

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 154 – 161

SORPTION OF Cu (II), Ni (II) AND Cd (II) BY MODIFIED NATURAL MATERIALS

A. N. Imangaliyeva, G. A. Seilkhanova, D. N. Akbayeva, Zh. K. Karibayeva

Kazakh national university named al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: runia_i91@mail.ru; g_seilkhanova@mail.ru

Key words: thistle, walnut shells, sorption, heavy metals, sorption isotherm.

Abstract. This paper presents the results of a study of sorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) from aqueous solutions of sorbents, which represent a waste of agricultural industries.

As the original objects used meal of milk thistle, walnut shells. Getting sorbent includes a portion of the feedstock mechanical cleaning and milling of raw material to 2.5-3 mm. Investigated sorption isotherms determined and static exchange capacity for heavy metal ions (SE_{Me}^{2+}) at pH 6. The mathematical description of the adsorption of metal ions on the theories of Langmuir and Freundlich. Comparison of sorption activity studied objects allows us to recommend the most effective sorbent for purification of waste waters from heavy metal ions.

The concentration of heavy metal ions before and after sorption was determined by atomic absorption on the appliance brand «Shimadzu 6200». Determination of changes in the structure and the surface morphology of particles of natural sorbent was performed by SEM (Scanning Electron Microscopy). To determine the content of the components has been used X-ray quantitative phase analysis on computerized DRON-2.

The practical value of the study consists in that the recycling of vegetable raw materials will provide the ability to create non-waste technology and the rational use of natural resources of the Republic of Kazakhstan. The research results hold promise for large-tonnage waste food industry as adsorbents for binding heavy metal ions.

УДК 54.058

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu (II), Ni (II) И Cd (II), МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

А. Н. Имангалиева, Г. А. Сейлханова, Д. Н. Акбаева, Ж. К. Кәрібаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: шроты, скорлупа грецкого ореха, сорбция, тяжелые металлы, изотерма сорбции.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования процесса сорбции ионов Cu (II), Ni (II) и Cd(II) из водных растворов сорбентами, которые представляют собой отходы сельскохозяйственной отрасли производства.

В качестве исходных объектов использовали шрот расторопши, скорлупу грецкого ореха. Получение сорбента включает участок механической очистки исходного сырья и измельчение сырья до 2,5-3 мм. Исследованы изотермы сорбции и определена статическая обменная емкость по ионам тяжелых металлов (COE_{Me}^{2+}) при pH 6. Проведено математическое описание процесса сорбции ионов металлов, используя теории Ленгмюра и Фрейндлиха. Сопоставление сорбционной активности изученных объектов позволяет рекомендовать наиболее эффективный сорбент для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Концентрация ионов тяжелых металлов до и после сорбции определялась атомно-адсорбционным методом на приборе марки «Shimadzu 6200». Определение изменений структуры и поверхности морфологии частиц природного сорбента проводилось методами СЭМ (Сканирующая электронная микроскопия). Для определения содержания составляющих компонентов был применен рентгеновский количественный фазовый анализ на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2.

Практическая ценность исследования состоит в том, что переработка отходов производства растительного сырья позволит обеспечить возможность создания безотходной технологии и рационального использования сырьевых ресурсов Республики Казахстан. Результаты исследований открывают перспективы использования многотоннажных отходов пищевой промышленности в качестве сорбентов для связывания ионов тяжелых металлов.

Введение. К числу важных ресурсов, которые обеспечивают жизнедеятельность человека, относится питьевая вода. Огромный интерес, проявляемый во всем мире к разработке способов очистки воды, обусловлен тем, что общие запасы пресной воды занимают около 4% от всех водных ресурсов на планете. Значение пресной воды как природного сырья постоянно возрастает в связи с ростом населения на Земле и развитием промышленного производства. Многотоннажные отходы производств образуются на предприятиях машиностроительной, металлургической, металлообрабатывающей, полиграфической, химической промышленности, горнообогатительных фабрик в цехах нанесения металлических покрытий и окраски [1]. Так, например, в Казахстане известны такие промышленные предприятия, как медеплавильные заводы, находящиеся в Центральном Казахстане; Петропавловский завод тяжелого машиностроения, Актюбинский завод хромовых соединений, нефтеперерабатывающие заводы, сточные воды, которых содержат ионы тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и др.).

К методам, успешно применяемым для очистки водных объектов, можно отнести сорбционный с использованием природных материалов. Причем в последнее время исследуется возможность замены дорогостоящих адсорбентов нетрадиционными, доступными и дешевыми материалами, как искусственного, так и естественного происхождения [2-5]. Повышение сорбционной емкости природных материалов можно достичь путем их модифицирования различными способами. Как известно, для повышения сорбционных свойств чаще всего используют метод кислотно-щелочной активации [6]. Переведение природных материалов в OH^- форму щелочной обработкой позволяет повысить их сорбционную емкость по ИТМ (ионам тяжелых металлов) более чем в 3 раза. Также при разработке новых сорбентов используют способность ионов металлов к комплексообразованию с различными лигандами.

Исследуемые в работе шроты, являющиеся отходами производства, образуются после извлечения масла из семян масличных культур соответственно методом прессования или экстракции и содержат смесь целлюлозных (до 14%) и белковых (до 45%) биополимеров, а также до 4% жиров. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был определен химический состав ШР, который приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав прота расторопши

Сырье	Содержание, %									
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
ШР	42,20	53,94	0,44	0,12	0,38	0,38	0,09	1,42	0,75	0,11

Органические вещества в шроте расторопши составляют 42,20 %, кислород 53,94 %.

Природный сорбент на основе грецкого ореха является отходом пищевой промышленности, который может быть использован в качестве пористого материала, содержащего углерод и оксид кремния (таблица 2).

Таблица 2 – Технический и элементный анализ скорлупы грецкого ореха

Сырье	Технический анализ, %			Элементный анализ, %				
	влага	зола	летучие	C	H	S	N	O
Скорлупа грецкого ореха	7,2	0,3	76,1	56,4	6,5	0,2	0,3	36,6

Как видно из представленных данных, шрот расторопши и скорлупа грецкого ореха имеют относительно высокое содержание углерода и являются перспективными объектами в качестве углеродного пористого материала.

Экспериментальная часть

В качестве природных сорбентов был использован шрот расторопши [ГОСТ 51331- Технические условия] и скорлупа грецкого ореха. Для создания pH 8-12 добавляли щелочь (NaOH). NaOH [ГОСТ 2263-79. Натр едкий технический]. Для создания pH 4-7 после обработки сорбентов щелочью добавляли сильную минеральную кислоту: HCl [ГОСТ 3118-77. Кислота соляная].

В работе использованы соли металлов марки «ч.д.а.». Исходные растворы солей меди (II), никеля (II) и кадмия (II) готовили согласно методике, описанной в работе [7].

Определение изменений структуры и поверхности морфологии частиц природного сорбента при модификации проводилось методами СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и ЭРС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

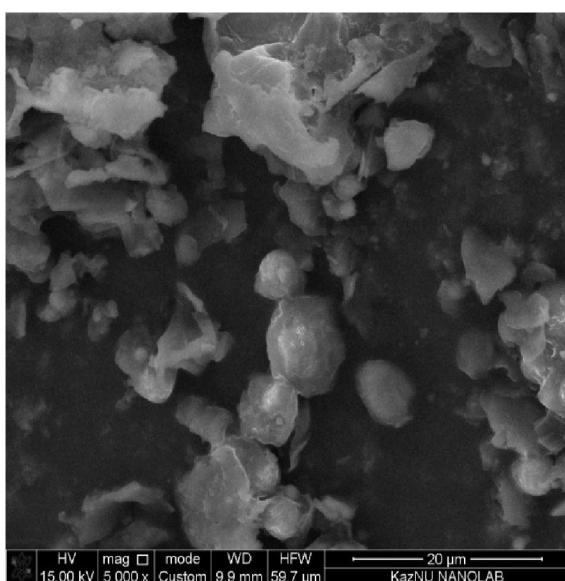
Исследование сорбции проводили в статических условиях на модельных растворах, содержащих соли тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) с концентрацией 4-12 мкг/мл при температуре 25°C. Концентрация ионов тяжелых металлов до и после сорбции определялась атомно-адсорбционным методом на приборе марки «Shimadzu 6200». Количество адсорбированных ионов металла рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{рав}}) * V}{m},$$

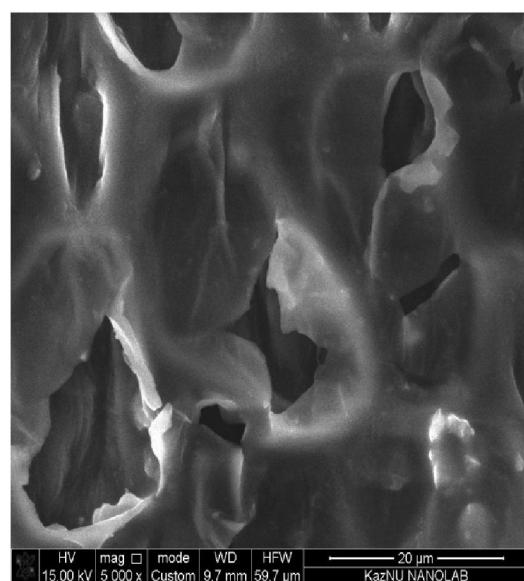
где A – адсорбционная емкость, мг/г адсорбента; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{рав}}$ – исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе соответственно, мкг/см³; m – масса адсорбента (в пересчете на сухое вещество), г.

Обсуждение результатов

Поверхность модифицированного сорбента была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера представлена микрофотография поверхности материала на основе шрота расторопши (ШР), шрота расторопши, модифицированный соляной кислотой (МШР), карбонизат скорлупы грецкого ореха крупного помола (ККП) и карбонизата порошкообразного (КП) (рисунок 1). Микрофотографии показали наличие асимметричных пор и открытой пористой структуры, которые могут обуславливаться эффективной адсорбцией ионов металла за счет развитой поверхности.



a)



б)

Рисунок 1 – Микрофотография начального и модифицированного сорбентов на основе шрота расторопши:
а – образец ШР; б – образец МШР

Как видно из рисунка 1, МШР имеет развитую микропористую структуру, что говорит о возможности эффективного извлечения ионов ТМ из водных растворов, по сравнению с исходным ШР. Это может быть связано с тем, что в результате кислотно-щелочной модификации ШР происходит изменение структуры поверхности, активация сорбционных центров, что, вероятно, обусловлено образованием Na-O групп.

Также была исследована структура поверхности сорбентов ККП и КП (рисунок 2), из которой видно, что оба сорбента имеют поверхность с развитой пористой структурой.

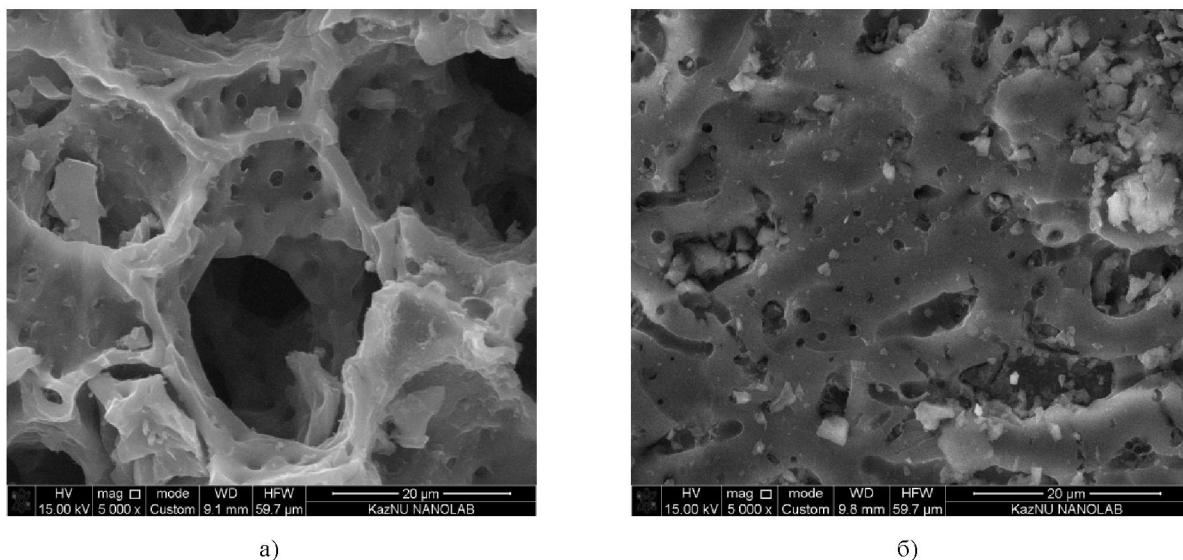


Рисунок 2 – Микрофотография сорбентов на основе скорлупы грецкого ореха: а – образец КП; б – образец КПП

Как показали исследования, сорбент КП обладает хорошими сорбционными способностями, так как имеет практически однородную микропористую текстуру, которая обеспечивает эффективную адсорбцию ионов металла за счет развитой поверхности.

Исследование изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат-сорбент. Анализ полученных изотерм сорбции (рисунок 3) указывает, что сорбенты, применяемые для связывания ионов металлов на основе растительного сырья, характеризуются различной сорбционной способностью по отношению к ионам исследуемых металлов. Сорбционная способность ионов металлов зависит от радиуса иона и плотности заряда. Известно, что большую сорбционную способность проявляют ионы большего радиуса, так как они сильнее поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента, а ионы меньшего радиуса более склонны к гидратации и формированию гидратной оболочки, снижающей такое электростатическое взаимодействие [8]. Радиус иона кадмия составляет 0,099 нм, радиус иона никеля – 0,071 нм, а меди соответственно – 0,069 нм, следовательно, сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам кадмия должна быть максимальной, что подтверждается экспериментальными данными.

Полученные результаты, вероятно, можно расценивать как доказательство сложного механизма сорбции:

- крутой подъем изотерм, очевидно, свидетельствует о сильной адсорбции адсорбтива и о присутствии микропор, а также о сильном межмолекулярном взаимодействии в матрице природного материала.

В таблицах 3–5 представлена сравнительная характеристика сорбционных свойств МШР, ККП, КП.

Для определения количественных параметров и описания механизма сорбции проведено математическое описание процесса сорбции ионов кадмия, меди, никеля на сорбентах МШР и КП по теориям Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения параметров, входящих в уравнения этих моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в таблице 6.

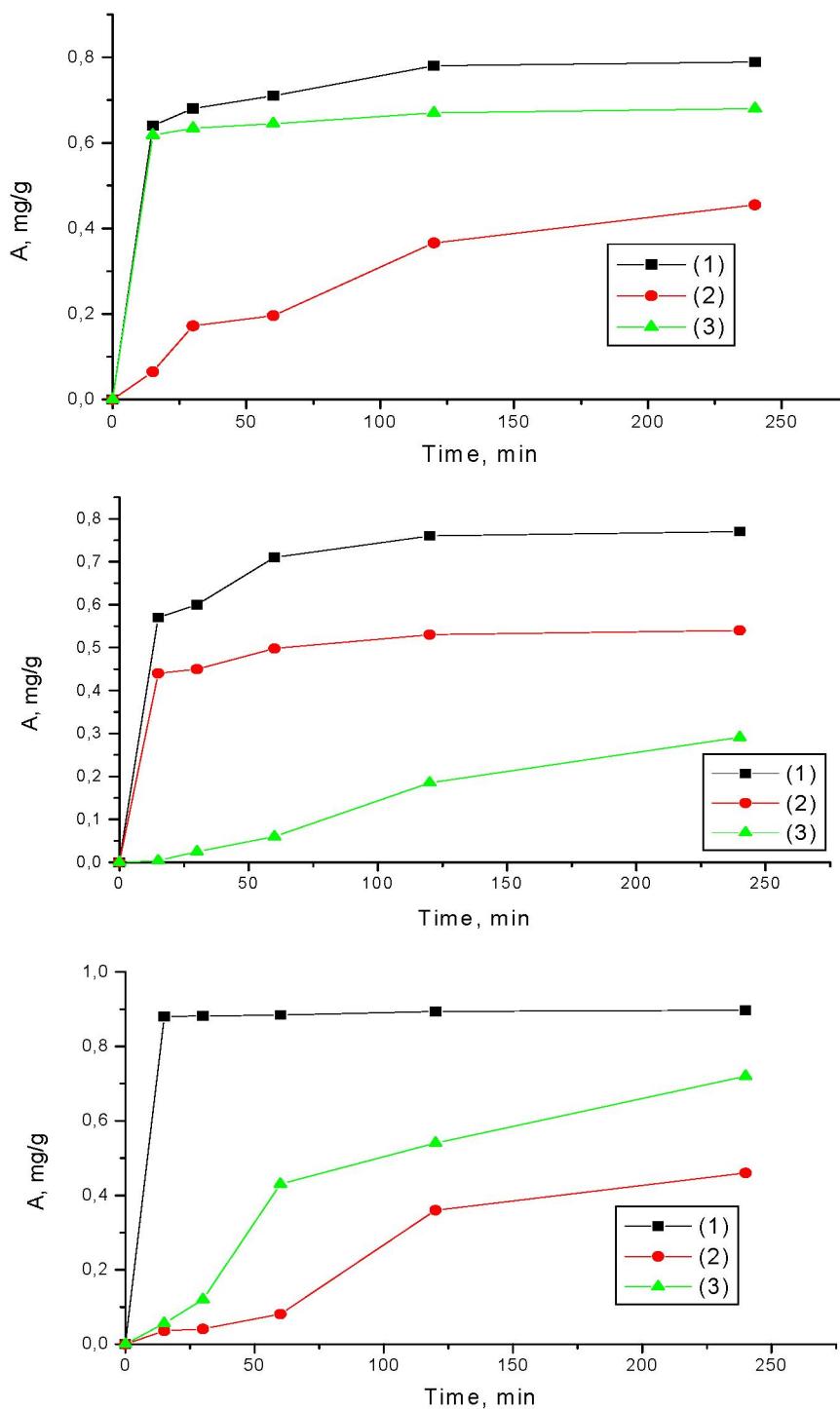


Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов Cu (II), Ni (II) и Cd (II) в зависимости от равновесной концентрации:
1 – КП, 2 – МПР, 3 – ККП

Таблица 3 – Сорбционные свойства исследуемых сорбентов по отношению к иону кадмия

Cd ²⁺	KП	MПР	KКП
Сорбционная обменная емкость (СОЕ), мг/г	17,40±0,10	1,17±0,10	0,93±0,10
Степень извлечения (E), %	99,90±0,10	55,56±0,27	50,03±0,22
Оптимальное время (t), мин	15	240	1200

Таблица 4 – Сорбционные свойства исследуемых сорбентов по отношению к иону меди

Cu ²⁺	КП	МПР	ККП
Сорбционная обменная емкость (СОЕ), мг/г	16,80±0,15	1,31±0,05	0,85±0,05
Степень извлечения (E), %	87,24±0,33	75,87±0,30	49,24±0,25
Оптимальное время (t), мин	60	120	1200

Таблица 5 – Сорбционные свойства исследуемых сорбентов по отношению к иону никеля

Ni ²⁺	КП	МПР	ККП
Сорбционная обменная емкость (СОЕ), мг/г	1,61±0,05	1,44±0,05	0,58±0,05
Степень извлечения (E), %	80,38±0,30	80,01±0,34	32,44±0,20
Оптимальное время (t), мин	120	240	1200

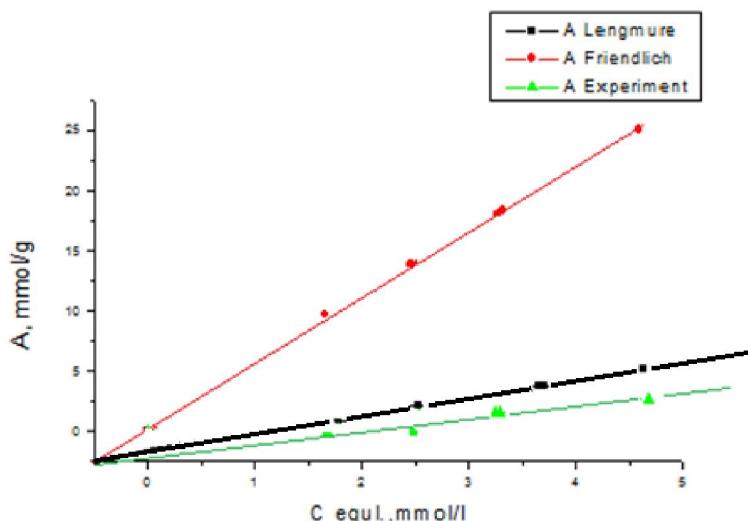


Рисунок 4 – Рассчитанные и экспериментальные изотермы сорбции кадмия, меди и никеля сорбентом МПР

Как видно из таблицы 6 и рисунка 4, в отличие от уравнения Фрейндлиха, уравнение Ленгмюра лучше описывает сорбционную изотерму. Поэтому согласно литературным данным [9], все сорбированные частицы, вероятно, взаимодействуют только с центрами сорбции и не контактируют друг с другом, следовательно, на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой.

Таблица 6 – Константы изотермы сорбции

Адсорбат	Значения констант							
	Ленгмюра				Фрейндлиха			
	$a = a_{\infty} \frac{KC_p}{1 + KC_p}$		$a = \alpha C_p^{\beta}$		a	К	МПР	
	a_{∞} , моль/кг	К	a_{∞} , моль/кг	К			α	К
Cd ²⁺	0,24	0,41	6,33	2,94	2,7	0,52	2,42	6,89
Cu ²⁺	0,11	1,01	0,59	3,42	5,19	0,34	0,46	1,58
Ni ²⁺	0,11	16,66	0,06	15,35	3,93	0,49	0,44	0,10

Заключение. Исследования морфологии и структуры поверхности сорбентов показали, что карбонизат порошкообразный (КП) имеет однородную микропористую текстуру, которая обуславливает наибольшую сорбционную обменную емкость относительно ионов кадмия, меди и никеля за счет развитой поверхности.

Установлено, что сорбент – карбонизат порошкообразный (КП) характеризуется наилучшими сорбционными свойствами: степень извлечения ионов кадмия составляет $(99,90 \pm 0,10)\%$, меди – $(87,24 \pm 0,33)\%$, никеля – $(80,38 \pm 0,30)\%$.

Результаты данного исследования указывают на потенциальную возможность использования полученных сорбентов в процессах доочистки сточных вод с целью эффективной водоподготовки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шапкин Н.П., Жамская Н.Н., Кондриков Н.Б. Фундаментальные основы технологии очистки сточных вод // Тезисы докладов Международного экологического конгресса «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». – СПб.: 2000. – С. 259
- [2] Дегтев Н.И., Горчаков А.Ф., Дмитриев В.В., Прокопец В.Е. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов/Пат. 2189363. опубл. 20.09.2002.
- [3] Гелес И.С. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов/Пат. 2176617. опубл. 10.12.2001.
- [4] Макаров В.Н., Косичкин В.М., Васильев В.В., Трупиков М.Ю. Способ очистки сточных вод от примесей / А.с. 1527176. опубл. 07.12.89.бюл. № 45.
- [5] Пилат Б.В., Гелимжанов Э.К., Якунин А.И., Безнедельная Т.А., Kochneva V.A. Способ удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод/А.с. 1730048. опубл. 30.04.92. бюл. № 16.
- [6] Rulev N.N., Doncova T.A. Использование тонкодисперсных сорбентов в комбинации с флокулярной микрофлотацией для извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов. Химия и технология воды, 2003, т. 25 №6.
- [7] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.
- [8] Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. - М.: Мир, 1972. – С.404
- [9] Михеева Е. В. Катюхин В. Е. Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Издательство Томского политехнического университета, 2009. – С. 20

REFERENCES

- [1] Shapkin N.P. Zhamskaya N.N., Kondrikov N.B. The fundamentals of wastewater treatment technology // Abstracts of the International Ecological Congress "New in ecology and life safety." – S.Pb.: 2000. - P. 259
- [2] Degtev N.I. Gorchakov A.F. Dmitriev V.V., Prokopets V.E. A method for purifying waste water from heavy metal ions / Pat. 2189363. published. 20.09.2002.
- [3] Gelesi I.S. The method of sewage treatment from heavy metal / Pat. 2176617. published. 10.12.2001.
- [4] Makarov V.N., Kosichkin V.M., Vasiliev V.V., Trupikov M.U. A method for purifying waste water from impurities / AS 1527176. published. 07.12.89.bul. Number 45.
- [5] Pilat B.V., Gelimzhanov E.K., Yakunin A.I., Beznedelnaya T.A., Kochneva V.A. A method of removing heavy metal ions from wastewater / AS. 1730048. published. 30.04.92. Bull. Number 16.
- [6] Rulev N.N., Doncova T.A. Using fine sorbents in combination with flokulyarnoy microflootation for extracting Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions. Water Chemistry and Technology, 2003, vol. 25 №6.
- [7] Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical-analytical works. M., 1964.
- [8] Zundel G. Hydration and intermolecular interaction. - M.: Mir, 1972. - P. 404
- [9] Mikheeva E.V. Katyuhin V.E. Study of adsorption of acetic acid on activated carbon. Publisher of Tomsk Polytechnic University, 2009. - P. 20

Cu (II), Ni (II) және Cd (II) иондарының түрлендірілген табиғи материалдармен сорбциялау

А. Н. Имангалиева, Г. А. Сейілханова, Д. Н. Ақбаева, Ж. К. Кәрібаева

Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: шрот, жаңғақ қабықшалар, сорбциялық, ауыр металдар, сорбция изотермасы.

Аннотация. Статикалық жағдайда су ерітінділерден табиғи сорбентпен Cu (II), Ni (II) және Cd (II) ауыр металлдардың сорбция процесстері зерттелген. Сорбция изотералары мен ауыр металлдар иондары бойынша статикалық айырбастау сыйымдылығы ($\text{COE}_{\text{Me}^{2+}}$) pH 6 болған жағдайда анықталды. Фрейндлих және Ленгмюр теориялары бойынша металл иондарының сорбция процесстің математикалық сипаттамасы өткізілді.

Поступила 29.07.2015г.