

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Е. Ю. Шачнева, О. А. Поляков

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF LEAD AND CADMIUM IN INDUSTRIAL FACILITIES

E. Yu. Shachneva, O. A. Polyakov

Изучена адсорбция ионов цинка и свинца на сорбенте СВ-1-АЛ, полученном на основе опок Астраханской области. Изучено влияние различных характеристик на процесс сорбции, приведены изотермы статической сорбции веществ из водных растворов, рассчитаны: изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для моделирования механизмов адсорбции.

The paper studies lead and cadmium ions adsorption on the sorbent SV-1-AL received on the basis of calfskin in Astrakhan Region. Influence of various characteristics on the sorption process is studied, isotherms of static sorption of substances from water solutions are provided, changes in enthalpy (ΔH), isobar-isothermal potential (ΔG) and entropy (ΔS) of sorption are calculated. The received experimental results can be used for modelling mechanisms of adsorption.

Ключевые слова: сорбент, сорбция, свинец, кадмий.

Keywords: sorbent, sorption, lead, cadmium.

Одной из важных областей химических исследований в современных условиях является разработка научно-практических основ новых эффективных технологий сорбционного обезвреживания промышленных и бытовых стоков. Основная задача состоит в создании новых материалов, обладающих достаточно высокой сорбционной активностью, доступностью, низкой себестоимостью, а также универсальным характером поглощения. Сточные воды предприятий содержат ионы тяжелых металлов, нефтепродукты и многие другие химические соединения, попадая в водоемы, ухудшают их санитарное состояние, поэтому необходимостью является их очистка перед использованием ее для промышленных и хозяйственно-бытовых целей [1]. Отходы токсичных металлов и нефтепродукты, попадающие в окружающую среду, негативно влияют на экосистему «водоем – почва – растительный и животный мир – человек». В качестве сорбентов широко применяются активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производств, неорганические сорбенты, в том числе минеральные (силикагели, алюмогели, глины, цеолиты). Использование природных минералов в очистке сточных вод приемлемо как с экологической, так и с экономической точки зрения. Для повышения их активности достаточно часто проводят их модифицирование, что

способствует усилению их сорбционной активности. В результате чего получаются сорбенты, отличающиеся от исходных материалов, но сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов. Именно эти актуальные задачи решаются в данной работе.

Реагенты и аппаратура. Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ ($c = 1 \cdot 10^{-3}$); сульфат кадмия $CdSO_4$ ($c = 1 \cdot 10^{-3}$); органический реагент ПАР (4-(2-пиридилазо) резорцин ($c = 1 \cdot 10^{-3}$); дистиллированная вода; сорбент (СВ-1-АЛ); фотоэлектроколориметр ПЭ5400В; центрифуга; лабораторное оборудование (колбы, цилиндры, пробирки, пипетки, центрифужные пробирки и т. д.).

Способ получения сорбента СВ-1-АЛ. К навеске опок Астраханской области (Т) с размерами частиц около 2,5 мм в поперечнике добавляли раствор (Ж) сульфата алюминия в соотношении 1:10, затем перемешивали 15 мин и доводили рН до определенного значения раствором аммиака. В качестве осадителя был выбран раствор аммиака, так как объем микропор в этом случае выше, чем при осаждении гидроксидом натрия, вследствие разрыхляющего действия аммиака. Влажный порошок сорбента высушивают при температуре 100 – 105 °С, постоянно перемешивая [1, 2]. Основные физико-химические и адсорбционно-структурные свойства сорбента представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные физико-химические адсорбционно-структурные характеристики сорбента СВ-1-АЛ

Сорбент	Диаметр частиц, мм	Пористость по ацетону, %	V сумм. пор. по воде $\times 10^3$, $м^3/кг$	Содержание влаги, %	рН водной суспензии	Насыпная плотность, $г/см^3$	Удельная поверхность, $м^2/г$
СВ-1-АЛ	2,5 – 4,0	40	0,93	2,0	7,0	0,79	819

Результаты исследования**Построение градуировочных зависимостей**

В серию из 10 пробирок объемом 20 см³ вносили возрастающее количество от 0 до 5,0 см³ раствора соли металла ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М), к раствору прибавляли по 4 см³ раствора органического реагента ПАР ($C=1 \cdot 10^{-3}$ М), доводили объемы растворов дистиллированной водой до 20 см³. Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов при 540 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. По результатам измерений строили градуировочные графики (рис. 1, 2).

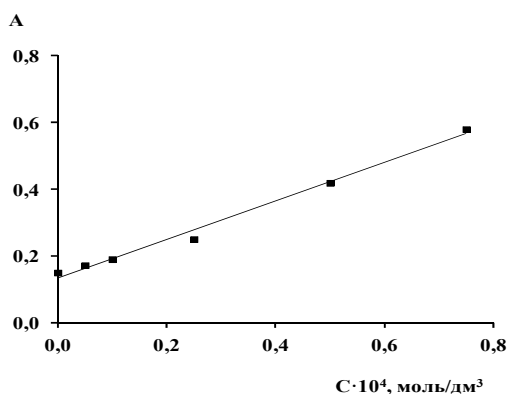


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации свинца

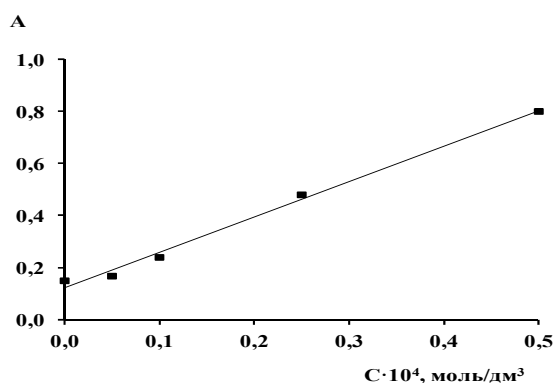


Рис. 2. Градуировочный график для определения концентрации кадмия

Уравнения прямой градуировочных графиков было выведено с помощью метода наименьших квадратов и имеет вид: $y = 0,576x + 0,1349$ (свинец), $y = 1,3593x + 0,1229$ (кадмий).

Изучение адсорбции ионов свинца и кадмия на сорбенте СВ-1-АЛ

В серию из 10 пробирок объемом 20 см³ вносили возрастающее количество от 0 до 5,0 см³ раствора соли металла ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М), прибавляли необходимое количество дистиллированной воды. В полученный раствор вносили по 1 г сорбента, встряхивали 3 мин, отстаивали, центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 минут. В полученные растворы вносили по 4 см³ раствора органического реагента ПАР. Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические

плотности растворов при 540 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. Опыты проводили при 277, 298, 313 К [3 – 6].

На основании градуировочного графика с использованием результатов опытов определяли равновесные концентрации веществ и проводили построение изотерм сорбции в координатах «сорбция (Γ) – равновесная концентрация [c]».

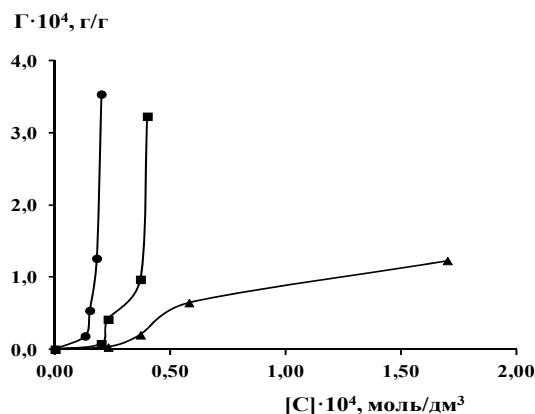


Рис. 3. Влияние температуры на адсорбцию кадмия (СВ-1-АЛ): -Δ- 277 К; -□- 298 К; -○- 313 К

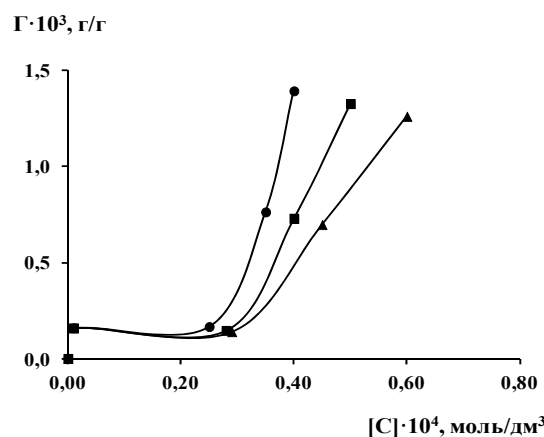


Рис. 4. Влияние температуры на адсорбцию свинца (СВ-1-АЛ): -Δ- 277 К; -□- 298 К; -○- 313 К

Сорбцию (Γ) рассчитывали по уравнению (1) [4, 5]:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - c) \cdot V \cdot M}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация сорбата, моль/дм³; V – объем исследуемого раствора, см³; $[C]$ – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, моль/дм³; M – молярная (или атомная) масса сорбата, г/моль; m – масса сорбента, г.

Изотермы сорбции (рис. 3, 4) перерасчитывали в изотермы уравнения Ленгмюра (рис. 5, 6), а с их использованием были найдены константы сорбции (K) и величина предельной сорбции (Γ_∞) при 277, 298 и 313 К.

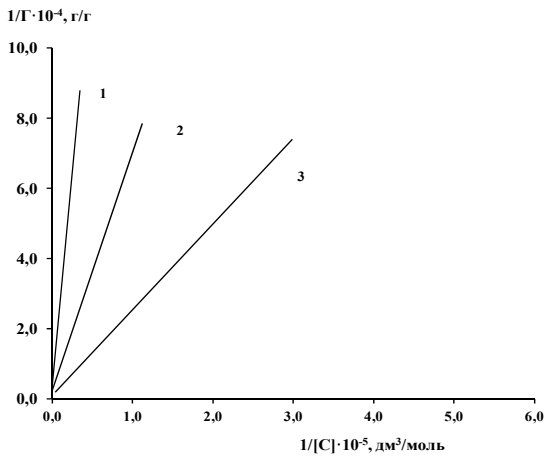


Рис. 5. Изотермы сорбции по Ленгмюру в прямолинейной форме для ионов кадмия (CB-1-AL): 1- 277 К; 2- 298 К; 3- 313 К

По величинам констант сорбции были определены величины энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG), а с их использованием были рассчитаны значения изменения энтропии (ΔS) (2 – 4) [4; 5]:

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_i - T_k}, \quad (2)$$

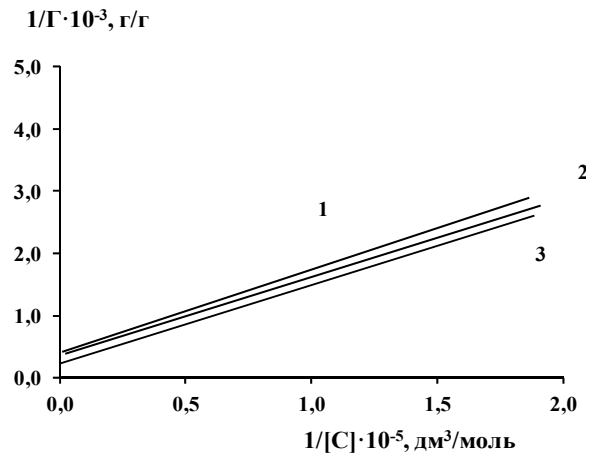


Рис. 6. Изотермы сорбции по Ленгмюру в прямолинейной форме для ионов свинца (CB-1-AL): 1 – 277 К; 2 – 298 К; 3 – 313 К

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i, \quad (3)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i}. \quad (4)$$

Результаты, полученные в ходе исследований, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Основные характеристики сорбции ионов свинца и кадмия на модифицированном сорбенте CB-1-AL (n = 6, P = 0,95, t_p = 2,57)

Константы сорбции 10 ² при температурах			-ΔG, кДж/моль при температурах			-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж·моль/К при температурах			Емкость сорбента, Γ _∞ , мг/г при температурах		
277	298	313	277	298	313		277	298	313	277	298	313
Cd (II)												
3,16 ± 0,30	3,57 ± 0,40	3,75 ± 0,40	30,53 ± 3,00	33,55 ± 3,30	35,53 ± 3,50	5,68 ± 0,60	84,84 ± 8,00	93,51 ± 9,00	100,20 ± 10,00	3,33 ± 0,30	4,00 ± 0,40	6,67 ± 0,70
Pb (II)												
3,75 ± 0,30	4,46 ± 0,40	5,40 ± 0,50	31,44 ± 3,00	34,81 ± 3,00	37,71 ± 3,00	6,65 ± 0,60	89,46 ± 9,00	94,49 ± 9,00	99,22 ± 9,00	3,33 ± 0,30	4,00 ± 0,40	5,00 ± 0,50

Обсуждение результатов

На основании полученных и известных данных можно предположить следующий механизм взаимодействия ионов алюминия с поверхностью входящих в состав сорбента опок, содержащих в структуре кристаллической решетки атомы кремния и алюминия, соединенных атомами кислорода (сорбент CB-1-AL). При модифицировании атомы алюминия имплантируются в кристаллическую решетку опок. Можно предположить, что в процессе модифицирования происходит изоморфное замещения атомов кремния в кристаллической решетке атомами алюминия. Замещение Si⁴⁺ на Al³⁺ неравноценно с точки зрения электронейтральности. Кристаллическая решетка становится заряженной отрицательно, поэтому в итоге повышается сорбционная активность модифицированного сорбента. Обработка опок солью алюминия при-

водит к тому, что происходит образование гидроксида алюминия по реакции взаимодействия между гидролизованнными катионами Al(OH)²⁺ и гидроксидом аммония NH₄OH: Al(OH)²⁺ + NH₄OH = Al(OH)₃ + NH₄⁺. Неорганические и органические вещества находятся в воде частично в растворенном виде, частично в виде прямой эмульсии. Модифицирование солью алюминия обеспечивает размер пор, задерживающий капли эмульсии, а гидроксильные группы увеличат сорбционную способность по отношению к полярным органическим веществам. Результаты изучения основных адсорбционно-структурных и физико-химических свойств сорбента говорят о достаточно высоких характеристиках полученного материала. Модифицированный сорбент обладает хорошими адсорбционными характеристиками: достаточно большой удельной поверхностью, а также высокими значениями порис-

тости, что позволяет сделать вывод о возможности его использования для сорбции веществ различных классов. Полученные высокие значения насыпной плотности позволяют сказать о том, что частицы сорбента – это прочные образования, сохраняющие форму и размеры при перемешивании, некоторых механических воздействиях и истирании [1 – 2].

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что сорбция ионов металлов на сорбентах идет достаточно активно. Величины изменения изобарно-изотермического потенциала свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции, что позволяет считать, что происходит образование прочных адсорбционных комплексов, при этом емкость сорбента по отношению к тяжелым металлам достаточно высока, что позволяет извлекать из воды достаточно большие количества металлов.

Заключение

Результаты, полученные в ходе исследования, однозначно свидетельствуют о высокой эффективности полученного модифицированного сорбента (СВ-1-АL), созданного на основе опок Астраханской области, для очистки воды от тяжелых токсичных металлов, таких как кадмий или свинец. Полученный материал можно использовать для очистки воды из сети хозяйственно-питьевого водоснабжения или предназначенную для промышленного использования. Это

подтверждает предположение об использовании модифицированных сорбентов, полученных на основе природных образований, таких как опоки Астраханской области. Это может способствовать решению ряда экологических проблем. В сорбционных методах концентрирования, основанных на поглощении растворенных веществ твердыми поглотителями, представлены разнообразные механизмы сорбции, такие как адсорбция, абсорбция, хемосорбция и капиллярная конденсация, которые на практике обычно сочетаются друг с другом. При концентрировании тяжелых металлов обычно наиболее распространены хемосорбционные и адсорбционные методы. Полученный сорбент обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов, поэтому можно предположить, что сорбция осуществляется за счет образования химических связей между сорбентом и сорбатом, т. е. имеет место хемосорбция катиона металла. Хемосорбция катиона металла, вероятнее всего, протекает по донорно-акцепторному механизму с образованием ковалентной связи и/или в результате диполь-дипольного взаимодействия между катионом металла и сорбентом [3; 4]. Опки Астраханской области и модифицированные сорбенты на их основе, такие как сорбент СВ-1-АL, содержат активные центры и группировки атомов, позволяющее прохождение сорбционных процессов по различным механизмам.

Литература

1. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
2. Шачнева Е. Ю. Изучение сорбционных свойств гранулированного модифицированного сорбента (СВ-1-АL) // Водоподготовка. Водоочистка. Водоснабжение. М., 2014. № 12(84). С. 4 – 5.
3. Шачнева Е. Ю. Сорбционное концентрирование тяжелых токсичных металлов / пер. Германия: Lambert. Academic Publishing, 2014. 101 с.
4. Шачнева Е. Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, 2011. 139 с.
5. Шачнева Е. Ю., Арчибасова Д. Е., Зухайраева А. С., Магомедова Э. М. Извлечение меди, цинка и кадмия из водных растворов нефтяных месторождений сорбентом, полученном на основе опок Астраханской области // Геология, география и глобальная энергия. 2014. № 2(53). С. 93 – 104.
6. Шачнева Е. Ю., Арчибасова Д. Е., Зухайраева А. С., Магомедова Э. М. Концентрирование и определение на сорбенте СВ-1-А ионов Cu (II), Zn (II), Cd (II) // Экологический Вестник Северного Кавказа. Краснодар. 2014. Т. 10. № 1. С. 33 – 38.

Информация об авторах:

Шачнева Евгения Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Астраханского государственного университета, evgshachneva@yandex.ru.

Evgenia Yu. Shachneva – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Analytical and Physical Chemistry, Astrakhan State University.

Поляков Олег Алексеевич – магистрант 2 курса химического факультета Астраханского госуниверситета.

Oleg A. Polyakov – Master's Degree student at the Faculty of Chemistry, Astrakhan State University.

(Научный руководитель – **Е. Ю. Шачнева**).

Статья поступила в редколлегию 15.04.2015 г.