

Kartel N. T., Kupchik L. A., Mardanenko V. K., Strelko V. V.

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS BY PECTIN'S AND PECTIN CONTAINING PREPARATION "PECTOPAL"

The outcomes quantitatively describing complexing ability of pectin's of various origin and pectin containing preparation "Pectopal" in relation to ions of heavy metals are indicated. It is shown that ability of pectin's in binding of heavy metal ions can be amplified by the components of a clay mineral — palygorskite.

УДК 541.138

Тарасенко Ю. О., Зарубицька Л. І., Копил С. А.

ВІДНОВНА СОРБЦІЯ МІДІ НА СИНТЕТИЧНОМУ АКТИВНОМУ ВУГІЛЛІ

Досліджена сорбція та електрохімічний розряд іонів міді на синтетичних вуглецевих сорбентах. Встановлено, що відновна сорбція міді на активному вугіллі реалізується за відсутності кисню. Розряд іонів міді на вугільних електродах складається з послідовних стадій адсорбції та розряду.

Вилучення міді з розчинів активним вугіллям (АВ) становить суттєвий практичний інтерес для утилізації міді з промислових розчинів, очистки стічних вод, приготування міднених вугільних електродів киплячого шару, формування сорбентів-катализаторів в протигазній техніці, створення комбінованих мідно-вугільних редоксних систем глибокого знекиснення контурних вод електростанцій та багатьох інших задач. Крім того, дослідження взаємодії міді з АВ є важливим для розвитку теорії відновної сорбції (ВС) — самовільного електрохімічного відновлення іонів електропозитивних металів у процесі їх сорбції із розчинів на вуглецевих сорбентах [1].

У запропонованій статті представлено результати дослідження сорбції та електрохімічного розряду іонів міді на синтетичних вуглецевих сорбентах в модельних системах:

де A^{n+} — іони SO_4^{2-} або Cl^- , O_2 , H_2O , (1)

Вибір для дослідження системи (1) зумовлений рядом причин. АВ, особливо його синтетичні модифікації, як відомо, характеризується більш вираженими сорбційними, іонообмінними та відновними властивостями порівняно з технічними вуглецьми, а також підвищеною міцністю, що забезпечує його стабільну роботу та тривале використання. Мідь вибрана як модельний об'єкт, тому що електрохімічний "розряд-іонізації" міді проходить стадійно, зона "розряду-іонізації" лежить у досить вузькому інтервалі потенціалів (у межах електрохімічної стійкості води). Крім того, електрохімічні процеси з участю міді проходять без значної перенапруги.

Як об'єкт досліджень використовували синтетичне АВ сферичної грануляції типу СКН, отримане на основі вінілпіридинових іонообмінних смол, із такими характеристиками: об'єм сорбційних пор за бензолем $\sim 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$; питома поверхня за БЕТ $\sim 980 \text{ м}^2/\text{г}$. Активоване вугілля попередньо прожарювали в атмосфері аргону при $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Окиснене вугілля (СКН⁰) обробляли СКН концентрова-

ною азотною кислотою до COE -2,5 мг-екв/г. Робочими розчинами слугували нейтральні 0,1 н розчини сульфату та хлориду міді (II).

Для проведення адсорбційних досліджень в системі (1) наважки вугілля СКН (активованого та окисненого) заливали розчинами CuSO_4 та CuCl_2 з вмістом міді 0,8 мг/мл та витримували до досягнення рівноваги. Концентрацію міді в розчинах визначали потенціодинамічним методом з точністю до 0,01 мг/мл.

Для електрохімічних вимірювань використовували скляну комірку, заповнену електролітами. Робочими електродами були Cu , Pt -дроти; вуглецевим мікроелектродом була гранула вугілля СКН (або СКН^0) 0,5–2,0 мм у діаметрі з металічним струмоміподводом, заохленим у поліхлорвінілову трубку. Анодом була Pt -пластинка, електродом порівняння $-\text{Ag}/\text{AgCl}$. Вимірювання здійснювали на комплексі апаратури, що складалась із потенціостату HA-50G та комп'ютера PC-MD 75 , з'єднаного з плотером MP 4200 . Потенціали перераховані відносно стандартного водневого електроду.

Всі досліді здійснено при температурі $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Одержані сорбційні результати показують, що за звичайних умов реалізації системи (1), тобто при контакті її з киснем, адсорбція міді як із сульфатних, так і з хлоридних середовищ на обох типах вугілля незначна і не перевищує 5–6 мг/г. При цьому на окисненому вугіллі адсорбція міді дещо більша, ніж на активованому (6,75 мг/г порівнянню з 4,25 мг/г).

Необхідно відмітити, що раніше вже [2] вивчалась адсорбція іонів міді на активованому беззольному вугіллі при різних рН (нейтральне та кисле середовища). Було показано, що в кислому середовищі адсорбція катіонів міді падає практично до нуля, що пояснюється незначною специфічною (тобто незалежною від знака заряду поверхні адсорбенту) сорбцією цих іонів.

Катіонні форми міді в нейтральних та кислих середовищах не утримуються на поверхні активованого вугілля через її позитивний заряд. Але навіть на поверхні окисненого вугілля, яке є катіонообмінником, адсорбція катіонів міді незначна. Таким чином, іонообмінні механізми відсутні; не проявляється також і специфічна взаємодія іонів міді з активними центрами матриці вуглеців.

Пряме електрохімічне відновлення іонів міді на поверхні АВ також не реалізується, тому що потенціал відновлення Cu^{2+} нижчий за потенціал поверхні АВ у системі (1) в присутності кисню (рис. 1). Дійсно, стандартний потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ дорівнює 0,337 В, причому в реальних розчинах з низькою концентрацією міді він, фактично, ще нижчий, тоді як стаціонарний потенціал газового кисневого електроду, який встановлю-

ється на АВ за цих умов, перебуває на рівні 0,6 В, тобто суттєво вищий за потенціал міді. Це перешкоджає термодинамічній відновній сорбції міді за даних умов.

Відновну сорбцію міді на поверхні АВ можна було б здійснити, зробивши потенціал його поверхні більш негативним. Для цього потрібно виявити умови електрохімічної поведінки міді в процесах сорбції. Тому були проведені потенціодинамічні вимірювання електрохімічного розряду іонів міді на вуглецевих електродах.

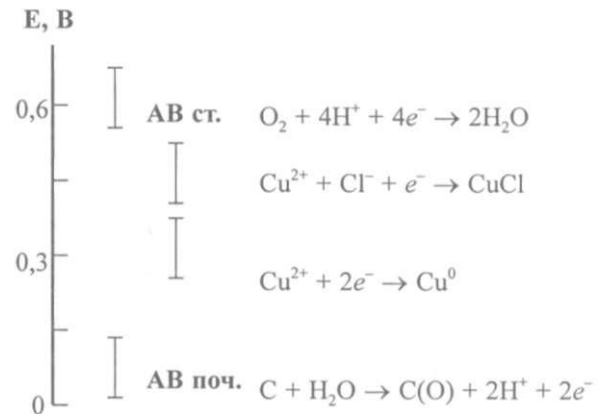
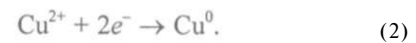
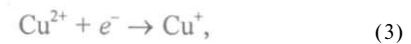


Рис. 1. Схема потенціалів при відновній сорбції міді в системі (1)

Отримані результати свідчать, що на вуглецевих електродах спостерігаються суттєві відмінності в процесах розряду міді, порівняно з металевими електродами. Встановлено, що на металах відновлення іонів міді проходить в одну стадію (один пік на катодній кривій), що відповідає рівнянню:



Як видно з рис. 2, де показані циклічні потенціодинамічні I-E-криві, отримані на вуглецевих електродах у розчинах CuSO_4 та CuCl_2 , на них фіксується два чітких послідовних катодних піки при 0,00 В та при -0,25 В. Перший пік відповідає процесу утворення одновалентної міді:



другий — металічної міді:



На графітових електродах у розчині сульфату міді [3,4] так само як і на металах фіксується лише один пік розряду міді при $-(0,300-0,400)$ В. Таким чином, вугілля СКН повільніше віддає електрони порівняно з графітом та металами (Cu , Pt).

Для визначення особливостей перебігу електрохімічних процесів "розряду-іонізації" міді на ву-

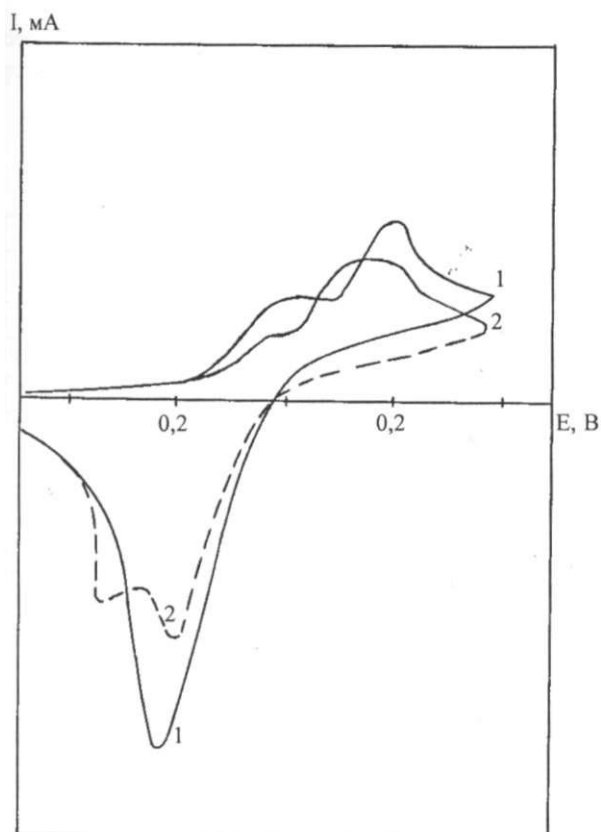


Рис. 2. Циклічні I-E-криві, зняті на вуглецевих мікроелектродах в 0,1 N розчинах CuSO_4 (1) і CuCb (2). Швидкість розгортки потенціалу $v = 20 \text{ мВ/с}$

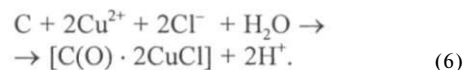
гільних електродах були отримані циклічні I-E-криві при різних швидкостях розгортки потенціалу (5–100 мВ/с); результати проаналізовані за загальноприйнятими електрохімічними методиками [5, 6]. Сукупність одержаних даних показує, що для

досягнення стану катодного розряду міді необхідне лише незначне зниження потенціалу; встановлено також, що процесу розряду міді передуює процес адсорбції.

Для того, щоб зробити потенціал поверхні АВ нижчим, були проведені експерименти з адсорбцією міді з сульфатних та хлоридних розчинів на активованому вугіллі в системі (1) за відсутності кисню. Одержані результати показали, що в цьому випадку на поверхні вугілля в сульфатних розчинах іони міді відновлюються згідно з рівнянням:



Утворення металічної фази міді на поверхні вугілля спостерігали візуально та додатково підтвердили результатами рентгенофазового аналізу зразків сорбентів. У хлоридних розчинах процес проходить інакше: на першій стадії утворюються іони Cu^+ відповідно до процесу (3), які далі в присутності хлорид-іонів формують на поверхні АВ осад CuCl згідно з сумарним рівнянням:



Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що відновна сорбція міді на АВ реалізується внаслідок зменшення потенціалу його поверхні за відсутності кисню і залежно від аніонного складу розчину утворюється або металічна мідь, або нерозчинні поверхневі комплекси. При цьому, розряд іонів міді на вугільних електродах проходить у дві стадії. За умови безструмового процесу саме активоване вугілля є відновником.

1. Тарасенко Ю. А., Резник Г. В., Багреєв А. А., Лысенко А. А. Восстановительная сорбция как метод разделенного выделения металлов из растворов // Журн. физ. химии. — 1993. — 67, № 11. — С. 2333–2335.
2. Стражеско Д. Н., Бронштейн В. Н. К вопросу о специфической адсорбции катионов тяжелых металлов // УХЖ. — 1949. — 15, № 1. — С. 53–65.
3. Chu A. K., Fleischmann M., Hills G. I. Packed bed electrodes. I. The electrochemical extraction of copper ions from dilute

- aqueous solutions // J. Appl. Electrochemistry. — 1974. — № 4. — P. 323–330.
4. Yaniv D., Ariel M. Electrodeposition and stripping at graphite cloth electrodes in a flow-through cell // J. Electroanal. Chem. — 1981. — № 129. — P. 301–303.
5. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. — М.: Мир, 1974. — 552 с.
6. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по осциллографической полярографии. — М.: Высш. школа, 1973. — 112 с.

Tarasenko Y. O., Zarubyt'ska L. I., Kopyl S. A.

THE REDUCTIVE SORPTION OF COPPER ON SYNTHETIC ACTIVE CARBONS

Study of sorption and electrochemical discharge of copper ions on synthetic carbonic sorbents. It is established that reductive sorption of copper on active carbons takes place in the absence of oxygen. The discharge of copper ions on carbon electrodes includes of adsorption and discharge stages.