



УДК 541.183

Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами

Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, Республика Башкортостан, Уфа

Поступила в редакцию 27.06.2010 г.

Аннотация

Исследованы активированные и модифицированные углеродные волокнистые адсорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Изучено влияние времени и pH на величину сорбции. Сорбционная способность адсорбентов зависит от величин удельной поверхности и степени окисления. Углеродные волокна обладают способностью к восстановлению и ионному обмену, восстановительная способность уменьшается с увеличением степени окисления поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, ионы тяжелых металлов, углеродные адсорбенты, изотерма адсорбции

The activated and modified carbon fibrous adsorbents for extraction of heavy metals ions from water solutions were investigated. Influence of time and pH on sorption magnitude was studied. Capacity for sorption of adsorbents depends on magnitudes of a specific surface and degree its oxidation. Carbon fibres possess capacity for restoration and an ionic exchange. Carbon fibres possess capacity for restoration and an ionic exchange, ability for regenerative decreases with increase in oxidation degree of a surface.

Keywords: adsorption, ions of heavy metals, carbon adsorbents, an adsorption isotherm

Введение

Рациональное использование водных ресурсов является одной из актуальных задач экологии, в решении которых большая роль отводится очистке сточных вод различных производств. При этом особое значение имеет контроль за содержанием тяжелых металлов, являющихся одними из наиболее опасных в биологическом отношении компонентами природных вод. Необходимо помнить, что во всех превращениях, происходящих в окружающей среде с различными веществами, металлы не исчезают, а вступают в различные взаимодействия, включающие и получение водорастворимых соединений [1]. Это затрудняет очистку от них водных объектов наиболее распространенными методами: коагуляцией, флотацией, фильтрованием и биохимической очисткой. Поэтому сорбционная очистка вод от металлов является наиболее действенным способом, позволяющим не только обезвредить промышленные стоки, но и вернуть в производство очищенную воду и ценные компоненты.

Теоретическая часть

Исследования возможности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, проведенные отечественными и зарубежными исследователями, показали эффективность использования для этой цели различных типов цеолитов [2], карбонатсодержащих терпелов [3,4], природных минералов (доломита) [5], сорбента на основе алюмосиликатного сырья [6], углеродных адсорбентов на основе растительного сырья (лигнина) [7] и отходов различных производств [8], волокнистых ионитов [9] и т. д. Перспективными сорбентами являются углеродные волокнистые материалы, за счет сочетания в одном сорбенте фильтрующих и сорбционных свойств, высокой удельной поверхности и развитой пористости [10].

Эксперимент

Целью данной работы явилось изучение сорбционной активности углеродных материалов по отношению к ионам тяжелых металлов. В качестве адсорбентов были взяты активированное углеродное волокно (АУВ) – отход производства углеродных перевязочных материалов и окисленные его образцы (ОАУВ). Окисление исходного материала осуществляли кипячением его в течение 1 часа в концентрированных азотной и серной кислотах. Для сравнения сорбционной способности исследуемых материалов был взят уголь марки БАУ-А. Исследования проводили в статических условиях, для чего навески адсорбентов по 0.05 г помещали в колбы с водными растворами солей тяжелых металлов с концентрациями от 10 до 100 мг/л объемом 50 мл. Концентрации ионов металлов определяли фотометрически по известным методикам [11]. Количество поверхностных кислотных функциональных групп определяли методом Боза [12] по сорбции 0.1 н водных растворов NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃.

Обсуждение результатов

Физико-химические характеристики сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбентов

| Адсорбент | Удельная поверхность, м ² /г | Предельный адсорбционный объем пор, см ³ /г | | Общая кислотность, мг-экв/г |
|-----------|---|--|------------|-----------------------------|
| | | по воде | по бензолу | |
| БАУ-А | 740-840 | 0.20 | 0.33 | 1.3 |
| АУВ | 1288 | 0 | 0.59 | 1.0 |
| ОАУВсерн | 1060 | 0.10 | 0.58 | 2.0 |
| ОАУВазотн | 1015 | 0.10 | 0.58 | 5.0 |

Активированные углеродные сорбенты полученные из целлюлозного сырья характеризуются высокой удельной поверхностью и наличием на периферии углеродного каркаса различных кислородсодержащих групп.

Исследуемые БАУ-А и АУВ относятся к микропористым адсорбентам, обладающим катионообменными свойствами. Общее содержание кислотных функциональных групп, определенных по методу Боэма, на БАУ в 1.3 раза больше, чем на АУВ, однако, содержание карбоксильных групп, ответственных за ионный обмен, меньше в 5 раз (табл. 2).

Таблица 2. Содержание функциональных групп (мг-экв/г) на поверхности углеродных адсорбентов

| Адсорбент | Карбоксильные | Фенольные | Лактонные | Общая кислотность |
|-----------------------|---------------|-----------|-----------|-------------------|
| БАУ-А | 0.2 | 0.8 | 0.3 | 1.3 |
| АУВ | 1.0 | 0 | 0 | 1.0 |
| ОАУВ _{серн} | 2.0 | 0 | 0 | 2.0 |
| ОАУВ _{азотн} | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 5.0 |

Из данных таблицы видно, что окисление активированного углеродного волокна концентрированными кислотами приводит к уменьшению удельной поверхности и увеличению кислотности сорбента за счет увеличения концентрации карбоксильных групп. При обработке сорбента азотной кислотой наряду с карбоксильными образуются фенольные и лактонные функциональные группы, общая кислотность углеродистых материалов возрастает в 5 раз (табл. 2).

Изучение кинетики сорбции ионов на углеродных сорбентах показало, что сорбция всех исследуемых ионов металлов на углеродных адсорбентах достигает максимального значения через 1,5-2 часа с начала перемешивания фаз, а полнота ионного обмена сорбата с поверхностными группами сорбента существенно зависит от значения рН раствора. Поэтому было изучено влияние кислотности среды на полноту извлечения ионов металлов. Установлено, что ионы Cd^{2+} наиболее полно извлекаются при рН=6 на всех адсорбентах, ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} - при рН=3-5, ионы Fe^{3+} - при рН=3. А извлечение ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зависит от типа сорбента: на исходном волокне максимальная сорбция наблюдается при рН=5, на угле БАУ-А и ОАУВ_{серн} - при рН=3, на ОАУВ_{азотн} - при рН=2.

Ионы Fe^{3+} не сорбируются на исходном волокне и на БАУ-А, а ионы Cd^{2+} – на БАУ-А. Сорбция ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Fe^{3+} сопровождается их восстановлением до ионов Cr^{3+} и Fe^{2+} , причем полнота восстановления бихромат-ионов зависит от типа сорбента и рН раствора: на исходном волокне, характеризующимся большей восстановительной способностью максимальная сорбция наблюдается при рН=5, на угле БАУ-А - при рН=3, на ОАУВ_{азотн} - при рН=2, в то время как на восстановление ионов железа рН не оказывает существенного влияния.

При рабочих условиях (время, рН) были построены изотермы сорбции. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов типичны и имеют Ленгмюровский вид. Спрямление изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра: $c_{\text{Me}}/a_{\text{Me}} = c_{\text{Me}}/a_{\text{m}} + 1/a_{\text{m}}B$, позволило рассчитать емкости углеродных сорбентов по извлекаемым ионам тяжелых металлов, где a_{Me} – величина адсорбции, отвечающая равновесной концентрации c_{Me} ; a_{m} – емкость моно слоя; B – постоянная величина, определяемая природой адсорбента и адсорбата.

На рис. 1-5 представлены изотермы адсорбции и спрямленные изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов на углеродных адсорбентах.

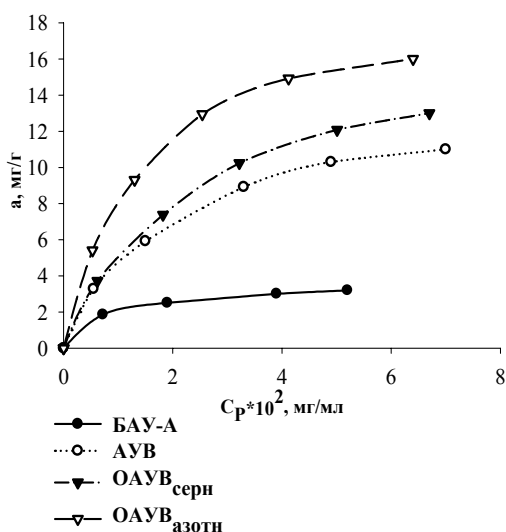


Рис. 1.1 Изотермы адсорбции ионов меди (II) углеродными адсорбентами.

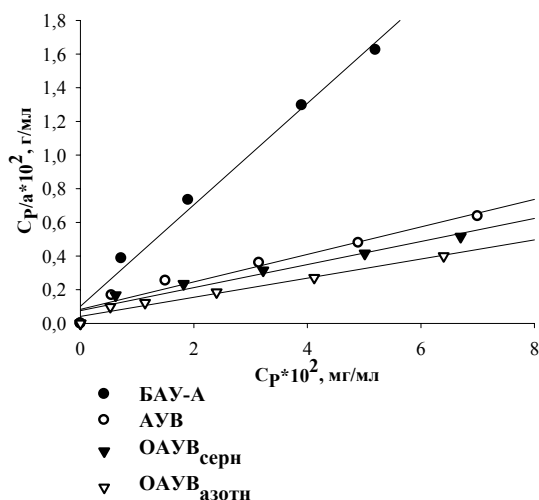


Рис. 1.2 Спряmlенные изотермы адсорбции ионов меди (II) на углеродных адсорбентах

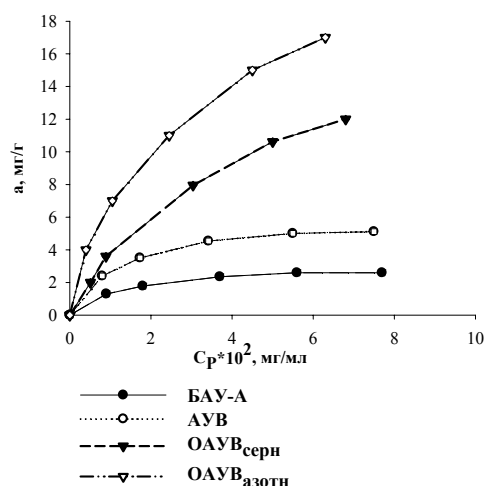


Рис. 2.1 Изотермы адсорбции ионов никеля (II) углеродными адсорбентами.

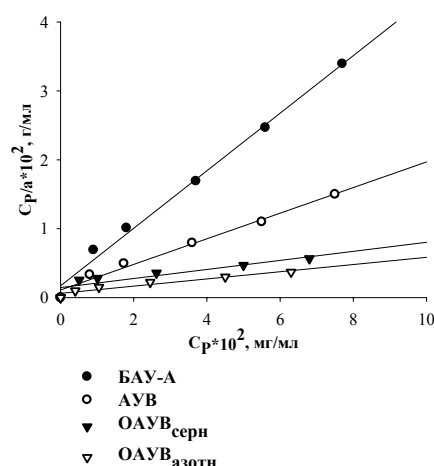


Рис. 2.2 Спряmlенные изотермы адсорбции ионов никеля (II) на углеродных адсорбентах

Активированные и окисленные волокна обладают значительными сорбционными свойствами. Изотерма сорбции ионов кадмия (II) на ОАУВ_{серн} располагается выше, чем изотермы сорбции на других сорбентах. Полученные данные коррелируют с литературными данными [13], где для концентрирования ионов кадмия применяли отработанные сорбенты, используемые в процессе очистки природного газа или газов при производстве целлюлозы, представляющие собой активные угли, содержащие частично как элементную серу, так и поверхностные сульфиды. В случае остальных ионов металлов изотермы сорбции на волокне, окисленном азотной кислотой располагаются выше остальных, что связано с высоким содержанием карбоксильных групп на поверхности волокна.

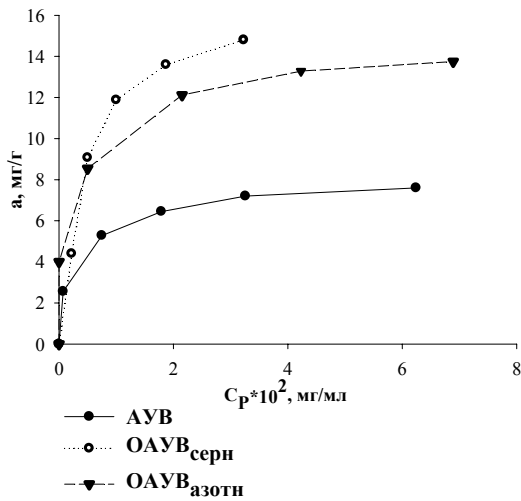


Рис. 3.1 Изотермы адсорбции ионов кадмия (II) углеродными адсорбентами.

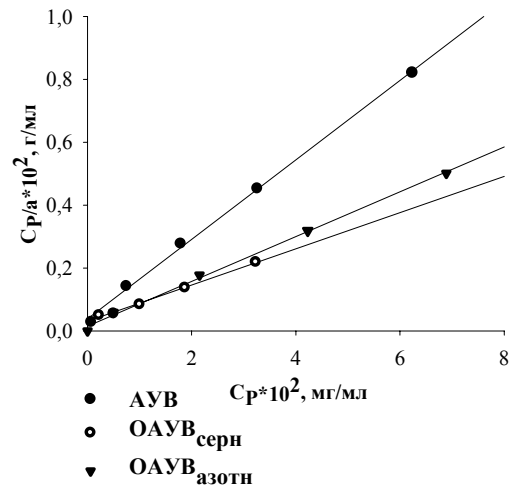


Рис. 3.2 Спрявленные изотермы адсорбции ионов кадмия (II) на углеродных адсорбентах

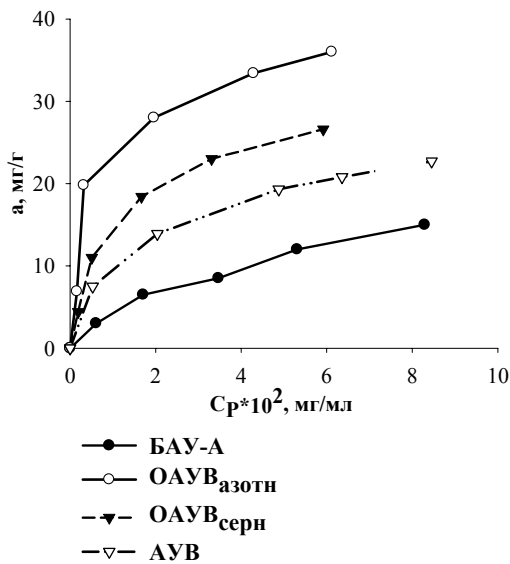


Рис. 4.1 Изотермы адсорбции бихромат-ионов углеродными адсорбентами.

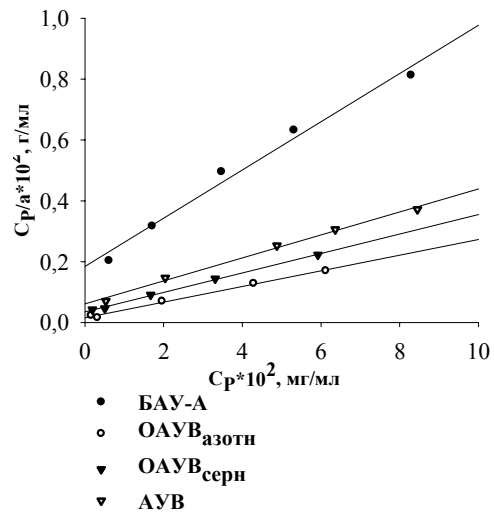


Рис. 4.2 Спрявленные изотермы адсорбции бихромат-ионов на углеродных адсорбентах

Спрявление изотерм адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра позволило рассчитать величины адсорбции, соответствующие образованию монослоя на поверхности адсорбентов. Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов приведены в табл. 3.

Полученные результаты показывают, что углеродные волокна обладают достаточно высокой обменной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов, что обусловлено наличием карбоксильных групп, ответственных за ионный обмен.

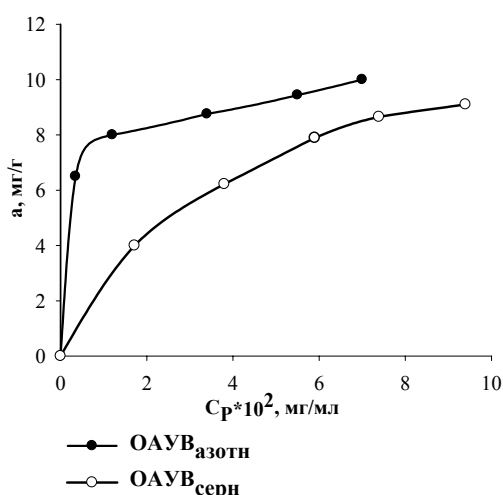


Рис. 5.1 Изотермы адсорбции ионов железа (III) углеродными адсорбентами.

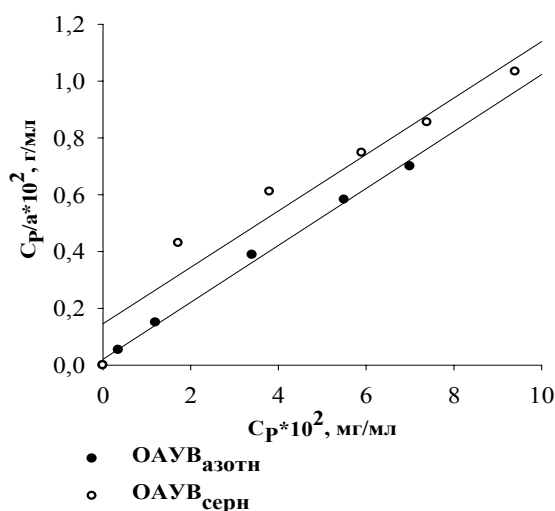


Рис. 5.2 Спрямоленные изотермы адсорбции ионов железа (III) на углеродных адсорбентах

Таблица 3. Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов

| Адсорбент | Содержание COOH-групп, мг-экв/г | a_m , мг/г | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | $Cr_2O_7^{2-}$ | Fe^{3+} | Cu^{2+} | Ni^{2+} | Cd^{2+} |
| БАУ-А | 0.2 | 28.0 | - | 3.3 | 2.4 | - |
| АУВ | 1.0 | 36.0 | - | 12.2 | 5.4 | 9.7 |
| ОАУВ _{серн} | 2.0 | 37.2 | 13.5 | 12.7 | 14.6 | 28.2 |
| ОАУВ _{азотн} | 3.0 | 42.0 | 10.2 | 16.6 | 19.0 | 13.8 |

Заключение

1. Активированные углеродные волокна обладают восстановительными и ионообменными свойствами;

2. Восстановительная способность волокон зависит от степени окисления поверхности и уменьшается при обработке их кислотами;

3. При окислении активированного углеродного волокна концентрированными кислотами получают селективные сорбенты – катионообменники. Концентрация карбоксильных групп возрастает в 2-5 раз;

4. Сорбционная активность волокон по отношению к ионам тяжелых металлов существенно зависит от содержания COOH-групп в их составе. Обменная емкость волокна, окисленного концентрированной азотной кислотой, максимальна и достигает 42,0 мг/г по бихромат-ионам.

Список литературы

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия. 1996. 105 с.

2. Челищев Н.В., Фолодин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука. 1988. 128 с.

3. Шашкова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонатсодержащих терпелов// Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 6. С. 914-919.
4. Шашкова И.Л., Ратько А.И., Панасюгин А.С., Мильвит Н.В. Обезжелезивание воды с помощью природных карбонатсодержащих терпелов// Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 2. С. 249-254.
5. Никифоров А. Ю., Ильина И. А. Использование природного минерала доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов// Химия и химическая технология. 1999. Т. 42, Вып. 4. С. 138-142.
6. Гельфман М. И., Тарасова Ю. В. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность. 2002. Вып. 8. С. 119-125.
7. Лупейко Т. Г., Баян Е. М. Глубокая очистка водных растворов от железа (III) карбонатсодержащим техногенным отходом// Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 87-91.
8. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами// Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. Вып. 12. С. 385-388.
9. Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Медяк Г.В. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов// Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 253-258.
10. Тарковская И.А., Тихонова Л.П. Сорбция ионов цветных и благородных металлов из водных растворов модифицированными углеродными тканями// Химия и технология воды. 1995. Т. 17. Вып. 2. С.175-179.
11. Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наук. Думка. 1981. 196 с.
12. Свешников Д.А., Абакаров А.Н. Адсорбционные свойства поляризованных углей // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. Вып. 7. С. 1439-1443.
13. Земскова Л. А., Авраменко В. А. Сорбция ионов кадмия серусодержащим волокном // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 7. С. 1116-1119.

Гимаева Айгуль Рамилевна - аспирант, Башкирский государственный университет, химический факультет, кафедра аналитической химии,

Валинурова Эльвира Рафиковна - доцент, Башкирский государственный университет, химический факультет, кафедра аналитической химии, Уфа, тел.: +7 (347) 2736701

Игдавлетова Дилара Корбангалеевна - студент, Башкирский государственный университет, химический факультет, кафедра аналитической химии, Уфа

Кудашева Флорида Хусаиновна - профессор, Башкирский государственный университет, химический факультет, кафедра аналитической химии, Уфа

Gimaeva Aigul R. - post-graduate, Bashkir State University, chemical faculty, chair of analytical chemistry, Ufa, e-mail: GimAiR@mail.ru

Valinurova Elvira R. - senior lecturer, Bashkir State University, chemical faculty, chair of analytical chemistry, Ufa

Igdavletova Dilara K. - student, Bashkir State University, chemical faculty, chair of analytical chemistry, Ufa

Kudasheva Florida Ch. - professor, Bashkir State University, chemical faculty, chair of analytical chemistry, Ufa