



УДК 544.726.3

Конкурентная сорбция катионов меди(II) и свинца(II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах

Байгозин Д.В.^{1,2}, Калинкина Л.М.², Митилинеос А.Г.², Кынин А.Т.¹¹Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет, Санкт-Петербург²ООО «Аквафор», Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 24.10.2013 г.

Аннотация

В статье приведены теоретические и экспериментальные данные по конкурентной сорбции катионов тяжелых металлов Cu^{2+} , Pb^{2+} , на коммерчески доступных и экспериментально полученных ионообменных сорбентах в форме волокон и гранул.

Ключевые слова: Конкурентная сорбция, тяжелые металлы, ионообменные волокна

Theoretical and experimental data about competitive adsorption of heavy metal ions Cu^{2+} , Pb^{2+} onto commercially available and synthesized ion exchange materials in fiber and granular form were examined.

Keywords: competitive adsorption, heavy metals, ion-exchange fibers

Введение

Задача эффективного удаления катионов тяжелых металлов из воды – это глобальная задача, которая стоит не только перед промышленностью (при очистке промышленных стоков горнообогатительных и гальванических производств или при получении ультрачистой воды в производстве электронных компонентов и т.д.), но и перед бытовой водоочисткой. В питьевой водоподготовке особенно важно обеспечить максимально возможную полноту извлечения высокотоксичных ионов тяжелых металлов [1]. Это налагает особые требования как на скорость сорбции, так и на селективность удаления загрязнителя [2].

При наличии в растворе, контактирующем с ионообменным материалом, помимо удаляемого иона, других ионов, схожих по химической природе, имеет место процесс конкурентного связывания. В общем случае итоговые равновесные концентрации как целевых, так и фоновых ионов в растворе, контактирующем с сорбентом, определяются не только начальными концентрациями присутствующих ионов, но также селективностью сорбента (ионита) [3]. При этом концентрация целевых ионов (ионов подлежащих удалению), может быть на несколько порядков ниже, чем концентрация фоновых ионов. Учитывая, что на практике отсутствие конкурирующих ионов наблюдается только в очень редких случаях, изучению конкурентного связывания придается все большее значение при разработке материалов и систем для водоочистки [4].

В настоящей работе изучается конкурентное связывание катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , обладающих различным механизмом связывания, на коммерчески доступных и синтезированных в лаборатории ионообменных сорбентах. Особое внимание уделено волокнистым материалам, из-за их успешного применения при решении задач промышленной и бытовой водоочистки [5]. В данной работе был исследован ряд сорбционно-активных материалов. Волокнистые ионообменные материалы (иониты): марки Фибан X1 (FX1), АК22В (F22), К4 (FK4) производства ИФОХ НАН Беларуси, материалы Панион 02 (PN2), 03 (PN3), 05 (PN5) производства «ИМТ-Фильтр», Аквален-2 (AQ2) производства ООО «Аквафор», экспериментальные образцы материалов A20, A40, A50, полученные в лаборатории ООО «Аквафор», а также макропористые ионообменные смолы Lewatit TP207 (LTP), и CNPLF (LCN) производства Lanxess (Германия).

Теоретическая часть

Для математического описания однокомпонентной (неконкурентной) сорбции разработано большое количество моделей [6], большинство из них, после соответствующих преобразований, применимы и к многокомпонентным системам.

Линейная изотерма (изотерма Генри)

В области низких концентраций, при незначительной степени заполнения поверхности сорбента, изотерма сорбции упрощается до уравнения $X_{\text{eq}} = K C_{\text{eq}}$. В случае низких концентраций допустимо пренебречь как взаимодействиями между ионами одного вида, так и между различными ионами, при этом значения сорбции становятся независимыми от концентраций других ионов [7].

Степенные изотермы (варианты уравнения Фрейндлиха)

Степенное уравнение вида $X_{\text{eq}} = K C_{\text{eq}}^{1/n}$ в некоторых случаях может быть применено для описания ионообменных равновесий [8]. В случае конкурентного связывания уравнение учитывает возможность связывания с сорбентом ионов всех видов. Один из вариантов уравнения подобного вида представлен ниже (1) [9].

$$X_i = \frac{n_i X_{\infty} K_i C_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j^{n_j}} \quad (1)$$

Изотермы на основе уравнения Лэнгмюра

Уравнения ионного обмена, аналогичные уравнению изотермы сорбции Ленгмюра (2), в большинстве случаев успешно описывают экспериментальные данные для обмена ионов тяжелых металлов на ионитах. Для учета влияния других ионов на процесс сорбции часто используют расширенное уравнение (3) [9]. В случае двух ионов уравнение приобретает вид изотермы Макгэма-Бентона (4). При этом каждая из изотерм при симбатном повышении концентраций конкурирующих ионов должна принимать классический вид.

Однако, по экспериментальным данным, такой вид изотерм наблюдается редко [10]. В случаях различных отклонений от классического вида зависимости используется модифицированный вид уравнения (5). В этом случае вводится дополнительный параметр η , описывающий вытеснительное взаимодействие между катионами и часто зависящий от концентрации. Также вместо величины предельной адсорбции по каждому из ионов $X_{\infty, i}$, рассчитываемой из предельной сорбции

данного иона в неконкурентных условиях, используется суммарная предельная адсорбция X_{∞} по всем ионам.

$$X = \frac{X_{\infty} KC}{1 + KC} \quad (2)$$

$$X_i = \frac{X_{\infty, i} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (3)$$

$$X_{1(2)} = \frac{X_{\infty, 1(2)} K_{1(2)} C_{1(2)}}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (4)$$

$$X_i = \frac{X_{\infty} (K_i C_i) / \eta_i}{1 + \sum_{j=1}^n (K_j C_j) / \eta_j} \quad (5)$$

Эксперимент

Для приготовления всех растворов использовались реактивы качества не ниже ч.д.а. и бидистиллированная вода. Необходимую для экспериментов величину рН получали добавлением азотной кислоты.

Перед проведением экспериментов все ионообменные материалы промывали раствором хлорида натрия (10 г/л), а затем бидистиллированной водой до нейтральной величины рН смыва.

Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Shimadzu® AA-6800. Измерения рН проводились с использованием рН-метра Metrohm®. Для отделения образцов ионообменных материалов от раствора использовался инертный фильтрующий материал PGI 3500 (полипропилен).

Синтез волокон 20А – 50А.

Синтез полиамфолитных волокон был осуществлен на основе литературных данных [11]. Навески полиакрилонитрильного волокна марки НИТРОН Б с длиной волокон 4-6 мм массой 10,0 г заливали 200 мл водного раствора, содержащего 100 г/л гидроксида натрия и 20 (образец «20А»), 40 (образец «40А») или 50 (образец «50А») г/л гидразина. Реакционную смесь выдерживали при 80°С при периодическом перемешивании, время модификации во всех случаях составляло 30 минут. Полученное волокно отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального рН и отсутствия (<5 мкг/л) [12] гидразина в смыве.

Изучение кислотно-основных свойств.

Емкости по кислотным и основным группам определяли по классическому методу [13] титриметрическим определением остаточной концентрации соляной кислоты или гидроксида натрия в растворах после проведения ионного обмена.

Изучение связывания тяжелых металлов.

Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} на ионообменных материалах проводили в закрытых полипропиленовых конических колбах объемом 250 мл. 0,20-0,50 г сорбентов (в пересчете на сухой вес), заливали 100 мл раствора содержащего равное количество ионов каждого исследуемого металла ($C_{i,0}$ =0,05, 0,1, 1, 10, 50 ммоль/л), при рН 5.00 ± 0.25 и перемешивали на перемешивающем устройстве (180

об/мин) при 20 ± 2 °С в течение суток. После отделения образца измеряли остаточные концентрации ионов тяжелых металлов в растворе ($C_{i,eq}$).

Математическая обработка

Полученные результаты пересчитывали в значение равновесной адсорбции на материалах для каждого из ионов металлов (ммоль/г): $X_i=f(C_{Cu(II)}, C_{Pb(II)})$. Результаты представляли в виде изотерм, затем, рассчитывали параметры конкурентного связывания.

Обсуждение результатов

Кислотно-основные свойства

Результаты изучения кислотно-основных свойств сорбентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кислотно-основные свойства материалов

| Материал | AQ2 | FX1 | F22 | LTP | FK4 | LCN | A20 | A40 | A50 | PN2 | PN3 | PN5 | |
|----------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| СОЕ, мг- экв/г | - СООН | 2.1 | 5.7 | 2.4 | 4.4 | 4.9 | 6.0 | 5.6 | 6.3 | 7.1 | 5.2 | 3.2 | 3.8 |
| | -NHR | 0.2 | 0.8 | 3.0 | 2.2 | 0.0 | 0.0 | 0.8 | 1.7 | 2.1 | 2.6 | 1.4 | 2.4 |

Статические обменные емкости по кислотным и основным группам характеризуют не только возможности материала по ионному обмену, но также, в случае тяжелых металлов, комплексобразующие свойства. В данном случае, наибольшим сродством к ионам меди(II) должны обладать материалы, имеющие не только карбоксильные, но и аминные группы.

Изотермы конкурентного связывания

Построены изотермы конкурентного связывания в координатах C_{eq} (мг-экв/л)- X_{eq} (мг-экв/г) (рис. 1).

Исходя из хода изотерм, можно заключить, что во всех случаях, кроме материалов FX1 и PN5, уравнение Макгэма-Бентона (4) не выполняется. Однако, изотерма суммарной адсорбции, в большинстве случаев, принимает классическую форму Ленгмюра. Искажения характерны, в первую очередь, для изотермы обмена катиона с более низким сродством (X_2) и происходят из-за его постепенного вытеснения, по мере увеличения концентрации свыше "точки насыщения", ионом с большим сродством к иониту (X_1).

Так для материалов AQ2, F22, FK4, LCN по мере увеличения начальных концентраций после достижения насыщения и приближения значения суммарной адсорбции к асимптоте ($X_{Cu+Pb,\infty}$) происходит вытеснение (замена) ионов Cu^{2+} ионами Pb^{2+} . В случае сорбентов LTP, A40, A50 заметна обратная ситуация – замена ионов свинца(II) ионами меди(II). Суммарное значение адсорбции, при этом, не изменяется. В случае оставшихся материалов (A20, A40, PN2) происходит пересечение изотерм, т.е. смена селективности к катионам при увеличении концентрации. По всей видимости, объяснением этого феномена может служить взаимодействие с некоторыми активными центрами не катионов, а заряженных агломератов соединений свинца(II) (A20) или меди(II) (A40, PN2), приводящее к резкому увеличению значения сорбции.

Обобщенный вид большинства полученных изотерм приведен на рис 2А. Хотя изотерма суммарной адсорбции, как упоминалось выше, схожа с классической, определить все параметры по уравнениям (1) или (5) для отдельных ионов без

построения трехмерных графиков, в общем случае, не удается. Последние, по результатам дополнительных исследований системы AQ2 - Cu^{2+} - Pb^{2+} , имеют вид схожий с положительной частью гиперболического параболоида, рис. 2В ($\text{Pb}(\text{II})$, катион с большим сродством) и рис. 2С ($\text{Cu}(\text{II})$, катион с меньшим сродством). Схожие результаты для бинарной конкурентной сорбции, получены, например, в работе [14].

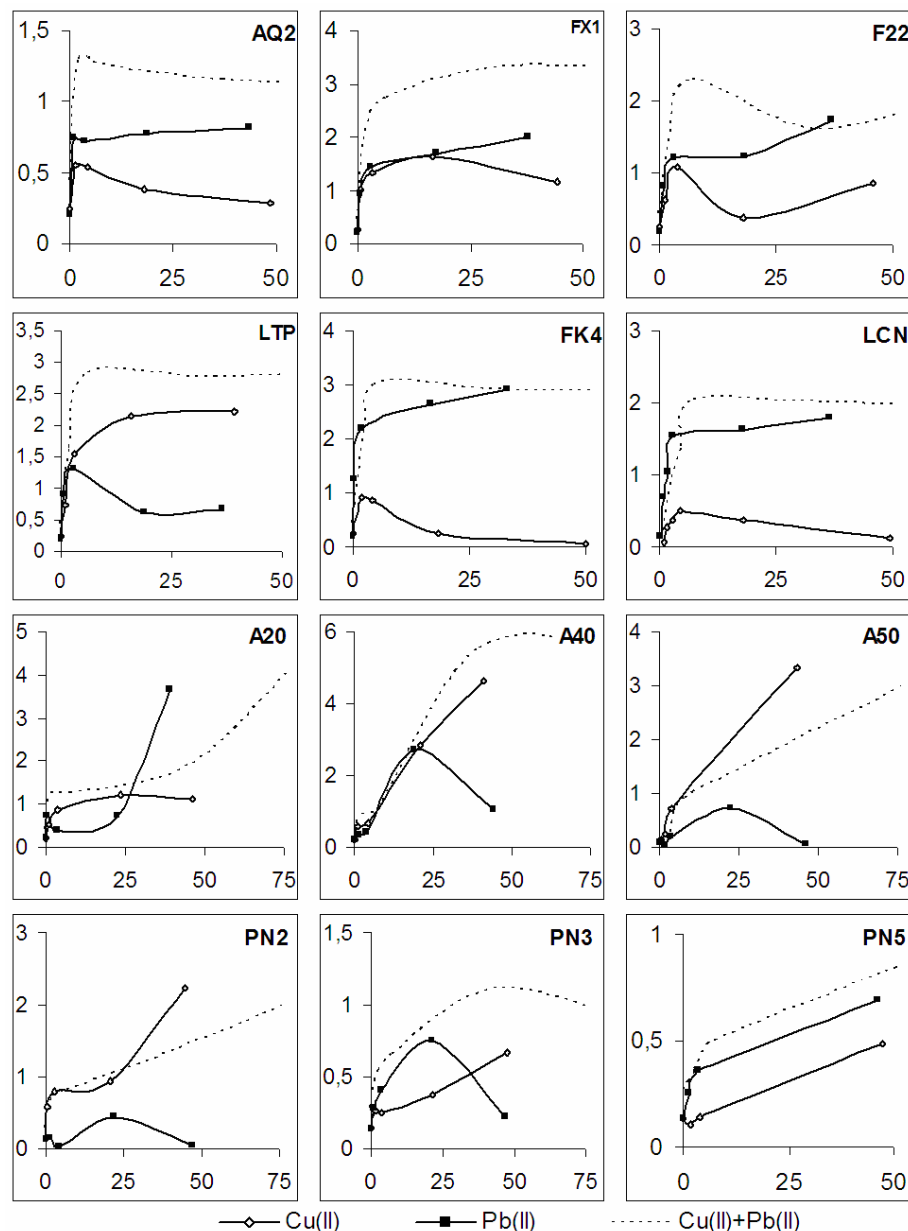


Рис. 1. Экспериментальные изотермы конкурентного связывания $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Pb}(\text{II})$

Следует отметить, что рис 2А, а также все приведенные выше изотермы являются сечениями трехмерных изотерм по диагонали $\theta - X - C1+C2$. Вертикальные сечения, параллельные осям $\theta - C1$ для $X1$ и $\theta - C2$ для $X2$, образуют классические изотермы. В случае $X1$ их ход мало отличается от такового для однокомпонентного раствора, а в случае $X2$ – значение X_∞ определяется, в первую очередь, вакантными группами, оставшимися после заполнения катионом с большим сродством части ионообменной емкости.

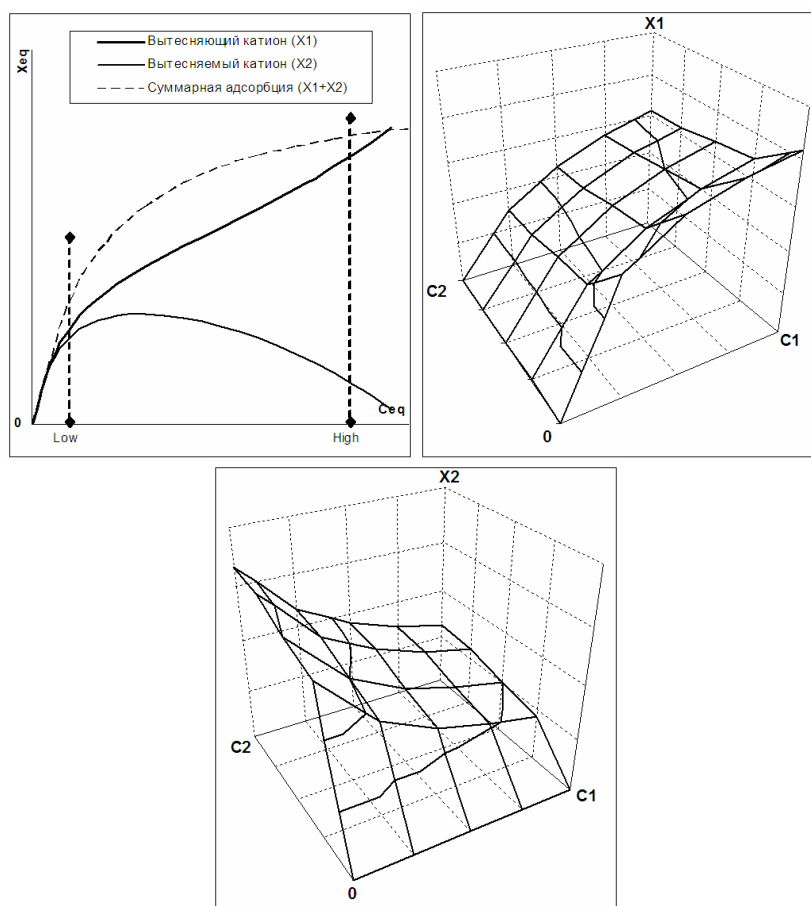


Рис. 2. Обобщенный вид изотерм конкурентной сорбции для двух катионов

Расчет характеристик конкурентного связывания

По результатам математической обработки трехмерной изотермы системы AQ2 - Cu^{2+} - Pb^{2+} не удалось подобрать достоверные значения параметров по модели (1). Исходя из модифицированной формы уравнения Ленгмюра с достоверностью, характеризующейся $R^2=0,89$ при $K_{\text{Cu}}=23,8$; $K_{\text{Pb}}=69,1$; $X'_{\infty}=2,4$ мг-экв/г подобраны параметры для уравнения (5): $\eta_{\text{Pb}}=1$; $\eta_{\text{Cu}}=1+0,013C_{\text{Pb}}$ (Рисунок 3). Т.е. как и во многих других работах, например [15], параметр η для вытесняемого компонента оказался зависим от концентрации вытесняющего компонента.

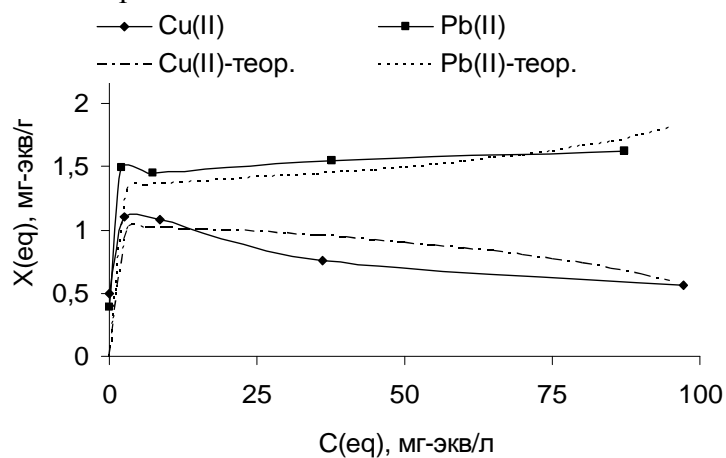


Рис. 3. Обработка двумерной изотермы AQ2 по модифицированному уравнению Ленгмюра

Исходя из полученных данных, можно заключить, что с теоретическими результатами большинства моделей (1), (4), (5), обычно коррелируют две области изотерм для системы ионит-медь(II)-свинец(II): низких концентраций (линейные изотермы) и полного насыщения ($X_i \rightarrow X_{\infty, i}$ по обоим ионам). Параметр η , характеризующий вытеснительное взаимодействие, сложен для вычисления и, при этом, слишком зависит от состава раствора. Поэтому для описания изученных взаимодействий рассчитаны три основные константы.

1) Аналог константы Генри для ионного обмена при низких концентрациях (“<Low” рис.2А).

2) Коэффициент селективности для низких концентраций, описывающий относительное сродство катионов к наиболее энергетически выгодным группам полиамфолита ($K'_{Cu/Pb} = C(eq)_{Cu} / C(eq)_{Pb}$).

3) Коэффициент селективности для значений сорбции при насыщении (“>High” рис.2А), характеризующий общее сродство материала к ионам (аналогично).

Дополнительным аргументом в пользу такого упрощения может служить то, что первый и второй параметры оказываются полезны при работе в условиях, близких к условиям бытовой водоочистки (табл. 2), второй - в условиях концентрирования и очистки промышленных стоков (табл. 3).

Низкие концентрации

Таблица 2. Константы связывания и коэффициенты селективности (K') для области низких концентраций

| | AQ2 | FX1 | F22 | LTP | FK4 | LCN | A20 | A40 | A50 | PN2 | PN3 | PN5 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| K_{Cu} | 23.8 | 97.9 | 36.6 | 2.33 | 12.1 | 0.08 | 4.88 | 68.5 | 143 | 48.7 | 46.6 | 3.7 |
| K_{Pb} | 69.1 | 95.1 | 16.7 | 1.17 | 6.13 | 0.72 | 7.95 | 35.8 | 41.1 | 68.9 | 92 | 1.02 |
| $K'_{Cu/Pb}$ | 0.34 | 1.03 | 2.19 | 1.99 | 1.97 | 0.11 | 0.61 | 1.91 | 3.48 | 0.71 | 0.51 | 3.63 |

Область насыщения

Таблица 3. Коэффициенты селективности для области насыщения

| | AQ2 | FX1 | F22 | LTP | FK4 | LCN | A20 | A40 | A50 | PN2 | PN3 | PN5 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-----|------|------|
| $K''_{Cu/Pb}$ | 0.35 | 0.58 | 0.49 | 3.28 | 0.08 | 0.07 | 0.30* | 1.40 | 4.5* | 14* | 3.07 | 0.70 |

* - полное насыщение не достигнуто

Показано, что в условиях, приближенных к условиям бытовой водоочистки, в области низких концентраций, максимальной избирательностью к ионам меди(II), обладают материалы: Фибан-АК22Б, А-50 и Панион-5, к ионам свинца(II) – Аквален-2, Lewatit CNPLF и Панион-3.

В области высоких концентраций, условно соответствующих концентрациям ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий, максимальной конкурентной емкостью по ионам меди(II) обладали материалы: Lewatit TP207, А-50, Панион-2, по ионам свинца(II): Фибан-К4 и Lewatit CNPLF.

Заключение

Рассмотрены основные модели теоретического описания конкурентного связывания катионов тяжелых металлов на ионообменных материалах различной природы. Для выбранных ионообменных материалов экспериментально получены изотермы конкурентного связывания, определены параметры сорбционных

процессов в предельных случаях для низких и высоких концентраций ионов тяжелых металлов. Полученные данные использованы при разработке перспективных рецептур сорбционных смесей для модулей бытовых систем водоочистки марки Аквафор®.

Список литературы

1. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. // СанПиН 2.1.4.1074. 2001. С.3-6.
2. Lin L-C., Juang R-S. Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins // Chem. Eng. J. 2007. V.132 P. 205-210.
3. Yehua Zh., Jun Hua, Jianlong Wang Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan // J. Hazard. Mater. 2012. V.221. P.155-162.
4. Kang S-Y., Lee J-U., Moon S-H., Kim K-W. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater // Chemosphere. 2004. V.56. P.141-150.
5. Bagheri B., Abdouss M., Aslzadeh M.M., Shoushtari A.M. Efficient removal of Cr(III), Pb(II) and Hg(II) ions from industrial effluents by hydrolyzed/thioaminated polyacrylonitrile fibres // Iranian Polym. J. 2010. V.19. P.911-915.
6. Xue-song Wang, Yong Q. Equilibrium sorption isotherms for of Cu^{2+} on rice bran // Proc. Biochem. 2005. V.40 P.677-680.
7. Ho Y.S., McKay G. Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat // Adsorption. 1999. V.5. P.409-417.
8. Rengaraj S., Moon S.-H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins // Water Res. 2002. V.36. P. 1783-1795.
9. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash // Chem. Ing. Process. 2009. V.48. P.370-381.
10. Толмачев А.М. Описание адсорбционных равновесий // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.1 С.5-32.
11. Андреева И.Ю., Минько И.Л., Казакевич Ю.Е. Применение волокнистых сорбентов для очистки вод от ионов тяжелых металлов // ЖПХ. 1991. Т.6. 1276-1279.
12. Стандартный метод определения гидразина в воде // ASTM D1385. 2007.
13. Soldatov V.S. Potentiometric titration of ion exchangers // React. Func. Polym. 1998. V.38. P.73-91.
14. Lanjuan Li, Fuqiang Liu, Xiaosheng Jing, Panpan Ling, Aimin Li Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling // Water research. 2011. V.45. P.1177-1188.
15. Choy K.H., Porter J.F., McKay G. Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon // J.Chem.Eng. 2000, V.45, P.575-584.

Байгозин Денис Владиславович - аспирант кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Института металлургии, машиностроения и транспорта (ИММТ) Санкт-Петербургского

Baigozin Denis V. – graduate student of physico-chemistry department, Institute for metallurgy SPbPSU, research chemist of Aquaphor Corp., Saint-Petersburg, e-mail: denis.baigozin@aquaphor.ru

государственного политехнического
университета, -химик-исследователь ООО
«Аквафор», Санкт-Петербург

Калинкина Любовь Михайловна - химик-исследователь ООО «Аквафор», аспирант кафедры химической термодинамики и кинетики химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Митилинеос Александр Геннадиевич – зам. начальника химического отдела ООО «Аквафор», Санкт-Петербург

Кынин Александр Тимофеевич – д.т.н. профессор кафедры управления проектами Института информационных технологий и управления (ИИТУ) Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, Санкт-Петербург

Kalinkina Liubov M. – research chemist of Aquaphor Corp., graduate student of SPbSU, Saint-Petersburg

Mitilineos Alexander G. – deputy chief chemical dep. of Aquaphor Corp. , Saint-Petersburg

Kynin Alexander T. – PhD (Technology) professor, SPbPSU, Saint-Petersburg