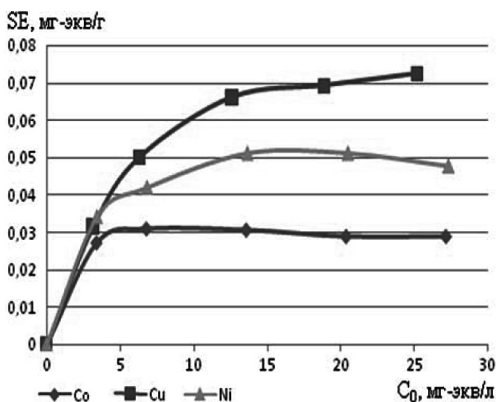
Коэффициенты в уравнениях (1 и 2) определяли графически.

Свободную энергию Гиббса  $\Delta G$  рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -R T \ln 1000 k,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град К,  $T$  – температура в градусах Кельвина,  $k$  – константа адсорбционного равновесия.

Природные цеолиты относятся к среднему классу сорбентов, обладающих ионообменными и молекулярно-ситовыми свойствами. По минеральному составу цеолитовые туфы Ягоднинского месторождения Камчатского края представлены клиноптилолитом (до 70%) и морденитом (до 10%). На долю кристобалита, кварца, слюды и глинистых минералов приходится до 20%. Цеолитовое сырье месторождения по минеральному составу относится к клиноптилолитовому типу, к клиноптилолитовому и морденит-клиноптилолитовому подтипу. Химический состав варьирует, масс. доля %:  $\text{SiO}_2$  – 66–72;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11–14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,6–1,7;  $\text{CaO}$  – 0,5–2,0;  $\text{MgO}$  – 0,1–0,5;  $\text{MnO}$  – 0,06;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,8–4,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,34–3,55;  $\text{TiO}_2$  – 0,23–0,45;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,01;  $\text{H}_2\text{O}$  –



**Рис. 1. Изотерма сорбции цветных металлов из модельных растворов цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края**

3,7–13,5. По химическому составу цеолиты относятся к высококремнистым и высокощелочным алюмосиликатам, кремнеземистый модуль:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 5,0–6,0.

Известны многочисленные примеры использования цеолитов различных месторождений для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Исследована сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах Холинского месторождения [2], изучена сорбция кобальта клиноптилолитом мексиканского месторождения [3], рассмотрен механизм сорбции тяжелых металлов Pb, Cu, Ni, Cd из индивидуальных и мультикомпонентных растворов клиноптилолитом одного из месторождений Украины [4], проведена серия экспериментальных исследований по извлечению ионов металлов из загрязненных вод болгарски-

ми натуральными и модифицированными цеолитами [5]. Ранее [6] авторы изучали сорбцию цветных металлов из растворов низких концентраций натуральными и модифицированными цеолитами, показана перспективность их использования. Данные о сорбции меди, никеля и кобальта из растворов высоких (более 100 мг/л) цеолитами Ягоднинского месторождения в Камчатского края отсутствуют.

Проведены экспериментальные исследования сорбции цветных металлов цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края из модельных растворов в диапазоне концентраций от 3,0 до 27,0 мг-экв/л. Изотермы сорбции представлены на рис. 1. С увеличением концентрации ионов металлов в растворе увеличивается сорбционная емкость цеолита. Ионы цветных металлов в порядке возрастания сорбционной емкости располагаются в ряд:  $\text{Cu}_{2+} > \text{Ni}_{2+} > \text{Co}_{2+}$ . Расчет сорбционных характеристик для каждого из исследованных ионов проводили по уравнениям Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (3). Изотермы сорбции, построенные в координатах линейного вида уравнения Ленгмюра (2) и Фрейндлиха (4) представлены на графиках (рис. 2 и рис. 3), соответственно.

Отметим, что изотермы сорбции цветных металлов линеализуются в координатах уравнения Ленгмюра диапазоне концентраций, мг-экв/л:  $C_{\text{Cu}}$  от 3,15 до 25,2;  $C_{\text{Ni}}$  – 3,41–20,4;  $C_{\text{Co}}$  – 3,39–13,6. В таблице приведены значения предельной сорбции, константы адсорбционного равнове-

**Сорбционные характеристики поглощения ионов цветных металлов цеолитом, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха**

Катион	Уравнение Ленгмюра			$\Delta G$ , кДж/моль	Уравнение Фрейндлиха	
	$SE_{\text{max}}$ , мг-экв/г	$k$	$R_2$		$n$	$R_2$
$\text{Cu}^{2+}$	0,073	2,5	0,998	-8,06	3,21	0,991
$\text{Ni}^{2+}$	0,052	3,9	0,998	-8,89	6,49	0,948
$\text{Co}^{2+}$	0,031	21,8	0,999	-10,2	21,7	0,799

сия, свободная энергия Гиббса, значения показателя степени в уравнении Фрейндлиха.

Значения коэффициентов корреляции  $R_2$  приближаются к единице при использовании для расчетов уравнения Ленгмюра, при расчетах по уравнению Фрейндлиха они несколько ниже. Для меди линейность графика в координатах уравнения Фрейндлиха сохраняется до равновесной концентрации 12,0 мг-экв/л, коэффициент корреляции  $R_2 = 0,991$ , для никеля линейность сохраняется до равновесной концентрации 8,5 мг-экв/л,  $R_2 = 0,948$ , для кобальта наблюдается самый низкий коэффициент корреляции  $R_2 = 0,799$ . Таким образом, в диапазоне изученных концентраций цветных металлов, применение уравнения Ленгмюра предпочтительнее.

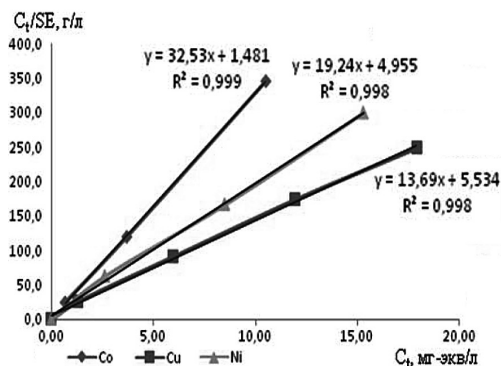
Рассчитанные значения энергии Гиббса позволяют предположить, что ионы меди –  $\Delta G = -8,06$  кДж/моль, никеля –  $\Delta G = -8,89$  кДж/моль, кобальта –  $\Delta G = -10,2$  кДж/моль устойчиво закрепляются на поверхности цеолита, сорбция проходит уверенно. Цеолит Ягоднинского месторождения Камчатского края может быть использован для сорбции цветных металлов, таких как медь, никель и кобальт из водных растворов.

**Заключение.** На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать выводы:

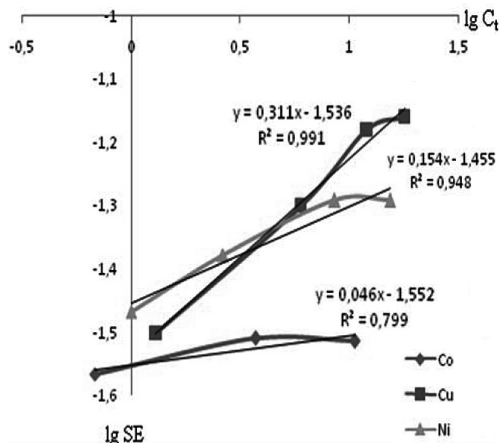
1. Цеолиты Ягоднинского месторождения Камчатского края представляют собой перспективные сорбенты для извлечения из водных растворов ионов цветных металлов.

2. В диапазоне концентраций цветных металлов, мг-экв/л:  $S_{Cu}$  от 3,15 до 25,2;  $S_{Ni}$  – 3,41–20,4;  $S_{Co}$  – 3,39–13,6 сорбция удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра.

3. Определены значения предельной сорбционной емкости цеоли-



**Рис. 2.** Зависимость отношения равновесной концентрации к сорбционной емкости цеолита от величины равновесной концентрации цветных металлов в растворе (модель Ленгмюра)



**Рис. 3.** Зависимость логарифма сорбционной емкости цеолита от логарифма равновесной концентрации цветных металлов (модель Фрейндлиха)

тов Ягоднинского месторождения Камчатского края, она составляет, мг-экв/г: для меди – 0,073; никеля – 0,052; кобальта – 0,031.

4. Рассчитанные значения энергии Гиббса, равные для меди  $\Delta G = -8,06$  кДж/моль; никеля –  $\Delta G = -8,89$  кДж/моль; кобальта –  $\Delta G = -10,2$  кДж/моль подтверждают предположение об устойчивом закреплении ионов цветных металлов на поверхности цеолита.

1. Трухин Ю.П., Левенец О.О. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в трехстадийном режиме / Никеленосные провинции Дальнего Востока: Материалы конференции с международным участием, П-Камчатский, 2012. – П-Камчатский: НИГТЦ ДВО РАН, 2012. – С. 146–150.
2. Каш Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. Т. 13. Вып. 6. – С. 808–815.
3. Dávila-Rangel J.I., Solache-Rños M. Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite // Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry. – 2006. Vol. 270. – No 2. – P. 465–471.
4. Myroslav Sprynskyy, Boguslaw Baszevski, Artur P. Terzyk, Jacek Namienik. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. 304. – P. 21–28.
5. Panayotova M.I. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite // Waste Management. 2001. 21. – P. 671–676.
6. Belova T.P., Selivanova O.N. Adsorption of Metal Ions by Sorbents Composed of Marine Alga Saccharina bongardiana and Poriferous Aluminosilicates // Journal of Environmental Science and Engineering. 2012. A 1. – P. 514–522. **РИАБ**

### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Белова Татьяна Павловна – кандидат технических наук, доцент, зав. лабораторией, e-mail: tpbel@yandex.ru,  
 Ратчина Татьяна Ивановна – ведущий инженер, e-mail: rti-09@mail.ru,  
 Гавриленко Юлия Сергеевна – инженер, e-mail: yulia30\_09@mail.ru,  
 Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН.

UDC 541.183

### SORPTION OF COPPER, NICKEL AND COBALT BY NATURAL ZEOLITE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Belova T.P., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Head of Laboratory, e-mail: tpbel@yandex.ru,  
 Ratchina T.I., Leading Engineer, e-mail: rti-09@mail.ru,  
 Gavrilenko Yu.S., Engineer, e-mail: yulia30\_09@mail.ru,  
 Scientific Research Geotechnological Centre, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences.

*The sorption of heavy metals copper, nickel and cobalt from aqueous solutions in the concentration range 3,0–27,0 meq/l by natural zeolite Yagodninsky deposits (Kamchatka) has been experimentally studied. Maximum sorption capacity, the Gibbs free energy was calculated. The obtained results indicated that natural zeolites could be used as an efficient material for the removal of Cu<sub>2+</sub>, Ni<sub>2+</sub> and Co<sub>2+</sub> from wastewaters.*

*Key words: sorption, sorption capacity, zeolite, copper, nickel, cobalt.*

### REFERENCES

1. Trukhin Yu.P., Levenets O.O. *Nikelenosnye provintsii Dal'nego Vostoka: Materialy konferentsii s mezh-dunarodnym uchastiem, P-Kamchatskii, 2012* (Nickel-bearing provinces of the Russia's Far East: Proceedings of international conference with participation of foreign scientists, Petropavlovsk-Kamchatskiy, 2012), Petropavlovsk-Kamchatskiy: NIGTTs DVO RAN, 2012, pp. 146–150.
2. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* (Sorption and chromatographic processes), 2013, vol. 13, issue 6, pp. 808–815.
3. Dávila-Rangel J.I., Solache-Rños M. Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite. *Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry*. 2006. Vol. 270. No 2. P. 465–471.
4. Myroslav Sprynskyy, Boguslaw Baszevski, Artur P. Terzyk, Jacek Namienik. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. 304, pp. 21–28.
5. Panayotova M.I. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*. 2001. 21, pp. 671–676.
6. Belova T.P., Selivanova O.N. Adsorption of Metal Ions by Sorbents Composed of Marine Alga Saccharina bongardiana and Poriferous Aluminosilicates. *Journal of Environmental Science and Engineering*. 2012. A 1, pp. 514–522.