

**СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА И КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ**

**М. А. СИРАКАНЯН, Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН, С. Ю. КОТИКЯН,
А. Т. ТОРОСЯН и Н. К. ГАСПАРЯН**

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105
E-mail: analitik40@mail.ru

Поступило 12 XII 2013

Получены композиционные сорбенты путем модифицирования вспученного перлита бентонитом Иджеванского (МСИ) и глауконитом Гарнийского (МСГ) месторождений РА. Обсуждены закономерности сорбции ионов свинца и кадмия данными сорбентами в статических условиях. Подробно исследовано влияние pH среды на адсорбционное равновесие в системе металл–раствор. Показано, что, меняя кислотность среды, можно добиться селективного извлечения ионов кадмия и свинца из водных растворов. Вычислены коэффициенты распределения этих ионов между твердой и жидкой фазами. Установлено, что синтезированные композиционные материалы являются перспективными сорбентами для извлечения из минерализованных водных растворов металлов кадмия и свинца.

Рис.2, библи. ссылок 10.

Несовершенство технологий обработки промышленных сточных вод привело к тому, что вместе с ними в водоемы попадает огромное количество неорганических экотоксикантов различных солей тяжелых металлов. Особое место среди тяжелых металлов занимают ионы меди (II), свинца (II), кадмия (II) и цинка (II).

Во многих отраслях промышленности для удаления соединений тяжелых металлов из сточных вод наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадка [1-3]. Несмотря на эффективность реагентных методов в настоящее время одним из наиболее распространенных способов извлечения ионов тяжелых металлов является их сорбция на неорганических материалах при-

родного происхождения. В литературе представлены результаты изучения ионообменных свойств различных минералов. Высокие сорбционные свойства ряда природных минералов (глины, известняки, цеолиты, бентониты и др.), дешевизна и широкая распространенность в природе делают их экономически целесообразным материалом для использования в системе очистки различного типа вод [4-8].

Однако недостатками сорбционного метода очистки сточных вод глинами от ионорастворимых веществ являются дополнительные технологические операции, связанные с отделением, обезвоживанием и переработкой осадков. Поэтому для применения глинистых материалов в процессе очистки их предварительно подвергают термической обработке или гранулированию с высокомолекулярными соединениями [9-10]. Одним из путей решения проблемы повышения эффективности процесса очистки является также изготовление и применение композиционных материалов на основе природных минералов.

Целью данной работы являются сравнительные исследования сорбции ионов кадмия и свинца композиционными сорбентами, полученными модификацией вспученного перлита (ВП) бентонитами Иджеванского и глауконитом Гарнийского месторождений РА.

Экспериментальная часть

Модифицирование осуществлялось нанесением глин из водной суспензии на поверхность ВП (плотность 110-140 кг/м³). После выпаривания воды полученные модифицированные образцы подвергались дальнейшей термообработке в муфельной печи. Выявленная оптимальная температура термообработки — 500°C, экспозиция — 5 ч.

Первоначально исследовалась зависимость количества зафиксированных глин как от их фракционного состава (40-80; 80-125; 125-160 мкм) и концентрации водных суспензий глин, так и фракционного состава ВП (5-7; 7-15 мм). Экспериментальные данные показали, что с увеличением концентрации модификатора увеличивается зафиксированное количество глины. Показано также, что с увеличением размера зерен ВП оно уменьшается, а при концентрации модификатора больше 0.5% модифицированные образцы становятся механически неустойчивыми. Дальнейшие исследования проводились на сорбентах, модифицированных 0.3% суспензией с фракционным составом ВП 5-7 мм.

Процесс сорбции ионов кадмия и свинца изучали в статических условиях водных растворов солей кадмия и свинца при перемешивании до установления сорбционного равновесия. Кинетику сорбции исследовали путем отбора и анализа ограниченного объема растворов в установленном интервале времени. В каждую колбу, содержащую 1.0 г сорбента, заливали по 100 мл водных растворов кадмия (II) и свинца (II),

выдерживали от 30 мин до 10 ч. Через определенные промежутки времени растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в них концентрацию ионов кадмия и свинца в заданный момент времени методом инверсионной полярографии полярографом "ЭКОТЕСТ – ВА"

По полученным результатам анализов рассчитывали значения коэффициентов распределения (K_d , мл/г) ионов Cd (II), Pb (II) и статические емкости (A , мг/г) сорбентов по формулам:

$$K_d = \left(\frac{c_0 - c_p}{c_p} \right) \cdot \frac{V}{m}; \quad A = (c_0 - c_p) \cdot \frac{V}{m},$$

где c_0 и c_p – исходные и равновесные концентрации ионов металлов, ммоль/дм³; V – объем водной фазы дм³; m – навеска сорбента, г.

Результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, влияющих на сорбцию ионов металлов из раствора, является кислотность среды, т.к. в зависимости от значений pH образуются различные соединения или комплексы металлов в растворе, которые по-разному взаимодействуют с поверхностью сорбента.

Изучено влияние pH раствора на адсорбционное равновесие в системе раствор – сорбент. Значение pH растворов варьировали от 3 до 11, концентрацию ионов металлов кадмия и свинца – от 5.0 до 15.0 мг/л (рис. 1).

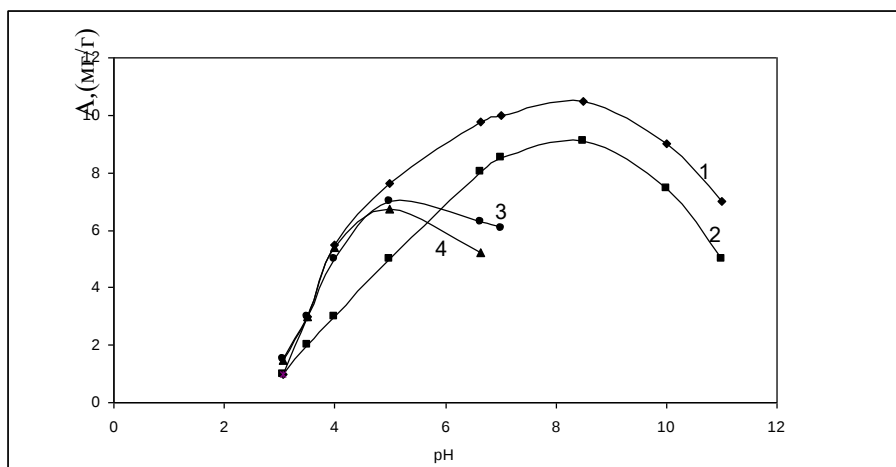


Рис.1. Зависимость сорбционной емкости по отношению к ионам металлов от pH при 20⁰С: 1–Pb (II) на МСГ; 2–Pb (II) на МСИ; 3– Cd (II) на МСГ; 4–Cd (II) на МСИ.

На основании полученных данных показано, что сорбенты МСИ и МСГ имеют максимальную сорбционную емкость при pH= 4.0...5.0 для ионов кадмия и pH= 8.0...9.0 для ионов свинца.

Полученные оптимальные условия сорбции можно объяснить кислотно-основными свойствами ионов с электрохимической точки зрения. Ионы Cd^{2+} образуют только катионные соединения, т.е. обладают основными свойствами. Амфотерные катионы Pb^{2+} образуют как катионные, так и анионные соединения. Максимальную емкость сорбента для ионов свинца в щелочной среде можно объяснить образованием гидроксокомплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{4-}$ и полимерных ионов с 3, 4 и 6 атомами свинца.

Изучена кинетика процесса сорбции ионов кадмия и свинца модифицированными сорбентами. Время установления сорбционного равновесия для ионов кадмия составляет 10 ч на сорбенте МСИ и 8 ч на сорбенте МСГ. Для ионов свинца время установления сорбционного равновесия составляло 8 ч на сорбенте МСИ и 6 ч на сорбенте МСГ.

Для определения параметров, характеризующих сорбционные емкости сорбентов при установленных оптимальных значениях pH методом разных концентраций, получены изотермы сорбций ионов $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ из водных растворов солей. Концентрация ионов металлов менялась от 2.0 до 40 мг/л (рис. 2).

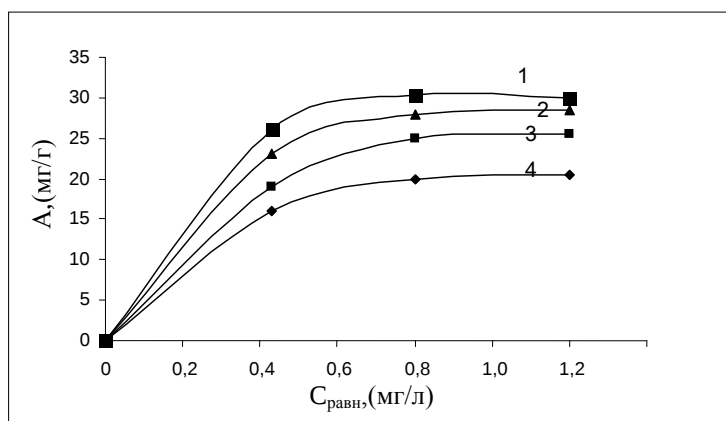


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов металлов на разных сорбентах при 20°C: 1– $\text{Pb}(\text{II})$ на МСГ; 2– $\text{Pb}(\text{II})$ на МСИ; 3– $\text{Cd}(\text{II})$ на МСГ; 4– $\text{Cd}(\text{II})$ на МСИ.

Кривые на рис. 2 свидетельствуют о двух стадиях сорбции: первая – стадия адсорбции, вторая – стадия диффузии. На всех изотермах отмечаются резкий подъем в области малых концентраций ионов металлов и предел насыщения, который позволяет оценить статическую емкость сорбентов в выбранных условиях. Статическая емкость (A , мг/г) на сорбенте МСГ для $\text{Cd}(\text{II})$ составляла 25, а для $\text{Pb}(\text{II})$ – 30 мг/г. На сорбенте МСИ для $\text{Cd}(\text{II})$ – 18.0, для $\text{Pb}(\text{II})$ – 27.0 мг/г.

Вычислены коэффициенты распределения $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ между твердой и жидкой фазами. Для сорбента МСГ коэффициенты распределения ионов $\text{Cd}(\text{II})$ составляют $2.6 \cdot 10^3$; для ионов $\text{Pb}(\text{II})$ – $3.6 \cdot 10^3$ мл/г; для

сорбента МСИ для ионов Cd(II) — $2.3 \cdot 10^3$, а для ионов Pb(II) — $2.8 \cdot 10^3$ мл/г .

Как видно из полученных результатов, высокие значения коэффициентов распределения свидетельствуют об эффективности сорбционного извлечения Cd(II) и Pb(II) из растворов.

Для изучения селективности сорбции ионов металлов и их взаимного влияния был исследован процесс сорбции в статических условиях при совместном присутствии. Исследования проводили на модельных растворах, состоящих из смеси Cd(II) и Pb(II) с концентрацией 10 мг/л , в кислой и слабощелочной среде при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. В качестве меры избирательности сорбции определяли коэффициенты распределения при конкретном соотношении компонентов. Как показали исследования, совместное присутствие ионов металлов оказывает существенное влияние на процесс сорбции. Экспериментальные данные показали, что в кислой среде наблюдается селективная сорбция ионов кадмия, а в щелочной среде — ионов свинца.

Изучены сорбционные свойства ионов кадмия и свинца по отношению к синтезированным сорбентам в водных растворах в присутствии катионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и хлорид-иона в массовом соотношении $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Cl}^- = 1:5:5:15$. В результате проведенных опытов было установлено, что в пределах изменения содержания до 0.4 г/л степень извлечения Cd(II) и Pb(II) этими сорбентами практически не изменялась. Однако при изменении концентрации солевого фона до 1.5 г/л степень извлечения этих катионов уменьшалась в среднем от 10 до 15%.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при использовании композиционных сорбентов МСГ и МСИ, меняя кислотность раствора, можно добиться селективного извлечения ионов кадмия и свинца из их смеси. Таким образом, синтезированные композиционные материалы можно рассматривать как достаточно перспективные для решения проблемы извлечения из минерализованных вод ионов Cd(II) и Pb(II) .

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԴԱՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՅ ԿՈՄՊՈԶԻՏԱՅԻՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐՈՎ

Մ. Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Գ. Յ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ,

Ս. ՅՈՒԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ա. Թ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ն. Կ. ԳԱՄՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են Cd(II) և Pb(II) իոնների սորբման գործընթացի ֆիզիկաքիմիական օրինաչափությունները՝ մոդիֆիկացնելով փրեքրած պեոլիտը ՀՀ Իջևանի բենտոնիտով և Գառնիի գլաուկոնիտով: Ցույց է տրվել, որ, փոփոխելով միջավայրի թթվայնությունը, կարելի է հասնել կադմիումի և կապարի իոնների ընտրողական կորզմանը ջրային լուծույթներից: Հաստատվել է, որ սինթեզված կոմպոզիտային նյութերը հեռանկարային սորբենտներ են հանքայնացված ջրային լուծույթներից կադմիումի և կապարի իոնների կորզման համար:

THE SORPTION OF CADMIUM AND PLUMBUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY COMPOSITE SORBENTS

M. A. SIRAKANYAN, G. Ts. VARDERESYAN, S. Yu. KOTIKYAN,
A. T. TOROSYAN and N. K. GASPARYAN

State Engineering University of Armenia (Polytechnic)
105, Teryan Str; Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: analitik40@mail.ru

The composite sorbents by modifying of sintered pearlite with bentonite from Idjevan minefield and glauconite from Garni minefield of RA are obtained. The regularities of the sorption of lead and cadmium ions by these sorbents under static conditions are discussed. The effect of environment pH on the adsorption equilibrium in the metal-solution systems is studied in detail. It was shown that variation of environment pH can bring to selective extraction of Cd and Pb ions from aqueous solution. The coefficients of the distribution of these ions between the solid and liquid phases are calculated. It was established that these composite materials are prospective sorbents for extraction of Cd and Pb ions from mineral aqueous solutions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасевич Ю.И. // Химия и технология воды, 1981, т. 20, с. 60.
- [2] Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Экология и промышленность России. М., 2009, с. 28.
- [3] Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М., Изд. Ассоциации строительных вузов, 2007, с. 247.
- [4] Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. М., Химия, 1982, с. 168.
- [5] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых материалах. Киев, Наукова думка, 1975, с. 325.
- [6] Виградович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013, т. 13, вып. 4, с. 442.
- [7] Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашова Ф.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2011, т. 11, №3, с. 350.
- [8] Виградович В.И., Богданов В.П., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2011, т.11, №6, с. 913.
- [9] Алиева А.Ф., Бариева Э.Р. Повышение эффективности очистки поверхностных сточных вод. / Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции, 2013, т. 43, №1, с. 56.
- [10] Тайгунова Г.Р., Бариева Э.Р., Серазева Е.В. Усовершенствование системы очистки сточных вод. / Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции, 2013, т. 37, №1, с. 28.