



Л.А. Воропанова



В.П. Пухова

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СЕМЕНАМИ БОБОВЫХ КУЛЬТУР

Л.А. Воропанова*, В.П. Пухова**

Аннотация. Определены условия максимального вредного воздействия ионов тяжелых металлов на семена бобовых культур, попадающих в почву в зоне влияния сточных вод промышленных предприятий и выбросов экологически опасных составляющих.

Ключевые слова: сорбция, бобовые культуры, тяжелые металлы.

Деградация экосистем при попадании в них любых загрязняющих веществ опосредованно отражается на здоровье и уровне благосостояния населения [1, 2].

Актуальными являются исследования механизма поглощения ионов цветных металлов продуктами сельского хозяйства, влияния на семена бобовых культур сточных вод предприятий цветной металлургии, выбросов автотранспорта, содержащих ионы тяжелых металлов.

Целью работы являются физико-химические исследования взаимодействия ионов тяжелых металлов с продуктами сельского хозяйства, исследование равновесных и кинетических параметров процесса для того, чтобы установить закономерности и условия максимального накопления металлов в растениях, плоды которых используются в пищу.

В качестве сорбентов использовали шелуху и семена фасоли, семена клевера и люцерны.

Сорбцию осуществляли при различных значениях pH растворов и непрерывном перемешивании в целях ускорения внешнего массопереноса и перехода лимитирующего влияния к внутренней диффузии и химическому взаимодействию внутри сорбента.

Ионы Zn (II); Pb (II); Cu (II); Fe (II) анализировали объемными методами (точность ± 0,05 %), а железа (III) – колориметрическим методом (точность 0,1–1,0 %).

Исследована сорбция Pb (II) при pH 5 и Cu (II) при pH 4 шелухой и фасолью, а также составными частями последней. Сорбцию из раствора CuSO₄ осуществляли при 25 °С, а из раствора CuCl₂ – при 70 °С. Лучшие результаты сорбции получены при использовании в качестве сорбента шелухи и кожицы фасоли (сорбция на порядок больше, чем при использовании семядолей и фасоли), особенно при щелочной обработке сорбента и при на-

гревании. Равновесие наступает за время 1 час. Результаты сорбции с использованием шелухи и кожицы фасоли примерно одинаковы, поэтому в дальнейшем результаты даны только для кожицы фасоли.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ КОЖИЦЕЙ ФАСОЛИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

В табл. 1 даны лучшие результаты сорбции.

Таблица 1

Лучшие результаты через сутки сорбции в зависимости от величины pH и предварительной обработки сорбента

C ₀ , г/дм ³	pH	COE, мг/г	Обработка
Zn (II)			
1,1	6	15	кислая (H ₂ SO ₄)
1,1	6	20	щелочная
1,1	6	10	водная
Pb (II)			
1,1	5	79	кислая (H ₂ SO ₄)
1,1	5	103	щелочная
1,1	5	79	водная
CuSO ₄			
0,5	4	21	кислая (H ₂ SO ₄)
0,5	4	28	щелочная
0,5	4	26	водная
CuCl ₂			
0,5	4	19	кислая (HCl)
0,5	4	25	щелочная
0,5	4	24	водная
Na ₂ MoO ₄			
1,1	1	56	кислая (HCl)
1,1	2	40	кислая (H ₂ SO ₄)
1,1	2	60	щелочная
1,1	2	70	водная
FeCl ₃			
10	2	714	кислая (HCl)
1,3	2	4	щелочная
1,3	2	23	водная

Примечание: COE, мг/г, – сорбционная обменная емкость сорбента, в мг сорбата на 1 г сорбента, при достижении системы равновесия.

* Воропанова Лидия Алексеевна – доктор технических наук, профессор Северо-Кавказского горно-металлургического института (государственного технологического университета) СКГМИ (ГТУ) (lidia_metall@mail.ru).

** Пухова Виктория Петровна – аспирантка СКГМИ (ГТУ). Тел. 8(8672)-407-558

Предварительная обработка сорбента влияет на кинетику сорбции и слабо влияет на COE сорбента.

Сорбция ионов металлов, вероятно, обусловлена содержанием в кожце фасоли кальция, фосфора, азота, влаги. К тому же ионы металлов могут образовывать высокомолекулярные металлоорганические соединения, которые прочно удерживаются кожцей и не переходят обратно в раствор.

Экспериментально установлено, что ионы Fe (II) не сорбируются фасолью и ее составными частями.

Получены результаты сорбции из растворов ионов металлов кожцей фасоли (температура 25 °С, масса кожцы 1 г) в зависимости от исходной концентрации ионов металлов, г/дм³, и времени сорбции, мин.

Лучшие результаты получены в следующих условиях:

Ион металла	Обработка сорбента	pH	Время, мин	Co, г/дм ³	COE
Zn (II)	щелочная	6	60	4	43
Pb (II)	щелочная	5	60	10	230
Cu (II)	щелочная	4	50	2	59
Fe (III)	кислая	2	60	9	720
Mo (VI)	водная	2	30	3	90

Результаты кинетического анализа процесса, выполнены по уравнениям гелевой и пленочной кинетики [3].

Установлено, что процесс сорбции описывается уравнением пленочной кинетики – внешнедиффузионная область (стадия диффузии в слое жидкости, окружающей частицу сорбента). Однако при повышении концентрации диффузия переходит в область гелевой кинетики – внутридиффузионная область (лимитирующая стадия – диффузия ионов в объеме сорбента).

Сорбция осуществлялась из нагретых до 70 °С растворов Pb(NO₃)₂ и CuCl₂ кожцей фасоли (масса 1 г, время сорбции 1 час),

Как следует из полученных данных, сорбционная обменная емкость COE кожцы зависит от исходной концентрации, температуры и времени сорбции [4–8]. В условиях эксперимента COE в результате нагрева возросла в 1,2–1,4 раза. Нагрев увеличивает эффективность сорбции.

На рис. 1 даны изотермы сорбции – зависимость COE, мг/г, от равновесной концентрации ионов металлов, г/дм³.

Zn (II) и Pb (II). Время 1 ч., температура комнатная.

Cu (II). Зависимость COE, мг/г, кожцы (кривая 1) и семян (кривая 2) от равновесной концентрации ионов меди (II) при pH = 4 и щелочной обработке сорбента. Сорб-

ция осуществлялась из раствора CuSO₄, температура 25 °С, масса кожцы 1 г, масса семян 14 г. Как следует из графиков, COE кожцы в 15 раз превышает COE семян.

Fe (III). Пересечение линий а и б определяет значение C_{равн}, при котором COE по иону Fe (III) имеет в данных условиях максимальное значение: C_{равн} = 4,23 г/дм³; COE_{макс} = 161,83 мг/г.

Значит, извлечение ионов Fe (III) сорбцией осуществляется до равновесной концентрации C_{равн} = 4,23 г/дм³, что соответствует C_{исх} = 5,97 г/дм³. Из раствора с большей концентрацией кожцей фасоли сорбируются ионы железа другого состава.

Mo (VI). Равновесие наступает за время меньше 3 часов. При концентрации исходного раствора C_{исх} ≥ 3 г/дм³ наступает насыщение кожцы фасоли ионами Mo (VI), при котором COE = 86 мг/г. Аналогичные результаты получены для

сорбента, предварительно обработанного 0,1 н раствором щелочи.

Исследована сорбция ионов железа кожцей фасоли из смеси солей FeCl₃ и FeSO₄ при кислой обработке сорбента (0,1 н раствор H₂SO₄)

и pH = 2. Установлено, что кожца фасоли сорбирует только ионы Fe (III). При этом за счет окислительно-восстановительной реакции между ионами Fe (III) и кожцей фасоли с течением времени увеличивается концентрация ионов Fe (II) в растворе. Поэтому с течением времени из-

Таблица 2

Лучшие результаты сорбции хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) семенами клевера и люцерны за время 48 часов

Вид семян	Обработка семян	pH	COE мг/г.
Cr (VI)			
люцерна	кислая	4	8,2
клевер	кислая	3	3,7
люцерна	водная	4	7,3
клевер	водная	3	5,4
люцерна	щелочная	3	4,3
клевер	щелочная	3	3,9
Mo (VI)			
люцерна	кислая	3	4,0
клевер	кислая	4	5,8
люцерна	водная	3	5,8
клевер	водная	3	4,0
люцерна	щелочная	3	4,0
клевер	щелочная	3	4,0
W (VI)			
люцерна	кислая	2	4,8
люцерна	водная	2	4,5
люцерна	щелочная	0	6,0

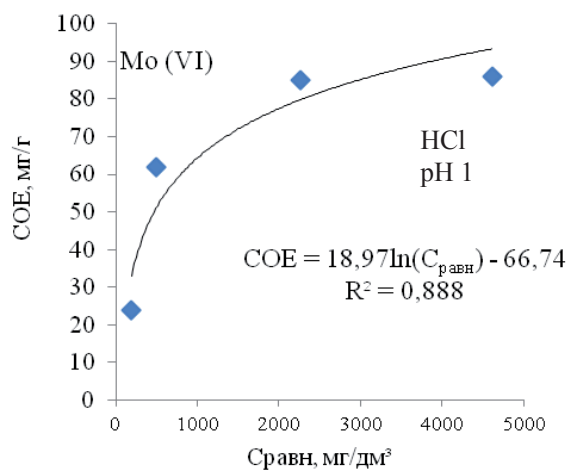
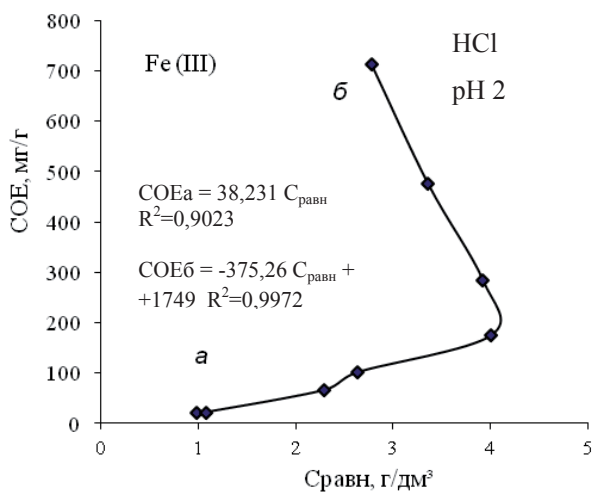
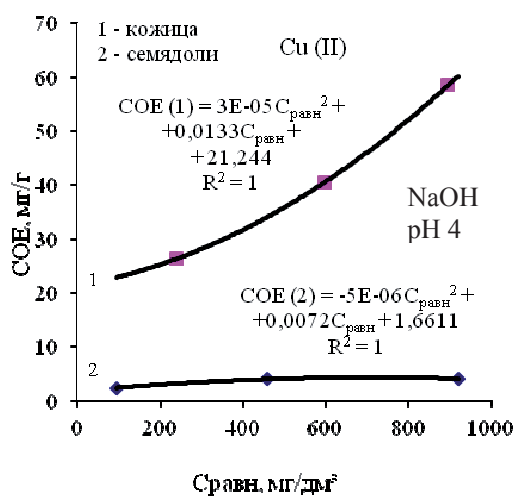
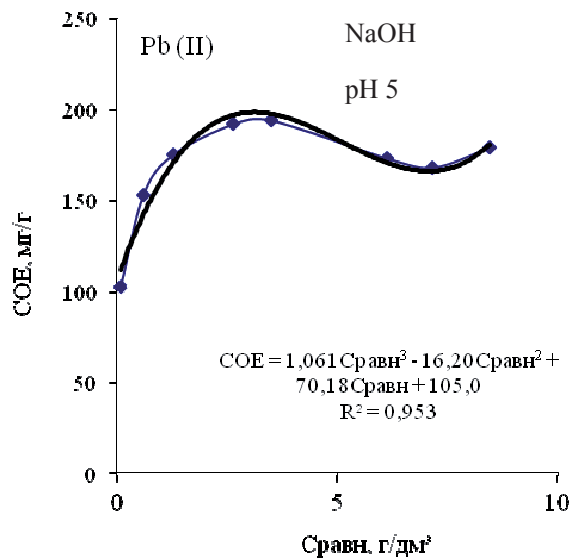
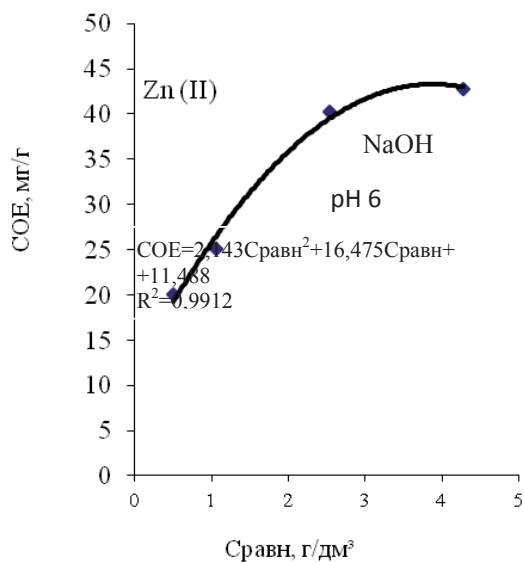


Рис. 1.
Изотерма сорбции – зависимость COE, мг/г, от равновесной концентрации ионов металлов в растворе, время сорбции не более 1 ч. NaOH, HCl – щелочная и кислая обработки сорбента

влечение из раствора всего железа (Fe (III) + Fe (II)) падает за счет перехода Fe (III) → Fe (II). Аналогично установлено, что по мере сорбции ионов Fe (III) из раствора соли FeCl₃ нарастает концентрация ионов Fe (II) в растворе.

В табл. 2 даны лучшие результаты сорбции хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) семенами клевера и люцерны [9].

Семена люцерны лучше сорбируют хром (VI), а семена клевера быстрее восстанавливают Cr (VI) до Cr (III). Восстановление Cr (VI) до Cr (III) на семенах люцерны и клевера при их кислой обработке осуществляется при pH ≤ 2,5.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЕЛУХИ ФАСОЛИ

Для извлечения ионов меди (II) и свинца (II) из шелухи и кожицы фасоли, насыщенных ионами меди и свинца, использовали промывку дистиллированной водой и/или 0,5 н раствором серной кислоты, причем шелуха и кожица фасоли могут использоваться повторно.

Полученные данные дают перспективу возможного технического использования шелухи фасоли для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод промышленных предприятий.

На рис. 2 дана схема сорбции шелухой фасоли ионов тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция ионов тяжелых металлов Zn (II), Pb (II), Cu (II), Fe (III) и Mo (VI) семенами фасоли. Установлено, что сорбционные свойства кожицы и кожуры фасоли сопоставимы с таковыми для известных искусственных и природных сорбентов, причем сорбционная емкость кожицы и кожуры на порядок превышают емкость семян. Сорбционная емкость кожицы и кожуры фасоли зависит от предварительной обработки сорбента, величины pH раствора, от исходной концентрации раствора и температуры.

2. Определены условия максимального вредного воздействия ионов тяжелых металлов Zn (II),

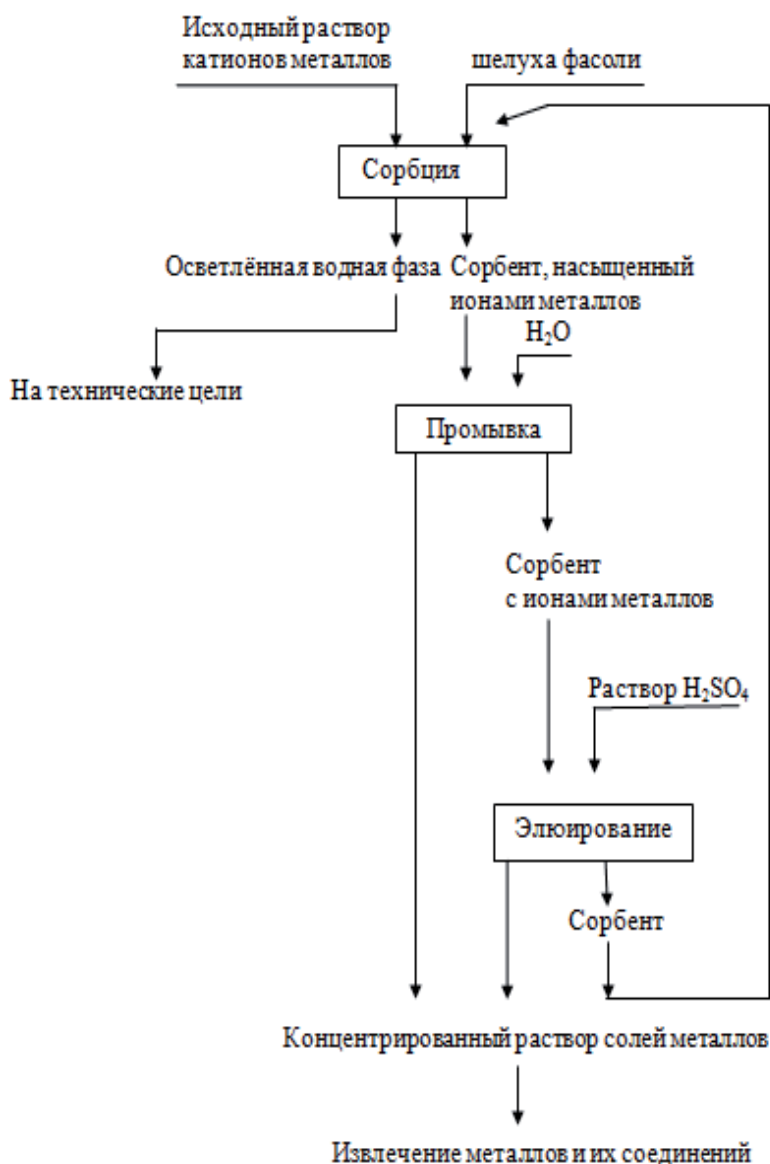


Рис. 2. Схема сорбции шелухой фасоли ионов тяжелых металлов

Pb (II), Cu (II), Fe (II), Fe (III) и Mo (VI) в зоне влияния сточных вод промышленных предприятий и выбросов экологически опасных составляющих.

2.1. Лучшие результаты сорбции получены при использовании кожуры и кожицы фасоли, предварительно выдержанных в щелочном растворе, а сорбцию осуществляют вблизи pH гидратообразования:

Ион	pH	τ, мин	C ₀ , г/дм ³	COE, мг/г
Zn (II)	5-6	60	4,3	43
Pb (II)	4-5	60	3,5-7,2	168-194
Cu (II)	4,0 - 5,5	50	2,2	59

2.2. Извлечение ионов железа (III) из водного раствора кожурой и кожицей фасоли, предварительно выдержанных в течение суток в 0,1 н растворе HCl или H₂SO₄, осуществляют сорбцией

при $pH = 1-2$ и $C_0 = 5,8 \text{ г/дм}^3$, $COE = 162 \text{ мг/г}$.

2.3. Сорбция ионов молибдена (VI) из водного раствора кожурой и кожицей фасоли при предварительной кислотой (серная кислота), водной или щелочной обработках сорбента осуществляется за время менее суток при $pH = 2-4$ и $C_0 = 1,1 \text{ г/дм}^3$, $COE = 42 \text{ мг/г}$, а при предварительной солянокислотной обработке сорбента – при $pH \leq 3$ и $C_0 = 1,2 \text{ г/дм}^3$, $COE = 56 \text{ мг/г}$.

2.4. Кожура и кожица фасоли селективно сорбируют ионы Fe (III) из смеси солей, содержащих ионы Fe (III) и Fe (II).

3. Предложен вероятный механизм рассматриваемых процессов сорбции, выявленных на основе анализа кинетических параметров процесса, определения лимитирующей стадии. Сорбция описывается уравнением пленочной кинетики – внешне-диффузионная область (стадия диффузии в слое жидкости, окружающей частицу сорбента). Однако при повышении концентрации диффузия переходит в область гелевой кинетики – внутридиффузионная область (лимитирующая стадия – диффузия ионов в объеме зерна сорбента). Нагрев увеличивает эффективность сорбции.

4. Исследования по извлечению ионов тяжелых металлов из сорбента, насыщенного ионами металлов, дают перспективу использования природных материалов для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Ионы тяжелых металлов могут быть извлечены из шелухи и кожицы фасоли, насыщенных этими ионами, промывкой дистиллированной водой и/или 0,5 н раствором серной кислоты, причем шелуха и кожица фасоли могут использоваться повторно.

5. Полученные результаты сорбции ионов Zn (II), Pb (II), Cu (II), Fe (III) и Mo (VI) семенами фасоли и анионов Cr (VI), Mo (VI) и W (VI) семенами клевера и люцерны свидетельствуют о высокой экологической опасности для растений и животных от ионов цветных металлов, попадающих в почву в результате деятельности промышленных предприятий и автотранспорта. В зоне влияния промышленных предприятий ионы цветных металлов могут накапливаться в растениях из почвы, особенно при сбросе неочищенных промышленных сточных вод и выбросов автотранспорта.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Проскуряков В.А., Шмидт Л.И.** Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. 463 с.
2. **Милованов А.В.** Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия. 1971. 382. с.
3. **Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.** Теория гидрометаллургических процессов. Изд. 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
4. **Патент 2393246 РФ** от 27.06.10, С22В 15/00, 3/24, С02F 1/28 БИ № 18 // Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З.А. / Способ извлечения ионов меди из водного раствора.
5. **Патент 2393248** от 27.06.10, С22В 19/00, 3/24, С02F 1/28, БИ № 18 // Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З.А. / Способ извлечения ионов цинка из водного раствора.
6. **Патент 2394776 РФ** от 20.07.10, С02F 1/64, 1/28, 101/20, 103/16, БИ № 20 // Воропанова Л.А., Гагиева З.А., Пухова В.П. / Способ извлечения ионов железа из водного раствора.
7. **Патент 2394775 РФ** от 20.07.10, С02F 1/64, 1/28, 101/20, 103/16, БИ № 20 // Воропанова Л.А., Гагиева З.А., Пухова В.П. / Способ извлечения ионов свинца из водного раствора.
8. **Патент РФ 2454372**, от 27.06.2012, С02F 1/28, В01J 20/24, С02F 103/20, БИ № 18 / Способ извлечения ионов молибдена (VI) из водного раствора кожицей фасоли // Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З.А.
9. **Воропанова Л.А., Гетоева Е.Ю., Рубановская С.Г., Пастухов А.В.** Использование семян бобовых для сорбции хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) // Химическая промышленность, № 9, 1998 г. С. 52–60.

SORPTION OF IONS OF HEAVY METALS BY SEEDS OF BEAN CULTURES

Voropanova L.A., Pukhova V.P.

Voropanova L.A. – Doctor of technical Sciences, Professor of the North Caucasian mining and metallurgical institute (state technological university), Vladikavkaz (lidia_metall@mail.ru).

Pukhova V.P. – graduate student North Caucasian mining and metallurgical institute (state technological university), Vladikavkaz.

Abstract. Conditions of the maximum harmful effects of ions of heavy metals on seeds of the bean cultures getting to the soil in a zone of influence of sewage of the industrial enterprises and emissions of ecologically dangerous components are defined.

Keywords: sorption, bean cultures, heavy metals.