



УДК 661.183.129

Сорбция ионов железа (III) на синтетических композитных сорбентах

Котов В.В., Горелова Е.И., Горелов И.С., Данилова Г.Н.

Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж

Поступила в редакцию 27.02.2014 г.

Аннотация

Для очистки воды от ионов железа (III) разработаны два образца сорбентов. Сорбенты представляют собой композиты на основе диоксида кремния, углерода и серебра, и отличаются по технологии синтеза. Изучена сорбционная способность каждого образца, установлено, что обменная емкость сорбентов по железу (III) составляет 5,3-5,5 ммоль-экв./г. Это позволяет предположить использование данных сорбентов для очистки воды от соединений железа (III) и других, в том числе токсичных, тяжелых металлов.

Ключевые слова: ионы железа (III), композиты, изотермы сорбции, очистка воды

To purify water from ferrum ions (III) 2 sorbent samples have been developed. The sorbents consist of silicodioxide composites with carbon and silver but they differ in the technologic of synthesis. The sorbent ability of each sample has been studied and it has been established that exchange capacity of ferrum (III) sorbents equals 5,3 – 5,5 mmol/g. It allows to assume that the given sorbents can be used for purifying water from other ferrum compounds(III) and other heavy metals including the toxic ones.

Keywords: ferrum ions (III), composites, sorption isotherms, water purification

Введение

Соединения тяжелых металлов являются одними из наиболее токсичных веществ. Содержащиеся в питьевой воде ионы тяжелых металлов, попадая в животные организмы, блокируют ферментные системы, что приводит к резкому нарушению их жизнедеятельности. Источниками попадания в воду тяжелых металлов служат выбросы промышленных предприятий, а также корродирующее водоснабжающее оборудование.

Существуют различные способы очистки воды от соединений тяжелых металлов. Так в одном из перспективных методов очистки воды от ионов меди (II) является ионный обмен [1]. Для очистки хромсодержащих стоков используются технологии с применением высокоэффективного редокс-сорбента гидроксида железа (II) [2]. Из тяжелых металлов в питьевой воде обычно в максимальных концентрациях представлено железо, которое имеет как природные, так и техногенные источники. Например, в водопроводной воде г. Воронежа содержание ионов железа может достигать 1,34 мг/дм³ (ПДК = 0,3 мг/дм³) [3].

Наиболее распространенными на сегодняшний день способами обезжелезивания являются методы очистки с использованием песчаных и

антрацитных засыпок. Однако эти засыпки не дают необходимого уровня очистки воды, причем из антрацитной засыпки могут выделяться токсичные ароматические органические соединения опасные для здоровья человека. Кроме того, фильтры с песчаной и антрацитной засыпками являются достаточно громоздкими из-за низкой поглотительной способности наполнителей [4]. Использование для очистки воды от железа метода ионного обмена невозможно вследствие низкой подвижности ионов железа, а также образования в фазе ионита малоподвижных гидроксокомплексов, что вызывает «отравление» сорбента [5].

Поэтому актуальной задачей является получение новых сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью с возможностью эффективной регенерации и обладающих значительной долговечностью. С целью решения такой задачи нами синтезировано два нанокompозитных сорбента на основе высокопористого диоксида кремния, активированного угля с добавлением ионов серебра, которые могут быть использованы для очистки воды от ионов тяжелых металлов, органических веществ, микроорганизмов [6].

В данной работе на примере ионов железа (III) исследованы сорбционные свойства этих композитов относительно ионов тяжелых металлов.

Эксперимент

Синтез первого сорбента (образца №1) проводили следующим образом. Сначала получали диоксид кремния обработкой силиката натрия серной кислотой. Полученный аморфный осадок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали при 150°C и измельчали на коллоидной мельнице до наноразмеров частиц. Параллельно до тех же размеров измельчали активированный уголь БАУ. Синтез наночастиц серебра производили обработкой глюкозой аммиачного раствора азотнокислого серебра, совмещенного с 0,1% раствором крахмала.

Далее при перемешивании совмещали наночастицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и БАУ, и к смеси добавляли частицы серебра. Смесь концентрировали до глинообразного состояния, гранулировали, гранулы высушивали при 100°C , а затем прокаливали при $750\text{--}800^\circ\text{C}$ без доступа воздуха.

Синтез второго сорбента (образца №2) включал все те же операции, однако на заключительном этапе в глинообразную массу наночастиц вводился FeSO_4 (5% от общей массы в пересчете на Fe), а после высушивания и прокаливания гранул они обрабатывались хлороводородной кислотой до отсутствия ионов железа и далее дистиллированной водой до отсутствия хлорид-ионов.

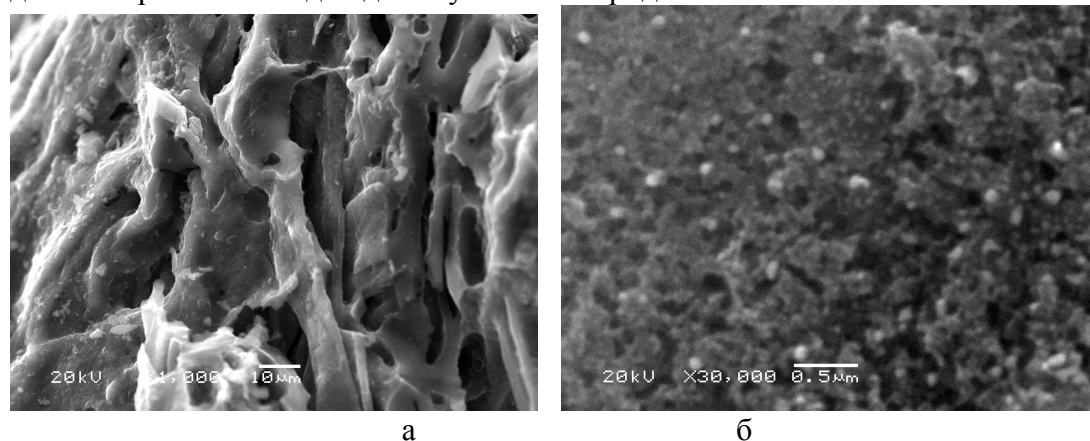


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии сорбента (образца №1)

На рис. 1 показаны электронно-микроскопические фотографии сорбента (образца №1). При относительно меньшем увеличении (рис.1а) наблюдаются светлые участки, характеризующие композитный материал, и темные, соответствующие поровому пространству. Размеры фрагментов композита составляют около нескольких микрометров. Структура сорбента является проницаемой для жидкости из которой может проходить сорбция растворенных веществ. При более сильном увеличении (рис. 1б) наблюдаются более мелкие фрагменты структуры, имеющие наноразмеры и соответствующие размеру композита. Светлые участки, по-видимому, принадлежат силикатной основе композита, а темные – частицам активированного угля. Довольно высокая степень дисперсности сорбента, позволяет при его применении предположить высокую эффективность очистки воды от ионизированных и неионизированных примесей.

Сорбционная способность композитов исследовалась следующим образом. Навески сорбента массой 5 г приводились в равновесие с 200 см³ раствора хлорида железа (III) с концентрацией $10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-1}$ при 25°C на фоне постоянного значения рН (1,87). Предварительно установленное время наступления равновесия составило 2 суток. Растворы до и после сорбции анализировались на содержание железа комплексонометрическим методом: определение титрованием раствором ЭДТА с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора [7]. По полученным данным рассчитывалась удельная сорбция Γ по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m},$$

где C_o и C - соответственно исходная и равновесная концентрации ионов Fe (III) моль/дм³; V -объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Опыты проводились в трехкратной повторности. Относительные стандартные отклонения были в пределах 0,5-7,6%. По полученным данным строились изотермы сорбции в координатах Γ - C .

Обсуждение результатов

На рисунке 2 показана зависимость удельной сорбции железа (III) от равновесной концентрации на исследуемых сорбентах.

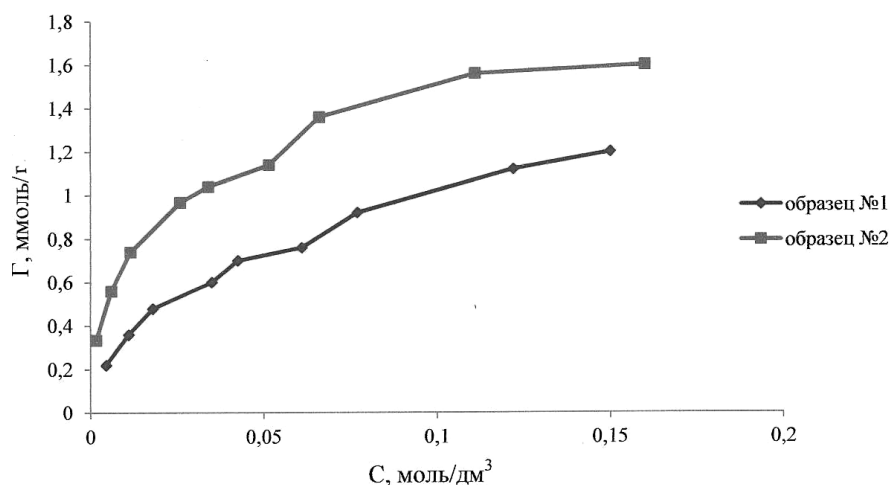
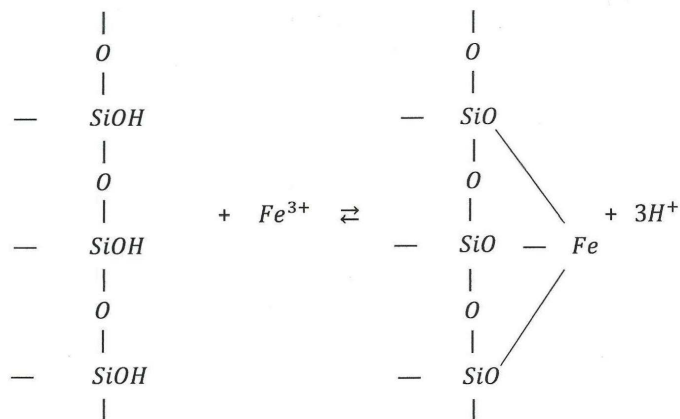


Рис. 2. Зависимость удельной сорбции железа (III) (Γ) от равновесной концентрации (C) на исследуемых сорбентах

С повышением равновесной концентрации удельная сорбция возрастает, однако на обеих изотермах в области около равновесной концентрации $6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ наблюдается перегиб, указывающий либо на изменение механизма сорбции, либо на наличие в сорбентах двух различных энергетически или пространственно доступных активных центров. На первой ступени сорбции железа предельное значение ее не достигается и выше отмеченной концентрации сорбция проходит одновременно на различных активных центрах. Представляется, что на первой ступени сорбция проходит по ионообменному механизму по схеме:



На это указывает снижение величины pH в равновесном растворе с повышением его концентрации (рис.3).

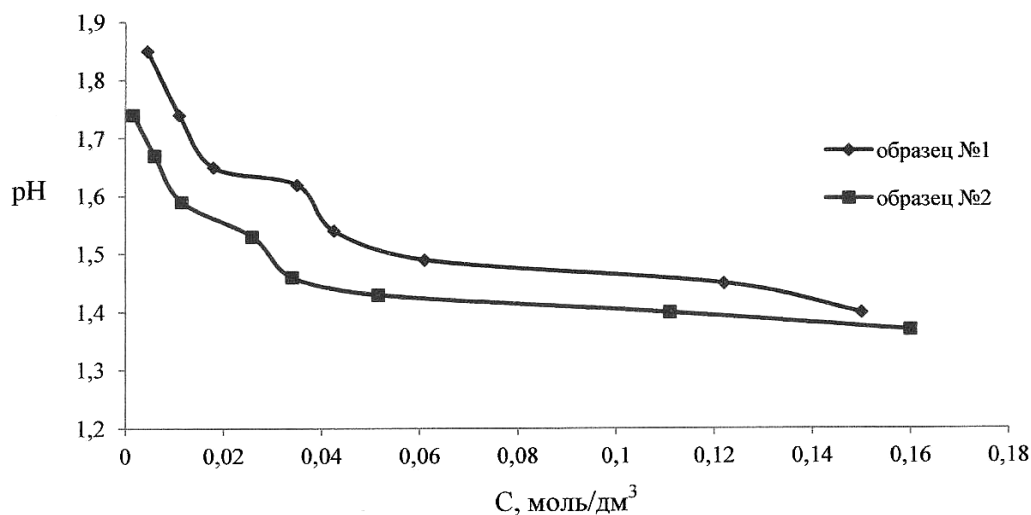


Рис. 3. Зависимость pH равновесного раствора от концентрации (C) равновесного раствора

При этом на второй ступени сорбции сорбат-сорбентное взаимодействие исключено, вследствие одноименных зарядов ионов железа в сорбенте и равновесном растворе. Поэтому сорбция ионов железа на второй ступени также проходит по ионообменному механизму, но на менее доступных активных центрах, находящихся в участках сорбента с более высокой степенью дисперсности.

Выявление сорбционных параметров предельной удельной сорбции Γ_{∞} и константы, указывающей на сродству сорбата к сорбенту K , проведено обработкой результатов в соответствии с линейной формой уравнения Ленгмюра [8]:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{K \cdot \Gamma_{\infty}} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}$$

Результаты расчета показаний в таблице 1.

Таблица 1. Параметры сорбции ионов железа (III) на композитах образце №1 и образце №2

Сорбент	I ступень		II ступень	Сумма
	Γ_{∞} , ммоль/г	K, г/ммоль	Γ_{∞} , ммоль/г	Γ_{∞} , ммоль/г
Образец №1	0.96	57	0.81	1.77
Образец № 2	1.27	143	0.55	1.82

Γ_{∞} на второй ступени рассчитана как (сумма Γ_{∞}) – (Γ_{∞} на первой ступени сорбции).

Данные рис. 1 и расчеты параметров сорбции указывают на большее количество активных центров на сорбенте (образца №2) и при этом на значительно большее сродство этого сорбента к ионам железа по сравнению с образцом №1. По-видимому, при синтезе сорбента (образца №2) под действием солей железа и хлороводородной кислоты формируется более однородная структура с относительно меньшим содержанием труднодоступных для сорбата участков. При этом сродство этого сорбента к железу в 2,5 раза больше, чем у образца №1. Следует отметить, что максимальные значения удельной сорбции на обоих сорбентах близки (табл. 1), а сорбция на второй ступени на образце №2 ниже, чем на образце №1, что подтверждает предположение об изменении структуры сорбента при модификации с образованием более доступных активных центров.

В заключение следует отметить, что исследуемые сорбенты по величине обменной емкости близки к синтетическим органическим ионообменникам. Если учесть, что ионы железа (III) взаимодействуют с тремя фиксированными ионами кислорода, то обменная емкость их составляет 5,3-5,5 ммоль-экв./г. Это позволяет предположить использование данных сорбентов для очистки воды от других, в том числе токсичных, тяжелых металлов.

Список литературы

- 1.Татаева С.Д., Ахмедов С.А., Гамзаева У.Г. Сорбция меди (II) на анионитах с иммобилизованной формазановой группировкой // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.5. Вып.5. С.696-703.
- 2.Данилова Г.Н. Технологические особенности получения высокоэффективного сорбента для очистки хромсодержащих сточных вод// Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1. Вып.3. С.830-833.
- 3.http://www.govvrn.ru/wps/wcm/connect/Voronezh/AVO/Main/Vizitcard/book/?book=Voronezh/_06_chapter5_41 - официальный портал органов власти Воронежской области.
4. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты: Учеб. пособие для вузов / Под ред. О.И. Мартыновой. М.: Энергоатомиздат.1990. 272 с.
5. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
- 6.Горелов И.С., Горелова Е.И Патент РФ №102195 Фильтрующий материал и фильтр для очистки воды – Оpubл. В Бюл. №5, 2011.
- 7.Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.

8. Герасимов Я.Н., Древинг В.П., Еремин Е.Н. Курс физической химии. Т.1. Учеб. пособие. – 2-е изд.; испр. / Под общ. ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия. 1970. 592 с.

Котов Владимир Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж, +7-952-541-21-21

Горелова Елена Ивановна - аспирантка 1-го года обучения, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Горелов Иван Стефанович - зав. лаборатории кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Данилова Галина Николаевна - ассистент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, Воронеж

Kotov Vladimir V. - the Doctor of the Chemistry Sciences, Prof. Chemistry Department, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh

Gorelova Elena I. - the postgraduate student of the 1st year of studies, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh, e-mail: elena2280@ya.ru

Gorelov Ivan S. - Head of the Chemistry Laboratory of the Chemistry Department, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh

Danilova Galina N. - Chemistry Department Assistant, Voronezh State Agricultural University Named after The Emperor Peter the First, Voronezh