

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ

Яркулов Ахрор Юлдашевич

*доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: yaaxror@rambler.ru*

Сагдуллаев Бахтиёр Убайдуллаевич

*доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок*

Сманова Зулайхо Асаналиевна

*д-р хим. наук, профессор зав. кафедры аналитической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок*

Акбаров Хамдам Икромович

*д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок*

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS BY HYBRID NANOCOMPOSITION MATERIALS DIACETATCELLULOSE-SILICA

Akhror Yarkulov

*docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

Bakhtiyor Sagdullaev

*docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

Zulaykho Smanova

*Doctor of Chemical sciences, professor, analytical chemistry head of Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

Khamdam Akbarov

*Doctor of Chemical sciences, professor, Physical chemistry head of Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены закономерности сорбции ионов кадмия, ртути и свинца нанокomпозиционными сорбционными гибридными материалами ДАЦ-кремнезем в статических условиях. Исследовано влияние pH среды на адсорбционное равновесие в системе металл–раствор. Изотермы соответствуют уравнению Лэнгмюра и мономолекулярной сорбции. Вычислены константы сорбционного равновесия, предельные емкости монослоя и стандартную энергию Гиббса сорбентов на основе гибридных нанокomпозиций по ионам тяжелых металлов. Показано, что меняя кислотность среды, можно добиться селективного извлечения ионов кадмия, ртути и свинца из водных растворов.

ABSTRACT

The article describes the regulars of sorption of cadmium, mercury and lead ions by nanocomposite sorption hybrid materials DAC-silica under static conditions. The influence of the pH of medium on the adsorption equilibrium in the metal – solution system was investigated. Isotherms have corresponded to the Langmuir equation and to monomolecular sorption. The sorption equilibrium constants, the limiting capacities and standard energy Gibbsa of the monolayer of

sorbents based on hybrid nanocompositions relatively of heavy metal ions are calculated. It is shown that changing acidity of the medium it is possible to achieve selective extraction of cadmium, mercury and lead ions from aqueous solutions.

Ключевые слова: изотерма, наноконпозиция, диацетатцеллюлоза-кремнезем, ионы тяжелых металлов, ёмкость сорбента, уравнение Ленгмюра, энергия Гиббса.

Keywords: isotherm, nanocomposition, diacetatcellulose-silica, heavy metal ions, sorbent capacity, equation of Langmuir, Gibbs energy.

Электрохимические производства и особенно процессы нанесения гальванических покрытий остаются наиболее проблемными с точки зрения охраны окружающей среды. Ртуть, свинец, кадмий входят в общий перечень наиболее важных загрязняющих веществ окружающей среды, согласованный странами, входящими в ООН. В зависимости от происхождения, состава и качественных характеристик загрязнений (примесей) сточные воды подразделяются на три основные категории: производственные (промышленные), бытовые (хозяйственно-локальные), атмосферные [4].

Промышленные сточные воды многих химических, текстильных, машиностроительных, электротехнических заводов, предприятий цветной металлургии и других отраслей промышленности в большей или меньшей степени загрязнены солями цветных и тяжелых металлов. Наиболее часто они загрязнены солями меди, цинка, кадмия, хрома, свинца, никеля, ртути и железа. Для сепарации и концентрирования микро- и макроколичеств ионов многих металлов при анализе различных объектов, при выделении металлов из отходов тех или иных производств, а также при очистке окружающей среды от загрязнений высокотоксичными соединениями все более широкое применение находят кремнийорганические материалы. Среди них в последнее время обращают на себя внимание функционализированные нанопористые кремнеземы, для синтеза которых используются одностадийные золь-гель или темплатный методы, основывающиеся на реакции гидролитической поликонденсации три- и тетрафункциональных силанов. С помощью этих методов можно получить широкую палитру сорбентов, отличающихся своей морфологией, текстурными и механическими характеристиками.

Современные требования, предъявляемые к анализу объектов окружающей среды предусматривают разработку новых высокочувствительных и экспрессных методов определения токсичных металлов с помощью синтезированных гибридных наноконпозиционных материалов. Многокомпонентность объектов анализа, низкие концентрации металлических загрязнителей для решения такого рода задач, обуславливают необходимость использования комбинированных методов анализа, включающих стадию концентрирования. Одним из перспективных методов концентрирования металлов в сложных по природе объектах являются гибридные наноконпозиции. Нами предлагается использование гибридных сорбционных материалов для сорбционно-спектрофотометрического определения ртути [2, 3 7], кадмия

и свинца [8, 9, 11] с целью увеличения чувствительности и селективности. Поэтому разработка высокочувствительных методов аналитического контроля за содержанием этих металлов в различных объектах актуальна, так как свинец, кадмий и ртуть - один из наиболее токсичных металлов и опасных загрязнителей окружающей среды [6, 10].

В данной работе для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гибридного наноконпозиционного материала диацетатцеллюлоза-кремнезема (ГНМДАЦК) нами предлагается сорбционно - спектрофотометрическая методика определения свинца, ртути и кадмия. Определены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов (кадмия, ртути и свинца) гибридным наноконпозиционным сорбентом диацетатцеллюлоза-кремнезем.

Экспериментальная часть

Объекты исследованы: Индивидуальные и смешанные модельные растворы, содержащие различные тяжелые металлы (Pb (II), Cd (II), Hg (II)), имитирующие реальные объекты; сточные воды гальванических процессов.

Приготовление рабочих растворов

Растворы свинца, ртути и кадмия готовили растворением при нагревании точных навесок соответствующих металлов в азотной кислоте и с последующим разбавлением дистиллированной водой. Их титр равен 1 мг/см³. Растворы металлов меньшей концентрации готовили разбавлением соответствующих концентрированных растворов.

Равновесную концентрацию ионов металлов в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрациями ионов в водной фазе спектрофотометрическим методом.

Спектрофотометрический метод в ультрафиолетовой и видимой области спектра позволяет индивидуально определять двух- и трехкомпонентные смеси веществ. Количественное определение компонентов смеси основано на том, что оптическая плотность любой смеси равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов. Длина волны для определения Cd²⁺ 495 нм, Hg²⁺ 500 нм, Pb²⁺ 510 нм [5].

Процесс сорбции ионов кадмия, ртути и свинца изучали в статических условиях водных растворов солей кадмия, ртути и свинца при перемешивании до установления сорбционного равновесия. Кинетику сорбции исследовали путем отбора и анализа ограниченного объема раствора в установленном интервале времени.

В каждую колбу, содержащую 1.0 г сорбента, заливали по 100 мл водных растворов Cd²⁺, Hg²⁺ и Pb²⁺,

выдерживали от 10 мин до 90 мин. Через определенные промежутки времени растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в них концентрацию ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} , спектрофотометрическим методом.

По полученным результатам анализа рассчитывали значения статические емкости (A , мг/г) сорбентов по формуле:

$$A = (C_0 - C_p)V/m$$

где C_0 и C_p – исходные и равновесные концентрации ионов металлов,

V – объем водной фазы, m – навеска сорбента

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.

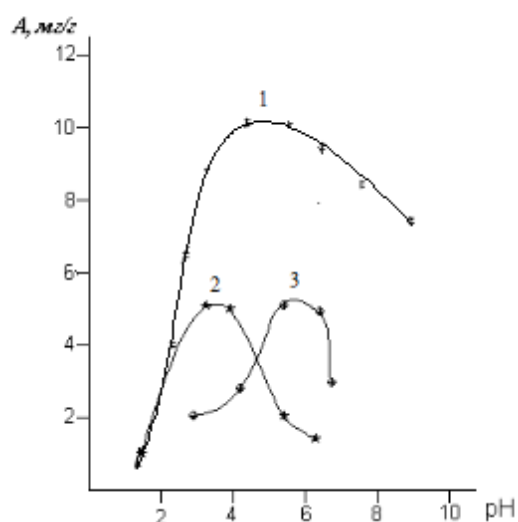


Рисунок 1. Зависимость сорбции ионов тяжелых металлов гибридным нанокomпозиционным ДАЦ-кремнеземным сорбентом от pH среды: 1. Pb (II); 2. Hg (II); 3. Cd (II)

Из литературных источников известно, что изотермы растворов по классификации Чарльз Гильс, которые делятся на четыре класса (S, L, H, C) по форме начального участка изотермы и на пять типов по изменению форме кривой при более высоких концентрациях. Из рис. 2 видно, что изотермы по классификацию Чарльз Гильс относится к 2 типу и имеет L – образный вид.

Для определения изменения термодинамических функции гибридного нанокomпозита были построены изотермы сорбции металлов используемым гибридным ДАЦ-кремнезем рис.2. Из рисунках видно, что изотермы сорбции свидетельствует об обладании данного процесса Ленгмюровскими свойствами. Для описания изотерм

Исследование значение pH раствора на адсорбционное равновесие в системе раствор-ГНМДАЦК, показала что значение pH изменялось в интервале от 1,5 до 9 (рис. 1), исходные концентрации ионов металлов кадмия, ртути и свинца – от 1,0 до 50 мг/л.

На основании полученных данных показано, что сорбенты на основе гибридных нанокomпозиций имеют максимальную сорбционную емкость для ионов Hg^{2+} , в кислой среде pH=3-4; в близкой к нейтральной среде для ионов Cd^{2+} pH=5-6, Pb^{2+} pH=4-8.

Полученные оптимальные условия сорбции можно объяснить кислотно-основными свойствами ионов с электрохимической точки зрения. Ионы Hg (II), Pb (II) и Cd (II) образуют катионные соединения, т.е. обладают основными свойствами. Свинец обладает амфотерными свойствами, но кислотные свойства свинца имеет слабые, чем основные свойства.

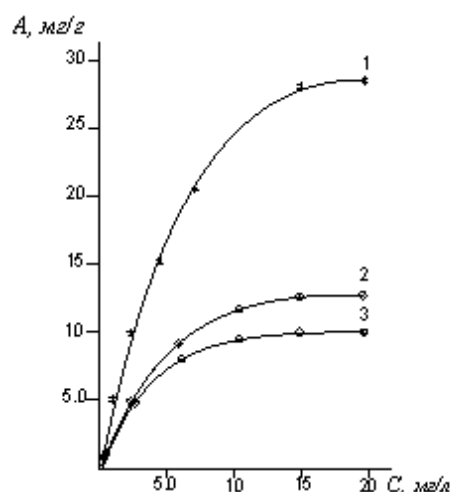


Рисунок 2. Изотермы сорбции тяжелых металлов гибридным нанокomпозиционным ДАЦ-кремнеземным сорбентом: 1. Pb (II); 2. Hg (II); 3. Cd (II)

сорбции применено уравнение Ленгмюра в следующем виде:

$$a = a_m K_d (C/C_0) / (1 + K_d (C/C_0))$$

где a – величина адсорбции (моль/г), a_m – емкость адсорбционного монослоя или максимальная величина адсорбции (моль/г), C – равновесная концентрация (моль/л), C_0 – стандартная концентрация (моль/л), K_d – константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра). Обычно для величины K_d и a_m уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду:

$$1/a = 1/a_m + 1/C_0 K_d a_m C$$

Строят график зависимости $1/a$ от $1/C$, тангенс уклона наклона данной прямой дает значение $1/K_d \cdot a_m$, а отрезок отсекаемый от оси ординат величину $1/a_m$.

Прямолинейный характер данной зависимости свидетельствует о подчинении данного процесса закономерностям мономолекулярной теории адсорбции.

Стандартную энергию Гиббса адсорбции $\Delta G_{адс}^0$ были определены из зависимости констант равновесия от 298 К. $\Delta G_{адс}^0 = -RT \ln K_d$ которые приведены в табл. 1.

Сорбционные исследования проведены в статических условиях. Рассчитаны значения максимальной емкости сорбентов. Расчеты показали, что при начальных концентрациях изотермы сорбции высокие, а с ростом концентрации устанавливаются бесконечное равновесие.

Вычислены константы сорбционного равновесия (K), предельные емкости моно слоя (a_m) и стандартную энергию Гиббса адсорбции ($\Delta G_{адс}^0$) сорбента ГНМДАЦК по ионам тяжелых металлов (табл. 1).

Таблица 1.

Адсорбционные значения представленные в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Металл	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
K_d	21,10	21,46	47,17
a_m	16,14	17,15	45,02
$-\Delta G_{адс}^0$, кДж/моль	7,555	7,597	9,548

Величина константы адсорбционного равновесия K_d характеризует распределение металлов и между адсорбентом и водой. Чем больше величина константы, тем лучше извлекает адсорбент металлов из раствора.

Экспериментальные расчеты по уравнению Ленгмюра показали, что значения констант равновесия и предельные адсорбции уменьшаются в следующем ряду: $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$.

Табл.1. показывает, что значение стандартной энергии Гиббса принимает отрицательные значения для адсорбции всех металлов. Если стандартная энергия Гиббса получает отрицательные значения, процесс может протекать самопроизвольно. Следовательно, адсорбция металлов на гибридном нанокompозите ДАЦ-кремнезем является самопроизвольным процессом.

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^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} с концентрацией 50 мг/л, в кислой среде при температуре $20 \pm 5^\circ C$. 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 и близкой нейтральной среде

наблюдается селективная сорбция ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} .

Сорбцию ионов тяжелых металлов из сточных вод можно рассматривать как сумму одновременно протекающих процессов диффузии и процессов закрепления молекул сорбируемого вещества вблизи активных центров сорбента ГНМДАЦК. Последний процесс вероятнее всего осуществляется за счет химической реакции ионного обмена, в котором участвуют карбоксильные и гидроксильные функциональные группы сорбента, подтверждением тому является изменение равновесного значения pH в процессе сорбции.

Изучение кинетики сорбции имеет важное практическое и теоретическое значение, так как позволяет установить время достижения равновесия, максимальную рабочую ёмкость и механизм протекания сорбции. Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие при извлечении тяжелых ионов металлов из водных растворов их солей с использованием ДАЦ-кремнеземного сорбента устанавливается, в течение 20-80 минут. При этом величины сорбционной емкости сорбента для тяжелых ионов различных металлов составляют 12-32 мг/г. По величине сорбционной емкости металлы располагаются в следующий ряд: $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$.

Исследовано влияние температуры на кинетические и емкостные характеристики сорбентов. Определены энтальпии сорбции ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} .

Таблица 2.

Значения адсорбционных емкости и энтальпии адсорбции металлов

Сорбент	Me ²⁺	A, мг/г	ΔH , кДж/моль
ГНМДАЦК	Pb	31,40	7,82
	Hg	13,87	13,27
	Cd	12,23	24,78

Вычисленные значения показывают, что термодинамические характеристики сорбции ионов металлов уменьшаются, что связано активными центрами поверхности сорбента (табл. 2).

Таблица 3.

Влияние температуры на сорбционную емкость сорбента ГНМДАЦК

Сорбент	Me	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺
ГНМДАЦК	t, °C	A, мг/г		
	20	31,40	13,87	12,23
	40	20,25	11,14	11,14
	60	17,47	8,15	10,68
	80	14,24	-	9,04

Результаты расчета влияния температуры на емкость ГНМДАЦК сорбентов ионов тяжелых металлов ГНМДАЦК сорбентами представлены в табл. 3.

В табл. 3. показано, что с увлечением температуры в равновесном состоянии поглощение сорбента металлами емкости сорбента уменьшаются, это указывают что исследуемые процессы подчиняются законом физической адсорбции.

Возможно, что в начале сорбционного процесса ионы тяжелых металлов адсорбируются на поверхности до её полного заполнения, образуя мономолекулярный слой, а затем с увеличением концентрации начинают проникать вовнутрь, заполняя аморфные зоны структур, полученных из гибридных ДАЦ-кремнеземных материалов.

Таблица 4.

Сорбционная ёмкость сорбентов на основе целлюлозы и её гибридных наноконпозиция

№	Образцы	Сорбционные ёмкость
1	Гибрид целлюлозы -цирконий диоксида (ZrO ₂)	Ni (II) 4.95, Fe (III) 0.89, Zr (IV) 0.70, Cu (II) 0.58, Cd (II) 0.57, Cr (III) 0.45, Zn (II) 0.41, Co (II) 0.36 мг/г
2	Гибрид хитозан- кремнезем	V(V) 9.9, Mo(VI) 121.0-37.4, Cr(VI) 35.2 мг/г Co (II) 37.17, Ni (II) 36.54, Cd (II) 70.56, Hg (II) 93.45, Pb(II) 130.41 мг/г,
3	Гибрид целлюлоза- титан диоксида (TiO ₂)	Pb (II) 371.0 мг/г
4	Гибрид целлюлоза ацетат-кремнезем	Cr (VI) 19.46 мг/г
5	Целлюлоза/хитин	Pb (II) 62.1, Cd (II) 33.6 и Cu (II) 19.2 мг/г
6	Целлюлоза-СООН	Cu(II) 2.24, Zn(II) 0.13 мг/г
7	хлопковой целлюлозы	Cd (II) 57.12 Cu(II) 14.72, Fe (II) 11.2, Ni (II) 9.28 и Zn(II) 7.8 мг/г
8	Кремнезем	Cr (VI) 1.08 мг/г
9	Мезапористые кремнезем	Cu (II) 36.3, Pb(II) 57.7 и Cd (II) 32.3 мг/г
10	Хитозан	Cr (VI) 11.6, Cu(II) 24.13, Hg(II) 109.55, Pb(II) 58.71 и Zn(II) 47.15 мг/г
11	Хитин	Cr (VI) 2,3 мг/г

В табл. 4 для сравнения приведены значения сорбционных ёмкостей на целлюлозы и её гибридных наноконпозиций, откуда видно что для целлюлозы сорбционная ёмкость принимает малые значения, а для наногрибидов сорбционная ёмкость резко возрастает [1, 6].

Исследована десорбция ионов металлов с насыщенных сорбентов ГНМДАЦК растворами минеральных кислот при увеличении температуры с 20°C. Определены оптимальные условия процесса. Выявлено, что наилучшим элюентом для ионов тяжелых металлов является разбавленная 0,5 М азотная кислота; при этом степень извлечения 90 - 98%.

Таким образом, получены наноконпозиционные сорбционные гибридные материалы на основе ДАЦ-кремнезема. Обсуждены закономерности сорбции

ионов кадмия, ртути и свинца данными сорбентами в статических условиях. Подробно исследовано влияние pH среды на адсорбционное равновесие в системе металл-раствор. Показано, что изотермы принадлежат к изотермам мономолекулярной сорбции и соответствуют уравнению Лэнгмюра. Вычислены константы сорбционного равновесия, предельные емкости монослоя и стандартную энергию Гиббса сорбента на основе гибридных наноконпозиций по ионам тяжелых металлов. Показано, что, меняя кислотность среды, можно добиться селективного извлечения ионов кадмия, ртути и свинца из водных растворов.

Установлено, что синтезированные наноконпозиционные материалы являются перспективными

сорбентами для извлечения из минерализованных водных растворов металлов кадмия, ртути и свинца.

Список литературы:

1. Anum jamshaid, almas hamid, nawshad muhammad, ayesha naseer, moinuiddin ghauri, jibran iqbal, sikander rafiq, noor samad shah cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater – an overview. Chem bio eng rev 2017, 4, №4, 1–18.
2. Бабуев М.А., Басаргин Н.Н., Ахмедов С.А., Розовский Ю.Г. Сорбционно-фотометрическое определение ртути (II) в природных водах. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» №12. 2006. Том 72. С. 12-14.
3. Иванов А.В., Вакштейн М.С., Хасанова Е.М., Чернышев И.А., Януж Н.Ю. Сорбция ионов переходных металлов и свинца на карбоксиметилцеллюлозном сорбенте см-52. Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. химия. 2003. Т.44. №6. С. 412-416.
4. Корте Ф.М. Экологическая химия. - М.: Мир, 1997. -С. 13-306.
5. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М. Наука, 1964. -С. 101.
6. Никифорова Татьяна Евгеньевна, Багровская Надежда Алексеевна, Козлов Владимир Александрович, Лилин Сергей Анатольевич. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов. Химия растительного сырья. 2009, №1, С. 5-14.
7. Рединова Александра Владимировна, Грабельных Валентина Александровна, Леванова Екатерина Петровна, Гозбенко Валерий Ерофеевич. Новая технология извлечения ионов ртути (II) из водных растворов. Современные технологии. Системный анализ. Моделирование №4 (36) 2012. С. 85-88.
8. Сиракян М.А., Вардересян Г.Ц., Котикян С.Ю., Торосян А.Т. и Гаспарян Н.К. Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов композиционными сорбентами. Химический журнал Армении 68, №1, 2015. С. 65-70.
9. Терек Сергей Викторович, Грабельных Валентина Александровна, Леванова Екатерина Петровна, Руссавская Наталья Владимировна. Новая адсорбционная технология очистки сточных вод от соединений свинца. Вестник ИрГТУ №7 (102) 2015. С. 121-126.
10. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. - М.: Мир, 1997. -С. 116-143.
11. Шачнева Е.Ю., Поляков О.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах. Вестник кемеровского государственного университета 2015 №2 (62) т.5. С. 172-175.