

УДК 661.183.2

В.В. СИМОНОВА, канд. хим. наук, старший научный сотрудник,**В.А. ТАМКО**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник,**Ю.В. ТАМАРКИНА**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник,**Л.А. БОВАН**, аспирант, **Т.Г. ШЕНДРИК**, докт. хим. наук, профессор, заведующий отделом
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк**А.С. АЛЕМАСОВА**, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой
Донецкий национальный университет, г. Донецк

АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Исследована адсорбция ионов свинца, цинка, меди углеродными сорбентами, полученными разными способами: щелочной активацией бурого угля, двухстадийной активацией смеси бурого угля и углеродсодержащих отходов. Данные по адсорбции тяжелых металлов углеродными сорбентами сопоставлены с адсорбционной активностью некоторых промышленных сорбентов.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, свинец, медь, цинк, концентрирование.

Одними из приоритетных загрязнителей водоемов и питьевой воды являются тяжелые металлы (ТМ) [1]. Для очистки сточных и питьевых вод от примесей ТМ наиболее эффективен адсорбционный метод с использованием окисленных или сульфированных углей и других ионообменников. В настоящее время адсорбционные материалы находят все более широкое применение в различных производствах: водоподготовка, пищевая промышленность, медицина, производство средств защиты, очистка вредных промышленных выбросов и др. Постоянно ведутся поиски и исследования эффективных материалов, которые способны поглощать не только ионы ТМ, но и молекулы других экотоксикантов. В качестве адсорбентов ТМ испытывают гуминовые кислоты, ископаемые угли разной степени метаморфизма, отходы биомассы, химически модифицированные активированные угли и другие материалы [1–4].

Существующие методы освобождения сточных вод от ионов ТМ предназначены для очистки достаточно концентрированных растворов, в то время как в поверхностных водах концентрация ТМ достигает всего 0,005–0,07 мг/дм³ [5]. Следовательно, наряду с очевидной проблемой очистки водных сред от ТМ должна решаться проблема корректного определения следовых количеств ТМ, которые, как правило, обладают кумулятивным токсическим эффектом для живых организмов.

В аналитической химии при анализе растворов с низким содержанием ТМ актуальным является вопрос концентрирования этих загрязнителей для снижения

погрешности их определения. В этом плане интерес представляют материалы-концентраторы ТМ, которые не только не мешают, например, электротермическому атомно-абсорбционному (АА) методу анализа, а повышают его точность [6].

Целью данной работы являлось обобщение результатов исследований углеродных сорбентов (УС), синтезированных из бурого угольного (БУ) сырья и углеродсодержащих отходов (УСО) различными методами, оценка сорбционной активности этих материалов по отношению к тяжелым металлам (свинцу, цинку, меди), а также изучение возможности применения нанопористых УС в качестве сорбентов-концентраторов при электротермическом определении следовых количеств металлов в сложных многокомпонентных системах.

Методом щелочной активации [7] из бурого угля Александрийского месторождения (Украина) авторами получены активированные угли (АУ), обладающие малой зольностью, большой удельной поверхностью, развитой системой микро- и субнанопор, высокой сорбционной способностью по отношению к различным адсорбатам [8, 9]. Эти сорбенты обозначены как УС-К, в скобках приводится соотношение КОН/уголь ($R_{\text{КОН}}$ (г/г)). Методом двухстадийной активации смеси угля и УСО синтезированы УС, отличающиеся повышенной прочностью, значительной долей мезопор [10].

Адсорбция ионов свинца, цинка и меди проводилась при комнатной температуре (20 ± 2 °С) из водных растворов ацетатов металлов М (AcO)₂ в обла-



сти начальных концентраций C_0 от 0,001 до 0,1 моль/л. Равновесная концентрация Pb^{2+} и Zn^{2+} в растворе после адсорбции (C_p , моль/дм³) определялась титрованием раствором трилона-Б (0,01 М) в присутствии эриохрома черного Т [11], а Cu^{2+} – фотокolorиметрически [12]. Относительная погрешность определения величины адсорбции – 5 % отн.

Адсорбция ионов свинца. Исследуемые адсорбенты поглощают ионы свинца достаточно быстро (рис. 1). За первые 5 мин образец УС-К (0,7) поглощает около половины максимального количества катионов свинца, а равновесная величина адсорбции достигается в течение 1 часа. Для сравнения, адсорбционное равновесие на обработанных диоксидом серы активных углях достигается за 5–50 часов [3], на энтеросорбентах из древесины – за 1 час [4], на зольных уносах при сжигании углей – за 10 мин [13]. Близкие кинетические зависимости наблюдаются как для образцов УС-К, так и для промышленного адсорбента ОУ-Б.

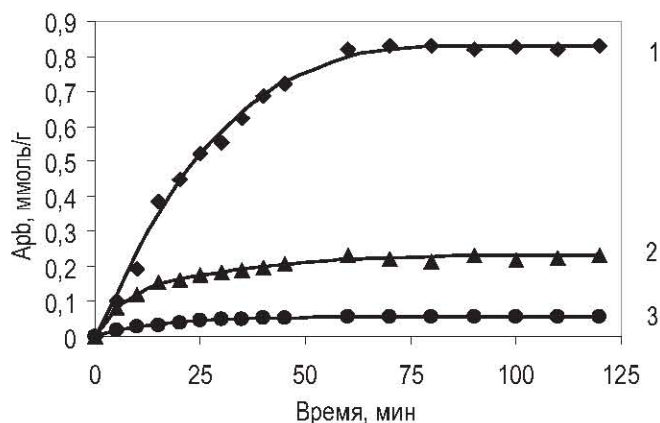


Рисунок 1 – Кинетика адсорбции ионов свинца образцами УС-К (0,7) (1,2) и ОУ-Б (3); 1 – $C_0=0,1$ моль/дм³; 2, 3 – $C_0=0,01$ моль/дм³

Адсорбция ионов свинца на промышленном сорбенте марки ОУ-Б протекает быстрее (эффективная константа скорости $k_0=0,060$ мин⁻¹), чем на УС-К (0,7) ($k_0=0,041$ мин⁻¹), однако при этом количество поглощенных ионов существенно меньше (рис. 1). В растворах с более высокой концентрацией Pb^{2+} (0,1 М) максимальная адсорбция на УС-К (0,7) повышается с 0,26 до 0,82 ммоль/г. Для сравнения, адсорбция ионов свинца из 0,1 N раствора $Pb(NO_3)_2$ на промышленных ионообменниках КБ-2 составляет 0,8 мг-экв/г, на окисленном воздухе ФОУ – 0,36 мг-экв/г [14]. Время достижения адсорбционного равновесия в растворах с начальной концентрацией 0,01 и 0,1 моль/дм³ примерно одинаково ~ 1 час. Близка и скорость адсорбции ионов свинца из растворов: $k_0=0,041$ и 0,047 мин⁻¹.

Изотерма адсорбции свинца образцами УС-К (0,8) в интервале $C_0=0,01-0,1$ моль/дм³ удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха, что характерно для адсорбции на адсорбентах с неоднородной поверхностью при наличии сильного взаимодействия между адсорбированными частицами. Для адсорбции Pb^{2+} на ОУ-Б наблюдается изотерма адсорбции типа II (S-образная), характерная для адсорбентов с развитой микро- и мезопористостью.

На адсорбционную активность образцов, полученных нагреванием с КОН, существенно влияет соотношение щелочь/уголь (рис. 2). Аналогичный эффект проявляется также при адсорбции метиленового голубого и йода [15]. Для конверсии БУ в адсорбенты ионов свинца достаточно использования 0,7 г КОН на 1 г бурого угля (рис. 2).

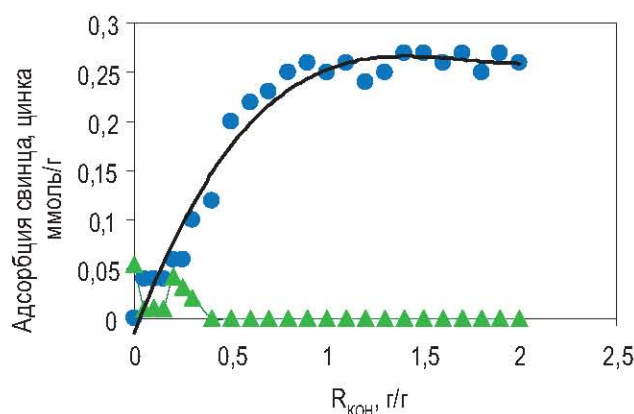


Рисунок 2 – Адсорбция свинца (•) и цинка (▲) из 0,01M ацетатных растворов образцами УС, полученными при разном соотношении КОН/уголь

Ранее установлено, что развитие удельной поверхности продуктов нагревания смеси БУ-КОН начинается с температуры 400 °С, которая растет вплоть до 800 °С [17]. В этом же интервале температур активации величина адсорбции свинца линейно возрастает.

Подобная линейная зависимость величины A_{Pb} от поверхности адсорбента ($A_{Pb}=0,0002S_{БЕТ}+0,0056$ ($R^2=0,973$)) наблюдается для серии образцов УС-К (1,0) (рис. 3). Адсорбционная емкость A_{Pb} линейно зависит от параметров пористой структуры: общего объема пор, объемов микро- и субнанопор. При этом отсутствует корреляция адсорбционной емкости A_{Pb} с содержанием кислородсодержащих групп в УС. Это свидетельствует о том, что адсорбция ионов свинца на образце УС-К(1,0) не связана с ионообменным взаимодействием катионов свинца с ОН-кислотными группами.

Адсорбция ионов цинка образцами УС-К во всем интервале значений R_{KOH} в пределах ошибок близка к

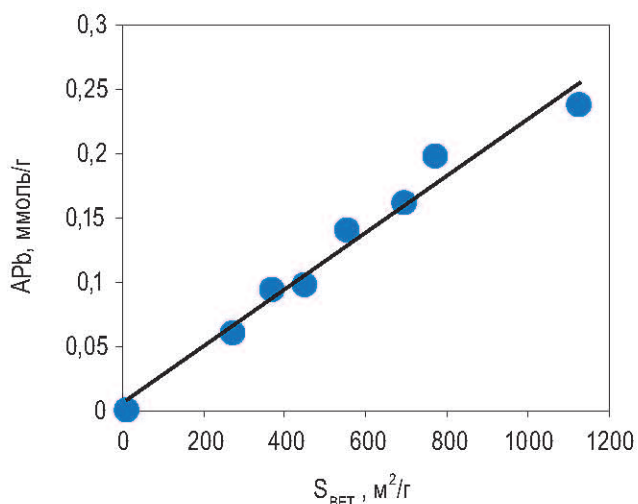


Рисунок 3 – Адсорбционная емкость образцов АУ-К как функция их удельной поверхности при варьировании температуры активации в интервале 400–800 °С (C₀ = 0,01 моль/дм³)

нулю (рис. 2, кривая внизу). На энтеросорбенте, полученном щелочной обработкой окорки березы, адсорбция свинца и цинка в близких условиях составляет 134,9–163,1 мг/г (0,65–0,79 ммоль/г) и 11,4–12,8 мг/г (0,17–0,19 ммоль/г) соответственно, т.е. адсорбция катионов цинка существенно меньше, чем катионов свинца [4]. Более высокая адсорбция ионов свинца по сравнению с ионами цинка может быть связана с большим (вторым) потенциалом ионизации, меньшим размером гидратированного иона, а также с большей склонностью к комплексообразованию [2].

В работе также исследованы сорбенты, полученные паровой активацией карбонизатов из БУ и его смесей с УСО с использованием кислотного промотирования. Последнее позволяет получать прочные адсорбенты с низкой зольностью, повышенной удельной поверхностью и высокой адсорбционной способностью [10]. В ка-

честве жидких УСО наиболее эффективными оказались отходы коксохимических заводов (КХЗ), так как они содержат около 70 % ароматических углеводородов, которые и обеспечивают высокое качество адсорбентов. Кислотное промотирование способствует развитию поверхности, например, с 300–460 м²/г для смеси бурый уголь-смола Авдеевского КХЗ (БУ:САКХЗ) до 680 м²/г для смеси химически модифицированного угля (ХМБУ) и смолы КХЗ (ХМБУ:САКХЗ) (табл. 1).

В процессе предложенной переработки такого сырья можно получать сорбенты с большими удельной поверхностью ($S_{БЭТ} = 500\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$), площадью микропор (S_{mi}), объемом микро- (V_{mi}) и мезопор (V_{mezo}), высокой сорбционной способностью по метиленовому голубому ($A_{M.г.} = 300\text{--}350 \text{ мг/г}$) и йоду ($A_{йод} = 700\text{--}800 \text{ мг/г}$). Адсорбция ионов цинка (Zn^{2+}) из 0,01 М раствора составила 57 % (36 мг/г) по данным атомно-абсорбционного анализа, что существенно выше, чем для АУ щелочной активации.

Химическая модификация угля (ХМБУ) открывает возможности целенаправленно управлять процессом сокарбонизации смесей бурого угля с жидкими УСО и получать при этом адсорбенты с заданными свойствами. При этом способе можно достичь прочности сорбентов, сравнимой с прочностью коксов (σ_p от 53 до 84 кг/см²), что резко повышает эксплуатационные характеристики таких УС.

Адсорбция меди. Поглощение ионов меди (АСи) образцом УС-К (1,0) описывается S-образной кинетической кривой 1 (рис. 4, кривая 1). Здесь наблюдается небольшой индукционный период процесса (20–25 мин), а адсорбционное равновесие наступает примерно через 3 часа. В отличие от УС-К (1,0), промышленный адсорбент ОУ-Б поглощает катионы меди значительно быстрее: максимальная адсорбционная емкость достигается за первые 5 мин процесса и далее в пределах ошибок измерений постоянна (рис. 6, кривая 2). Однако, предельная сорбционная емкость у него, как видно, примерно в 2 раза ниже, чем УС-К.

Таблица 1 – Характеристики сорбентов, полученных паровой активацией карбонизатов

Характеристики сорбентов		Сорбенты из карбонизатов			
		исходного БУ	смеси БУ и СКХЗ 70:30 %	ХМБУ	смеси ХМБУ+СКХЗ 70:30
Прочностные характеристики	$\sigma_p, \text{ кг/см}^2$	—	53,0	63,0	
	$\sigma_n, \text{ мг}$	17,0	42,0	70,0	
	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	380	459	464	684
	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,372	0,499	0,450	0,576
	$V_{mi}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,103	0,159	0,183	0,245
	$S_{mi}, \text{ см}^2/\text{г}$	—	408	380	639
	$S_{me}, \text{ см}^2/\text{г}$	—	49	83	44
	$A_{M.г.}, \text{ мг/г}$	115	140	172	300
	$A_{йод}, \text{ мг/г}$	670	597	613	780
	$A_{Zn^{2+}}, \text{ мг/г}$	—	—	22,3	36,0

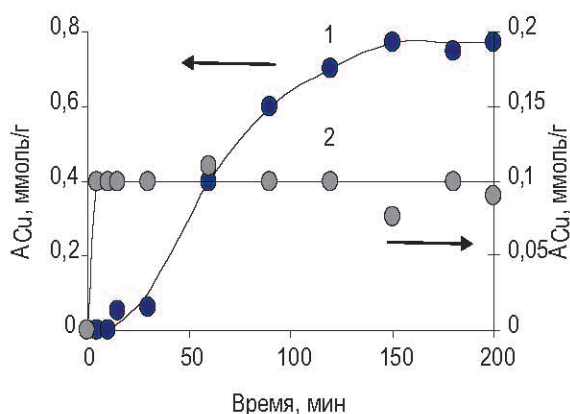


Рисунок 4 – Кинетика адсорбции ионов меди образцами углей при $C_0=0,01$ моль/дм³; 1 – УС-К(1,0); 2 – ОУ-Б

На рис. 5 представлена зависимость параметра A_{Cu} от соотношения КОН/уголь при получении адсорбента. Максимальную активность по отношению к ионам меди проявляют образцы, полученные при $R_{KOH}=0,8-1,0$ г/г. Образцы, полученные при $R_{KOH} \leq 0,6$ г/г, практически не адсорбируют катионы меди. Интересно, что с ростом соотношения КОН/уголь в интервале $R_{KOH}=1,0-2,0$ г/г адсорбционная емкость образцов УС-К снижается примерно в 4 раза, хотя величина удельной поверхности практически одинакова. Вероятная причина этого эффекта – снижение концентрации поверхностных активных центров вследствие более высокого содержания гидроксида калия.

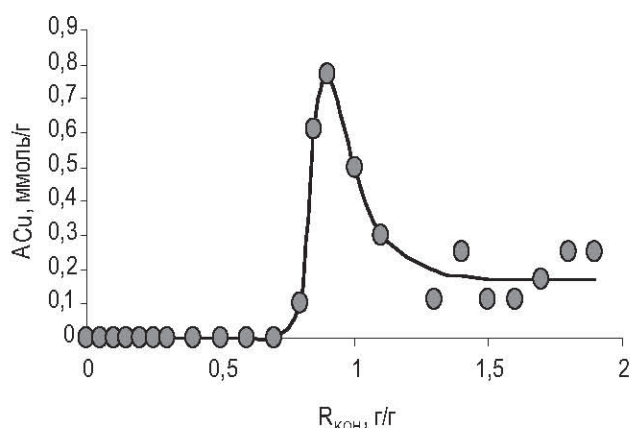


Рисунок 5 – Адсорбция ионов меди образцами УС-К, полученными при разном соотношении КОН/уголь ($C_0=0,01$ моль/дм³)

Сорбционное концентрирование Pb и Cd для аналитических целей. При анализе растворов с низкой концентрацией ТМ актуальным оказывается прием сорбционного концентрирования анализируемого вещества с помощью различных материалов-концентраторов. Для сорбционного концентрирования и АА-определения примесей металлов Pb, Cd, Cr, As, Sb, Se широко применяют модифицированные угольные сорбенты [6]. В случае применения эффективных стабилизаторов водно-угольных суспензий (в нашем случае это глицерин) существенно повышается сходимость результатов сорбционно-атомно- абсорбционного метода анализа (до значений $S_r=0,05-0,08$), что сопоставимо с воспроизводимостью прямого атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой [6]. При этом предел обнаружения свинца и кадмия может быть снижен на порядок.

В табл. 2 представлены результаты определения приведенной адсорбционности ($A - A_{хол}$)/ m и сходимости результатов измерения аналитического сигнала S_r при сорбционно-атомно-абсорбционном анализе Cd(II) и Pb(II) Видно, что наилучшей адсорбционностью отличается образец УС-К, время достижения предельной адсорбции для него очень невелико, в отличие от применяемых ранее сорбентов.

Сравнительные данные по адсорбции ТМ различными сорбентами. В табл. 3 представлены данные по адсорбции цинка, свинца и меди адсорбентами серии УС-К и композиционными А (ХМБУ:САКХЗ) в сравнении с адсорбционной емкостью некоторых промышленных адсорбентов.

Таблица 3 – Адсорбция свинца, цинка и меди из 0,01М растворов различными сорбентами

Адсорбент	A_{Pb} , ммоль/г	A_{Zn} , ммоль/г	A_{Cu} , ммоль/г
Norit каменноугольный	0,142	0	0
Norit древесный	0,079	0	0
Евросорб	0,020	0,042	0
КУ-2-8	1,107	0,948	1,10
УС-К (1,0)	0,250	0	0,77
А (ХМБУ:САКХЗ)	0,299	0,343	1,00

Ионы Cu(II), Zn(II), Pb(II) практически полностью адсорбируются на промышленном полимерном катионите

Таблица 2 – Приведенная абсорбционность ($A - A_{хол}$)/ m и сходимость S_r результатов измерения исследованных адсорбентов для концентрирования ионов ТМ в электротермическом атомно-абсорбционном методе анализа

Образец АУ	$S_{ветр}$ м ² /г	Приведенная абсорбционность для Cd (II)	Приведенная абсорбционность для Pb (II)	S_r
Из скорлупы грецкого ореха	320	3800	40	—
Из БУ+NaOH	100	275	0	—
УС-К	1020	1200	3800	0,05–0,08

КУ-2-8 (сополимер стирола и дивинилбензола), который является сильным ионообменником со статической обменной емкостью 1,8 моль/дм³. Адсорбенты серии УС-К, а также композиционный адсорбент, полученный из смеси ХМБУ/САКХЗ, обладают более высокой адсорбционной емкостью к ионам свинца, меди и цинка по сравнению с известными промышленными углеродными адсорбентами фирмы Norit и Евросорб, что позволяет надеяться на хорошую перспективу для их получения и использования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Безак-Мазур, Е.** Транскордонні проблеми токсикології довілля / Е. Безак-Мазур, Т.Г. Шендрік. – Донецьк : Донбассинформ, 2008. – 300 с.
2. **Petrov, N.** Adsorption of the ion of zinc, cadmium, copper and lead on oxidized anthracite /N. Petrov, T. Budinova // Carbon. – 1992. – Vol. 30, № 2. – P. 135–139.
3. Adsorption of Pb²⁺ in solution by SO₂-treated activated carbon / A. Macias-Garcia, C. Valenzuela-Calahorra, A. Espinosa-Mansilla, A. Bernalte- Garcia, V. Gomez-Serrano // Carbon. – 20. – Vol. 42, № 8–9. – P.1755–1764.
4. **Веприкова, Е.В.** Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы / Е.В. Веприкова, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов // Химия раст. сырья. – 2005. – № 1. – С. 65–70.
5. **Соловьева, Ю.В.** Исследование адсорбции ионов свинца из природной воды отходом производства капролактама / Ю.В. Соловьева // Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Чистая вода – 2009», 20-21 октября 2009. – Кемерово, 2009. С. 89–90.
6. **Алемасова, А.С.** Сорбционное концентрирование Pb(II), Cd(II) и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензиях сорбентов / А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.К. Трофимчук, Т.Г. Шендрик, Ю.В. Быстрова // Науковий вісник Волинського Національного університету ім. Л. Українки. – 2008. – № 13. – С. 47–54.
7. **Тамаркина, Ю.В.** Получение активированных углей при термоллизе бурого угля, активированного гидроксидом натрия или калия / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5. – С. 193–197.
8. **Тамаркина, Ю.В.** Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. Вып. 7. – С. 1088–1091.
9. **Исаева, Л.Н.** Адсорбция фенола активными углями, полученными термоллизом бурого угля с гидроксидом калия / Л.Н. Исаева, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, В.А. Кучеренко // Журнал СФУ. Химия. – 2009. – Т. 2, № 1. – С. 25–32.
10. Пат. 43947 Україна, МПК С 10В 53/00, С 10L 9/00. Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля / Тамко В.О., Шендрік Т.Г., Попов А.Ф., Циба М.М. (UA); заявитель и патентообладатель Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины (UA). – № 200903262; заявл. 06.04.2009; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. – 5 с.
11. **Шварценбах, Г.** Комплексометрическое титрование: пер. с нем / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
12. **Сальникова, Е.В.** Методы концентрирования и разделения микроэлементов / Е. В. Сальникова, М. Л. Мурсалимова. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
13. **Перциков, И.З.** Сорбция тяжелых металлов зольными уносами от сжигания угля на ТЭС / И.З. Перциков // Химия тверд. топлива. – 1990. – № 5. – С. 101–103.
14. **Тарковская, И.А.** Окисленный уголь / И.А. Тарковская. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
15. Reporting physisorption data for gas/solid systems / K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // Pur and Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57, № 4. – P. 603–619.
16. **Тамаркина, Ю.В.** Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко // Журн. приклад. химии. 2008. – Т. 81, вып. 7. – С. 1088–1091.
17. **Симонова, В.В.** Адсорбция свинца на буром угле, активированном гидроксидом калия // Химия твердого топлива / В.В. Симонова, Л.Н. Исаева, Ю.В. Тамаркина, Т.Г. Шендрик, В.А. Кучеренко. – 2010. – № 2. – С. 47–49.

Поступила в редакцию 10.04.2012

Досліджено адсорбцію іонів свинцю, цинку, міді вуглецевими сорбентами, що отримані різними способами: лужною активацією бурого вугілля, двостадійною активацією суміші бурого вугілля та вуглецевмісних відходів. Дані з адсорбції важких металів вуглецевими сорбентами співставлені з адсорбційною активацією деяких промислових сорбентів.

Adsorption of lead, zinc, copper ions with carbon sorbents obtained by different methods: alkaline activation of brown coal, two-stage activation of brown coal and carbonaceous wastes mixture is studied. Data on heavy metals adsorption by carbon sorbents are compared with adsorption activity of some industrial sorbents.