

УДК 544.723.21, 628.316.12

DOI: 10.15372/KhUR2023502

EDN: RJYUO

Удаление ионов кадмия из водных растворов с использованием горелой породы

О. В. САЛИЩЕВА, Ю. В. ТАРАСОВА, Н. Е. МОЛДАГУЛОВА, Т. А. ЛАРИЧЕВ

Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

E-mail: onh@kemsu.ru

Аннотация

Адсорбционная очистка промышленных сточных и пластовых вод от металлов-токсикантов позволяет снизить антропогенную нагрузку на водные объекты. Показана эффективность использования адсорбента, полученного на основе местного минерального сырья, – горелой породы Ерунаковского каменноугольного месторождения (Кемеровская область) – для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов. Изучены кинетика процесса извлечения катионов кадмия из водных растворов, модели адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радushкевича и их соответствие для описания процесса извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов на горелой породе. Установлена зависимость адсорбции от кислотности среды (рН). Максимальная адсорбционная способность от 30 до 40 мг/г была достигнута при рН 12.0. Химическая модификация щелочью (NaOH) при рН 12.0 приводит к увеличению степени извлечения ионов кадмия. В исследуемом диапазоне концентраций модели изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра в большей степени соответствуют экспериментальным данным о равновесной адсорбции ионов металлов на горелой породе по сравнению с моделью Дубинина–Радushкевича.

Ключевые слова: адсорбция, тяжелые металлы, модели адсорбции, горелая порода, очистка воды

ВВЕДЕНИЕ

Наличие небiorазлагаемых и канцерогенных тяжелых металлов в экосистеме остается серьезной опасностью для здоровья [1]. Основные источники загрязнения воды тяжелыми металлами – промышленность (горнодобывающая, гальваническая, металлургическая, текстильная), а также сельскохозяйственная деятельность.

Для очистки промышленных сточных и пластовых вод разработано множество методов и технологий, позволяющих снизить антропогенную нагрузку на водные объекты. Заключительным этапом при реализации таких технологий, как правило, является доочистка стоков с применением сорбционных материалов.

Были проведены обширные исследования по адсорбции различных загрязняющих веществ

разными адсорбентами. По сравнению с другими методами удаления загрязняющих веществ, адсорбция как технологический процесс проще реализуется, приводит к меньшему образованию осадка и считается экологичным процессом с низкими инвестиционными затратами [2].

Однако относительно недорогие сорбенты, способные эффективно очищать воду от соединений тяжелых металлов и других загрязнителей, в Российской Федерации используются пока в неполной степени. Существует большое количество природных сорбентов, которые еще недостаточно изучены и поэтому не нашли широкого промышленного применения, однако выраженные адсорбционные свойства и распространенность в природе определяют целесообразность их использования. Так, в нашей стране довольно известны кварцевый песок, горелые и глинистые породы, цеолиты, к до-

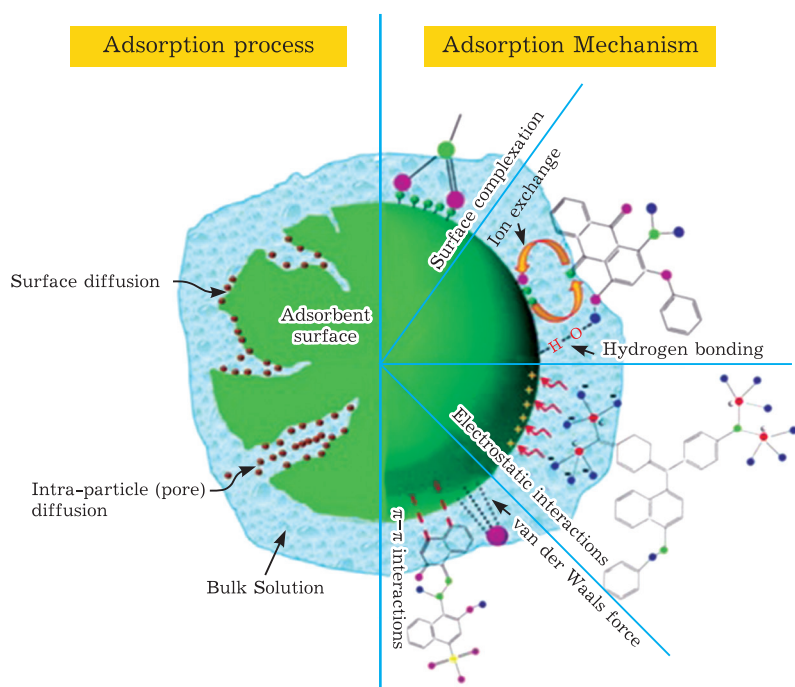


Рис. 1. Различные механизмы адсорбции. Воспроизведено из [11] с разрешения Королевского химического общества.

стоинствам которых можно отнести высокую избирательность и устойчивость к нагреванию, ионизирующим излучениям, органическим растворителям [3].

Многочисленные исследования сообщают об альтернативных адсорбирующих материалах, полученных из отходов и побочных продуктов из природных источников, для очистки загрязненных вод от поллютантов [4]. Эти природные и модифицированные материалы демонстрируют удовлетворительную эффективность удаления загрязняющих веществ.

Углеродсодержащие материалы являются предпочтительными адсорбентами для удаления химических загрязнителей из-за их высокой пористости, большого разнообразия функциональных групп, настраиваемой функциональности поверхности при модификации и большой адсорбционной емкости.

Углеродные адсорбенты, такие как графен и его производные, углеродные нанотрубки, активированный уголь и биоуголь, цеолиты, хитозаны, часто используются для удаления тяжелых металлов из водных растворов [2, 5].

Кроме того, углеродные материалы имеют низкую стоимость, высокую доступность и обладают химической стойкостью. Преобладающим механизмом адсорбции, который имеет место при удалении химических веществ с помощью углей, является электростатическое взаимодей-

ствие, в меньшей степени наблюдаются физическая сорбция, хемосорбция, π -электронные дисперсионные взаимодействия [6–11] (рис. 1).

В работе [12] представлены результаты по очистке природных водоемов от радионуклидов, в частности сорбционное концентрирование радионуклида стронция из водных растворов в статических и динамических условиях с применением природного алюмосиликата. Природные алюмосиликаты доступны и экологически безопасны, что является их важнейшим преимуществом. Это позволяет эффективно использовать адсорбенты, полученные на основе местного минерального сырья, для очистки природных и сточных вод для различных регионов страны.

Некоторые минералы и неорганические материалы, такие как глина, цеолиты, наночастицы оксида магния, оксид алюминия, диоксид кремния или ионообменные смолы, также обладают способностью удалять загрязняющие вещества из воды. Ионообменные смолы используются для удаления тяжелых металлов и других токсичных ионов, а также при умягчении воды. Кроме того, было разработано множество синтетических смол, обладающих большой адсорбционной способностью и улучшенными механическими свойствами [13, 14].

Точно так же глинистые минералы применяются в качестве адсорбентов тяжелых металлов и органических химических загрязнителей.

Глины обладают высокой пористостью, большой площадью поверхности. Природные и модифицированные глины эффективно используются в качестве адсорбентов в сточных водах, свалках, разливах нефти и т. д. Одними из наиболее изученных глин являются монтмориллонит, иллит, сапонит, бентонит, каолинит и вермикулит [15, 16].

В исследовании [3] использовали минеральное сырье, добываемое карьерным способом на угольных месторождениях. Авторы обосновали выбор адсорбирующей системы способностью катионов тяжелых металлов образовывать труднорастворимые соединения в результате ионного обмена с сорбентами. Природные материалы активировали раствором соляной кислоты для повышения сорбционной активности. Экспериментальные данные были описаны с применением классических теорий Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и Дубинина–Радужкевича.

Различные приемы химической модификации применяются для введения гетероатомов, в первую очередь кислорода, азота и серы, на углеродные поверхности для улучшения поверхностных функциональных возможностей и сорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам в водных растворах [5].

Так, авторами [17] повышение степени связывания ионов металлов было достигнуто за счет введения функциональных групп на поверхность адсорбента путем обработки твердого материала растворами щелочи, гипохлорита натрия, пероксида водорода или азотной кислоты после процесса карбонизации.

Цель работы – исследование адсорбционной способности горелой породы Ерунаковского каменноугольного месторождения (Кемеровская область) по отношению к ионам кадмия. Задачи, поставленные в исследовании:

- изучение кинетических параметров извлечения катионов тяжелых металлов из водных растворов методом адсорбции с использованием горелой породы;
- увеличение адсорбционной способности за счет модификации материалов;
- изучение моделей адсорбции и их соответствия для описания процесса извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

Модельные водные растворы нитрата кадмия (квалификация “х. ч.”) были взяты в качестве

загрязненных вод. Концентрации ионов $\text{Cd}(2+)$ варьировали в диапазоне 0.0001–0.1 моль/л. Изменение концентрации ионов-загрязнителей определяли методом титрования раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-Na_2 , Трилон Б) до процесса очистки и после адсорбционной очистки. Постоянство кислотности среды (рН 8) в процессе титрования поддерживали с помощью буферной аммиачной системы. Точку эквивалентности фиксировали по переходу окраски индикатора эриохрома черного Т из фиолетовой в голубую.

Декарбонизацию исходного сырья проводили при температуре 600–800 °С в течение 3 ч для более полного выгорания угольного остатка. Для модификации адсорбентов были приготовлены растворы гидроксида натрия [18] с разной кислотностью – рН 8, 10, 12 и 14. Обработку осуществляли в течение 30 мин при 20 °С. Модифицированный адсорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

Кинетические исследования и модели адсорбции

Кинетические исследования проводили в изотермических условиях при времени контакта до 180 мин.

Для аналитического описания изотерм адсорбции и расчетов параметров адсорбционного равновесия были использованы уравнения Ленгмюра (1), Фрейндлиха (2) и Дубинина–Радужкевича (3) [19–21]:

$$a = a_{\max} \frac{KC_{\text{eq}}}{(1 + KC_{\text{eq}})} \quad (1)$$

$$a = \beta C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (2)$$

$$\lg a = \lg a_{\max} - [2.303R^2T^2 \cdot \lg(C_s/C_{\text{eq}})]/E^2 \quad (3)$$

где a – величина адсорбции; $a_{\max}$ – величина предельной адсорбции; K – константа адсорбционного равновесия; C_{eq} – равновесная концентрация ионов; β – константа уравнения Фрейндлиха; n – безразмерный коэффициент в уравнении Фрейндлиха; 2.303 – коэффициент пересчета; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; C_s – растворимость соли; E – свободная энергия адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования кинетики извлечения ионов кадмия из модельных водных растворов с помощью горелой породы показали, что процессы протекают достаточно быстро и концентрация ионов кадмия понижается до 40–30 % в течение первых 20–30 мин контакта. За-

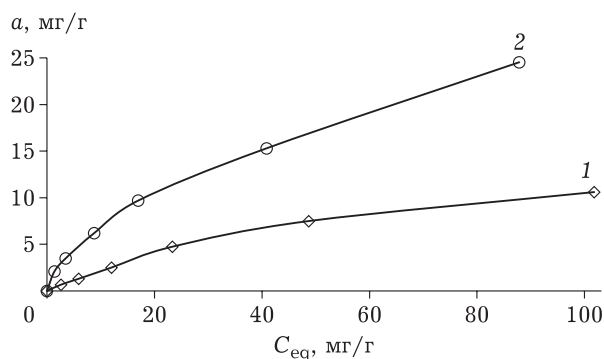


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов кадмия: 1 – адсорбент без модификации; 2 – адсорбент после модификации NaOH. Здесь и на рис. 3–5: C_{eq} – равновесная концентрация ионов кадмия; a – величина адсорбции.

тем наблюдается снижение скорости адсорбции с приближением к равновесному состоянию, которое достигается примерно через 45–60 мин.

По экспериментальным данным исследований адсорбции ионов металлов из водных растворов природными и модифицированными формами адсорбентов были построены изотермы адсорбции (рис. 2). Процесс адсорбции зависит от pH среды. Максимальная адсорбционная способность (от 30 до 40 мг/г) была достигнута при pH 12.0. Соответственно, наилучшие результаты были получены при модификации NaOH при pH 12.0: для ионов кадмия степень очистки водных растворов через 30 мин составила свыше 60 %.

Достаточно высокая избирательность сорбентов с обработкой раствором NaOH при pH 12.0 обусловлена тем, что на поверхности адсорбента формируются прочно удерживаемые модифицирующие слои гидроксидов металлов. Это

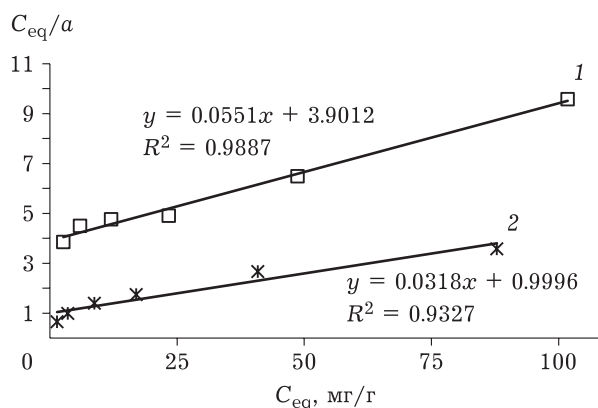


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов кадмия в координатах уравнения Ленгмюра: 1 – адсорбент без модификации; 2 – адсорбент после модификации NaOH. Обозн. см. рис. 2.

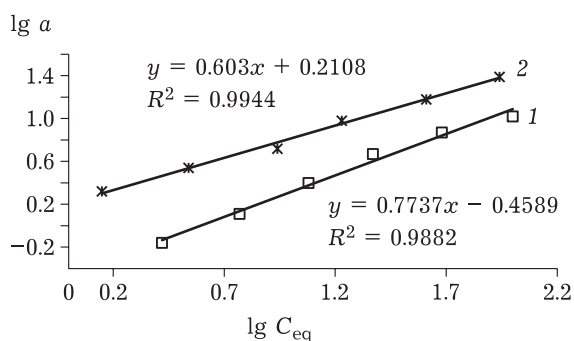


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов кадмия в координатах уравнения Фрейндлиха: 1 – адсорбент без модификации; 2 – адсорбент после модификации NaOH. Обозн. см. рис. 2.

обеспечивает дополнительное химическое взаимодействие введенных функциональных групп с ионами металлов. Таким образом, поверхность модифицированного материала показала большее сродство к ионам кадмия.

Приведение эмпирического уравнения Фрейндлиха к линейному виду дает возможность определения константы β и параметра $1/n$ (рис. 3). Модель Ленгмюра в линейных координатах позволила рассчитать для исследуемых образцов адсорбентов величину предельной адсорбции вещества a_{max} и константу адсорбционного равновесия K . Коэффициент отклонения (R^2) для модели изотерм Ленгмюра указывает на гомогенность активных центров с монослойным покрытием адсорбата на поверхности адсорбента (рис. 4). Применяя модель Дубинина–Радускевича (рис. 5), по уравнению линейного вида были рассчитаны значения ха-

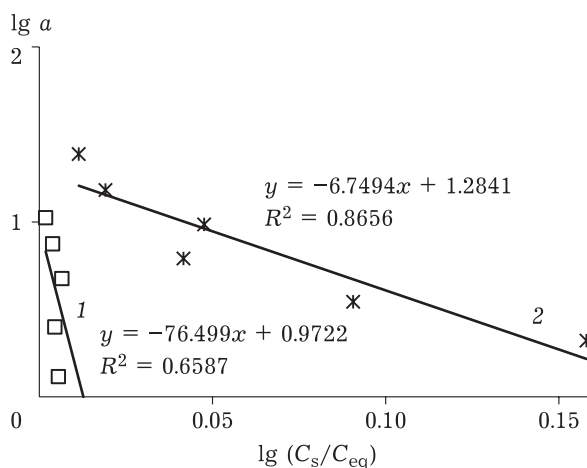


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов кадмия в координатах уравнения Дубинина–Радускевича: 1 – адсорбент без модификации; 2 – адсорбент после модификации NaOH. Обозн. см. рис. 2. C_s – растворимость соли.

ТАБЛИЦА 1

Параметры адсорбции тяжелых металлов (извлечение ионов Cd(2+)) из водных растворов на горелой породе

Исследуемая система	Степень очистки, %	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Дубинина–Радushkevича		
		$a_{\max}$, мг/г	K	$a_{\max}$, мг/г	E , кДж/моль	W , см ³ /г
Немодифицированная горелая порода	40.2	22.15	0.018	22.68	0.38	0.019
Модифицированная горелая порода	76.3	31.05	0.027	35.13	1.38	0.022

рактической энергии адсорбции E и найден объем пор (W), занятых адсорбируемым веществом. Рассчитанные значения адсорбционных параметров приведены в табл. 1.

Для определения лимитирующей стадии процесса диффузии была изучена зависимость степени достижения адсорбционного равновесия (γ) и безразмерного кинетического параметра (T) от длительности перемешивания растворов (t) [18]. Рассчитан коэффициент массопереноса (β_n), как показатель скорости поглощения удаляемого вещества единицей объема адсорбента:

$$\beta_n = \frac{dC}{dt(C_t - C_{eq})} \quad (4)$$

Величину T , пропорциональную времени протекания процесса, находили по формуле:

$$T = A\beta_n t \quad (5)$$

где A – коэффициент пропорциональности.

Адсорбция ионов, согласно линейной зависимости $T = f(t)$, лимитируется процессом внешнего массообмена в течение 5–10 мин. По истечении 10 мин наблюдается отклонение от прямой, что указывает на протекание процесса внутренней диффузии адсорбата. Найденные значения коэффициентов внешнелдиффузионного массопереноса для немодифицированной горелой породы составили 0.0039–0.0079 мин^{–1}, для модифицированной горелой породы – 0.0091–0.033 мин^{–1}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что горелую породу можно рассматривать в качестве адсорбционного материала для извлечения ионов кадмия из водных растворов. Максимальная адсорбционная способность (от 30 до 40 мг Cd/г) достигается путем химической модификации щелочью (NaOH) при pH 12.0.

Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла “Разработка и внедрение комплекса тех-

нологий в областях разведки и добычи полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения”, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. №1144-р (соглашение № 075-15-2022-1201 от 30.09.2022 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaledin A. P., Stepanova M. V. Bioaccumulation of trace elements in vegetables grown in various anthropogenic conditions // *Foods and Raw Materials*. 2023. Vol. 11, No. 1. P. 10–16.
- Sen T. K. Agricultural solid wastes based adsorbent materials in the remediation of heavy metal ions from water and wastewater by adsorption: A review // *Molecules*. 2023. Vol. 28, No. 14. Art. 5575.
- Джигола Л. А., Садомцева О. С., Шакирова В. В., Каргина К. В., Сютова Е. А., Разговоров П. Б., Нагорнов Р. С. Применение адсорбционных моделей для описания равновесий в системах “катионы меди(II) и свинца(II) – природные материалы Астраханской области” // *Изв. высших учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61, № 9–10. С. 105–112.
- Morifi E., Chimuka L., Richards H., Senyolo L., Pillay K. Modified Macadamia nutshell nanocomposite for selective removal of hexavalent chromium from wastewater // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2022. Vol. 42. P. 176–187.
- Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y. S., Jiang Y., Gao B. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 366. P. 608–621.
- Chiang Y. C., Juang R. S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. Vol. 71. P. 214–234.
- Marques S. C. R., Marcuzzo J. M., Baldan M. R., Mestre A. S., Carvalho A. P. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 321. P. 233–244.
- Rodriguez-Narvaez O. M., Peralta-Hernandez J. M., Goonetilleke A., Bandala E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 323. P. 361–380.
- Xiang Y., Xu Z., Wei Y., Zhou Y., Yang X., Yang Y., Yang J., Zhang J., Luo L., Zhou Z. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors // *J. Environ. Manage.* 2019. Vol. 237. P. 128–138.

- 10 Зыков И. Ю., Дудникова Ю. Н., Козлов А. П., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 621–625.
- 11 Dutta S., Gupta B., Srivastava S. K., Gupta A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review // *Mater. Adv.* 2021. Vol. 2, No. 14. P. 4497–4531.
- 12 Кутергин А. С., Недобух Т. А., Никифоров А. Ф., Зенкова К. И., Тарасовских Т. В. Сорбционное извлечение радионуклидов стронция из поверхностных вод природным алюмосиликатом // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление.* 2021. № 4. С. 118–134.
- 13 Gupta R., Pathak D. D. Surface functionalization of mesoporous silica with maltodextrin for efficient adsorption of selective heavy metal ions from aqueous solution // *Colloids Surf., A.* 2021. Vol. 631. Art. 127695.
- 14 San Miguel G., Lambert S. D., Graham N. J. D. A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. Vol. 81, No. 10. P. 1685–1696.
- 15 Awad A. M., Shaikh Sp. M., Jalab R., Gulied M. H., Nasser M. S., Benamor A., Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 228. Art. 115719.
- 16 Es-Sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M. L., Allaoui M., Nkhili S., Elyoubi M. S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco) // *Mater. Today Proc.* 2021. Vol. 45, No. 8. P. 7290–7298.
- 17 Rahim A. R. A., Johari Kh., Rabat N. E., Hussain M., Shezad N., Park Y.-K. Isothermal, kinetic, thermal, and economic characteristics of NaOH-modified charred-desiccated coconut waste as adsorbent for lead(II) in water phase // *J. Ind. Eng. Chem.* 2023. Vol. 127. P. 171–181.
- 18 Тарасова Ю. В. Разработка технологии очистки воды от тяжелых металлов для производства восстановленных молочных продуктов: Дис. ... канд. техн. наук. Кемерово, 2002. 149 с.
- 19 El-Kamash A. M., Zaki A. A., Abed El Geleel M. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A // *J. Hazard. Mater.* 2005. Vol. 127, No. 1–3. P. 211–220.
- 20 Puccia V., Avena M. J. On the use of the Dubinin–Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface // *Colloid Interface Sci. Commun.* 2021. Vol. 41. Art. 100376.
- 21 Hu Q., Zhang Zh. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 277. P. 646–648.