

УДК 544.723

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ХИМИЧЕСКИМ АКТИВИРОВАНИЕМ КИЗИЛОВОЙ КОСТОЧКИ

Н.В. Сыч*, С.И. Трофименко, В.М. Викарчук, А.М. Пузий, М.Ф. Ковтун

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина*

Химическим активированием с использованием ортофосфорной кислоты получены высокопористые активированные угли ($S_{БЭТ} = 980\text{--}2100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\Sigma} = 0,45\text{--}1,0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) из растительного лигноцеллюлозного сырья – кизиловой косточки. Исследована сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , установлен ряд активности. Выяснено, что наибольшая сорбционная способность угля проявляется по отношению к ионам Cd^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} .

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время металлы являются наиболее распространенными загрязнителями, которые содержатся в водных источниках, что создает большую проблему для окружающей среды и здоровья населения. Зачастую основными источниками загрязнения природной воды являются промышленные предприятия [1]. Выбросы в атмосферу и сточные воды создают предпосылки для попадания тяжелых металлов в грунт, подземные воды и открытые водоемы, а также в растения, тела животных и, как следствие, в человеческий организм. Проблема состоит также в том, что ионы тяжелых металлов являются стабильными и стойкими загрязнителями окружающей среды, поскольку они не разлагаются и не разрушаются.

Сорбционные технологии, традиционно используемые для извлечения тяжелых металлов из водных растворов, являются достаточно эффективными [2]. Однако, несмотря на широкое использование углеродных адсорбентов в жидкофазных и газофазных процессах, сорбционные технологии остаются дорогостоящими. К основным недостаткам адсорбционных методов извлечения можно отнести невысокую эффективность, короткий срок службы адсорбентов, часто обусловленный низкой регенерационной способностью, и, безусловно, стоимость. Сделать сорбционные методы более эффективными можно, прежде всего, за счет выбора или разработки недорогих сорбентов, селективных к удаляемым примесям. В этой связи весьма подходящим сырьем для получения дешевых адсор-

бентов, не требующих регенерации, могут рассматриваться лигноцеллюлозные отходы сельскохозяйственной переработки [3–5].

Среди отходов лигноцеллюлозного происхождения привлекает внимание кизиловая косточка, получаемая при переработке ягод кизила, широко распространенного в Украине. Ранее авторами [6, 7] была показана эффективность переработки данного сырья путем проведения карбонизации с последующим активированием паром, в результате которого были получены высокопористые сорбционные материалы с удельной поверхностью по БЭТ, достигающей $1600 \text{ м}^2/\text{г}$.

При переработке лигноцеллюлозных отходов часто используют химическое активирование ортофосфорной кислотой [8–11], которое позволяет повысить однородность углей, понизить температуру процесса и сделать технологию переработки энергосберегающей.

Целью настоящей работы является получение высокопористых активированных углей из кизиловой косточки путем химического активирования ортофосфорной кислотой, исследование характеристик пористой структуры полученных материалов, а также определение их сорбционной способности по отношению к метиленовому голубому и ионам тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований косточки кизила измельчали, отбирали фракцию $0,5\text{--}2,0 \text{ мм}$ и высушивали при температуре 100°C . Затем материал пропитывали ортофосфорной кислотой с разными весовыми соотношениями ис-

* контактный автор *n.sych@mail.ru*

ходное сырье/ H_3PO_4 , так называемыми коэффициентами пропитки (X_p). Импрегнированные образцы нагревали в токе аргона при температуре 400°C в течение 60 мин. Полученные образцы промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и высушивали в течение 6–7 ч при температуре $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Данные о пористой структуре синтезированных углей получали из изотерм адсорбции азота при температуре 77 К, используя газоадсорбционный анализатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Торр при температуре 180°C в течение 16–20 ч. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$). Распределение объема пор по размерам получали с использованием метода QSDFT. Суммарный объем пор оценивали по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $p/p^0 = 0,99$. Объем мезопор пор рассчитывали как разность между суммарным объемом пор и объемом микропор.

Для исследования сорбции ионов Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} готовили индивидуальные растворы с концентрациями 10, 20, 30, 40 и 50 мг/л. Сорбционные испытания проводили в статических условиях при соотношении Т:Ж=1:250 в течение 24 ч при постоянном встряхивании. После установления сорбционного равновесия смесь отфильтровывали. Определение содержания металлов в фильтрате осуществляли с помощью атомно-абсорбционного метода на спектрометре С-115М.

Сорбционную способность определяли по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \times V}{m}, \quad (1)$$

где A – величина адсорбции (мг/г), C_0 – концентрация исходного раствора (мг/л), C_p – концентрация равновесного раствора (мг/л), V – объем заливаемого раствора (мл), m – масса навески (г).

Адсорбционную избирательность, выраженную коэффициентом распределения иона металла между твердой фазой и раствором, вычисляли по формуле

$$K_p = \frac{A \times 1000}{C_p}, \quad (2)$$

где K_p – коэффициент распределения (мл/г), C_p – концентрация раствора после контактирования с углем (мг/л), A – величина адсорбции (мг/г).

Для выбора подходящего образца при проведении сорбционных исследований по извлечению ионов тяжелых металлов из растворов были выполнены эксперименты по установлению оптимального коэффициента пропитки. Исследования проводили при 400°C , изменяя соотношение сырье/ H_3PO_4 . При введении небольших количеств ортофосфорной кислоты в лигноцеллюлозную матрицу ($X_p = 0,5\text{--}0,75$) насыпная плотность конечного продукта достигала $0,44\text{--}0,45$ г/см³. Объем сорбционных пор составлял $0,44$ см³/г. При повышении коэффициента пропитки до $1,0\text{--}1,25$ г/см³ насыпная плотность существенно снижалась до $0,36$ г/см³. Выход готового продукта составлял 45–46%. Объем сорбционных пор резко возрастал пропорционально увеличению количества ортофосфорной кислоты. При $X_p = 0,5$ объем сорбционных пор был равен $V_S = 0,33$ см³/г, а при $X_p = 1,25$ достигал $0,80$ см³/г. Таким образом, было установлено, что оптимальными соотношениями сырье/ H_3PO_4 являются $X_p = 1,0$ и $1,25$, соответствующие получению активированных углей с максимальными объемами сорбционных пор по бензолу ($0,77$ и $0,80$ см³/г).

Оценка пористой структуры является важной характеристикой, принимаемой во внимание при проведении сорбционных исследований. На рис. 1а представлены изотермы сорбции-десорбции азота активированными углями, полученными из кизиловой косточки с разной степенью пропитки H_3PO_4 при 400°C . Согласно классификации ЮПАК [12], изотермы азота на углях, полученных при коэффициентах пропитки $X_p = 0,5$ и $0,75$, относятся к I типу, который преимущественно характерен для микропористых адсорбентов. Изотермы адсорбции азота на углях, полученных с коэффициентами пропитки $X_p = 1,0$ и $X_p = 1,25$, занимают промежуточное место между изотермами I и II типа. Первоначальный отрезок изотерм соответствует типу I и характеризуется наличием микропор. При более высоких значениях p/p^0 (свыше 0,2) наблюдается увеличение количества адсорбируемого азота, что характерно для изотерм II типа, характеризующихся неограниченной монослойно-многослойной адсорбцией.

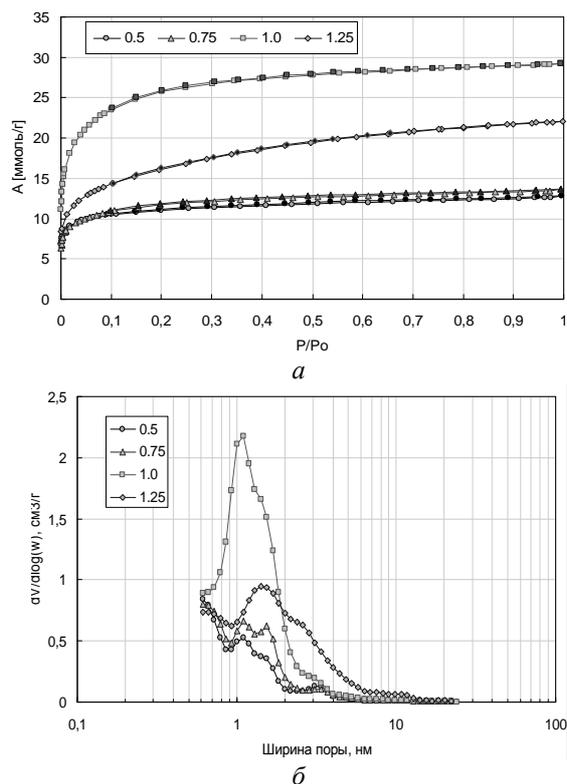


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции A , (Ммоль³/г) азота при 77 К для образцов активных углей с различными коэффициентами пропитки (a). P/P_0 – отношение равновесного давления к нормальному давлению насыщенного газа. Кривые дифференциального распределения объемов пор $dV/d\log(w)$ (см³/г) по ширине пор w , (нм) для образцов с различными коэффициентами пропитки (b)

При увеличении коэффициента пропитки до $X_p=1,25$ происходит утоньшение стенок между порами, за счет чего микропоры укрупняются и сливаются, образуя мезопоры. В свою очередь, мезопоры также укрупняются с образованием макропор, не способных поглощать молекулы азота. В результате таких превращений удельная поверхность по БЭТ резко падает (Табл. 1).

Импрегнирование исходного сырья до коэффициентов пропитки $X_p=0,5-0,75$ приводит к получению активных углей с достаточно высокой удельной поверхностью (930–980 м²/г). При увеличении коэффициента пропитки до $X_p=1,0$ удельная поверхность по БЭТ резко возрастает и достигает 2170 м²/г, объем микропор при этом составляет 0,8 см³/г. При дальнейшем увеличении коэффициента пропитки до 1,25 удельная поверхность по БЭТ падает до 1319 м²/г, резко снижается объ-

ем микропор 0,32 см³/г и увеличивается объем мезопор. Это свидетельствует о перераспределении размеров пор за счет образования мезо- и макропористой структуры.

Табл. 1. Характеристики пористой структуры активированных углей из кизиловой косточки, полученных химическим активированием ортофосфорной кислотой с разной степенью пропитки. Температура активирования 400°С, время активирования 1 ч

Кoeffи- циент пропитки, X_p	Удельная поверх- ность по БЭТ, м ² /г	Сум- марный объем пор, V_Σ см ³ /г	Объем микро- пор, V_{mi} см ³ /г	Объем мезо- пор, V_{me} см ³ /г	Доля микро- пор, V_{mi}/V_Σ %
0,50	933	0,44	0,34	0,346	77
0,75	979	0,47	0,38	0,315	81
1,00	2169	1,00	0,80	0,667	80
1,25	1319	0,77	0,32	0,371	42

На рис. 1б представлены кривые дифференциального распределения объемов пор по размерам согласно модели, описывающей щелеобразно-цилиндрические поры (QSDFT). Кривые характеризуются наличием двух максимумов с эффективными радиусами 1,17–1,22 и 2,0–2,44 нм. Из анализа представленных кривых видно, что в этой области размеров пор с увеличением коэффициента пропитки от 0,5 до 1,0 объем пор возрастает, а при дальнейшем увеличении X_p до 1,25 происходит резкое падение этого показателя.

Анализируя область 3–10 нм, можно видеть, что для углей с коэффициентами пропитки $X_p=0,5-0,75$ пористая структура развита незначительно. При увеличении коэффициента пропитки до $X_p=1,0-1,25$ наблюдается резкое увеличение объемов пор размером 3,7 нм. Это свидетельствует о преимущественном развитии мезопор при использовании коэффициентов пропитки 1,0 и 1,25.

Проведенные сорбционные исследования по осветлению раствора метиленового голубого (МГ) хорошо согласуются с данными, характеризующими пористую структуру. Поскольку получаемые при химическом активировании угли являются преимущественно микропористыми, как правило, не удается достичь высоких показателей сорбционной активности по МГ (рис. 2). Изотерма адсорбции образца, полученного при минимальном коэффициенте пропитки $X_p=0,5$ характеризуется незначительным подъемом в области низких равновесных концентраций.

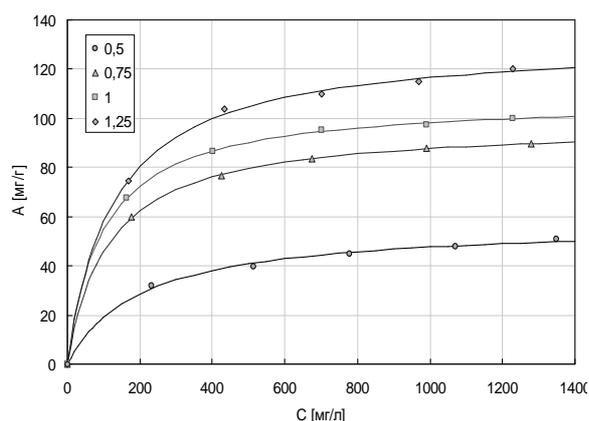


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости A (мг/г) по МГ от концентрации равновесного раствора $C_{\text{равн}}$ (мг/л) для образцов с различными коэффициентами пропитки

В области концентраций 500–1400 мг/л наблюдается тенденция к насыщению. Достижимые значения сорбционной емкости составляют лишь 35–40 мг/г. При максимальном коэффициенте пропитки $X_p = 1,25$ сорбционная емкость в области высоких равновесных концентраций достигает 120 мг/г. Этот показатель уже сопоставим с сорбционной активностью высокопористых промышленных углей [13].

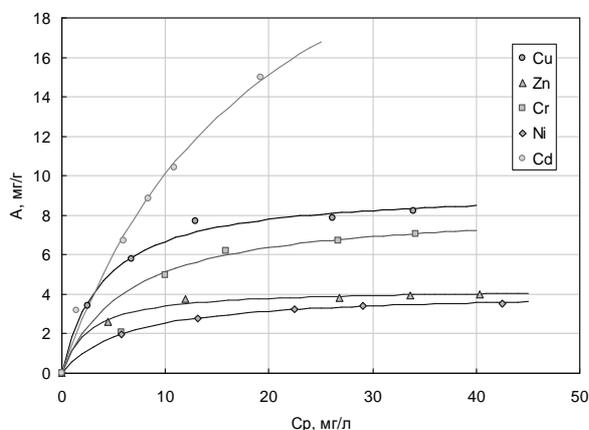


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Ni^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cr^{3+} (3), Cu^{2+} (4), Cd^{2+} (5) активированным углем, полученным химическим активированием ортофосфорной кислотой с коэффициентом пропитки $X_p = 1,25$. A – сорбционная способность (мг/г), C_p – концентрация равновесного раствора (мг/л)

Как видно из рис. 3, при увеличении равновесной концентрации до 14–15 мг/г адсорбционная емкость ионов Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} увеличивается, при более высоких концентрациях она практически не изменяется, что свидетельствует о насыщении адсорбента и дос-

тижении предельных значений сорбции. В то же время для ионов Cd^{2+} наблюдается постоянное возрастание сорбционной емкости в исследуемом диапазоне концентраций (до 20 мг/л). Полного насыщения адсорбента ионами Cd^{2+} следует ожидать при достижении более высоких равновесных концентраций. Отличительный характер сорбции ионов Cd^{2+} по сравнению с сорбцией других ионов позволяет сделать вывод о перспективности использования углей из кизиловой косточки для отделения ионов кадмия от остальных ионов при высоких концентрациях (> 20 мг/л).

Полученные изотермы адсорбции были рассчитаны по уравнению Лэнгмюра

$$a = a_0 \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}},$$

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация, мг/л; a_0 – величина максимальной адсорбции, мг/г; K – константа.

В таблице 2 представлены величины предельной адсорбции, констант уравнения Лэнгмюра и коэффициентов корреляции.

Табл. 2. Параметры изотерм Лэнгмюра, рассчитанные для различных ионов металлов

Ионы металлов	Константы изотерм Лэнгмюра		
	a_0 , мг/г	K	R^2
Cu	9,3	0,2523	0,992
Zn	4,3	0,3823	0,993
Cr	8,4	0,1575	0,998
Ni	4,1	0,1617	0,999
Cd	30,1	0,0505	0,996

Коэффициенты корреляции достаточно высоки для всех исследуемых ионов, что свидетельствует о соответствии модели Лэнгмюра экспериментальным данным. Как видно, величины максимальной адсорбции, рассчитанные с помощью этого уравнения, также хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Эффективность адсорбции оценивали также путем сравнения коэффициентов распределения K_p для исследуемых ионов металлов при стандартных условиях $C_p = 10$ мг/л. Из диаграммы (рис. 4), где представлены численные значения K_p , видно, что наибольшая сорбционная активность угля отмечается по отношению к катионам Cd^{2+} , Cu^{2+} и Cr^{3+} .

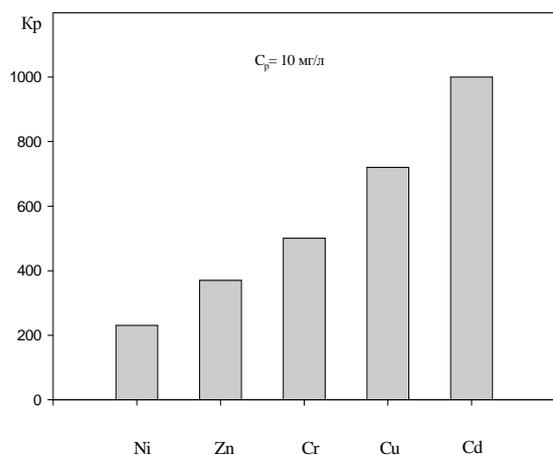
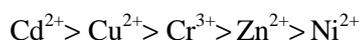


Рис. 4. Диаграмма достигаемых значений K_p для активированного угля, полученного химическим активированием кизиловой косточки H_3PO_4 с коэффициентом пропитки $X_p = 1,25$, вычисленных при $C_p = 10$ мг/л

По способности поглощаться исследованные катионы могут быть расположены в следующий ряд активности:



Проведенные исследования позволяют говорить о перспективности дальнейшей работы в области переработки кизиловой косточки в высокопористые угли. Такая переработка, с одной стороны, органично решает проблему утилизации этих отходов, а с другой стороны, служит источником дешевого сырьевого материала для получения активированного угля, который, в свою очередь, может использоваться для улучшения экологической ситуации.

ВЫВОДЫ

Методом химического активирования ортофосфорной кислотой получены образцы активных углей из нового лигноцеллюлозного сырья – кизиловой косточки. Установлено, что полученные активные угли обладают высокими показателями удельной поверхности ($S_{БЭГ} = 980\text{--}2100$ м²/г) и суммарного объема пор ($V_{\Sigma} = 0,45\text{--}1,0$ см³/г).

Путем варьирования степени пропитки исходного сырья выявлены оптимальные коэффициенты пропитки ($X_p = 1,0\text{--}1,25$),

позволяющие получать активные угли с максимальными характеристиками пористой структуры.

Исследована сорбционная способность полученных углей по отношению к ионам тяжелых металлов (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Установлен ряд сорбционной активности исследуемых ионов при стандартных условиях, соответствующих равновесной концентрации $C_{равн} = 10$ мг/л.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку в выполнении международного украинско-турецкого проекта № М/170-2010 Государственному комитету Украины по вопросам науки, инноваций и информатизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demirbas A.* Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 157, N 2–3. – P. 220–229.
2. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под. ред. В.В. Стрелко. – Киев: Наукова думка, 2007. – 304 с.
3. *Heschel W., Klose E.* On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon // *Fuel.* – 1995. – V. 74, N 12. – P. 1786–1793.
4. *Sych N.V., Strelko V.V., Puziy A.M. et al.* Preparation and characterization of novel activated carbon from dogwood stone // *Carbon-2009: Proc. Intern. Carbon Conf.* (14–19 June, 2009, Biarritz, France).
5. *Qaiser S., Saleemi A.R., Ahmad M.M.* Heavy metal uptake by agro based waste materials // *Electron. J. Biotechnol.* – 2007. – V. 10, N 3. – P. 409–416.
6. *Сыч Н.В.* Переработка кизиловой косточки в высокопористые сорбционные материалы // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* – 2008. – № 3. – С. 54–57.
7. *Puziy A.M., Strelko V.V., Chubar N.I., Tsyba N.N.* Preparation and characterization of novel activated carbon from dogwood stone // *Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids. ISSHAC-7: Proc. Intern. Symp.* (5–11

- July 2009, Kazimierz Dolny, Poland). – P. 63–65.
8. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. *et al.* Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N 14. – P. 2857–2868.
 9. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A. *et al.* Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material // *Carbon*. – 2007. – V. 45, N 10. – P. 1941–1950.
 10. Daifullah A.A.M., Girgis B.S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX // *Colloids Surf. A*. – 2003. – V. 214, N 1. – P. 181–193.
 11. Girgis B.S., El-Hendawy A.A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2002. – V. 52, N 2. – P. 105–117.
 12. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
 13. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – Москва: Металлургия, 2000. – 352 с.

Поступила 18.10.2010, принята 15.02.2011

Сорбція іонів важких металів активованим вугіллям, одержаним хімічною активацією кизилової кісточки

Н.В. Сич, С.І. Трофименко, В.М. Вікарчук, О.М. Пузій, М.Ф. Ковтун

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна, n.sych@mail.ru*

Хімічною активацією з використанням ортофосфорної кислоти одержано високопорувате ($S_{\text{БЕТ}} = 980\text{--}2100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\Sigma} = 0,45\text{--}1,0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) активоване вугілля з рослинної лігноцелюлозної сировини – кизилової кісточки. Досліджено його здатність сорбувати іони важких металів Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , встановлено ряд активності. Виявлено, що найбільша сорбційна здатність вугілля проявляється щодо іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} .

Heavy Metals Adsorption with Active Carbons Obtained by Chemical Activation of Dogwood Stone

N.V. Sych, S.I. Trofymenko, V.M. Vikarchuk, A.M. Puziy, M.F. Kovtun

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, n.sych@mail.ru*

Active carbons with high porous characteristics ($S_{\text{BET}} = 980\text{--}2100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\Sigma} = 0.45\text{--}1.0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) from dogwood stone have been obtained by chemical activation with phosphoric acid. Optimum impregnation coefficients ($X_p = 1.0\text{--}1.25$) have been found. Their sorption activity obtained against heavy metal ions (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) has been investigated. By adsorption of ions an activity rank has been defined. It was observed that maximum adsorption becomes apparent concerning Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions.