

УДК 544.726:544.732.2

**СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АДсорБЦИИ ИОНОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ИСХОДНЫХ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИ
ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦАХ**

С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева, С. Луговская, И.М. Локишина, А.А. Чугуев

Исследована изотермическая адсорбция двухзарядных ионов металлов из водных растворов на исходных и механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты и гумина из угля Кара-Кече. Рассмотрены возможные механизмы адсорбции ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) на исходных и механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты и гумина. Показано, что в ряду исследуемых природных углеродных матриц гумин является наиболее предпочтительным адсорбентом ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Ключевые слова: гуминовая кислота; гумин; механохимическое диспергирование; ионы тяжелых металлов; адсорбция.

**COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF ADSORPTION OF IONS
OF HEAVY METALS FROM WATER SOLUTIONS ON STOCK
AND MECHANOCHEMICAL DISPERSED NATURAL CARBON MATRIXES**

S.O. Karabaev, I.P. Gaynullina, A.K. Dzhunushaliev, S. Lugovskaya, I.M. Lokshina, A.A. Chuguev

Isothermal adsorption of two-charged ions of metals from water solutions on stock and mechanochemical dispersed samples of humic acid and humin of Kara-Keche coal have been researched. Possible mechanisms of adsorption of copper (II), nickel (II), cadmium (II) ions on stock and mechanochemical dispersed samples of humic acid and humin have been discussed. It has been shown that humin in the raw of researched natural carbon matrixes is more effective adsorbent of ions of heavy metals from water solutions.

Key words: Humic acid; humin; mechanochemical dispersion; ions of heavy metals; adsorption.

Введение. Молекулярные ансамбли гуминовых кислот, негидролизующие органические соединения – гумин, выделенные из бурых углей, представляют особый интерес как природные углеродные матрицы нестехиометрического состава, обладающие рядом специфических свойств. Сорбционные свойства природных углеродных матриц обуславливают их способность связывать радионуклиды, ионы тяжелых металлов, а каталитические – способствуют разрушению пестицидов, облегчают и ускоряют процессы детоксикации культурных растений, живых организмов. Наряду с этим, природные углеродные матрицы используются как дешевое сырье для получения новых композиционных материалов с заданными свойствами. Однако в настоящее время пока еще мало изучена совокупность гидрофобно-гидрофильных свойств гуминовых кислот, гумина, в том числе выделенных из угля Кара-Кече, обуславливающая их ад-

сорбционную активность. Сведения об адсорбции из растворов на гумине (остаточный уголь) как в отечественной, так и зарубежной литературе незначительны. Поэтому систематические исследования этих природных объектов в гетерогенных системах, включающих водные растворы ионов тяжелых металлов весьма актуальны.

Эксперимент. В качестве природных углеродных матриц использовали исходные образцы гуминовой кислоты (ГК) и гумина (ГУ), выделенные из угля Кара-Кече [1]. Механохимическое диспергирование исходных образцов гуминовой кислоты (ГКd) и гумина (ГУd) осуществляли при 300 оборотах в минуту в течение 3 минут. Во избежание загрязнения диспергируемых объектов металлами, были выбраны размольные шары и стакан из агата.

Определение концентраций двухзарядных ионов меди, никеля и кадмия в водных растворах до и после адсорбции осуществляли комплексономет-

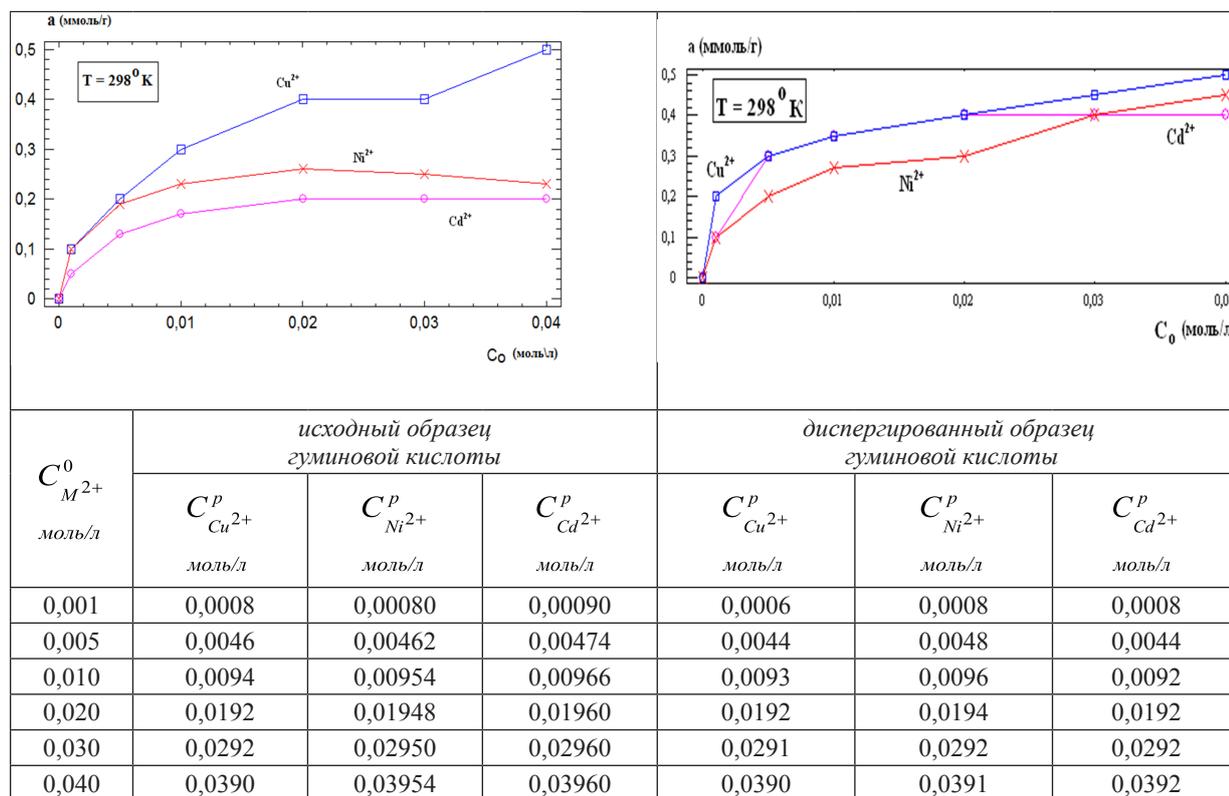


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходном и механохимически диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече

рическим титрованием. Определение pH исследуемых растворов проводили методом ЭДС при использовании ионоселективных электродов, обратимых к ионам водорода.

К водным растворам хлоридов двухзарядных ионов металлов с концентрациями в интервале от 0,0010М до 0,0400М объемом 50 мл добавляли по 0,1 г адсорбента. Гетерогенное равновесие в системе водный раствор электролита – адсорбент устанавливали в течение 24 ч в сухо-воздушном термостате при T=298K. В течение первых 2 ч фазы перемешивали через каждые 10 минут. После установления равновесия, водный раствор хлоридов металлов (II) от адсорбента отделяли с помощью шприцевого фильтра с размерами пор 5 микрон.

Количество вещества, адсорбированного из растворов (величина адсорбции) на исследуемых адсорбентах, определяли по уравнению:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m} \cdot 1000,$$

где c_0 и c_p – начальные и равновесные концентрации адсорбата, М; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – количество адсорбента, г; 1000 – переводной множитель, применяе-

мый для того, чтобы полученные в результате величины выражались в ммоль/г.

Результаты и обсуждение. Рассмотрим адсорбцию ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных и механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты из угля Кара-Кече. Результаты экспериментов по адсорбции ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) на исходном [2] и механохимически диспергированном образцах гуминовой кислоты представлены на рисунке 1. На рисунке видно, что величины адсорбции ионов тяжелых металлов, как на исходном, так и диспергированном образцах гуминовой кислоты увеличивались с увеличением концентрации электролитов в водном растворе. При этом для обоих образцов гуминовой кислоты выполнялся ряд (I):

$$a_{Cu^{2+}} > a_{Ni^{2+}} > a_{Cd^{2+}} \quad (I)$$

Следует отметить, что величины адсорбции для каждого из ионов мало зависели от дисперсности исследуемых образцов гуминовой кислоты. Значения pH исследуемых растворов электролитов после адсорбции на исходном и диспергированном образцах гуминовой кислоты заметно

Таблица 1 – Значения pH исследуемых электролитов до и после адсорбции на исходном и механохимически диспергированном образцах гуминовой кислоты из угля Кара-Кече

C_{MCl_2} моль/л	CuCl ₂			NiCl ₂			CdCl ₂		
	pH ⁰	pH ^p (ГК)	pH ^p (ГКd)	pH ⁰	pH ^p (ГК)	pH ^p (ГКd)	pH ⁰	pH ^p (ГК)	pH ^p (ГКd)
0,001	5,5	3,2	3,1	6,4	3,8	3,5	6,4	3,8	3,4
0,005	5,0	3,0	2,9	6,0	3,5	3,2	6,4	3,5	3,2
0,010	4,8	3,0	2,8	6,1	3,4	3,1	6,4	3,4	3,1
0,020	4,6	2,9	2,7	6,0	3,3	3,1	6,3	3,3	3,1
0,030	4,4	2,9	2,7	6,0	3,2	3,0	6,1	3,2	3,0
0,040	4,3	2,8	2,7	6,1	3,2	3,0	6,2	3,3	3,0

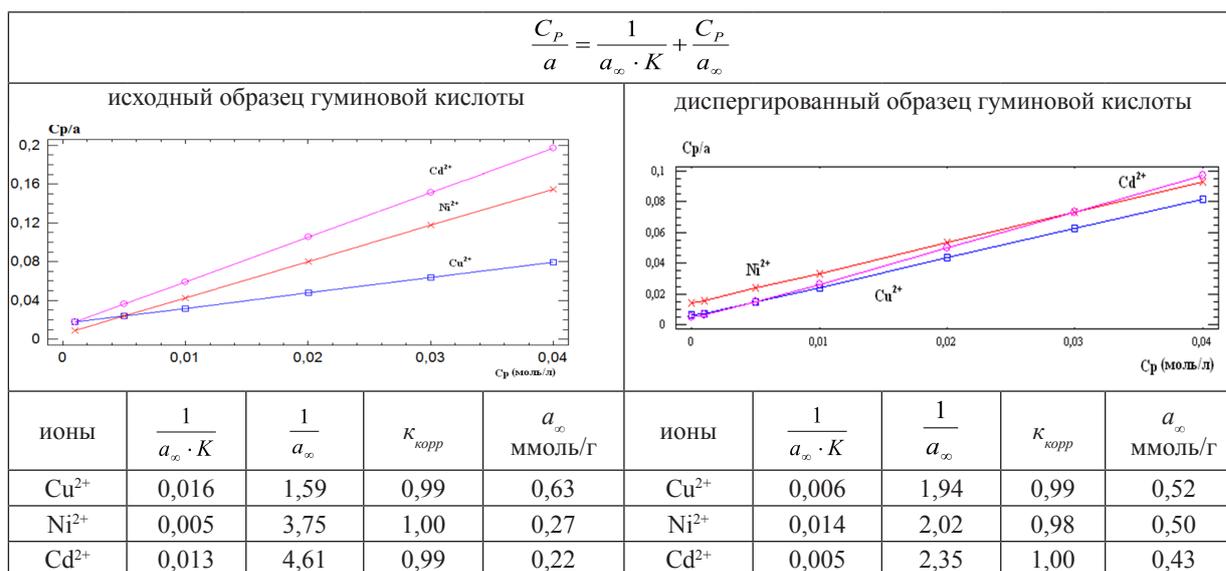


Рисунок 2 – Адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходном и механохимически диспергированном образцах гуминовой кислоты из угля Кара-Кече в координатах уравнения Ленгмюра

уменьшались, что говорит о подкислении растворов адсорбатов после проведения адсорбции (таблица 1).

Таким образом, совокупность данных, представленных на рисунке 1 и в таблице 1, свидетельствует об ионно-обменном механизме адсорбции ионов тяжелых металлов, как на исходном, так и диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече.

Чтобы определить тип ионно-обменной адсорбции экспериментальные данные были рассмотрены в рамках представлений о мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции, а также теории объемного заполнения микропор адсорбентом. Проведенный анализ показал линеаризацию зависимости адсорбции от равновесной концентрации адсорбата в координатах уравнения Ленгмюра (рисунок 2).

Данные рисунка 2 свидетельствуют об ионно-обменном механизме адсорбции ионов тяжелых металлов на поверхности как исходного, так и механохимически диспергированного образцов гуминовой кислоты. Однотипность предполагаемого механизма адсорбции позволяет считать, что природа и число функциональных групп, участвующих в ионно-обменной адсорбции на поверхности исходного и диспергированного образцов гуминовой кислоты заметно не различаются.

Установлено, что с учетом данных ИК-спектроскопии исходного и диспергированного образцов гуминовой кислоты [1], можно говорить о карбоксильных группах, присутствующих на поверхности адсорбентов.

Таким образом, как исходный так и диспергированный образцы гуминовой кислоты угля Кара-Кече являются достаточно эффективными

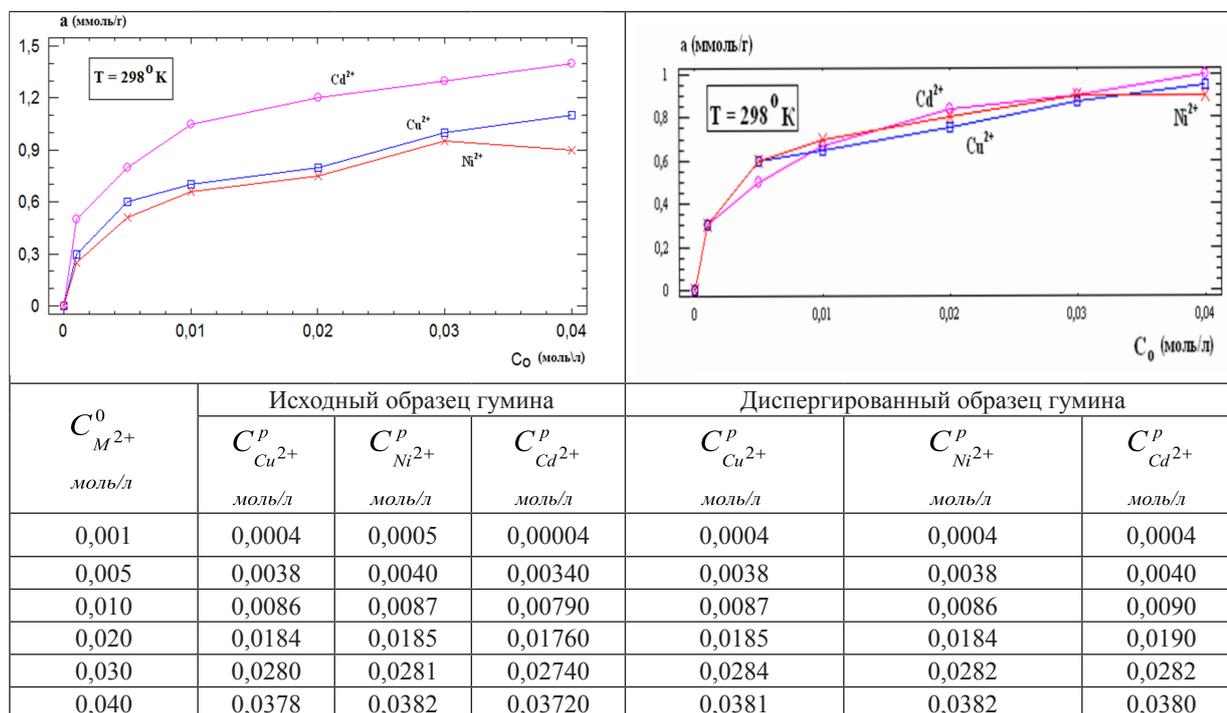


Рисунок 3. Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходном, и механохимически диспергированном образцах гумина угля Кара-Кече

адсорбентами ионов тяжелых металлов из водных растворов. В силу протекания мономолекулярной ионно-обменной адсорбции на гуминовой кислоте с участием, в основном карбоксильных групп, механохимическая обработка адсорбента не приводит к активации его адсорбционных свойств, так как на поверхности диспергированной гуминовой кислоты не происходит заметного увеличения числа этих групп.

Следует отметить, что это заключение подтверждается морфологией поверхностей исходного и диспергированного образцов гуминовой кислоты угля Кара-Кече [1].

Рассмотрим адсорбцию ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных и механохимически диспергированных образцах гумина из угля Кара-Кече. На рисунке 3 представлены изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов на исходном и диспергированном образцах гумина из угля Кара-Кече. На рисунке видно, что адсорбция двухзарядных ионов меди, никеля и кадмия, как на исходном, так и диспергированном образцах гумина увеличивается с увеличением концентрации электролитов в водном растворе. При этом величины адсорбции как для исходного, так и диспергированного образцов гумина располага-

ются в ряд (II), отличный от ряда для гуминовой кислоты:

$$a_{Cd^{2+}} > a_{Cu^{2+}} > a_{Ni^{2+}} \quad (II)$$

Отмечено, что значения pH^p всех исследуемых растворов электролитов после адсорбции на исходном и диспергированном образцах гумина, в отличие от гуминовой кислоты, менялись незначительно по сравнению с pH^0 этих растворов до адсорбции. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Данные рисунка 3 и таблицы 2 позволяют считать, что в целом имеет место избирательная (молекулярная) адсорбция электролитов на исходном и механохимически диспергированном образцах гумина из угля Кара-Кече. Установлено, что ряд (II) соответствует лиотропному ряду, ожидаемому в теории поверхностных явлений для случая избирательной адсорбции электролитов на твердых адсорбентах [3].

Для того чтобы определить тип избирательной (молекулярной) адсорбции, были рассмотрены зависимости величин адсорбции от равновесной концентрации электролитов в координатах уравнений Ленгмюра, БЭТ, Дубинина-Радушкевича. Проведенный анализ обнаружил линейризацию экспериментальных данных в координатах уравнения

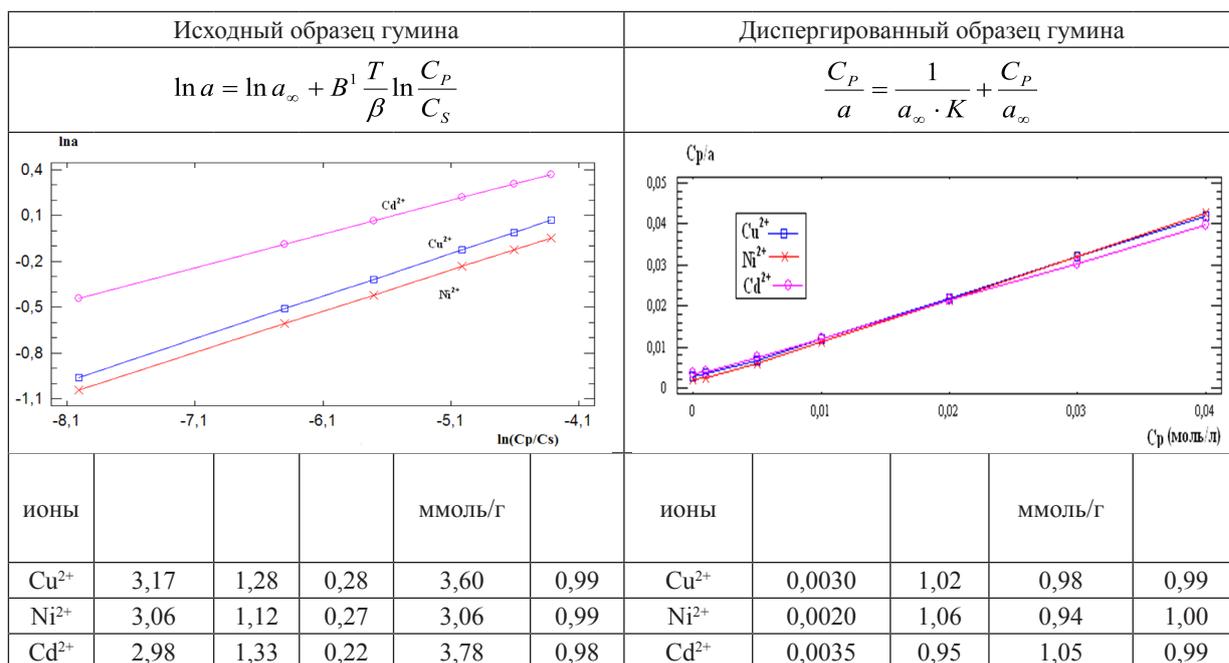


Рисунок 4 – Адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходном и механохимически диспергированном образцах гумина из угля Кара-Кече в координатах уравнений Дубинина–Радушкевича и Ленгмюра

Таблица 2 – Значения pH исследуемых растворов электролитов до и после адсорбции на исходном и механохимически диспергированном образцах гумина из угля Кара-Кече

C_{MCl_2} моль/л	CuCl ₂			pH ⁰	NiCl ₂		pH ⁰	CdCl ₂	
	pH ⁰	pH ^p (ГУ)	pH ^p (ГУd)		pH ^p (ГУ)	pH ^p (ГУd)		pH ⁰	pH ^p (ГУ)
0,005	5,0	4,7	4,4	6,0	6,2	6,0	6,4	6,1	5,9
0,010	4,8	4,5	4,3	6,1	6,1	5,9	6,4	6,1	5,8
0,020	4,6	4,3	4,2	6,0	6,0	5,8	6,3	6,1	5,7
0,030	4,4	4,2	4,1	6,0	5,8	5,7	6,1	6,0	5,7
0,040	4,3	4,2	4,0	6,0	5,7	5,6	6,1	5,9	5,7

Дубинина–Радушкевича для исходного образца гумина, а для диспергированного образца гумина – в координатах уравнения Ленгмюра (рисунок 4). На рисунке представлены параметры уравнений Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича. Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет считать, что избирательная адсорбция хлоридов тяжелых металлов на исходном образце гумина реализуется как на поверхности адсорбента, так и в его порах. Вместе с тем, избирательная адсорбция этих же электролитов на диспергированном образце гумина протекает в основном на его поверхности. Важно подчеркнуть, что сделанный вывод также соответствует морфологии поверхности как исходного, так и механохимически

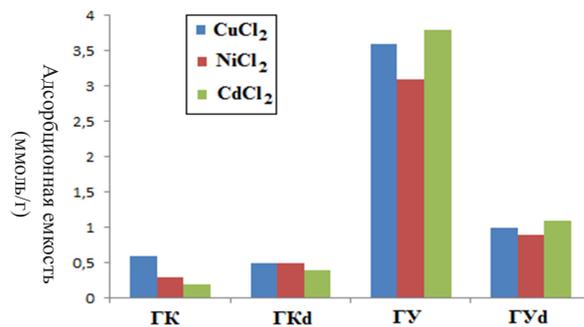


Рисунок 5 – Адсорбционная емкость исходного и диспергированного образцов гуминовой кислоты, гумина из угля Кара-Кече

диспергированного образцов гумина из угля Кара-Кече [1]. Тот факт, что адсорбция на исходном образце гумина угля Кара-Кече несколько выше, чем на диспергированном образце, является результатом уменьшения числа пор адсорбента в результате его механохимической обработки.

Проведено сопоставление предельных значений адсорбций ионов тяжелых металлов из водных растворов на исследуемых образцах гуминовой кислоты и гумина (адсорбционная емкость) в зависимости от природы углеродного сорбента. Результаты проведенного анализа представлены в виде диаграммы на рисунке 5.

Выводы. В ряду исследуемых природных углеродных матриц исходный образец гумина из угля Кара-Кече является наиболее эффективным адсорбентом ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Литература

1. *Karabaev S., Kharchenko A., Lokshina I. and oth.* Physico-chemical characteristic of source and mechanochemical dispersed samples of humic acid and humine of brown coal / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina and oth. // *Proceedings of the twelfth Russian - Israeli Bi-National workshop 2013.* Jerusalem, 2013. P. 117–121.
2. *Karabaev S., Gainullina I., Djunushalieva A. and oth.* Adsorption of ions of heavy metals from water solutions on humic acid and humine of brown coal / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Djunushalieva and oth. // *Proceedings of the twelfth Russian-Israeli Bi-National workshop.* Jerusalem, 2013. P. 122–130.
3. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. М.: Химия, 1989. 454 с.