



УДК 541.183

Исследование процессов сорбции ионов свинца и цинка из воды активированными углеродными адсорбентами

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

Башкирский государственный университет, Республика Башкортостан, Уфа

Поступила в редакцию 8.07.2011 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 величины удельной поверхности и степени ее окисления.

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.

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

Введение

Проблема загрязнения водных ресурсов является актуальной в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду. В списках приоритетных загрязняющих веществ одно из первых мест занимают тяжелые металлы, соединения которых не подвергаются деструкции в водоеме, а лишь изменяют формы миграции и поэтому относятся к веществам, токсичным для живых организмов. К возможным источникам загрязнения биосферы тяжелыми металлами относят предприятия черной и цветной металлургии (аэрозольные выбросы, загрязняющие атмосферу; промышленные стоки, загрязняющие поверхностные воды), машиностроения (гальванические ванны меднения, никелирования, хромирования, кадмирования), заводы по переработке аккумуляторных батарей, автомобильный транспорт и другие, которые в настоящее время зачастую пользуются устаревшими и малоэффективными методами очистки стоков.

Высокая загрязненность водных объектов токсичными веществами требует принятия незамедлительных мер по снижению экологического риска, в противном случае водные ресурсы планеты могут оказаться в катастрофическом состоянии.

Теоретическая часть

Проблема очистки воды от тяжелых металлов и их утилизации может быть решена путем разработки новых технологий [1], получения новых материалов [2], способных эффективно извлекать их из сточных вод. Весьма перспективным является направление получения сорбентов, сочетающих ионообменные, сорбционные и фильтрующие свойства [3].

Из всех перспективных сорбентов, которые могут быть использованы для сорбционной очистки, многократная регенерация без значительной потери сорбционной способности возможна только для углеродных сорбентов.

Преимущества таких сорбентов определяются химической природой полимерной матрицы, наличием большого количества поверхностных функциональных групп, хорошими физико-химическими характеристиками. Большие запасы, сравнительно низкая стоимость, возможность утилизации определяют экономическую целесообразность использования таких сорбентов в промышленности [4].

Эксперимент

Целью данной работы явилось исследование сорбционной способности активированного углеродного волокна (АУВ) и окисленных его образцов (ОАУВ) к ионам свинца (II) и цинка (II).

Модифицирование АУВ проводили окислением концентрированными азотной и серной кислотами [5]. Сорбционную способность сорбентов изучали в статическом режиме и постоянном перемешивании из модельных растворов нитратов цинка и свинца с концентрациями 5-50 мг/л. Концентрации ионов металлов в исходных и равновесных растворах определяли методом ААС. Количество поверхностных кислотных функциональных групп определяли методом Боэма [6] по сорбции 0.1 н водных растворов NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃.

Удельное содержание иона на сорбенте находили по разности количества металлов в растворе до и после контакта с углеродными волокнистыми материалами.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_p)}{q} \cdot V$$

Для определения степени извлечения ионов металлов сорбентами использовали следующую формулу:

$$K_u = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%$$

Для количественной оценки распределения катионов между сорбентом и раствором рассчитывали значение коэффициента распределения K_d в области низких концентраций:

$$K_d = (C_0 - C_p)V / 1000qC_p,$$

а коэффициент селективности D , характеризующий эффективность разделения катионов А и В, определяли по формуле:

$$D_{B/A} = K_d(A) / K_d(B),$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации ионов тяжелых металлов (мг/л), V – объем раствора (мл), q – масса навески адсорбента (г).

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики адсорбентов, из которой следует, что активированное углеродное волокно и его модифицированные образцы характеризуются большей удельной поверхностью и большим сорбционным объемом пор, чем БАУ-А.

Таблица 1. Физико-химические характеристики углеродных адсорбентов

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
ОАУВ _{серн}	1060	0.10	0.58	2.0
ОАУВ _{азотн}	1015	0.10	0.58	5.0

Активированные углеродные сорбенты содержат на своей поверхности различные функциональные группы, что обуславливает их сорбционные свойства.

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

Окисление активированного углеродного волокна концентрированными кислотами приводит к значительному увеличению поверхностных функциональных групп и уменьшению удельной поверхности из-за разрушения микро- и мезопор. 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 исследуемых ионов металлов на углеродных адсорбентах достигает максимального значения через 1,5-2 часа с начала перемешивания фаз. Установлено, что ионы Pb²⁺ не сорбируются на БАУ-А и АУВ.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости для катионов Pb²⁺, Zn²⁺.

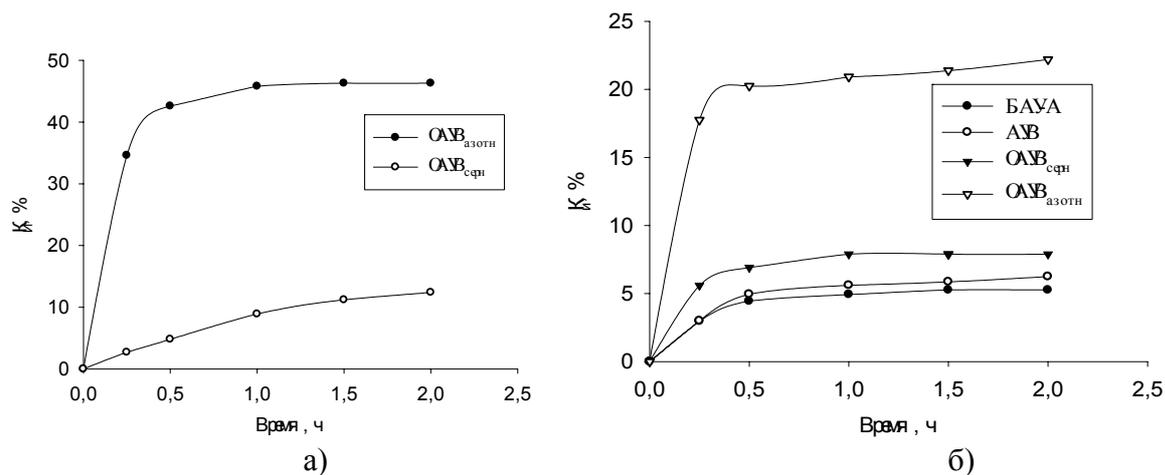


Рис. 1. Кинетические зависимости сорбции ионов Pb^{2+} ($pH=4$, $c=0.01$ мг/мл) (а), Zn^{2+} ($pH=4$, $c=0.01$ мг/мл) (б).

Известно, что ионный обмен осуществляется в полной мере тогда, когда активные группы сорбента и сорбата находятся в диссоциированной форме, поэтому одним из основных факторов влияющих на ионный обмен является pH раствора [7].

Из числа основных функциональных групп ОАУВ можно выделить два типа: карбоксильные $-COOH$ и фенольные $-OH$, их основные области диссоциации характеризуются $pK=3-4$ и $8-9$ соответственно. Следовательно, изотерма сорбции не может быть однородной во всем диапазоне насыщения сорбента ионами металла. При этом в реальных условиях возможно наложение зависимостей, характеризующих сорбцию ионов металлов с участием функциональных групп разных типов. За счет разной зависимости диссоциации групп $-COOH$ и $-OH$ от pH характер изотерм сорбции будет изменяться в зависимости от кислотности среды.

Установлено, что максимальное извлечение ионов Pb^{2+} на ОАУВ_{азотн} наблюдается при pH=6, на ОАУВ_{серн} - при pH=4-6, Zn^{2+} на ОАУВ_{азотн} наблюдается при pH=6, на ОАУВ_{серн} - при pH=4-6. Дальнейшее повышение pH приводит к связыванию катионов металлов в нерастворимые гидроксиды.

При оптимальных условиях сорбции (время, pH) были построены изотермы сорбции для исследуемых ионов металлов. На рис. 2, 3 представлены изотермы адсорбции и спрямленные изотермы адсорбции ионов свинца (II) и цинка (II) на углеволокнистых адсорбентах.

Спрявление изотерм адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра позволило рассчитать величины адсорбции, соответствующие образованию монослоя на поверхности адсорбентов. Емкость монослоя по ионам свинца (II) для ОАУВ_{серн} составила 5,5 мг/г, для ОАУВ_{азотн} – 23,0 мг/г; по ионам цинка (II) для ОАУВ_{серн} составила 5,9 мг/г, для ОАУВ_{азотн} – 10,0 мг/г.

Из полученных данных следует, что адсорбция катионов свинца на ОАУВ_{азотн} протекает в 2,3 раза эффективнее, чем адсорбция катионов цинка. Модифицирование поверхности угля окислением азотной кислотой заметно повышает его сорбционную емкость по отношению к ионам тяжелых металлов.

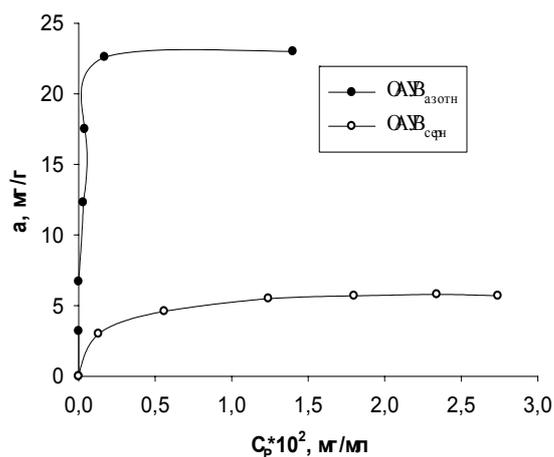


Рис. 2.1 Изотермы адсорбции ионов свинца (II) углеродными адсорбентами ($t=25$ °C, $pH=5$)

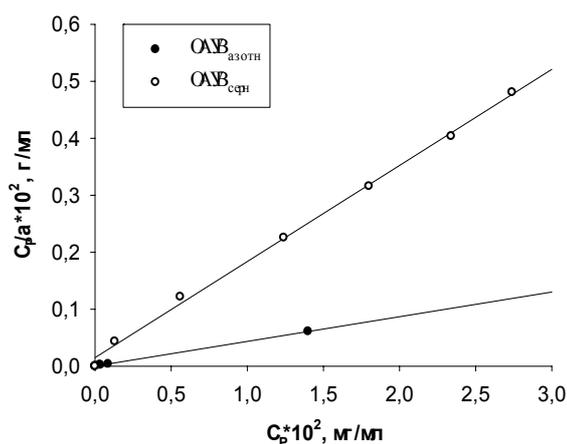


Рис. 2.2 Спрямоленные изотермы адсорбции ионов свинца (II) на углеродных адсорбентах

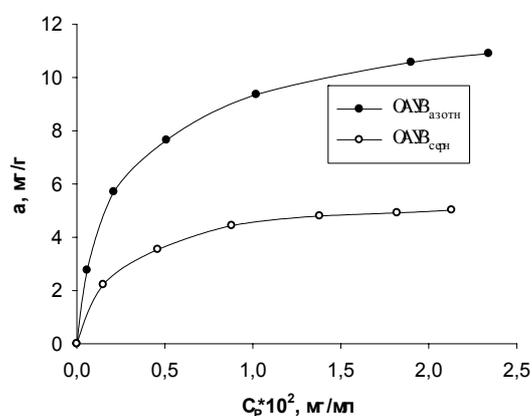


Рис. 3.1 Изотермы адсорбции ионов цинка (II) углеродными адсорбентами ($t=25$ °C, $pH=5$)

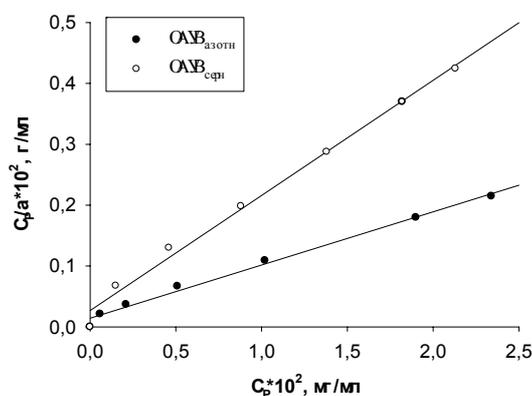


Рис. 3.2 Спрямоленные изотермы адсорбции ионов цинка (II) на углеродных адсорбентах

На адсорбцию ионов существенное влияние оказывает температура. Установлено, что с увеличением температуры с 20 до 80 °C адсорбция падает.

Причина зависимости сорбции от температуры неоднозначна. Углеродное волокно является полифункциональным сорбентом, которое характеризуется способностью к физической сорбции, ионному обмену и комплексообразованию на развитой поверхности. Каждый вид сорбции вносит свой вклад в общую картину поглощения металла сорбентом. Снижение сорбционной способности окисленного волокна с повышением температуры может быть связано с преимущественной физической сорбцией и ионным обменом.

В водах с умеренной жесткостью содержится до 1.5-3 ммоль/л ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые также селективно поглощаются карбоксильными группами сорбентов, что создает конкуренцию ионам тяжелых металлов за ионообменные центры. В табл. 3 приведены результаты сорбционного извлечения вышеуказанных ионов из водных и минерализованных растворов с содержанием щелочных и щелочноземельных металлов до 500 мг/л.

Таблица 3. Степени извлечения (%) ионов тяжелых металлов из растворов углеродными волокнами

Сорбент/ раствор	Вода	Раствор NaCl	Раствор Na ₂ SO ₄	Раствор NaNO ₃	Раствор MgCl ₂	Раствор CaCl ₂
Pb²⁺						
ОАУВ _{азотн}	61	46	осаждение	52	45	37
ОАУВ _{серн}	13	12	осаждение	11	5	4
Zn²⁺						
ОАУВ _{азотн}	75	44	40	29	19	14
ОАУВ _{серн}	14	2	3	1	3	0

Полученные данные свидетельствуют о том, что модифицирование углеродных адсорбентов окислением азотной кислотой способствует повышению селективности извлечения ионов тяжелых металлов из минерализованных растворов. Из таблицы видно, что степени извлечения ионов тяжелых металлов различаются в присутствии солей NaCl, Na₂SO₄ и NaNO₃, что свидетельствует о влиянии на сорбцию не только катионов Na⁺, но и анионов. Ионы Pb²⁺ в растворе Na₂SO₄ осаждаются с образованием нерастворимой соли.

Таблица 4. Коэффициенты селективности адсорбентов к ионам тяжелых металлов

Образец волокна	Cr ₂ O ₇ ²⁻ : Pb ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ : Zn ²⁺	Pb ²⁺ : Fe ³⁺	Pb ²⁺ : Cu ²⁺	Pb ²⁺ : Ni ²⁺	Pb ²⁺ : Cd ²⁺	Pb ²⁺ : Zn ²⁺	Cd ²⁺ : Zn ²⁺	Cu ²⁺ : Zn ²⁺	Ni ²⁺ : Zn ²⁺	Fe ³⁺ : Zn ²⁺
ОАУВ _{азотн}	118	121	12	13	12	14	115	111	122	13	12
ОАУВ _{серн}	222	231	12	27	15	28	222	114	255	14	24

Расчет коэффициентов селективности (табл. 4) показал, что избирательное извлечение одного из ионов тяжелых металлов из смесей возможно с применением исследуемых окисленных углеродных волокон.

Для металлов, обладающих большей комплексообразующей способностью характерно преимущественное их извлечение из двухкомпонентных растворов. Полученные высокие значения коэффициентов разделения для ионов Pb²⁺ свидетельствуют о возможности его селективной ионообменной сорбции.

Максимальная десорбция сорбированных ионов тяжелых металлов наблюдается 1 М раствором HCl, что еще раз подтверждает преимущественно ионный механизм сорбции. Десорбция дистиллированной водой осуществляется на 5 %, а раствором HCl на 85%.

Заключение

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. Емкость монослоя по ионам свинца (II) для ОАУВ_{серн} составляет 5,5 мг/г, для ОАУВ_{азотн} – 23,0 мг/г; по ионам цинка (II) для ОАУВ_{серн} составляет 5,9 мг/г, для ОАУВ_{азотн} – 10,0 мг/г. Сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов уменьшается в ряду: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Список литературы

1. Патент 2217231 (Россия). Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов/ Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Лилин С.А., Козлов В.А., Максимов А.И., Титов В.А. // БИ. 2003. №33. С. 389.
2. Конкин А.А., Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, М., 1974. С. 125.
3. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский, 2005. 500 с.
4. 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.
5. 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.
6. Свешников Д.А., Абакаров А.Н. Адсорбционные свойства поляризованных углей // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. Вып. 7. С. 1439-1443.
7. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. М., 1955. 285 с.

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

Валинурова Эльвира Рафиковна – доцент, Башкирский государственный университет, химический факультет, кафедра аналитической химии, Уфа

Игдавлетова Дилара Корбангалеевна – магистр, Башкирский государственный университет, химический факультет, кафедра аналитической химии, Уфа

Петрова Ольга Павловна – 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. – magister, Bashkir State University, chemical faculty, chair of analytical chemistry, Ufa

Petrova Olga P. – 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