

УДК 661.183 (088.8)

*Г. К. КУДАЙБЕРГЕН, З. Г. АККУЛОВА, А. К. АМИРХАНОВА,
А. Х. ЖАКИНА, Е. П. ВАСИЛЕЦ, О. В. САДЫКОВА*

**СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Казахстан.
E-mail: gulshahar90@mail.ru

Аннотация. Изучены закономерности протекания сорбции ионов тяжелых металлов на функциональных производных гуминовых кислот и угля во времени. Отмечено значительное возрастание скорости сорбции ионов металлов и расширение диапазона использования новых сорбентов в средах с различной кислотностью при введении в гуминовые кислоты азотсодержащих функциональных групп.

Наиболее высокие показатели сорбции и скорости достижения равновесия получены для аминокуминовых сорбентов.

Ключевые слова: уголь, гуминовые кислоты, функциональные производные гуминовых кислот, сорбция, кинетика сорбции.

Наличие в макромолекулах окисленных углей и гуминовых кислот ароматического каркаса, высоко замещенного функциональными группами, такими, как карбоксильные, фенольные, хиноидные, карбонильные и другие обуславливает их способность вступать в реакции ионного обмена и возможность применения их в качестве сорбирующих веществ.

Для повышения эффективности гуминовых препаратов в сорбционных процессах перспективным представляется их направленная функционализация, в частности, путем введения в их состав нитро- или аминокуминовых групп. Интерес к таким сорбентам вызван сочетанием ионообменных свойств по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам и возможностью комплексообразования с переходными металлами. Существенный вклад в комплексообразование вносят атомы азота, которые в отличие от атомов кислорода имеют более высокую поляризуемость и более склонны к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов.

Методами введения нитро- и аминокуминовых групп в состав углей или гуминовых кислот (ГК) являются прямое их нитрование [1] или аминирование [2]. Содержание нитро- или аминокуминовых групп в составе новых производных в зависимости от условий реакции составляет 2-4 мг-экв/г. Функциональные производные характеризуются более высокими сорбционными свойствами, чем исходные уголь и гуминовые кислоты.

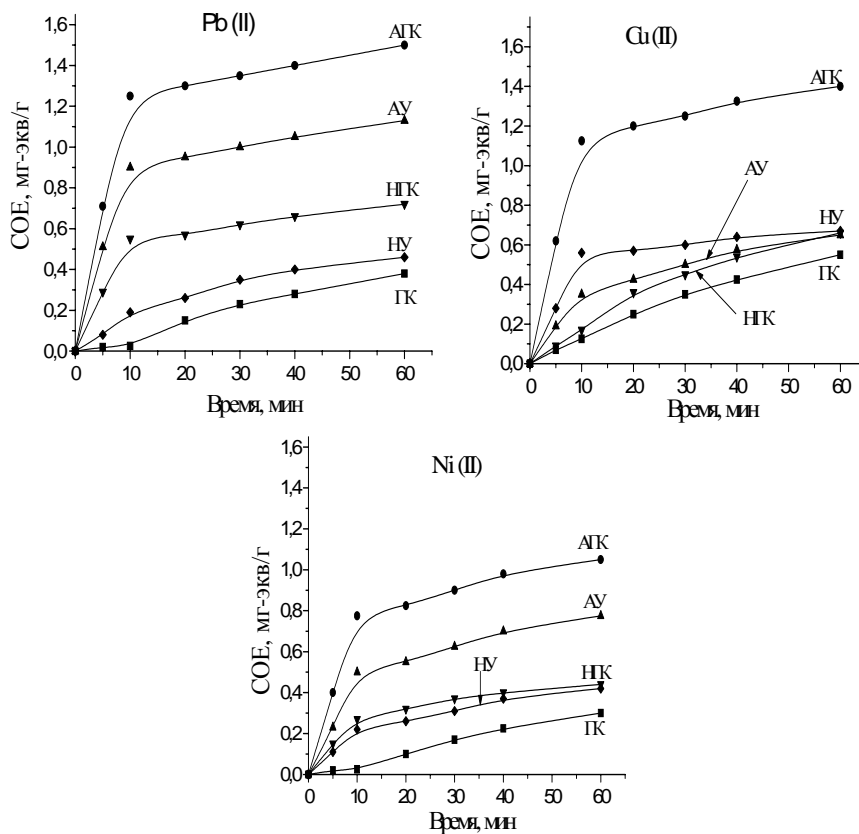
Продолжая исследования [3], в настоящей работе изучена кинетика процессов сорбции ионов металлов на нитро- и аминокуминовых кислот и окисленного угля, а также проведена сравнительная оценка влияния рН среды на их сорбирующую и комплексообразующую способность.

Для исследования выбраны нитро- (НГК) и аминокуминовые кислоты (АГК), нитро- (НУ) и аминокуминовый уголь (АУ), гуминовые кислоты (ГК), полученные из окисленных углей Шубаркольского месторождения.

Кинетику сорбции катионов меди, свинца и никеля на функциональных угольных и гуминовых сорбентах изучали по изменению статической обменной емкости образцов в интервале времени контактирования от 5 до 60 мин при соотношении катионит : раствор соли металла - 1:25, комнатной температуре, и концентрации исходного раствора соли 0,04 моль/л. Равновесную концентрацию ионов металла в растворе контролировали комплексонометрическим методом.

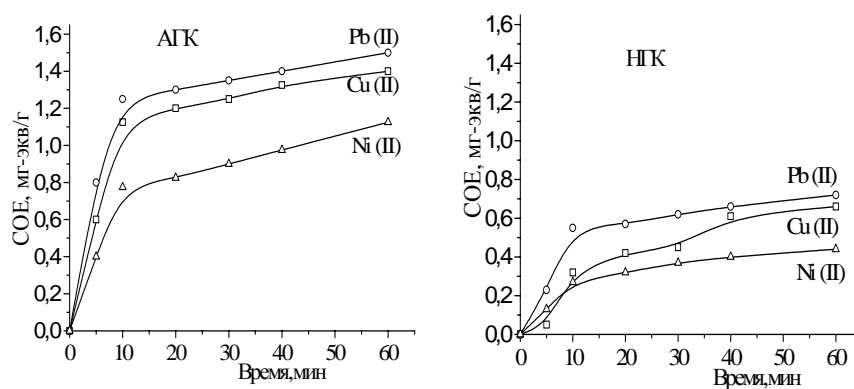
Кинетические кривые сорбции ионов металлов на функциональных производных гуминовых кислот и угля представлены на рисунках 1 и 2.

Видно, что сорбция зависит от природы азотсодержащей функциональной группы в макромолекуле ГК или угля, природы сорбируемого иона и времени контактирования сорбента с сорбатом. Наиболее активно идет



Концентрация соли металла 0,04 моль/л

Рисунок 1 – Кинетические кривые сорбции ионов свинца (а), меди (б) и никеля (в) на гуминовой кислоте (ГК), аминокисле (АУ), аминокуминовой кислоте (АГК), нитрогуминовой кислоте (НГК) и нитроаминксле (НУ)



Концентрация соли металла 0,04 моль/л

Рисунок 2 – Кинетические кривые сорбции различных ионов металлов на аминокуминовой (а) и нитрогуминовой кислоте (б)

сорбция ионов аминокислотами сорбентами, затем – нитропроизводными. Гуминовые кислоты проявляют наименьшую сорбционную активность. Высокая селективность отмечается для ионов свинца и наименьшая – для ионов никеля.

На кинетических кривых имеются два кинетических участка. На первом участке в течение 5-10 мин резко возрастает СОЕ, а степень сорбции достигает 40-63% в зависимости от природы сорбента. Первая стадия, по-видимому, связана с проявлением комплексобразующих свойств сорбента. На втором участке, более медленном, наблюдается протекание ионного обмена. По линейной зависимости сорбции от времени предположено протекание сорбции по первому порядку.

Ионообменные и комплексобразующие свойства функциональных производных существенно зависят от кислотности контактирующего раствора.

На рисунке 3а показано влияние рН среды на процессы сорбции ионов меди аминокислотами в сравнении с ГК.

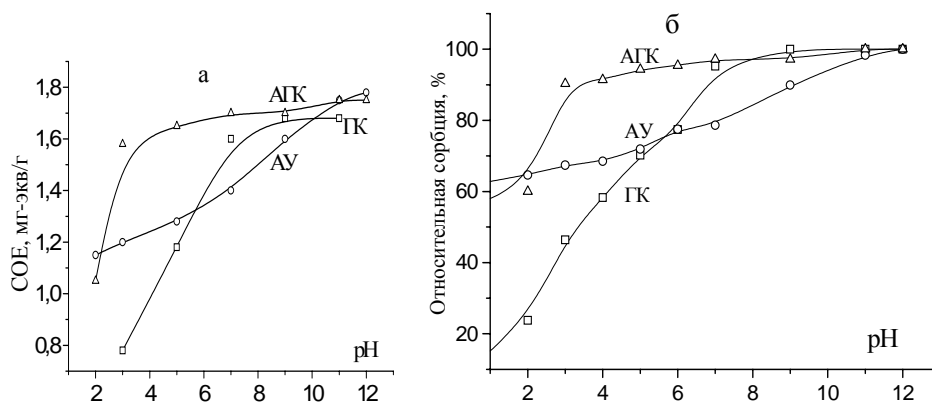


Рисунок 3 – Зависимость СОЕ (а) и относительной сорбции (б) ионов меди на аминокислоте, аминокислоте и гуминовой кислоте от рН среды

Как видно, сорбционная емкость АГК во всем интервале рН превышает значения СОЕ гуминовой кислоты. Для аминокислоты характерна высокая буферная емкость, практически постоянная в интервале рН 1-8. Значения СОЕ аминокислот в области рН 2-6, выше обменной емкости ГК в 1,1 – 2,6 раза, что обусловлено комплексобразующим влиянием атомов азота в их составе. При рН выше 6 сорбционные свойства сорбентов определяются дополнительным действием кислотных групп их макромолекул и различия в СОЕ для них нивелируются.

На рисунке 3 б отражено изменение относительной сорбции ионов меди аминокислотами от рН среды в сравнении с ГК. Относительная сорбция рассчитана как отношение сорбционной емкости при определенном рН к максимальной сорбционной емкости по иону меди. Для всех сорбентов отмечается увеличение сорбции иона меди при повышении рН среды. Извлечение ионов максимально при рН 7-12. Однако в основной области

становятся преобладающими процессы образования гидроксидов и основных солей ионов меди, поэтому желательнее сорбцию проводить при рН не выше 8-9.

При сравнении комплексообразующих свойств сорбентов ГК, АУ и АГК отмечается ряд отличий. Так, относительная сорбция для ГК при рН 1 составляет примерно 10%, затем кривая сорбции плавно повышается и только при рН > 7 гуминовые кислоты количественно извлекают ионы меди. Относительная сорбция АГК и АУ достаточно высокая уже при рН 1-3 (60-80%), а при рН выше 3 аминокислоты количественно извлекают ионы меди. Аминоуголь показывает достаточно высокую сорбцию (от 62 до 100%) в широком диапазоне рН (от 1 до 12), то есть, обладает высокой буферной емкостью.

Таким образом, в работе изучены закономерности протекания сорбции ионов тяжелых металлов на функциональных производных гуминовых кислот и угля во времени. Отмечено значительное возрастание скорости сорбции ионов металлов и расширение диапазона использования новых сорбентов в средах с различной кислотностью при введении в гуминовые кислоты азотсодержащих функциональных групп. Наиболее высокие показатели сорбции и скорости достижения равновесия получены для аминокислотных сорбентов. Полученные сорбенты могут быть использованы в процессах водоочистки и водоподготовки, их целесообразно применять также для концентрирования ионов металлов.

Литература

- [1] Жакина А.Х., Утегенова А.С., Аккулова З.Г. Синтез и ионообменные свойства нитрогуминовой кислоты // Докл. НАН РК. – 2006. – №1. – С. 28-31.
- [2] Amirhanova A.K., Akkulova Z.G. Synthesis and Ion-Exchange Properties of Amine Derivatives of Oxidized Coals // Chemistry for Sustainable Development. – 2006. – № 3. – Vol. 13. – P. 215-218.
- [3] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Кудайберген Г.К., Садыкова О.В., Рахимжанов К.З., Василец Е.П. Модифицированные гуминовые кислоты для решения экологических проблем // Мат-лы Республ. круглого стола «Экологическая безопасность: от идеи к результатам». – Алматы: Елтаным, 2014. – С. 76-79.

Резюме

*Г. Қ. Құдайберген, З. Г. Аккулова, А. К. Әмірханова,
А. Х. Жакина, Е. П. Василец, О. В. Садықова*

ГУМИНДІ ҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ ФУНКЦИОНАЛДАНҒАН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МЕТАЛДЫҚ СОРБЦИЯСЫ

Көмір және гуминді қышқылдардың функционалды туындыларына уақытында ауыр металдар иондарының сорбциясы өтуінің заңдылығы зерттелген. Онда азотқұрамды функционалды тобы бар гуминді қышқылдарға әртүрлі қышқылды ортада жаңа сорбенттерді еңгізу арқылы пайдалану диапазонын кеңейту және метал иондарының сорбциясы жылдамдығын біршама жоғарылату белгіленген. Аминогуминді сорбенттер үшін сорбциялану және жылдамдық көрсеткіштерінің жоғарылығын тепе-теңдікке жеткізіп алуға қол жеткізді.

Тірек сөздер: көмір, гуминді қышқылдар, гуминді қышқылдардың туындылары, сорбция, сорбциялану кинетикасы.

Summary

*G. K. Kudaibergen, Z. G. Akkulova, A. K. Amirkhanova,
A. Kh. Zhakina, E. P. Vassilets, O. V. Sadykova*

METAL SORPTION BY FUNCTIONALIZED DERIVATIVES OF HUMIC ACIDS

The regularities of heavy metals ions sorption process on functional derivatives of humic acids were studied. Considerable improvement of metals ions sorption speed was detected as well as extension of the use range of the new sorbents in the different Ph-conditions in case of addition of nitrogenous functional groups in humic acids. The best characteristics of sorption and balance achievement speed were detected in case of amino humic sorbents.

Key words: coal, humic acids, functional derivatives of humic acids, sorption, sorption kinetics.