

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 66.081.2(045)

О.М. Заславський, д-р хім. наук, проф.
О.П. Кобулей, студ.**ЗНЕШКОДЖЕННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ АДСОРБЦІЄЮ НА ПРОТИГАЗНОМУ ВУГІЛЛІ**

Розглянуто результати дослідження адсорбції катіонів плюмбуму і купруму, а також їх суміші на поверхні модифікованого і немодифікованого протигазного вугілля впродовж різних проміжків часу. Визначено максимальну адсорбційну ємність вугілля відносно до кожного з катіонів. Установлено, що конкуренції між катіонами в процесі адсорбції немає, що пояснено з позиції різних типів взаємодії з поверхнею вугілля. Доведено високу ефективність і перспективність застосування протигазного вугілля для знешкодження катіонів важких металів у водних середовищах.

Adsorption of Pb and Cu cations and their mixture on the surface of modified and non-modified anti-gas coal through different time intervals have been studied. The maximum adsorption capacity of coal relative to each cations have been determined. Absence of concurrence between cations of Pb and Cu during adsorption from mixture is explained by difference of types of their interaction with coal surface. The high effectiveness and perspectives of application of anti-gas coal for neutralization of heavy metal cations in aqueous solution was shown.

Постановка проблеми

Одним з найважливіших завдань сучасної хімії лишається покращення екологічного стану навколишнього середовища. Солі важких металів внаслідок своєї високої токсичності вже при незначних концентраціях, через активну участь в кругообігу елементів, які беруть участь в життєдіяльності рослин і організмів, можуть завдати незворотної шкоди здоров'ю людини. Дія техногенного фактора спричиняє їх поступове, але неухильне накопичення в ґрунтах і водоймах.

З часів Другої світової війни на військових складах накопичилась значна кількість цілком працездатних, але морально і технічно застарілих протигазів. Вугілля, яке застосовувалося в них як адсорбент, не втратило своїх властивостей, але проти сучасних бойових отруйних речовин виявляється недостатньо ефективним. Отже, застарілі зразки потребують утилізації із заміною на сучасні модифікації.

Перспективним і економічно обґрунтованим вирішенням проблеми утилізації протигазного вугілля є використання його адсорбційної здатності для знешкодження катіонів важких металів у природних і техногенних водних середовищах.

Аналіз досліджень і публікацій

Узагальнення літературних відомостей [1–3] свідчить про те, що вугілля з характеристиками, наближеними до протигазного, може виявитися цілком ефективним адсорбентом катіонів важких металів.

Підвищенню ефективності процесу адсорбції на протигазному вугіллі повинні сприяти модифікація його поверхні і вибір оптимальних умов його протікання.

Найефективніший із запропонованих методів модифікації поверхні [4] полягає в її частковому окисненні для створення фенольних, а також слабкоокислих і сильноокислих карбоксильних функціональних груп.

Мета цієї роботи – вивчення впливу кислотності середовища, часу адсорбції і взаємного впливу катіонів важких металів на повноту їх вилучення із суміші з метою визначення оптимальних умов знешкодження цих катіонів протигазним вугіллям у водних середовищах.

Методика одержання зразків та способи їх дослідження

Зразки для дослідження являли собою наважки протигазного вугілля з модифікованою і немодифікованою поверхнею.

Для вилучення адсорбованих під час зберігання домішок вугілля промивали гарячою водою. Повноту очищення контролювали методом рентгенофлуоресцентного аналізу на приладі СЕР-01. Модифікацію поверхні вугілля проводили її частковим окисненням 25 % нітратною кислотою в об'ємному співвідношенні 1:3 протягом 4 год на водяній бані. Залишки нітратної кислоти нейтралізували 1-процентним розчином NaOH, а потім промивали водою до нейтральної реакції.

Частково окислене вугілля заливали 1 нормальним розчином соляної кислоти у співвідношенні 1:11, лишали протягом 10 год, а потім вдруге відмивали гарячою водою.

Процес адсорбції катіонів важких металів вивчали на прикладі розчинів, що містили 0,05 г·екв/л іонів плюмбуму і купруму.

Початкову і рівноважну концентрацію катіонів визначали титруванням розчинів нітратів плюмбуму та купруму 0,05 нормальним розчином трилону Б за наявності індикаторів: у випадку Pb^{2+} ксиленолового оранжевого за $pH = 5$, у випадку Cu^{2+} мурексиду в буферному розчині NH_4OH, NH_4Cl .

Для визначення вмісту катіонів у суміші використовували атомно-адсорбційний спектрофотометр С-115 М.

Процес адсорбції проводили в статичних умовах, заливаючи 0,05 г вугілля 50 мл розчину нітрату плюмбуму чи купруму або їх сумішшю. Після проведення адсорбції вугілля відокремлювали від розчину фільтруванням.

Адсорбційну ємність вугілля визначали за формулою

$$a = \frac{(c_0 - c_p)V}{m1000},$$

де c_0 – початкова концентрація катіона, мг·екв/л;

c_p – рівноважна концентрація катіона, мг·екв/л;

V – об'єм розчину, мл;

m – маса зразка сорбенту, г.

Результати дослідження

Дослідження поверхні вугілля методом рентгенофлуоресцентного аналізу показало, що вона частково забруднена хромом, залізом, стронцієм та міддю.

Промивання вугілля гарячою водою суттєво зменшує кількість цих металів, адсорбованих поверхнею вугілля, хоча і не дозволяє повністю їх позбутися.

Модифікація поверхні вугілля частковим окисленням створює на ній поліфункціональні кислотні групи. Вони спричиняють зміщення реакції водної витяжки вугілля з лужної до кислотої. Створення на поверхні вугілля кислих функціональних груп повинно покращити його адсорбційну здатність до катіонів металів за рахунок утворення стійких хімічних зв'язків.

Адсорбція катіонів плюмбуму та купруму найбільш ефективно повинна відбуватися в слабкокислому середовищі для запобігання їх

зв'язування в погано розчинні гідроксиди, а також активації карбоксильних і фенольних функціональних груп на поверхні вугілля. Розрахунки за стандартною методикою

$$pH = -\lg \frac{10^{-14}}{\sqrt{\frac{ДР}{[M^{2+}]}}}$$

з використанням довідникових значень добутку розчинності (ДР) цих речовин свідчать, що найбільш сприятливе значення pH середовища для адсорбції Pb^{2+} становить 4,0–5,2, для Cu^{2+} – 4,0. Для підтвердження цього припущення адсорбцію проводили за різних кислотностей середовища.

Контроль повноти вилучення катіонів купруму і плюмбуму здійснювали, аналізуючи зміну рівноважних концентрацій катіонів у вихідних розчинах $Pb(NO_3)_2$ та $Cu(NO_3)_2$ протягом 24 год. Результати цих досліджень подано на рис. 1.

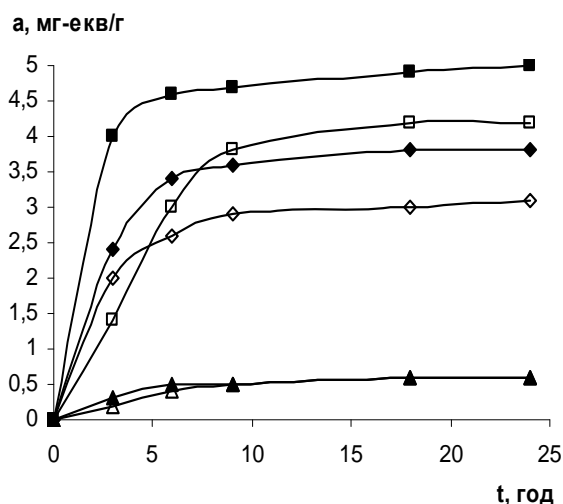


Рис. 1. Залежність адсорбції катіонів плюмбуму і купруму на поверхні модифікованого і немодифікованого вугілля залежно від кислотності середовища і часу проведення дослідження:

◇ – Pb^{2+} $pH = 4,0$ немодифіковане вугілля;

◆ – Pb^{2+} $pH = 4,0$ модифіковане вугілля;

□ – Pb^{2+} $pH = 5,0$ немодифіковане вугілля;

■ – Pb^{2+} $pH = 5,0$ модифіковане вугілля;

△ – Cu^{2+} $pH = 4,0$ немодифіковане вугілля;

▲ – Cu^{2+} $pH = 4,0$ модифіковане вугілля

З аналізу кінетичних кривих адсорбції можна зробити висновок, що найбільш ефективно вона відбувається впродовж перших шести годин контакту вугілля з розчинами солей. Подальша взаємодія лише незначною мірою призводить до збільшення кількості адсорбованих катіонів як плюмбуму так і купруму.

Вилучення катіонів свинцю з розчинів відбувається значно краще, ніж катіонів міді.

Зменшення рН середовища з 5,0 до 4,0 погіршує адсорбцію катіонів свинцю як на модифікованому, так і на немодифікованому вугіллі.

Модифікація поверхні вугілля призводить до збільшення швидкості адсорбції як катіонів свинцю так і катіонів міді. При цьому на загальну кількість адсорбованих катіонів Cu^{2+} , як і на загальну кількість адсорбованих катіонів Pb^{2+} , модифікація поверхні вугілля впливає не суттєво, хоча у випадку катіонів міді відчувається більш сильно.

Актуальним стає знаходження максимальної адсорбційної ємності вугілля по відношенню до катіонів різних типів. Для цього нами було приготовлено вихідні розчини нітратів міді і свинцю різної концентрації (10, 30, 50, 70 мг·екв/л для кожного з катіонів), які контактували з вугіллям впродовж 72 год. За результатами визначення рівноважних концентрацій розчинів було побудовано ізотерми адсорбції, показані на рис. 2.

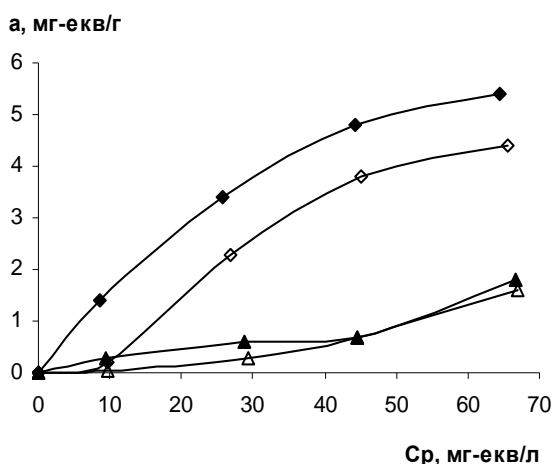


Рис. 2. Ізотерми адсорбції (за температури 20 °С) впродовж 72-годинної витримки:

- ◇ – нітрату свинцю на поверхні немодифікованого вугілля, рН = 4;
- ◆ – нітрату свинцю на поверхні модифікованого вугілля, рН = 4;
- △ – нітрату міді на поверхні немодифікованого вугілля, рН = 4;
- ▲ – нітрату міді на поверхні модифікованого вугілля, рН = 4

Лінеаризація ізотерм адсорбції в лангмюровських координатах визначила, що максимальна адсорбційна ємність модифікованого вугілля по відношенню до катіонів Pb^{2+} становить 5,4 мг·екв/г, а по відношенню до Cu^{2+} – 1,8 мг·екв/г, а немодифікованого – 4,4 мг·екв/г та 1,6 мг·екв/г відповідно.

Результати дослідження кінетики адсорбції розчину, що являв собою суміш нітратів з однаковою кількістю (70 мг·екв/л) катіонів міді і свинцю, показані на рис. 3.

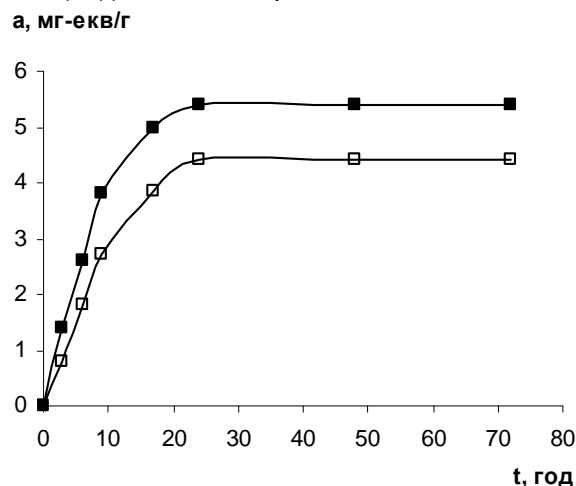


Рис. 3. Кінетична крива адсорбції катіонів свинцю і міді з еквімолярної суміші нітратів у розчині:

- – на немодифікованому вугіллі;
- – на модифікованому вугіллі

У випадку наявності в розчині суміші катіонів їх максимальне вилучення спостерігається після 24-годинного контакту з вугіллям. Катіони різних видів не зашкоджують адсорбції один одного з розчину.

Модифікація поверхні вугілля робить несуттєвий внесок в підвищення адсорбційної ємності і для катіонів свинцю, і для катіонів міді.

Обговорення результатів дослідження

Результати проведеного дослідження свідчать про цілковиту перспективність використання протигазного вугілля для знешкодження важких металів у водних середовищах.

Адсорбція катіонів в суміші відбувається впродовж 24 годин, при цьому конкуруючого впливу катіонів різного типу на їх адсорбцію не спостерігається.

Максимальна адсорбційна ємність вугілля для катіонів в суміші лишається практично незмінною порівняно з максимальною адсорбційною ємністю кожного з катіонів окремо.

Модифікація поверхні вугілля його частковим окисленням суттєво покращує швидкість адсорбції катіонів, у той час як на абсолютні величини адсорбції впливає не сильно. При цьому абсолютне значення величини адсорбції катіонів Pb^{2+} лишається більшим ніж катіонів Cu^{2+} приблизно втричі.

Отримані результати можна пояснити переважним впливом одночасно діючих різних механізмів адсорбції для катіонів різних розмірів.

В протигазному вугіллі пори, сприятливі за розмірами для адсорбції більших за радіусом катіонів Pb^{2+} , наявні більшою мірою, ніж менші за розмірами, придатні для утримання катіонів Cu^{2+} .

Крім того, більшість із цих пор вже зайнята адсорбованими елементами, про що свідчать дані рентгенофлуоресцентного аналізу. Відмивання поверхні вугілля гарячою водою спричиняє часткову десорбцію цих елементів з очищенням пор, але їх загальна кількість все ж таки лишається незначною.

Модифікація поверхні вугілля шляхом часткового окислення забезпечує катіонам додаткову можливість утримуватися на поверхні вугілля за рахунок утворення хімічних зв'язків зі сформованими карбоксильними групами.

Оскільки катіони Pb^{2+} утримуються на поверхні вугілля переважно за рахунок фізичної взаємодії з порами великого розміру, а катіони Cu^{2+} , через дефіцит для них пор потрібного розміру як за рахунок фізичної взаємодії з ними, так і за рахунок хімічної взаємодії з карбоксильними групами на поверхні, ці катіони ніяким чином не конкурують між собою у процесі сумісної адсорбції.

Висновки

Проведене дослідження показало, що у слабкокислому середовищі протигазне вугілля протягом 24 годин ефективно адсорбує як катіони купруму, так і катіони плюмбуму з їх суміші. Взаємного впливу катіонів, яке б погіршувало їх адсорбцію з суміші, не спостерігалось.

Після модифікації поверхні протигазне вугілля несуттєво підвищує свою адсорбційну ємність відносно катіонів важких металів, але знешкоджує їх у водних середовищах, за короткі проміжки часу.

Література

1. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – К.: Наук. думка, 1983. – 240 с.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.М. Активные угли. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
3. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1986. – 192 с.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.

Стаття надійшла до редакції 23.05.08.