



УДК 541.182.7

Сорбция тяжелых металлов на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленимином, из слабокислых сред

© 2019 Кац Э.М., Кузьмина Т.Г., Громьяк И.Н.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского
Российской академии наук. Москва

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2226

Методом динамических выходных кривых изучена кинетика сорбции тяжелых металлов (ТМ): Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb, а также макрокомпонентов H^+ , K^+ , Ca^{2+} из поверхностной воды с pH 3.7 на модифицированном ПЭИ–КЛТ при совместном присутствии компонентов и низких концентрациях ТМ в исследуемом растворе (0.3-1.5 мг/дм³). Рассчитаны значения сорбционных характеристик (коэффициенты распределения и кинетические характеристики). На примере H^+ , Cu, Cr показана возможность расчета динамики сорбции на ПЭИ–КЛТ из поверхностной воды с pH 3.7.

Ключевые слова: метод динамических выходных кривых, поверхностная вода pH 3.7, органоцеолит ПЭИ–КЛТ, тяжелые металлы, сорбционные характеристики, расчет динамики сорбции.

Sorption of heavy metals on organozeolite - clinoptilolite modified with polyethylenimine from weak acid solution

© 2019 Kats E.M., Kuzmina T.G., Gromjak I.N.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

The method of dynamic output curves was used to study the sorption of heavy metals (HM) Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb and macro-components H^+ , K^+ and Ca^{2+} from surface water with pH 3.7 on modified PEI–CLT in the joint presence of components and low concentrations (0.3-1.5 mg/l). Two parallel dynamic experiments were carried out for each linear 0.038, 0.013 and 0.0064 cm /s.

ICP-MS method was used for the analysis of metal concentrations in solutions, ISP-AES with service ICAP DUO Thermo Scientific (England) device. X-ray fluorescence (XRF) method was used to analyze the initial and spent sorbent samples. Detection limits were (mg/l): 0.001 for Cd, Cr, Cu, Zn, Sr; 0.002 for Ni; 0.01 for K, Na, Ca and 0.03 for Pb.

The values of the sorption parameters (distribution coefficients and kinetic characteristics) were studied. The distribution coefficients (ml/g) were for H^+ ion $6 \cdot 10^3$, for K^+ - $(1-5) \cdot 10^3$, for Cu^{2+} - $(2.6-3.1) \cdot 10^3$, for $Cr_2O_7^{2-}$ - $>1.8 \cdot 10^3$, for Pb - $>(3.2-5.8) \cdot 10^3$, for Ca^{2+} and Sr^{2+} - (200-400), and even lower for Cd, Ni, Zn.

HM sorption kinetics was estimated from the shapes of the dynamic output curves. For Cd^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} were limited by film diffusion kinetics. The dependences of the kinetic coefficients β HM of the linear flow rate were received. The kinetic coefficients β for the anion $Cr_2O_7^{2-}$ at pH3.7 were significantly lower than the corresponding data for the anion CrO_4^{2-} at pH6.7. The kinetic sorption of H^+ , K^+ were described by the particle diffusion; the corresponding values of the particle diffusion coefficients were for H^+ - 10^{-8} , for K^+ - $5 \cdot 10^{-10}$ cm²/s. On the example of H^+ , Cu^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ ions the possibility of calculating the dynamics of sorption on PEI–CLT from surface water with pH 3.6 was shown.

Keywords: surface water, organozeolite, heavy metals, dynamic method, sorption characteristics.

Введение

Известно, что природные цеолиты находят широкое применение для решения разнообразных задач очистки поверхностных, питьевых вод и создания геохимических барьеров. Обычно они используются в нейтральных растворах (рН 6-8). Для расширения областей применения цеолитов были созданы модифицированные органоцеолиты – многофункциональные сорбенты, где в качестве модификаторов применяются аминоксодержащие полимеры, например, полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) или полиэтиленимин (ПЭИ), а в качестве матрицы клиноптилолит (КЛТ) [1,2]. В результате модифицирования сорбенты наряду с катионными свойствами матрицы приобретает улучшенные механические характеристики (измельчаемость и истираемость), химическую устойчивость и анионообменные свойства

На основе цеолита Холинского месторождения, модифицированного ПЭИ, получен сорбент ПЭИ-КЛТ с анионообменной емкостью ~ 0.9 мг-экв/г, обладающий катионообменными, слабоосновными и комплексообразующими свойствами [3]. Этот сорбент характеризуется очень высоким сродством к уранилтрикарбонатному комплексу $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ в карбонатных средах. Показана возможность расчета динамики его сорбции даже из концентрированных растворов (0.5N NaCl) [4]. Важная особенность ПЭИ-КЛТ по сравнению с КЛТ – резкое ухудшение кинетических свойств по двухзарядным катионам (Sr, Ca) [5].

Из сравнительных динамических опытов по сорбции тяжелых металлов (ТМ) на КЛТ и ПЭИ-КЛТ при различных значениях рН следует, что значения коэффициентов распределения Cd, Ni, Zn при рН 3.6 невелики и близки для КЛТ и ПЭИ-КЛТ, а для Sr и Cu значительно превышают соответствующие значения на КЛТ. Получены высокие коэффициенты распределения H^+ ($1.9 \cdot 10^3$ см³/г) и K^+ ($2 \cdot 10^3$ см³/г) на ПЭИ-КЛТ. Значительное влияние ионной силы раствора на коэффициенты распределения отмечено только для CrO_4^{2-} и Sr^{2+} вследствие ионообменного механизма их сорбции. Коэффициенты распределения Cu, Ni, Zn, Cd мало зависят от ионной силы в интервале концентраций от $C=0.001$ до 0.26 N по NaCl [6].

Изучена динамика сорбции ТМ на ПЭИ-КЛТ из поверхностной воды при рН 6.7. Возможность расчета процесса проиллюстрирована на примере сорбции Cd на КЛТ и ПЭИ-КЛТ по линейной изотерме сорбции и внешнедиффузионной кинетики [7]. Методом «тонкого слоя» изучена кинетика сорбции ТМ при рН 6-8 и получены значения коэффициентов внутренней диффузии [8].

Цель работы – изучение сорбционных свойств ПЭИ-КЛТ по отношению к ТМ в слабокислых средах в целях дальнейшего возможного их использования для очистки промывных и сточных вод различных предприятий.

Эксперимент

В работе исследован образец ПЭИ-КЛТ, полученный модифицированием Холинского цеолита полиэтиленимином ПЭИ [3], зернением 0.25-0.5мм, предварительно переведенный в NaCl форму раствором 2N NaCl.

Рабочий раствор готовили на основе поверхностной воды (рН 7.5-8) подкислением до рН 3.7 раствором HCl и введением ТМ (мг/дм³): $C_{Cr}=0.74$, $C_{Ni}=0.74$, $C_{Cu}=0.7$, $C_{Sr}=1.55$, $C_{Zn}=1.03$, $C_{Cd}=1.76$, $C_{Pb}=0.31$, $C_K=4.2$ и $C_{Ca}=42$. Методом ионной хроматографии определены содержания анионов в исходном растворе (мг/дм³): $C_{Cl^-}=69$, $C_{SO_4^{2-}}=35$, $C_{NO_3^-}=11.2$.

Для изучения сорбционных свойств ПЭИ-КЛТ в слабокислых средах использован метод динамических выходных кривых [9]. Проведены воспроизводимые ди-

намические эксперименты в колонне 0.45 см^2 с использованием в каждом опыте 1г сорбента при скоростях течения раствора $v_1=0.038$, $v_2=0.013$, $v_3=0.0064 \text{ см/с}$. После завершения опытов отработанный и промытый сорбент разделялся на ряд фракций по высоте слоя для анализа содержания ТМ методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на приборе AXIOS Advanced (фирмы «PANalytical», В.В. Holland). Для этого отбирали и растирали по 0,1г как исходного, так и отработанных сорбентов. Пределы обнаружения методом РФА составили 0.001 мг/дм^3 для Cd, Cr, Cu, Ni, Sr; 0.002 мг/дм^3 – для Zn; 0.01 мг/дм^3 для K, Na, Ca; 0.03 мг/дм^3 для Pb.

Анализ содержания ТМ в рабочем и в прошедших через слой ПЭИ-КЛТ растворах проведен методом ISP-MS. Десорбция ТМ и макрокомпонентов проводилась раствором $0.2N \text{ HCl}$ в статических условиях ($m \sim 0.4 \text{ г}$, $V=200 \text{ см}^3$, $t_{\text{дес}}=66 \text{ дней}$). Анализ содержания ТМ и K, Na, Ca в десорбционных растворах проводился методом AES-ISP на приборе ICAP-6500 Duo Thermo Scientific (England).

Значения коэффициентов распределения рассчитывали по данным сорбции и десорбции ТМ, а также по данным РФА отработанных проб ПЭИ-КЛТ. Для определения кинетических характеристик использовали решения динамики сорбции для линейной изотермы сорбции и внешнедиффузионной кинетики (Cr, Cd, Cu, Pb), а также решения динамики сорбции для внутридиффузионной кинетики (H^+ и K^+) [9].

Обсуждение результатов

Все ТМ и макрокомпоненты поверхностной воды присутствуют в рабочем растворе в катионных формах, а Cr – в форме бихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [11]. На рис.1 представлены динамические выходные кривые ТМ и Ca^{2+} и K^+ при скорости течения $V=0.013 \text{ см/с}$. Двухзарядные катионы Sr^{2+} , Ca^{2+} с трудом проходят через слой модификатора. Их проскоковая концентрация $C_{\text{проск}}/C_0$ составляет порядка 0.9-1.0. Динамические кривые Cd, Zn, Ni характеризуются явлением вытеснения. Выходные кривые Pb и Cr не завершены. Данные РФА для верхнего слоя превышают значения для нижнего, что подтверждает факт незавершенности динамического опыта.

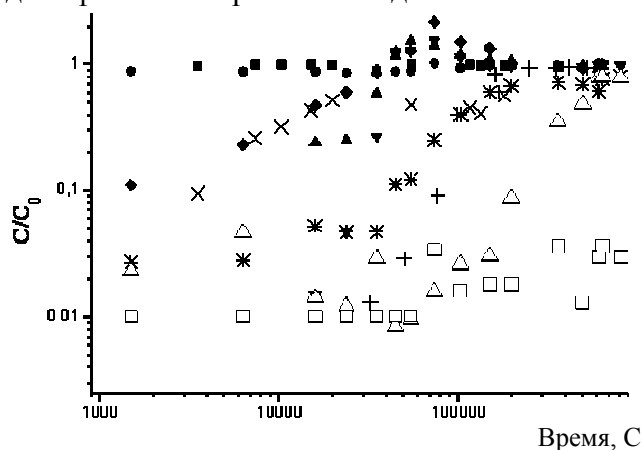


Рис. 1. Динамические выходные кривые сорбции Sr (■), Ca (●), Ni (◆), Zn (▲), Cd (▼), K^+ (ж), H^+ (+), Cr (X), Cu (Δ), Pb (□)

По мере прохождения динамических опытов исходная RNaCl форма сорбента постепенно переходит в RH по цеолиту (0.33 мг-экв/г) и RCa (0.48 мг-экв/г). Модификатор ПЭИ в значительной мере переходит из RCl формы в RHSO_4^- форму (0.54 мг-экв/г). Следствием этого значительная часть пропущенного через ПЭИ-КЛТ раствора нейтрализуется. Так, для $C_{\text{проск}}/C_0=0.1$ pH общего пропущенного раствора до проскока H^+ составит ~ 5.5 ; до проскока Cu – ~ 4.5 (рис.1).

Коэффициенты распределения ($K_{эфф}$) определены из динамических опытов по данным сорбции, десорбции ТМ и макрокомпонентов раствором 0.2N HCl, а также по данным РФА отработанного сорбента при минимальной скорости течения раствора $V=0.0064$ см/с с учетом средних данных по слою сорбента и их концентраций в исходном растворе (таблица 1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения $K_{эфф}$ ТМ и H^+ и K^+ из поверхностной воды с рН 3.7.

Ионы	С, мг/дм ³ в растворе	$K_{эфф}$, см ³ /г (по данным РФА)	$K_{эфф}$, см ³ /г, (из выходных кривых)	
			сорбция	десорбция 0.2N HCl
H^+ *	0.0002N	-	$1.6 \cdot 10^3$ *	-
K^+	4.2	$4.9 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
Cu^{2+}	0.68	$3.0 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^3$
$Cr_2O_7^{2-}$	0.74	$>1.1 \cdot 10^3$	$>1.9 \cdot 10^3$	$>1.7 \cdot 10^3$
Pb^{2+}	0.31	-	$>5.8 \cdot 10^3$	$>3.2 \cdot 10^3$
Ni^{2+}	0.8	69	~ 0	26
Zn^{2+}	1.1	179	~ 0	130
Cd^{2+}	1.76	-	~ 0	129
Sr^{2+}	1.78	480	-	277
Ca^{2+}	42	210	-	159

* - данные рН метрии, > - опыт не завершен

Однозарядные катионы K^+ и H^+ сорбируются на ПЭИ-КЛТ с высокими коэффициентами распределения за счет высокой селективности к КЛТ; Cr сорбируется на модификаторе ПЭИ за счет анионного обмена (сорбция может быть осложнена восстановительными процессами [12]); Cu, Pb – за счет комплексообразования с функциональными группами ПЭИ [10]. Данные десорбции показывают, что коэффициенты распределения Ca и Sr в динамическом опыте малы, а коэффициенты распределения Ni, Cd, Zn еще более незначительны (табл. 1).

Кинетические характеристики определяли по наилучшему сопоставлению экспериментальных динамических выходных кривых H^+ , K, Cu, Cr, Pb с теоретическими кривыми.

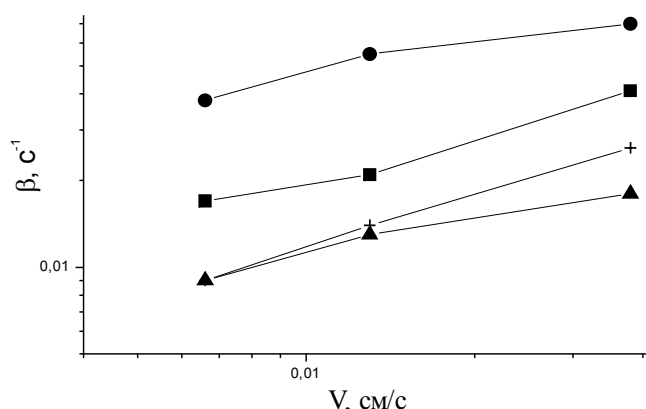


Рис. 2. Зависимость кинетических коэффициентов β Cu (■), Pb (+), Cr (▲), Cd (●) при рН 3.7 от линейных скоростей течения раствора

Микрокомпоненты Cr, Cd, Cu, Pb сорбируются в слое модификатора ПЭИ и по форме динамических выходных кривых соответствуют внешнедиффузионному

механизму кинетики и линейной изотерме сорбции. Зависимость рассчитанных значений кинетических коэффициентов (β) ТМ от линейных скоростей течения (v) приведены на рис. 2. Угол наклона зависимостей близок к теоретическому значению ($\text{tg}\alpha \sim 0.5$), что подтверждает внешнедиффузионный механизм кинетики их сорбции. Следует отметить значительное снижение значений β для Cr при pH 3.7 по сравнению с ранее полученными данными при pH 6.7 [7]. По-видимому, это связано с формой нахождения Cr в растворе в виде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при pH 3.7 [10] и более низкой подвижностью этого иона, чем аниона CrO_4^{2-} .

Катионы H^+ и K^+ сорбируются на КЛТ, на матрице ПЭИ-КЛТ. Значения коэффициентов внутренней диффузии рассчитаны по внутридиффузионному механизму сорбции и константе обмена: К 3 для H^+ и К 1.2 для K^+ и приведены в таблице 2.

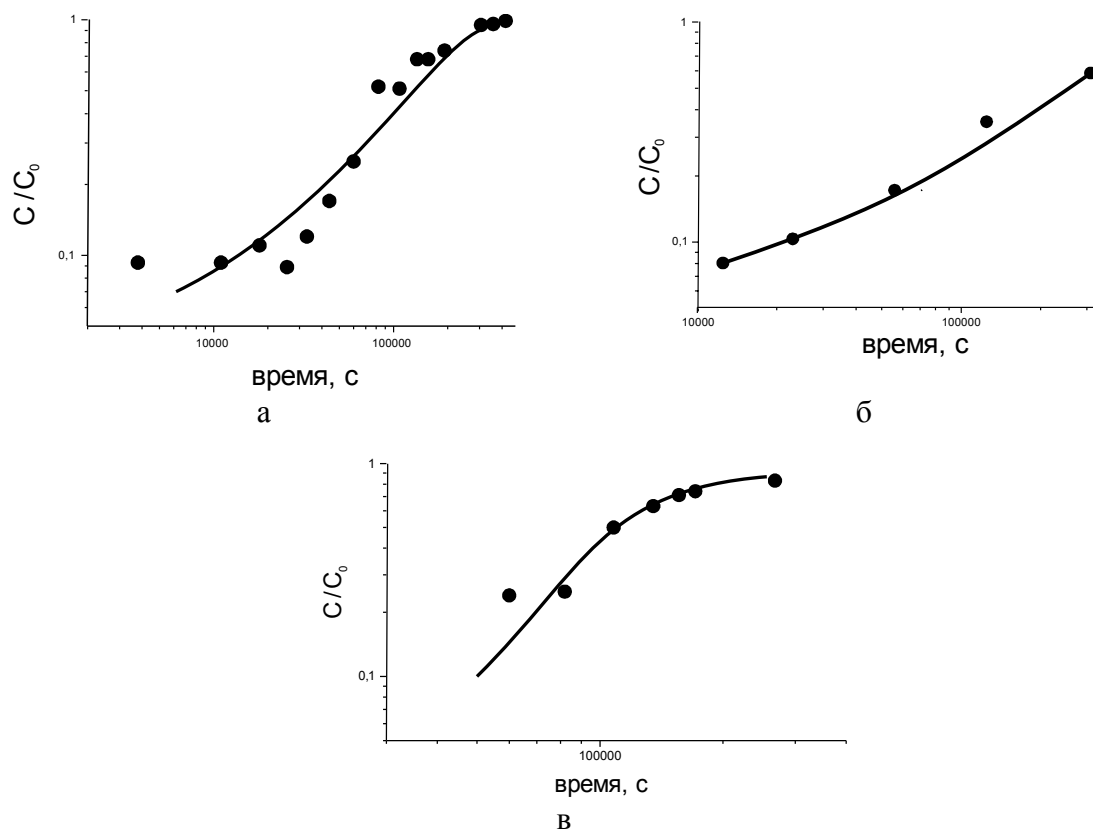


Рис. 3. Сопоставление расчета динамики сорбции (сплошные линии) Cr (а), Cu (б), H^+ (в) и эксперимента (точки).

Таблица 2. Коэффициенты внутренней диффузии H^+ и K^+ на ПЭИ-КЛТ при pH 3.7.

катион	$D_{\text{эфф}}, \text{см}^2/\text{с}$			$D_{\text{ср}}, \text{см}^2/\text{с}$
	$V=0.038 \text{ см/с}$	$V=0.013 \text{ см/с}$	$V=0.0064 \text{ см/с}$	
H^+	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$	$0.5 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}
K^+	$7.8 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$

Сопоставление расчета динамики сорбции ТМ на ПЭИ-КЛТ и экспериментальных результатов на примере Cu, Cr и H^+ проиллюстрировано на опыте, где масса сорбента $M=0.5\text{г}$, $S=0.57\text{см}^2$, $v=0.011 \text{ см/с}$, pH 3.6 (рис.3). Удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных данных подтверждает возможность использования выбранных моделей сорбции и полученных значений сорбционных характеристик для расчета процесса.

Заключение

Катионы H^+ , K^+ характеризуются высокими коэффициентами распределения при рН 3.7 к ПЭИ-КЛТ в силу их селективности к матрице сорбента. Хром, присутствующий в слабокислых средах в виде аниона $Cr_2O_7^{2-}$, проявляет высокое сродство к ПЭИ-КЛТ за счет анионного обмена; Си и Рв – главным образом, за счет процессов комплексообразования с модификатором ПЭИ.

Установлен внешнедиффузионный кинетический механизм сорбции Cr, Cd, Си и Рв. Получены зависимости кинетических коэффициентов β от линейной скорости течения раствора v . Кинетика сорбции H^+ , K^+ описывается внутридиффузионным механизмом. Получены соответствующие значения коэффициентов внутренней диффузии.

Правомерность расчета динамики сорбции тяжелых металлов на ПЭИ-КЛТ при рН 3.7 проиллюстрирована сопоставлением расчета динамики сорбции Си и Cr и катиона H^+ с экспериментом.

Список литературы

1. Никашина В.А., Гембицкий П.А., Кац Э.М., Бокша Л.Ф. и др. // *Изв. АН РАН серия хим.* 1994. № 9. С. 1550-1554.
2. Никашина В.А., Кац Э.М., Гембицкий П.А. // *Изв. АН РАН серия химическая.* 1994. № 9. С. 1555-1559.
3. Кац Э.М., Бокша Л.Ф., Галузинская А.М. // *Журн. прикладной химии.* 2001. Т. 74. Вып. 9. С. 1410-1412.
4. Кац Э.М., Никашина В.А., Серова И.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т.14. № 3. С. 406-412.
5. Кац Э.М., Галкина Н.К., Серова И.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т.12. № 3. С. 363-369.
6. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т.13. № 6. С. 808-814.
7. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2016. Т.16. № 1. С. 36-43.
8. Кац Э.М., Кузьмина Т.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2018 Т.18. № 4. С. 505-514.
9. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В., Смагин В.Н. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М. Наука. 1975. 326 с.
10. Гембицкий А.П., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. М. Наука. 1971. С. 97-100.
11. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М. Наука 1972. 219 с.
12. Евсикова Л.П. Автореферат диссертации. Воронеж. 1968. 21 с.

References

1. Nikashina V.A., Gembitskii P.A., Kats E.M., Boksha L.F. et al., *Izv. AN RAN seriya khim.*, 1994, No 9, pp. 1550-1554.
2. Nikashina V.A., Kats E.M., Gembitskii P.A., *Izv. AN RAN seriya khim.*, 1994, No 9, pp. 1555-1559.
3. Kats E.M., Boksha L.F., Galuzinskaya A.M., *Zhurn. prikladnoi khimii*, 2001, Vol. 74, No 9, pp. 1410-1412.
4. Kats E.M., Nikashina V.A., Serova I.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 406-412.
5. Kats E.M., Galkina N.K., Serova I.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 3, pp. 363-369.
6. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol.13, No 6, pp. 808-814.
7. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 1, pp. 36-43.
8. Kats E.M., Kuz'mina T.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018, Vol.18, No 4, pp. 505-514.
9. Senyavin M.M., Rubinshtein R.N., Komarova I.V. Galkina N.K. et al., *Osnovy rascheta i optimizatsii ionoobmennykh protsessov*, M., Nauka, 1975, 326 p.
10. Gembitskii A.P., Zhuk D.S., Kargin V.A. Polietilenimin. M., Nauka, 1971, 203 p.

11. Lavrukina A.K., Yukina L.V. Analiticheskaya khimiya khroma, M., Nauka, 1972, 219 p.

Кац Эсфирь Моисеевна – научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, тел. 8- 499-137-06-17

Кузьмина Татьяна Георгиевна – старший научный сотрудник лаборатории Методов исследования и анализа веществ и материалов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, тел. 8-916-887-27-70

Громьяк Ирина Николаевна - научный сотрудник лаборатории Методов исследования и анализа веществ и материалов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, тел. 8-916-431-88-99

12. Evsikova L.P. Avtoreferat dissertatsii. Voronezh, 1968, 21 p.

Kats Esfir M. – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, e-mail: esfirira@gmail.com.

Kuzmina Tatjana G. - senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, e-mail: kuzminatg@inbox.ru

Gromjak Irina N. - researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow