

КАРАБАЕВ С.О., СУБАНКУЛОВА Д.А., ГАЙНУЛЛИНА И.П., ДЖУНУШАЛИЕВА А.К.

КНУ им. Ж. Баласагына, Бишкек

KARABAEV S.O., SUBANKULOVA D.A., GAINULLINA I.P., DJUNUSHALIEVA A.K.

KNU J. Balasagyn, Bishkek

ПРОЦЕССЫ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, КАДМИЯ НА ГУМИНЕ И ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЕ УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ

Кара-Кече көмүрүндөгү гумин жана гумин кислотасы менен жез, никель, кадмий иондорунун байланышуу процесстери

Binding processes of copper, nickel, cadmium ions on humin and humic acid of Kara-Keche coal

Исследованы процессы связывания ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте, гумине бурого угля Кара-Кече. Показано различие в механизме и типе адсорбции ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте и гумине. Установлено, что наиболее эффективным сорбентом ионов тяжелых металлов является наиболее пористый исходный образец гумина бурого угля Кара-Кече.

Ключевые слова: адсорбция; ионы тяжелых металлов; гуминовая кислота; гумин; бурый уголь.

Оор металл иондорунун Кара-Кече курвц кумурунвн алынган гумин кислотасы менен гуминдин бетиндеги байланышуу процесстери изилденди. Оор металл иондорунун гумин кислотасы менен гуминдеги адсорбциясынын механизмдеринин жана типтеринин айырмачылыгы кверсвулду. Оор металл иондору учун Кара-Кече кумурунвн алынган гуминдин квзвнвктуу баиштаккы улгусу эц эле натыйжалуу сврбенти бвлвру аныкталды.

Урунттуу свздр: адсврбция; вер металлдардын ивндврү; гумин кислотасы; гумин; курвц кумур

The processes of binding heavy metal ions on humic acid, humin of brown coal Kara-Keche are researched. The difference in the mechanism and type of adsorption of heavy metal ions on humic acid and humin is shown. It has been established that the most effective sorbent of heavy metal ions is the most porous initial sample of humin of Kara-Keche brown coal.

Keywords: adsorption; brown coal; humic acid; humine.

Введение. Проблема нетопливного применения среднекалорийных, высокозольных бурых углей одна из приоритетных задач рационального природопользования. В связи с этим, разработка сорбентов на основе вторичных источников углеродного сырья является одной из важных задач физической химии дисперсных систем, химии твердого топлива.

Объектами настоящего исследования являются гуминовая кислота и гумин, выделенные из бурого угля Кара-Кече. Диспергированные образцы гуминовой кислоты (GKd) и гумина (GUd) получены механохимической обработкой исходных образцов GK и GU в шаровой мельнице. При этом, во избежание загрязнения диспергируемых объектов металлами, использовались размольные шары и стакан из агата. Размол проводился при 300 оборотах в минуту в течение 3 минут. Техническая характеристика бурого угля Кара-Кече, классификационные признаки гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече даны в статьях [1,2]. Результаты РЭМ, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектроскопии исследуемых образцов углеродных сорбентов представлены в работах [3,4]. Удельные площади поверхности гуминовой кислоты и гумина, определенные, как по катиону метиленового голубого, так и - феррициния, приведены в работе [5].

Настоящее исследование является продолжением работы [6] и посвящено обоснованию механизмов связывания ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно, на исходных, механохимически диспергированных образцах

гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече с учетом их морфологических особенностей.

Эксперимент. Определение составов водных растворов хлоридов двухзарядных металлов, до и после адсорбции осуществлялось комплексонометрическим титрованием [6]. Отбирали по 5 мл аликвоты растворов хлоридов меди (II) и никеля (II), соответственно, добавляли 0,5 мл аммиачного буферного раствора и 0,0025 г индикатора мурексида. Для определения катионов кадмия отбирали по 2,5 мл аликвоты раствора хлорида кадмия (II), добавляли 2 мл аммиачного буферного раствора и 0,0025 г индикатора эриохрома черного. Во всех случаях, в точке эквивалентности, цвет раствора становится сине - фиолетовым. В расчетах концентрации растворов хлоридов металлов (II) применялось соотношение:

$$C_i V_i = C_2 V_2 \quad (1),$$

где C_i - определяемая концентрация растворов хлорида металла (II); C_2 - концентрация трилона Б, 0,1 М; V_i - объем аликвоты МСН; V_2 - объем трилона Б, ушедшего на титрование.

Адсорбционное равновесие достигалось следующим образом. К водным растворам хлоридов двухзарядных ионов металлов заданной концентрации объемом 50 мл добавлялось по 0,1 г адсорбента. Гетерогенное равновесие в системе водный раствор электролита - адсорбент устанавливалось в течение 24 часов в сухо - воздушном термостате при $T=298^\circ\text{K}$. При этом, первые 2 часа фазы перемешивали через каждые 10 минут. После установления гетерогенного равновесия, водный раствор хлоридов металлов (II) отделяли от адсорбента с помощью шприцевого фильтра с размерами пор 5 микрон. Величины адсорбций рассчитывались по уравнению:

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \cdot 1000 \quad (2),$$

где a - величина адсорбции (ммоль/г), c_0 и c - начальные и конечные (равновесные) концентрации адсорбата (моль/л); V - объем раствора, (л); m масса адсорбента, (г); 1000 - переходный множитель, применяемый для того, чтобы полученные данные выражались в ммоль/г.

Контроль кислотности водных растворов ионов тяжелых металлов осуществлялся методом ЭДС с использованием стеклянного электрода с водородной функцией марки ЭСЛ - 43 - 07 и насыщенного хлорсеребряного электрода марки ЭВЛ-1М. В качестве измерительной аппаратуры применялся рН-метр «PHS - 2F». Калибровку стеклянного электрода с водородной функцией проводили по стандартным буферным растворам в интервале рН от 1,68 до 6,86. Величины рН исследуемых растворов рассчитывались по уравнению:

$$pH = \frac{E - 390,309}{58,5345} \quad (3),$$

где E - ЭДС гальванического элемента с элиминированным диффузионным потенциалом.

Результаты и обсуждение.

На рис.1 представлены экспериментальные данные изотермической адсорбции ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно, из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты бурого угля Кара-Кече. Здесь же приведены результаты рН- метрических измерений водных растворов адсорбатов.

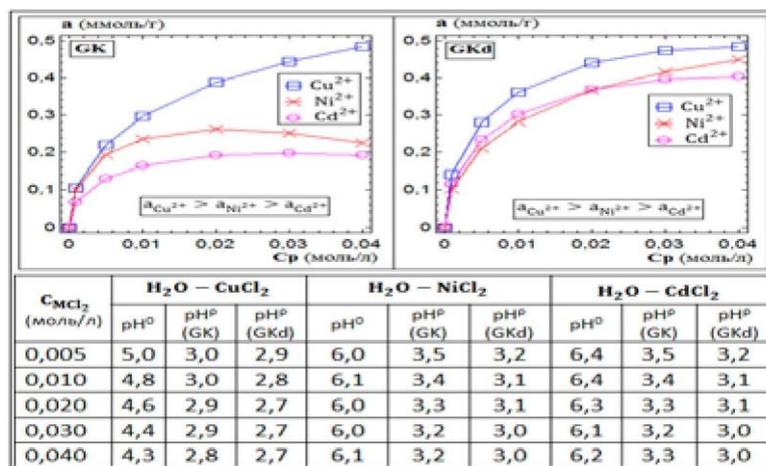


Рисунок 1- Адсорбция ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте. Из рис.1 видно, что величины адсорбций ионов тяжелых из водных растворов на механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты во всех рассматриваемых случаях больше, чем на исходных образцах. При этом, как для исходных, так и механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, величины адсорбций располагаются в ряд, однотипный ряду для констант устойчивости ацетатных комплексов ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) [7]. Из данных рис.1 также видно, что имеет место значительное уменьшение рН водно-электролитных растворов после адсорбции ионов тяжелых металлов, как на исходных, так и механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты. Наряду с этим, рассмотрены зависимости величин адсорбций от равновесных концентраций адсорбатов в координатах уравнения Ленгмюра, представленные на рис.2. Из рисунка видно, что наблюдаются линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции. В связи с этим, параметры уравнений линейной регрессии использованы для расчета предельных значений адсорбций ионов тяжелых металлов на исследуемых образцах гуминовой кислоты, отвечающих условию мономолекулярной адсорбции из растворов на поверхности твердых адсорбентов.

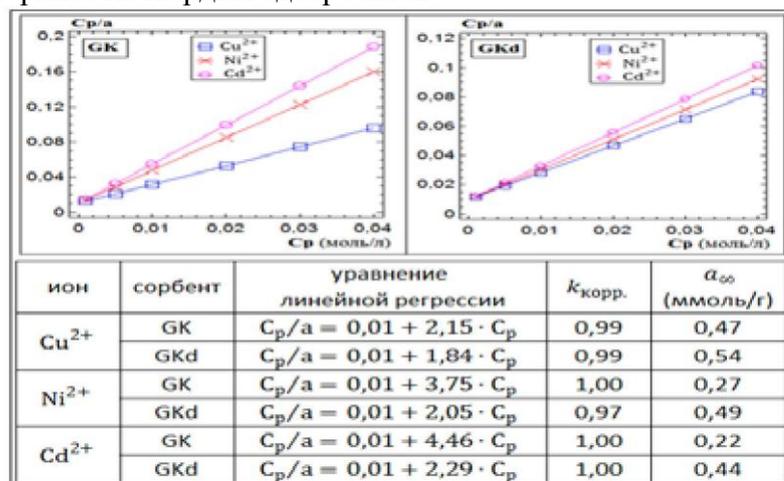


Рисунок 2 - Адсорбция ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте в координатах уравнения Ленгмюра. Совокупность полученных результатов дает основание считать, что адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов, как на исходных, так и механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты бурого угля Кара - Кече протекает по ионно-обменному механизму Ленгмюровского типа, с участием, в основном, поверхностных центров адсорбции углеродной матрицы сорбентов. Очевидно, что речь

идет об ионно-обменных процессах с участием, прежде всего, карбоксильных групп, присутствующих на поверхности гуминовой кислоты, что подтверждается результатами анализа морфологии поверхности, ИК - спектров исследуемых образцов углеродных сорбентов [3,4]. Предпочтительность адсорбции ионов тяжелых металлов на более однородном по размеру частиц и содержанию основных элементов механохимически диспергированном образце GKd обусловлено большей доступностью к ионному обмену его поверхностных карбоксильных групп по сравнению с исходной ГК.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по адсорбции ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II) из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гумина бурого угля Кара-Кече, включая соответствующие значения pH исследуемых растворов адсорбатов. Из рисунка видно, что pH водно-электролитных растворов после адсорбции на образцах гумина меняется незначительно, а адсорбция ионов тяжелых металлов на исходном гумине выше, чем на его механохимически диспергированном образце. При этом величины адсорбции, как для исходного, так и механохимически диспергированного образцов гумина располагаются в лиотропный ряд, характерный для случая избирательной адсорбции заряженных частиц на твердых адсорбентах [8].

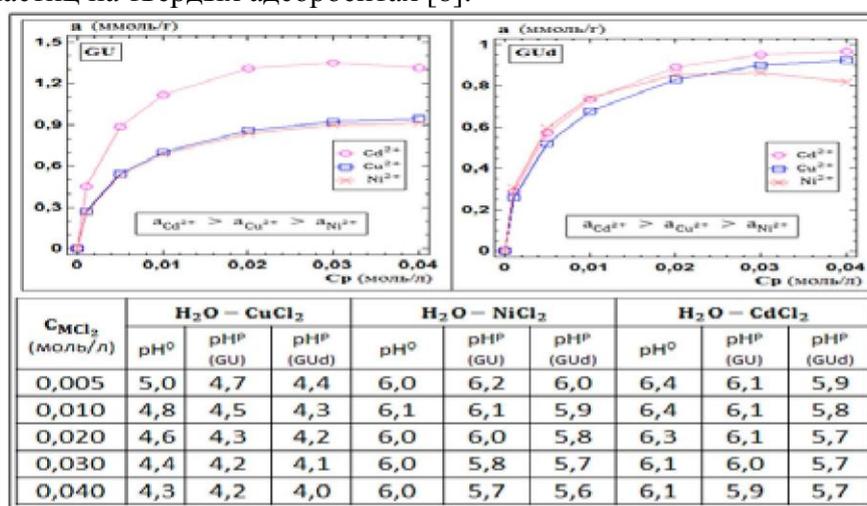


Рисунок 3- Адсорбции ионов тяжелых металлов на гумине. Обращает на себя внимание, что линеаризация зависимости адсорбции от равновесной концентрации адсорбата, необходимая для определения предельных значений адсорбций ионов тяжелых металлов на гумине, оказалась возможной в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича [9], что видно из рис.4.

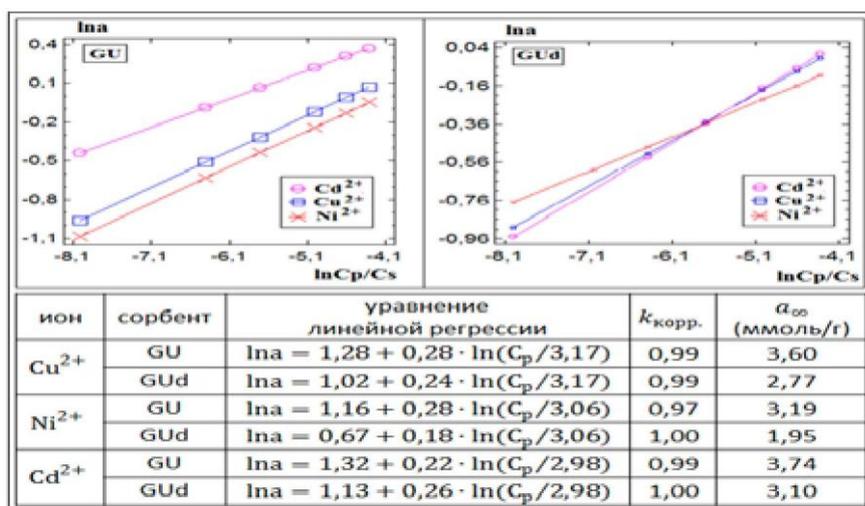


Рисунок 4 - Адсорбция ионов тяжелых металлов на гумине в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича. Таким образом, в отличие от гуминовой кислоты, на активных центрах исходных, механохимически диспергированных образцов гумина, расположенных в основном, как в неровностях, так и в порах углеродной матрицы сорбентов, реализуется избирательная адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов. Следует отметить, что анализ экспериментальных данных в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича оправдан в случае объемного заполнения микропор углеродной матрицы сорбентов. Очевидно, что роль поровой структуры гумина в процессе адсорбции из растворов ионов тяжелых металлов, нуждается в дополнительном обосновании. В связи с этим, встала задача модификации исходного образца гумина таким образом, чтобы пористость нового образца была существенно меньше, чем у механохимически диспергированного гумина бурого угля Кара-Кече. Для решения этой задачи была использована технология термовакуумного напыления гумина бурого угля Кара-Кече в тонкий слой на нейтральную подложку [10]. Заметим, что напыление исходного образца гумина на стеклянную подложку осуществлялось при помощи вакуумного универсального поста ВУП-4М при температуре 403-413°К. Время напыления составляло 8-10 сек. При помощи просвечивающего электронного микроскопа TESLA BS-500 были получены снимки дифракционных картин исходного и напыленного в тонкий слой образцов гумина бурого угля Кара-Кече, представленные на рис. 5.

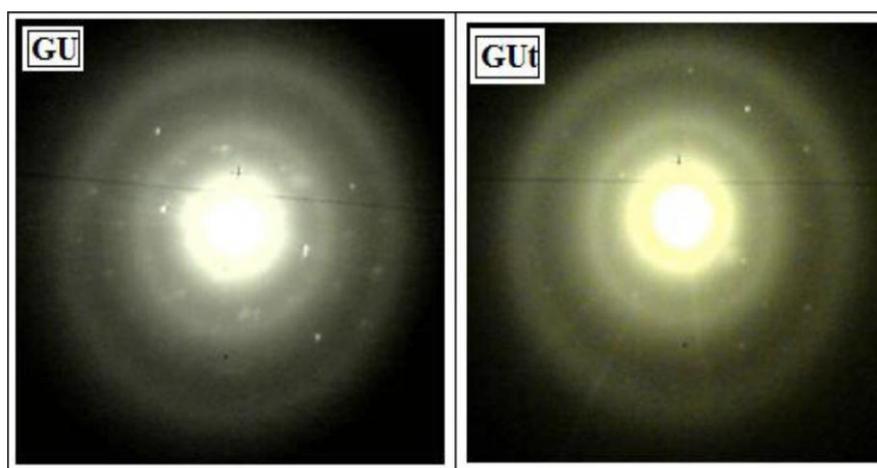


Рисунок 5- Дифракционные картины исходного (GU) и тонкослойного(GUt) образцов гумина бурого угля Кара-Кече

Анализ снимков, показывает, что минеральные компоненты присутствуют как в тонкослойном, так и исходном образцах углеродной матрицы сорбента. При проведении адсорбции ионов в тонком слое гумина в раствор опускалась стеклянная подложка площадью 4 см^2 с напыленным углеродным сорбентом. Масса гумина в тонком слое устанавливалась по разнице весов стеклянной подложки до и после напыления образцов. Далее, согласно вышеописанной методике, проводилось исследование адсорбционных равновесий. Результаты проведенных экспериментов показали, что концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах до и после адсорбции на тонкослойном гумине практически не изменились. Следовательно, можно заключить, что потеря пористости в тонкослойном гумине приводит к потере его способности адсорбировать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Очевидно, что полученный результат свидетельствует о существенной роли поровой структуры гумина бурого угля Кара-Кече в адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Предельные значения адсорбций ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте и гумине, представленные на рис. 2 и 4, соответственно, характеризуют адсорбционные емкости исследуемых углеродных матриц, которые располагаются в ряду:

$$GK < GKd < GUd < GU. \quad (I)$$

Согласно ряду (I) можно заключить, что наиболее пористый исходный образец гумина бурого угля Кара-Кече, из числа исследованных углеродных матриц, является наиболее эффективным сорбентом ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Список цитируемых источников

1. Техническая характеристика угля Кара-Кече / СО. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. - 2010. - Т.10. - №10. - с.158-160.
2. Выделение и анализ гуминовой кислоты из угля Кара-Кече / СО. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. - 2010. - Т.10. - №10. - с.161-164.
3. Гуминовая кислота, гумин из угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика / А.В. Харченко, СО. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. - 2012. - Т.12. - №5. - с.174-176.
4. Physical and chemical characterization of raw and mechanochemically treated Humine and Humic acid from brown coals / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, A. Dzhunushalieva, S. Lugovskoy, A. Pendin // Defect and Diffusion Forum. - 2015. - Vol. 364. - P.18-26.
5. Сопоставительная характеристика удельной площади поверхности гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече / СО. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локшина, А.К. Джунушалиева // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. - 2017. - Т.17. - №8. - с.154-159.
6. Сопоставительная характеристика адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных и механохимически диспергированных природных углеродных матрицах / СО. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева и др. // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. - 2014. - Т.14. - №7. - с.54-59.
7. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. - М.: Советская Энциклопедия, 1990. - Т.2. - с.673
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989. - с. 454
9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. - М.: Химия, 1976. - с. 185
- Ю. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. - М.: Металлургия, 1992. - с. 112

Рецензенты: Макаров В.П. - доктор физико-математических наук, профессор КРСУ им. Б.Н.Ельцина

Мусабекова З.Р. - кандидат химических наук, доцент КРСУ им. Б.Н. Ельцина