

Е. А. Бухарова, Е. А. Татаринцева, Л. Н. Ольшанская,
И. Г. Шайхиев

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ Pb и Cu ИЗ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПЭТФ

Ключевые слова: сорбент, тяжелые металлы, изотерма сорбции, эффективность очистки.

В работе описан метод получения сорбента из отходов ПЭТ, изучены его сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов (свинца и меди), рассчитана эффективность очистки модельных растворов вод, загрязненных катионами Pb и Cu.

Key words: sorbent, heavy metals, adsorption isotherm, purification efficiency.

The paper describes a method of producing a sorbent from waste PET, sorption properties to ions of heavy metals (lead and copper) were studied, purification efficiency of model solutions waters contaminated with Pb and Cu cations was calculated.

Введение

Результатом антропогенной деятельности человека является образование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. В последнее время с увеличением промышленного производства значительно выросло производство и, соответственно, образование полимерных материалов промышленного и бытового назначения. Вклад России в образование пластиковых отходов составляет около одного миллиона тонн в год. Вместе с тем, многие из них могут использоваться как вторичные ресурсы, в частности, при производстве сорбционных материалов (СМ) для очистки загрязненных сточных вод [1]. В связи с вышеизложенным, проблема утилизации и рекуперации полимерных отходов является сегодня наиболее актуальной наряду с не менее острой проблемой очистки промышленных сточных вод.

Распространенными методами очистки сточных вод являются сорбционные. Современные технологии не обеспечивают эффективной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ). Содержание последних в жидких отходах в 10 — 20 раз превышает значения ПДК [2,3]. После реагентной обработки, чаще всего применяемой на предприятиях, остаточное содержание ионов металлов достигает 1-5 мг/дм³, при ПДК для большинства металлов 0,1 — 0,001 мг/дм³ [4]. Доочистка таких низкоконтентрированных вод возможна только сорбционными методами.

В продолжение ранее проведенных работ по исследованию отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве СМ [5,6], проведены изыскания по изучению вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для удаления ИТМ из водных сред.

Использование отходов ПЭТФ при создании новых СМ, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью, для очистки вод весьма перспективно. Эти материалы доступны, легко перерабатываются, модифицируются, отличаются высокими показателями физико-химических свойств [7].

Целью настоящей работы является поиск новых путей использования отходов термопластов с получением композиционных СМ, отличающихся высокой эффективностью при сорбционной очистке сточных вод от ИТМ.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТФ), бензиловый спирт (БС) и пластификатор, в качестве которого использован дибутилфталат (ДБФ), модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} с начальной концентрацией последних $C_{\text{нач}}=10 \text{ мг/дм}^3$.

СМ представляет собой мелкодисперсный порошок, полученный методом осаждения из раствора ПЭТФ в системе БС-ДБФ. В качестве растворителя ПЭТФ применяли систему растворителей БС-ДБФ, которые имеют параметры растворимости, близкие к параметрам растворимости ВПЭТФ. Так, при 150-170 °С раствор представляет собой легкоподвижную жидкость. При охлаждении раствора до комнатной температуры ВПЭТФ выпадает в виде мелкодисперсного порошка. После промывки ацетоном и сушки при 100 °С для улетучивания ацетона, порошкообразный ВПЭТФ может быть применен в качестве СМ для очистки воды от ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} .

Для анализа состава исследуемого реагента использовался ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием модели «Spectrum One» фирмы «Perkin Elmer».

Количество карбоксильных групп реагента определяли методом Бозма, который основан на различной кислотности функциональных групп [8] с применением потенциометрической фиксации конечной точки титрования анализатором жидкости марки «Эксперт-001».

Для приготовления модельных растворов использовались государственные стандартные образцы (ГСО) соответствующих ионов, разбавленные дистиллированной водой до нужной концентрации. Величина pH устанавливалась путем добавления в раствор 25 %-ного водного раствора аммиака или 0,01 Н раствора соляной кислоты и контролирова-

лась с помощью рН-метра-иономера марки «Эксперт-001» с точностью до 0,02 ед. рН.

Количественный анализ модельных растворов на содержание ионов меди, свинца проводился с помощью вольтамперометрического анализатора марки «Экотест-ВА» по соответствующей методике.

Результаты и их обсуждение

Индивидуальной характеристикой химического вещества может служить его ИК-спектр, позволяющий установить наличие определенных структурных фрагментов. Так, в ИК-спектре ВПЭТФ (рис. 1) ряд полос можно отнести к колебаниям связей С–Н в алкильных радикалах: валентным (2854, 2925, 2960 см⁻¹), а также деформационным (1341, 1409, 1453 см⁻¹). В структуре имеются полосы валентных колебаний сопряженных С=С связей (1504, 1578 см⁻¹), обертоны внеполостных колебаний ароматических групп (1959 см⁻¹), свидетельствующих о наличии бензольных колец, соединенных друг с другом эфирными (1122, 1266 см⁻¹) и углерод-углеродными связями (1040, 1019, 972 см⁻¹). Возникновение ярко выраженной полосы при 3436 см⁻¹ свидетельствует о появлении в полимерном сорбенте заметного количества ОН-групп, среди которых могут быть и гидроксильные группы, входящие в состав карбоксильных. Присутствие карбоксильных групп подтверждается валентными колебаниями связей О–Н и С=О (3436 и 1723 см⁻¹ соответственно).

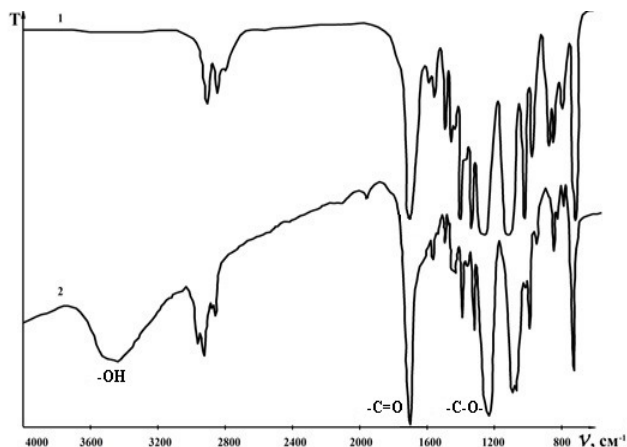


Рис. 1 – ИК-спектры: 1 - ВПЭТФ; 2 - сорбент

При сравнении спектров поглощения ВПЭТФ и СМ на его основе обнаружено, что в промышленном ПЭТФ присутствуют группы, в основном, сложного происхождения (1725 см⁻¹), а в ИК-спектре СМ на основе ПЭТФ происходит наложение пиков поглощения, соответствующих >C=O группам различного происхождения вследствие накопления концевых карбоксильных групп. В свою очередь, данное обстоятельство приводит к увеличению интенсивности пика [9].

Известно, что осколки макромолекул ПЭТФ имеют концевые карбоксильные группы. При этом некоторое количество карбоксильных групп изначально присутствует в ПЭТФ, а в процессе деструк-

ции полимера их количество значительно увеличивается [9]. Количество функциональных групп при концентрации сорбента 1 % (масс.) составляет 2,19 мг-экв/г СООН-групп и 0,37 мг-экв/г ОН-групп.

Для доочистки сточных и питьевых вод от ИТМ целесообразно использовать сорбционные методы [10].

Изучалась сорбция ИТМ из растворов. Присутствие активных функциональных групп (рис.1) позволило предположить возможное взаимодействие карбоксильной группы с ИТМ по схеме:



Для нахождения оптимальных параметров сорбционного взаимодействия изучалось влияние температуры на сорбцию исследуемых ИТМ. Установлено, с увеличением температуры происходит рост сорбционной емкости за счет активации поверхности реагента, что характерно для хемосорбции. При дальнейшем увеличении температуры происходит десорбция, что влечет за собой уменьшение сорбционной емкости [10].

Результаты исследования влияния рН растворов на степень сорбции представлены на рис. 2. Максимальную сорбционную емкость СМ определяют в такой области рН, когда функциональные группы переходят в координационно-активную форму, а выпадение гидроксидов и основных солей металлов еще невозможно. Снижение концентрации ионов водорода равновесного раствора приводит к увеличению степени диссоциации кислотных групп полимерного сорбента, и, следовательно, росту активной поверхности сорбента. В кислой среде сорбция протекает незначительно. Данное обстоятельство может быть связано с протонизацией сорбента при низких значениях рН. Степень извлечения для ионов Рb(II) максимальна при рН = 6-8, для ионов Cu(II) - при рН = 5-6,5. При таких значениях рН ионы Рb(II) и Cu(II) находятся в растворах в форме Рb(OH)⁺ и Cu(OH)⁺, которые сорбируются на исследуемом полимерном материале. При более высоких значениях рН сорбция уменьшается, что связано с появлением в растворе гидролизированных форм Рb(OH)₂ и Cu(OH)₂ [11].

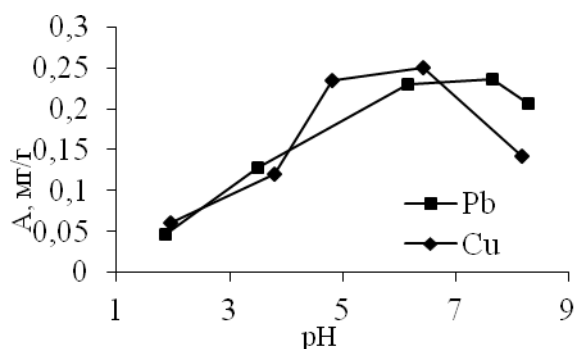


Рис. 2 – Зависимость сорбции ионов Рb(II) и Cu(II) от значений рН раствора

Полученные данные позволяют выбрать оптимальные условия для определения кинетики сорб-

ции ИТМ полимерным реагентом. Показано, что резкое увеличение сорбционной емкости в первые минуты контактирования обусловлено началом контакта фаз «сорбент-сорбат», когда существенную роль играет взаимодействие ИТМ с поверхностью исследуемого полимерного материала. Дальнейшее увеличение сорбционной емкости связано с проникновением ИТМ в доступные по размерам поры реагента. Установлено, что сорбционное равновесие наступает за 30 минут, дальнейшее увеличение времени контактирования нецелесообразно.

Для определения параметров, характеризующих сорбционную емкость изучаемого сорбента, получены изотермы сорбции ионов Pb(II) и Cu(II), приведенные на рис. 3.

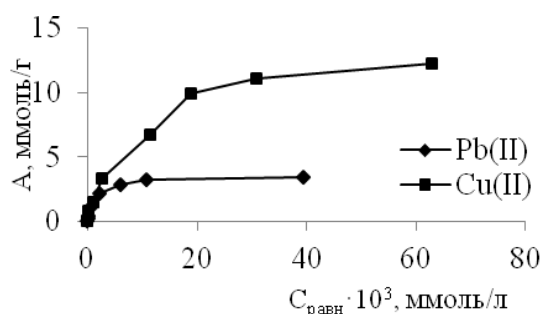


Рис. 3 – Изотермы сорбции Pb(II) и Cu(II)

По классификации БЭТ изотермы сорбции ионов Pb(II) и Cu(II) полимерным сорбентом на основе ПЭТ относятся к 1 типу, экспериментальные данные можно описать уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра [12]:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

где A — величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} — емкость адсорбционного слоя, ммоль/г; K — константа адсорбционного равновесия; C — равновесная концентрация в объеме, ммоль/дм³.

Для определения констант (A_{∞} и K) уравнение Лэнгмюра приводится к линейной форме в координатах C/A – C

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{C}{A_{\infty}} \quad (3)$$

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок равный $1/(A_{\infty}K)$, а котангенс угла наклона прямой α равен A_{∞} . Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Константы уравнения Лэнгмюра, характеризующие процесс сорбции катионов Pb(II) и Cu(II) полимерным сорбентом

Извлекаемый ион	$A, \text{ ммоль/г}$	K
Pb (II)	3,548	0,726
Cu (II)	12,857	0,139

Эффективность очистки (Θ , %) показывает долю абсолютного количества вещества, которое

улавливается сорбентом и дает достаточно полное представление о характере процесса. Данный показатель является важным критерием при определении оптимальных условий процесса сорбции и рассчитывается по следующей формуле:

$$\Theta = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \times 100 \quad (4)$$

где $C_{нач}$ — исходная концентрация в растворе, мг/л; $C_{кон}$ — остаточная концентрация, мг/л.

Проведенными экспериментами определено, что эффективность очистки (рис.4) при начальной концентрации ионов 10 мг/л составила для меди 80 %, для свинца 78 %.

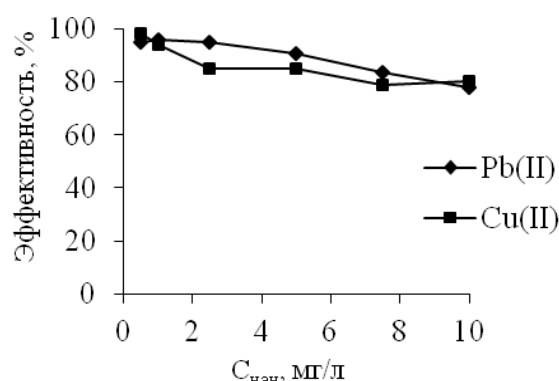


Рис. 4 – Зависимость эффективности очистки от исходной концентрации ИТМ

Заключение

Разработан новый модифицированный сорбент на основе ВПЭТФ, обладающий хорошей сорбционной способностью по отношению ИТМ. Выбраны оптимальные условия (температура, pH, время) сорбции ИТМ полимерным сорбентом.

Установлено, что сорбент на основе ВПЭТФ обладает высокой эффективностью очистки модельных вод от катионов Cu(II) и Pb(II), что позволяет рекомендовать его в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод.

Литература

1. А.В. Карпенко, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 99-101 (2013).
2. А.Б. Ярошевский, С.М. Романова, С.В. Фридланд, В.А. Рошин. *Технология очистки сточных вод*. Казань: КГТУ, 2005. - 92 с.
3. В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. *Очистка сточных вод в химической промышленности*. Л.: Химия, 1977. 463 с.
4. *Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования*. ГН 2.1.5.689-98. Минздрав России, Москва, 1998. С. 46-79.
5. С.В. Степанова, Т.И. Шайхиев, С.В. Фридланд, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 15, 318-321 (2013).
6. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 17, 1, 181-183 (2014).
7. *Вторичная переработка пластмасс* /под ред. Франческо Ла Мантии. Профессия, Санкт-Петербург, 2007. 520 с.

8. Н.Р.Boehm. *Advances in catalysis and related subjects*, 16, 197–274 (1966).
9. Т.А. Борукаев, М.М. Мурзаканова, З.Т. Алакаева, С.Ю. Хаширова, А.К. Микитаев. *Современные проблемы науки и образования*, 3 (2013). Режим доступа: <http://www.science-education.ru/109-9280>
10. А.Д. Смирнов. *Сорбционная очистка воды*. Л.:Химия, 1982. - 168 с.
11. В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*. М.:Атомиздат, 1979. - 192 с.
12. А.И. Болдырев. *Физическая и коллоидная химия*. М.:Высшая школа, 1974. 504 с.

© **Е. А. Бухарова** – асп. каф. экологии и охраны окружающей среды СГТУ им. Ю.А.Гагарина, Энгельсский технологический институт (филиал), E.Buharova@bk.ru; **Е. А. Татаринцева** – к.т.н., доцент той же кафедры, tatarinceva-elen@mail.ru; **Л. Н. Ольшанская** – д.х.н., проф., зав. каф. экологии и охраны окружающей среды СГТУ им. Ю.А.Гагарина, ecos123@mail.ru; **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ.