

УДК 544.723.21

Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков, Д.Е. Арчибасова**АДСОРБЦИЯ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ**

Получены новые модифицированные сорбенты на основе опок Астраханской области. Проведено сравнительное изучение сорбции кадмия на представленных сорбентах. Изучены изотермы статической сорбции веществ из водных растворов, рассчитано изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции. Определена кинетика сорбции ионов кадмия из водных растворов. Результаты работы могут быть использованы для очистки воды от ионов кадмия.

Сорбент, сорбция, флокулянты, тяжелые токсичные элементы, кадмий, очистка воды.

Тяжелые металлы относятся к числу распространенных и токсичных загрязняющих веществ. Пути поступления данного класса веществ в водные объекты различны. Содержание в воде соединений тяжелых металлов ухудшает состояние водных объектов, снижая показатели качества воды. Кадмий относится к одному из самых токсичных тяжелых металлов, российским СанПиНом он отнесен ко второму классу опасности – «высокоопасные вещества».

Присутствует кадмий в определенных количествах и в воздухе. По зарубежным данным, содержание кадмия в воздухе составляет 0,1–5,0 нг/м³ в сельской местности, 2–15 нг/м³ – в городах и от 15 до 150 нг/м³ – в промышленных районах. Связано это, в частности, с тем, что многие угли содержат кадмий в виде примеси, при сжигании на теплоэлектростанциях он попадает в атмосферу, а большая его часть оседает на почву.

Увеличению содержания кадмия в почве способствует использование минеральных удобрений. В естественных условиях кадмий попадает в подземные воды в результате выщелачивания руд цветных металлов, а также в результате разложения водных растений и организмов, способных его накапливать. В последние десятилетия превалирующим становится антропогенный фактор загрязнения кадмием природных вод.

Кадмий присутствует в воде в растворенном виде (сульфат, хлорид, нитрат кадмия) и во взвешенном виде в составе органо-минеральных комплексов. Стоки рудообогатительных фабрик, заводов по производству цветных металлов, химических и прочих промышленных предприятий вносят в наше время основной вклад в сбросы кадмия в природу. На содержание кадмия в воде существенное влияние оказывает рН среды, а также сорбционные процессы.

Поступая в пресные водоемы и моря, растворенный кадмий осаждается и накапливается в донных осадках. Токсичное действие кадмия проявляется уже при очень низких концентрациях. Его избыток ингибирует синтез ДНК, белков и нуклеиновых кислот, влияет на активность ферментов, нарушает усвоение и обмен других микроэлементов (Zn, Cu, Se, Fe), что может вызывать их дефицит. Естественными источниками поступления кадмия в организм служат пища (90–95 %), вода (5–10 %) и воздух (примерно 1 %). ПДК для питьевой воды по кадмию составляет

0,01 мг/дм³, для длительного орошения всех почв и сельскохозяйственных водоемов – 0,005 мг/дм³.

Кроме того, смертельная доза для человека составляет 150 мг/кг массы через 1,5 ч. Смертельная доза для собак – 150–600 мг/кг, мышей – 50–100 мг/кг, кроликов – 300–500 мг/кг массы. Содержание кадмия в крови и моче в концентрации более 0,02 мг/дм³ служит доказательством его поступления в организм в токсических дозах. Он способен накапливаться в печени, почках, поджелудочной и щитовидной железах. Отрицательное воздействие металла сказывается и на растениях: концентрация кадмия в воде 28 мг/дм³ при поливе причиняет вред сахарной свекле, а содержание металла в концентрации 50 мг/дм³ является токсичным для растений.

Отрицательный эффект воздействия наблюдается также на очистные сооружения и предприятия. Так, концентрация кадмия в 1–5 мг/дм³ вредно действует на очистные сооружения канализации, а 5,2 мг/дм³ снижает эффект очистки стоков на фильтрах-перколяторах. В водопроводной системе даже после осаждения и фильтрования воды содержание кадмия снижается лишь на 60 %. При биологической очистке из сточных вод извлекается от 30 до 80 % кадмия. Химическая очистка сточных вод от кадмия осуществляется с добавлением щелочи. На предприятии цветной металлургии эффект очистки сточных вод от кадмия известью достигает 98,93 %. Эффект очистки сточных вод от кадмия обратным осмосом составляет 98–99 %, адсорбцией активным углем – 99,7 %, осаждением, осветлением и фильтрованием через песок удаётся снизить содержание кадмия от 0,7 до 0,08 мг/дм³.

Таким образом, тяжелые металлы являются серьезными загрязнителями окружающей среды, оказывающими неблагоприятное воздействие на человека, животных, растения, а также на процессы самоочищения водоемов и работу очистных сооружений. В связи с их широким применением в различных областях промышленности и жизнедеятельности человека рассматриваемая тематика, а также исследования в данной области являются, несомненно, актуальными [1].

В работе приведены способы получения модифицированных сорбентов на основе опок Астраханской области. Изучена адсорбция кадмия на сорбентах СВ-1-А2 и СВ-1-А3, рассчитаны изменение энталь-

пии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции. Изучена возможность очистки воды от ионов кадмия с использованием данных сорбентов. Разработанные сорбенты можно использовать для получения питьевой воды, предназначенной для питья, приготовления пищи и использования в хозяйственно-технических целях, в сети хозяйственно-питьевого водоснабжения и в индивидуальных водоочистителях [2–5].

Экспериментальная часть

Способ получения сорбента СВ-1-А. К 100 г тонкоизмельченной опоки с размерами частиц около 0,01 мм в поперечнике (месторождение с. Каменный Яр Астраханской области) вносят 100 г портландцемента-500, 10 г тонкоизмельченного пиролюзита (MnO_2), 25 см³ 10%-ного раствора хлорида натрия, полученную смесь тщательно перемешивают. Массе дают подсохнуть до состояния, когда из нее можно сформовать гранулы, высушивают при температуре 100–105 °С, далее дают изделию отвердеть, на что уходит 3–4 суток. Полученный материал выдерживают в воде до тех пор, пока реакция на хлорид-ион будет отрицательной, и высушивают при температуре 100–105 °С.

Для создания сорбента с большим числом микропор в смесь «опока – портландцемент-500 – пиролюзит» вносили раствор хлорида натрия. После вымывания хлорида натрия из готового сорбента формируется пористый материал, обладающий высокой сорбционной емкостью и прочностью. Смысл введения пиролюзита заключается в получении сорбента, который обладает окислительными свойствами по отношению к низкомолекулярным органическим и неорганическим соединениям, а также к большому набору микроорганизмов [6–11].

Способ получения сорбента СВ-1-А2. К 100 г тонкоизмельченного сорбента СВ-1-А с размерами частиц около 0,01 мм в поперечнике прибавляют 100 см³ флокулянта Z-92. Полученный раствор тщательно перемешивают и дают отстояться, сливают оставшуюся жидкость и заливают 500 см³ дистилли-

рованной воды, постоянно перемешивая. Повторяют процедуру, затем оставляют сорбент на 1 час. Полученный сорбент высушивают в тонком слое при температуре 50–60 °С, постоянно перемешивая.

Способ получения сорбента СВ-1-А3. К 100 г тонкоизмельченного сорбента СВ-1-А с размерами частиц около 0,01 мм в поперечнике прибавляют 100 см³ флокулянта А-1510. Полученный раствор тщательно перемешивают и дают отстояться, сливают оставшуюся жидкость и заливают 500 см³ дистиллированной воды, постоянно перемешивая. Повторяют процедуру, затем оставляют сорбент на 1 час. Полученный сорбент высушивают в тонком слое при температуре 50–60 °С, постоянно перемешивая.

Получение данных для построения градуировочного графика. В серию из 10 пробирок объемом 20 см³ вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ раствора соли кадмия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, к раствору прибавляли по 4 см³ раствора органического реагента ПАР (4-(2-пиридилазо)резорцина) и доводили объемы растворов дистиллированной водой до 20 см³. Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов при 530 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. По результатам измерений строили градуировочный график.

Изучение адсорбции ионов кадмия на сорбентах СВ-1-А2 и СВ-1-А3. В серию из 10 пробирок объемом 20 см³ вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ раствора соли кадмия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, доводили объем растворов до 20 см³ дистиллированной водой. В полученный раствор вносили по 1 г сорбента, встряхивали 3 мин, отстаивали, центрифугировали при 3000 об/мин. В полученные растворы вносили по 4 см³ раствора органического реагента ПАР. Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов при 530 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. Опыты проводили при 277, 298, 313 К.

Строили графические зависимости оптической плотности от концентрации Cd^{2+} . Результаты исследований приведены на рис. 1, 2.

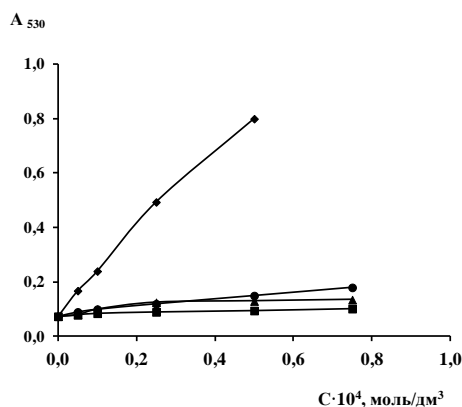


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации $Cd(II)$ (сорбент СВ-1-А2): -◆- до сорбции; после сорбции: -▲- 277 К; -■- 298 К; -●- 313 К

По градуировочному графику с использованием результатов опытов определяли равновесные концентрации исследуемых веществ. Строили изотермы сорбции в координатах «сорбция (Γ) – равновесная

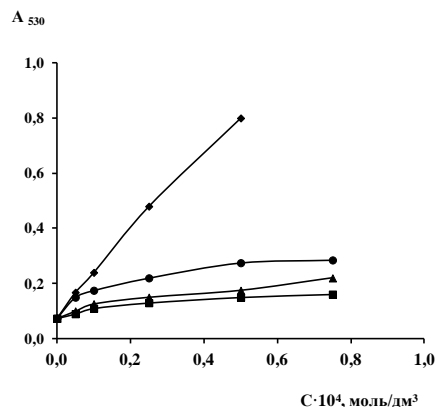


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации $Cd(II)$ (сорбент СВ-1-А3): -◆- до сорбции; после сорбции: -▲- 277 К; -■- 298 К; -●- 313 К концентрация $[C]$. Сорбцию (Γ) рассчитывали по уравнению

$$\Gamma = \frac{(C_0 - [C]) \cdot M \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация сорбата, моль/дм³; V – объем исследуемого раствора, см³; $[C]$ – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, моль/дм³; M – молярная (или атомная) масса сорбата, г/моль; m – масса сорбента, г.

Изотермы сорбции были перерассчитаны в изотермы уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме, а с их использованием были рассчитаны константы сорбции (K) и величины предельной сорбции (Γ_∞) при 277, 298 и 313 К. По величинам констант сорбции было рассчитано изменение энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG), а с их использованием рассчитаны значения изменения энтропии (ΔS):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_i - T_k}; \quad (2)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i; \quad (3)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i}. \quad (4)$$

Результаты опытов и расчетов приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что сорбция ионов кадмия на рассматриваемых сорбентах идет достаточно активно. Отрицательные значения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции. Полученные результаты позволяют считать, что происходит образование прочных адсорбционных комплексов, при этом емкость сорбента по отношению к тяжелым токсичным металлам достаточно высока, что позволяет извлекать из воды достаточно большие количества кадмия в широком диапазоне температур.

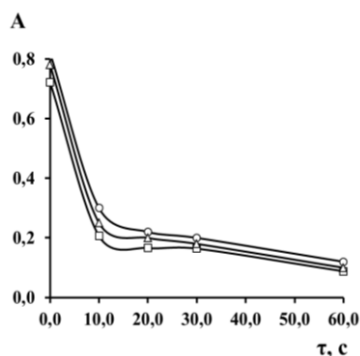


Рис. 3. Изотермы кинетики сорбции ионов кадмия сорбентом СВ-1-А2: -Δ- 277 К; -□- 298 К; -○- 313 К

Таблица 1
Основные характеристики сорбции ионов кадмия на СВ-1-А2 и СВ-1-А3 (n = 6, P = 0,95, t_p = 2,57)

Определяемая характеристика	Температура, К	Сорбент	
		СВ-1-А2	СВ-1-А3
Константы сорбции · 10 ⁻³	277	4,17	2,47
	298	4,44	1,34
	313	1,60	0,30
-ΔG, кДж/моль	277	28,62	34,26
	298	28,74	35,07
	313	31,27	49,36
-ΔH, кДж/моль		5,08	2,55
-ΔS, Дж·моль/К	277	96,02	114,55
	298	96,42	117,60
	313	99,88	157,62
Емкость сорбента (Γ _∞), мг/г	277	66,67	62,50
	298	100,00	83,33
	313	50,00	50,00

Кинетика сорбции ионов кадмия на сорбентах СВ-1-А2 и СВ-1-А3. Изучение кинетики сорбции ионов кадмия включало в себя построение изотерм кинетики сорбции на основании измерения оптических плотностей растворов во времени, расчет констант скорости сорбции, изменение энтропии образования активированного комплекса (ΔS^\ddagger), энергии активации формирования адсорбционного комплекса ($E_{\text{акт}}$).

Порядок проведения работы. В колбу на 500 см³ вносили 20 см³ раствора кадмия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, доводили объем раствора до 500 см³ дистиллированной водой. В полученный раствор вносили 20 г мелкоизмельченного сорбента, одновременно включали секундомер, быстро перемешивали смесь. Полученные растворы исследовали при температурах 298, 277 и 313 К. Через определенные промежутки времени отбирали пробы мутного раствора, отфильтровывали через стеклянный фильтр или центрифугировали их. Отбор проб проводили через определенные промежутки времени до 30 мин.

В осветленные растворы вносили по 4 см³ раствора ПАР с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов при 530 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. По величинам оптической плотности были построены изотермы кинетики сорбции в координатах «оптическая плотность (А) – время (τ)» (рис. 3, 4).

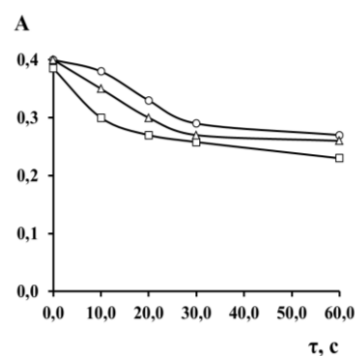


Рис. 4. Изотермы кинетики сорбции ионов кадмия сорбентом СВ-1-А3: -Δ- 277 К; -□- 298 К; -○- 313 К

Время установления сорбционного равновесия необходимо для характеристики и описания равновесных процессов, а величина изменения энтропии активации – для формирования активированного комплекса, для установления механизмов сорбции ионов кадмия на рассматриваемых сорбентах.

По результатам исследований были рассчитаны константы кинетики сорбции, $S^{\#}$ и $E_{\text{акт}}$ ионов кадмия на модифицированных сорбентах при температурах 277, 298 и 313 К:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0}{A_i}, \quad (5)$$

где A_0 – исходная оптическая плотность; A_i – оптическая плотность раствора в момент времени t ; τ – время, с.

По графикам Аррениуса в координатах « $\ln K - 1/T$ » рассчитаны величины энергии активации кинетики сорбции ($E_{\text{акт}}$), а также с использованием уравнения Эйринга изменение энтропии образования сорбционных комплексов ($S^{\#}$):

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^{\#}}{R}, \quad (6)$$

где PZ_0 – предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса; $\Delta S^{\#}$ – изменение энтропии активации формирования активированного комплекса; R – газовая постоянная; T – температура.

Результаты расчетов констант кинетики сорбции, $E_{\text{акт}}$ и $\Delta S^{\#}$ ионов кадмия на модифицированных сорбентах приведены в табл. 2.

Практически для всех изученных сорбционных процессов характерен достаточно крутой начальный участок изотерм кинетики сорбции. Как видно из результатов опытов, сорбция протекает достаточно быстро и заканчивается за три минуты, что позволяет

сделать вывод о том, что сорбат практически полностью сорбируется на рассматриваемых сорбентах.

Таблица 2

Термодинамические характеристики кинетики сорбции ионов кадмия на сорбентах СВ-1-А2 и СВ-1-А3 ($n = 6$, $P = 0,95$, $t_p = 2,57$)

Определяемая характеристика	Температура, К	Сорбент	
		СВ-1-А2	СВ-1-А3
Константы скоростей $K \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температурах, К	277	3,43	0,65
	298	3,64	0,84
	313	3,20	0,47
$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	В пределах от 277 до 313 К	5,15	2,49
$-\Delta S^{\#}$, Дж/моль·К	277	2,35	2,36
	298	2,36	2,37
	313	2,34	2,35

Результаты очистки воды от ионов кадмия на сорбентах СВ-1-А2 и СВ-1-А3. Были проведены опыты по очистке воды от ионов кадмия. Загрязнители вносили в исходную воду в количествах, указанных в табл. 3. Эффективность очистки рассчитывалась по формуле

$$\Xi = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где Ξ – эффективность очистки, %; C_0 – исходная концентрация, моль/дм³; C – остаточная концентрация, моль/дм³.

Результаты расчетов эффективности очистки воды от ионов кадмия сорбентами СВ-1-А2 и СВ-1-А3 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Эффективность очистки воды от ионов кадмия сорбентами СВ-1-А2 и СВ-1-А3 ($n = 6$, $P = 0,95$, $t_p = 2,57$)

Сорбент	Исх. конц. $\cdot 10^4$, моль/дм ³	Концентрация после сорбции $\cdot 10^4$, моль/дм ³			Эффективность очистки, %		
		Температура, К			277	298	313
		277	298	313			
СВ-1-А2	0	0	0	0	0	0	0
	0,05	0,010	0,015	0,030	80,00	70,00	20,00
	0,10	0,012	0,030	0,040	88,00	70,00	30,00
	0,25	0,013	0,050	0,070	94,80	80,00	62,00
	0,50	0,015	0,055	0,095	97,00	89,00	80,00
	0,75	0,016	0,060	0,100	97,87	92,00	86,00
	1,00	0,018	0,065	0,105	98,20	93,50	89,00
	1,25	0,020	0,070	0,110	98,40	94,40	90,40
	1,50	0,025	0,075	0,120	98,33	95,00	91,33
2,50	0,030	0,080	0,130	98,80	96,80	100,00	
СВ-1-А3	0	0	0	0	0	0	0
	0,05	0,018	0,030	0,045	64,00	40,00	10,00
	0,10	0,030	0,050	0,060	70,00	50,00	40,00
	0,25	0,050	0,090	0,080	80,00	64,00	68,00
	0,50	0,055	0,095	0,150	89,00	81,00	70,00
	0,75	0,060	0,100	0,165	92,00	86,67	78,00
	1,00	0,061	0,120	0,180	93,90	88,00	82,00
	1,25	0,063	0,140	0,190	94,96	88,80	84,80
	1,50	0,065	0,150	0,195	95,67	90,00	87,00
2,50	0,070	0,160	0,200	97,20	93,60	92,00	

Результаты, приведенные в табл. 3, однозначно свидетельствуют о высокой эффективности использования новых модифицированных сорбентов СВ-1-А2 и СВ-1-А3, созданных на основе опок Астраханской области, для очистки воды от тяжелых токсичных металлов, таких как кадмий, со степенью очистки до 98 %. Для очистки возможно использовать воду из сети хозяйственно-питьевого водоснабже-

ния, речную, озерную и артезианские воды. Все это говорит о целесообразности использования природных ресурсов Астраханской области – опок и созданных на их основе сорбентов для решения ряда экологических проблем, связанных с очисткой природных и сточных вод от тяжелых токсичных металлов, таких как кадмий.

Список литературы

1. Алыков, Н.М. Природные ископаемые ресурсы и экологические проблемы Астраханского края / Н.М. Алыков, Н.Н. Алыков и др.; под ред. Н.М. Алыкова. – Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2005. – 113 с.
2. Шачнева, Е.Ю. Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования, определения и удаления: монография / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков, Т.В. Алыкова; под ред. Н.М. Алыкова. – Астрахань: Издательство «Астраханский Университет», 2011. – 107 с.
3. Шачнева, Е.Ю. Сорбционное концентрирование флокулянтов и СПАВ: монография / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков, Т.В. Алыкова. – Германия: Издательство «Lambert. Academic Publishing», 2011. – 118 с.
4. Шачнева, Е.Ю. Физикохимия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Махачкала, 2011. – 23 с.
5. Шачнева, Е.Ю. Физикохимия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Астрахань, 2011. – 139 с.
6. Шачнева, Е.Ю. Изучение сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 8. – С. 39–42.
7. Шачнева, Е.Ю. Использование сорбента СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // Естественные науки. Журн. фонд. и прикладн. исследований. – 2009. – № 4(29). – С. 158–167.
8. Шачнева, Е.Ю. Исследование процесса сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – № 8. – Т. 53. – С. 50–54.
9. Шачнева, Е.Ю. Сорбент для очистки воды от флокулянтов / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // Экология и промышленность России. – 2010. – № 8. – С. 20–21.
10. Шачнева, Е.Ю. Сорбция флокулянтов на сорбенте СВ-1-А, полученном на основе опок Астраханской области / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии: материалы IV Междунар. науч. конф. – Астрахань, 2010. – С. 111–117.
11. Шачнева, Е.Ю. Исследование физико-химических свойств частиц флокулянтов в зависимости от ионной силы растворов / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // Научное творчество XXI века. – 2010. – № 4(10). – Ч. 5. – С. 28–31.

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет»,
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1.
Тел.: 8(8512) 49-41-57
e-mail: aspu@aspu.ru

SUMMARY

E.Yu. Shachneva, N.M. Alykov, D.E. Archibasova

ADSORPTION OF CADMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON MODIFIED SORBENTS

Some new modified sorbents based on flask of the Astrakhan region, have been obtained. A comparative study of the sorption of cadmium on the sorbents presented has been done. Isotherm static sorption of substances from aqueous solutions have been studied. The change in enthalpy (ΔH), isobaric-isothermal potential (ΔG) and entropy (ΔS) of sorption have been calculated. Kinetics of sorption of cadmium ions from water solutions has been calculated. The results can be used for water purification from cadmium ions.

Sorbent, sorption, flocculants, heavy toxic elements, cadmium, water purifying.

Astrakhan State University
1, Area Shaumya, Astrakhan, 414000, Russia
Phone: +7 (8512) 49-41-57
e-mail: aspu@aspu.ru

