



УДК 541.183

Влияние природы лигандов на сорбцию ионов меди (II) активированными углями и ионообменными смолами

Смирнова Н.Н., Афонин Г.С.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир

Поступила в редакцию 21.12.2016 г.

В статье приведены результаты сравнительных исследований извлечения ионов меди из водных растворов в отсутствие/присутствии ЭДТА и аммиака с использованием активированного угля NWC и синтетической ионообменной смолы Dowex 50wx8. Рассмотрены кинетические и термодинамические особенности сорбционного процесса. Установлено хорошее соответствие экспериментальных результатов и модели псевдвторого порядка. Для математического описания статического равновесия в процессе сорбции были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Показано влияние природы лигандов на емкость сорбентов и кинетику сорбции ионов Cu(II) из модельных растворов.

Ключевые слова: сорбция, ионы тяжелых металлов, углеродные сорбенты, ионообменные смолы, изотермы сорбции

The influence of the ligands nature on the sorption of copper ions (II) by activated carbons and ion exchange resins

Smirnova N.N., Afonin G.S.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir

At present-day industry rate of development the sustainable use of water resources is one of the most crucial ecological tasks. The essential role in the developing water treatment technologies directed on the removal of heavy-metal ions, copper in particular, is assigned to the sorption methods. In present work an attempt to estimate the degree of influence of organic and nonorganic ligands nature presented in waste water on the sorption capacity of activated carbons and synthetic ion exchange resins has been done. The investigations were fulfilled on model systems with Cu (II) ion's concentrations 0.01 – 10000 mg/dm³ in the presence/absence of ammonia and EDTA. The content of Cu(II) ions in the solution has been controlled spectrophotometrically in the presence/absence of diethyldithiocarbamate and by AAS method. As sorbents were used activated carbon NWC and synthetic ion-exchange resin Dowex 50wx8. The kinetic and thermodynamic characteristics of the sorption process have been observed. For mathematical description of statical equilibrium for ion-exchange process Langmuir and Freundlich models have been used. It has been detected that in all considered systems in the presence of ligands the decrease of holding capacity has been observed. The degree of decrease ranges from 15 – 45%. Such difference, probably, is due to the influence of ligands and sorbent nature on the sorbent – ligand – metal complex formation. It has been stated that the presence of ligands leads to the sorption process rate decrease. In general, the sorption process passes in the mixed diffusion mechanism and can be sufficiently described by the kinetic model of pseudo second order.

Keywords: sorption, ions of heavy metals, carbon sorbents, ion-exchange resins, sorption isotherms

Введение

При современных темпах развития промышленности рациональное использование водных ресурсов является одной из актуальных задач экологии. В решении

этой задачи значительная роль отводится очистке сточных вод различных производств от вредных примесей как неорганической, так и органической природы. По экспертным оценкам [1, 2] к основным неорганическим загрязнителям следует отнести тяжелые металлы, в частности медь. Причем существенная роль в разрабатываемых водоочистных технологиях, направленных на удаление ионов тяжелых металлов отводится сорбционным методам [3]. Имеющиеся литературные данные указывают на эффективность использования для этой цели различных типов цеолитов, в том числе модифицированных [4, 5], твердого лигнина [6], отходов производств [7], активированных углей [8], синтетических ионообменных смол [9]. Однако многокомпонентность состава сточных вод предполагает возможность присутствия в них ионов тяжелых металлов в виде комплексов с органическими и неорганическими лигандами. В этом случае эффективность сорбентов будет в значительной степени определяться природой лигандов.

В настоящей работе предпринята попытка оценить характер влияния природы лигандов на сорбционную активность активированных углей и синтетических ионообменных смол по отношению к ионам меди (II).

Эксперимент

В качестве сорбентов в работе использовали синтетическую ионообменную смолу марки Dowex 50wx8 (Dow Chemical Company) и уголь активированный кокосовый марки NWC (ООО СЗК «Карбон»).

Растворы с концентрациями ионов меди (II) 0.01 – 100 мг/дм³ готовили на основе ГСО 7268-96 «Стандартный образец состава раствора ионов меди» и бидистиллированной воды. Для приготовления растворов с концентрациями 1-10 г/дм³ использовали хлорид меди (II).

Сорбционное равновесие изучали при температуре 25°C в статических условиях методом переменных концентраций. Для этого навеску воздушно-сухого сорбента массой 0.5 (0.1) г заливали 10 см³ раствора, содержащего ионы Cu²⁺ соответствующей концентрации. Эксперимент проводили в отсутствие/присутствии комплексообразователя (аммиак, ЭДТА) в течение 6 ч при периодическом перемешивании. Для анализа на содержание ионов меди отбирали надосадочную жидкость, образовавшуюся после фазового разделения растворов.

Для определения концентрации ионов меди применяли спектрофотометрический (спектрофотометр СФ-2000), основанный на способности ионов меди образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с диэтилдитиокарбаматом натрия и атомно-абсорбционный (атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ – Z.ЭТА.Т) методы.

Сорбционную емкость образцов рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{(c_0 - c)}{m} \cdot 0.01,$$

где S – сорбционная емкость образца, мг/г; c_0 и c – начальная и равновесная концентрации ионов меди в растворе соответственно, мг/дм³; m – масса сорбента, г.

Количество параллельных опытов составляло не меньше пяти. Результаты, описывающие экспериментальные данные, обрабатывали по теории ошибок. Доверительный интервал рассчитывали для уровня значимости 0.05. Время проведения кинетических исследований составляло 120 минут. Эксперимент проводили при постоянном перемешивании.

Обсуждение результатов

Известно, что в водных растворах двухвалентная медь присутствует в виде акваиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющего искаженную октаэдрическую или тетрагональную конфигурацию и стабилизированного за счет эффекта Яна-Теллера. Искаженный октаэдр характеризуют четыре короткие связи $\text{Cu}-\text{L}$ в одной плоскости и две длинные связи в транс-положении. В пределе такое удлинение двух транс-связей приводит к формированию структур, сходных с плоскими квадратными [10]. При введении в водный раствор лигандов происходит замещение молекул воды в аквакомплексе. Координация лигандов осуществляется за счет атомов азота или кислорода, при этом образуются весьма устойчивые комплексы меди (II) с одновременной дегидратацией катиона [10]. В присутствии аммиака формируются комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$, состав которых будет определяться соотношением комплексобразователь – лиганд [11]. Проведенные спектрофотометрические исследования показали, что в изученных растворах медь образует тетрааммиакат. Именно этой структуре соответствует спектр с максимумом поглощения при длине волны 640 нм. Наличие в растворах с pH от 3.0 до 6.0 ЭДТА приводит к образованию катионами меди (II) устойчивых растворимых комплексов CuEdta^{2-} ($\lg K_{\text{уст.}}=18.8$) с насыщенной координационной сферой комплексобразователя (гексадентатная координация ЭДТА) [12, 13].

В общем случае причину влияния природы лигандов на сорбционную активность сорбента следует искать в различии взаимодействия свободного иона и его комплекса с сорбционной поверхностью. Известно, что процесс сорбции может сопровождаться образованием тройных поверхностных комплексов двух типов: поверхность – металл – лиганд (тип А) и поверхность – лиганд – металл (тип В). Однако, насыщенность координационной сферы комплексобразователя препятствует образованию комплексов типа А [14].

Определяя природу сил, оказывающих влияние на сорбционные процессы в рассматриваемых системах сорбент–лиганд–металл, необходимо учитывать, что в случае активированных углей при доминировании Ван-дер-Ваальсовых сил изменение природы лиганда может способствовать появлению/изменению вклада реализуемых в системах сорбент/сорбат иных видов взаимодействий, в частности ионных или гидрофобных. Известно, что, с одной стороны, поверхность углеродных сорбентов, полученных активацией углей водяным паром в бескислородной атмосфере, обладает преимущественно свойствами анионообменников [15], а с другой – активированные угли характеризуются повышенной сорбционной способностью по отношению к органическим веществам за счет реализуемых в этом случае гидрофобных взаимодействий [16]. Следует также учитывать, что в комплексах CuEdta^{2-} этилендиаминтетрауксусная кислота не имеет свободных функциональных групп. В случае ионного обмена сорбция в основном реализуется за счет электростатических сил в приповерхностном слое зерен сорбента. Однако при продвижении сорбционного фронта вглубь зерен определенный вклад вносят координационные взаимодействия [17].

Можно полагать, что образование в растворах комплексов меди приведет к снижению сорбционной активности, как активированного угля, так и ионообменной смолы. Изотермы сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ образцами активированного угля и ионообменной смолы в отсутствие/присутствии аммиака и ЭДТА представлены на рис. 1. Для математического описания статического равновесия, устанавливающегося в процессе сорбции, были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. При обработке экспериментальных данных применяли следующие уравнения [18]:

$$\frac{c}{S} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{c}{Q},$$

где c – равновесная концентрация ионов в растворе, мг/дм³; S – равновесная сорбция, мг/г; Q , b – коэффициенты уравнения Ленгмюра.

$$\lg S = \lg P + \frac{1}{n} \lg c,$$

где P , n – коэффициенты уравнения Фрейндлиха.

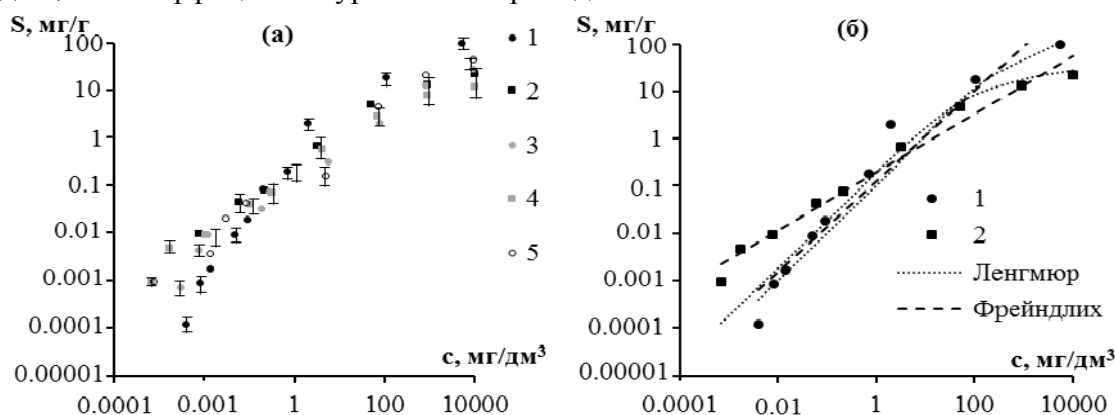


Рис. 1. Экспериментальные (а) и теоретические (б) изотермы сорбции Cu(II) на образцах ионообменной смолы (1, 3, 5) и активированного угля (2, 4, 6) в отсутствие (1, 2) и в присутствии аммиака (4, 5) и ЭДТА (3, 6).

В табл. 1 приведены значения коэффициентов изотерм сорбции Cu(II), соответствующие рассматриваемым математическими моделями. Результаты экспериментов вполне согласуются с высказанными выше предположениями. Присутствие в растворе в качестве лигандов аммиака приводит к снижению сорбционной емкости по меди активированного угля до 45%, а ионообменной смолы на 20-25%. В случае ЭДТА эти показатели составляют 15-20% и около 40% соответственно. Приведенные в табл. 1 значения коэффициентов детерминации и результаты, представленные на рис. 1(б), указывают на целесообразность использования модели Ленгмюра для описания сорбции Cu(II) на NWC и Dowex в области концентраций Cu(II) выше 1 мг/дм³. Модель Фрейндлиха демонстрирует хорошее соответствие в области низких концентраций ионов меди (менее 1 мг/дм³).

Таблица 1. Коэффициенты изотерм сорбции ионов Cu(II)

Сорбент	Лиганды	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Q, мг/г	b, дм ³ /мг	R ²	1/n	P	R ²
NWC	-	21.88	0.0081	0.998	0.614	0.193	0.975
	ЭДТА	15.29	0.0064	0.995	0.616	0.101	0.964
	NH ₃	10.38	0.0060	0.997	0.629	0.112	0.979
Dowex	-	113.64	0.0009	0.723	0.960	0.126	0.939
	ЭДТА	68.95	0.0003	0.729	1.015	0.018	0.974
	NH ₃	80.64	0.0005	0.812	0.975	0.053	0.968

Кинетические кривые сорбции ионов меди представлены на рис. 2. Из полученных данных следует, что скорость сорбции ионов меди на образцах NWC и Dowex максимальна в течение первых 40 мин сорбционного эксперимента, затем, по мере насыщения сорбатом, она уменьшается. В присутствии ЭДТА и NH₃ скорость сорбции ионов меди снижается независимо от вида сорбента. Наиболее ощутимое

снижение наблюдается в случае сорбции ионов меди в виде комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ на активированном угле и в виде комплекса CuEdta^{2-} на ионообменной смоле.

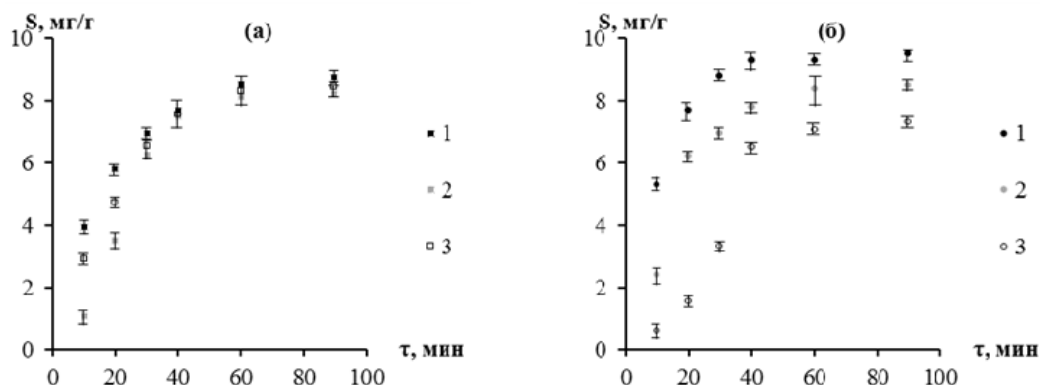


Рис. 2. Экспериментальные кинетические кривые сорбции $\text{Cu}(\text{II})$ на образцах активированного угля (а) и ионообменной смолы (б) в отсутствии (1) и в присутствии аммиака (2) и ЭДТА (3).

Общепринятым является тот факт, что сорбция катионов металлов на активированных углях и ионообменных смолах осуществляется по механизму адсорбции [18]. Так как сорбция – сложный многостадийный процесс, то кинетический анализ подразумевает выявление лимитирующей стадии, которая и определяет общую скорость процесса. При математической обработке экспериментальных кинетических кривых в настоящей работе использовали следующие уравнения [19]:

$$S_t = k_d \cdot \tau^{1/2} + C$$

$$\ln(S_e - S_t) = \ln S_e - k_1 \tau$$

$$\frac{\tau}{S_t} = \frac{1}{k_2 S_e^2} + \frac{\tau}{S_e},$$

где S_t – сорбционная емкость исследуемого образца за время сорбции τ , мг/г; S_e – равновесная сорбционная емкость исследуемого образца, мг/г; τ – время, мин; C – константа, мг/г; k_d , k_1 , k_2 – константы скорости согласно диффузионной модели, псевдопервому и псевдовторому порядкам, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$, мин^{-1} , $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для исследованных систем зависимость $S_t - \tau^{1/2}$ является мультилинейной, что характерно для диффузионного лимитирования сорбционного процесса [19]. Можно полагать, что и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне сорбента оказывают влияние на сорбцию ионов меди, т.е. сорбция протекает в смешаннодиффузионном режиме [20].

Для описания кинетических закономерностей сорбции ионов на активированных углях и ионообменных смолах широко используются уравнения для химических реакций псевдопервого и псевдовторого порядков [20, 21]. Значения параметров исследуемого процесса согласно диффузионной модели, моделей псевдопервого и псевдовторого порядков приведены в табл. 2.

Характер представленных на рис 2 (в, г) зависимостей и значения коэффициентов R^2 указывают на хорошее соответствие экспериментальных результатов рассматриваемого процесса и модели псевдовторого порядка. Учет вклада диффузионной составляющей необходим преимущественно на начальной стадии сорбции, ограниченной первыми 15-30 минутами эксперимента.

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции ионов Cu(II)

Сорбент	Лиганды	Диффузионная модель		Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
		k_d , мг·г ⁻¹ ·мин ^{-1/2}	R ²	k_1 , мин ⁻¹	R ²	k_2 , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	R ²
NWC	-	0.4995	0.955	0.0527	0.969	0.0065	0.996
	ЭДТА	0.4624	0.956	0.0525	0.941	0.0039	0.948
	NH ₃	0.4613	0.925	0.0469	0.924	0.0037	0.953
Dowex	-	0.5948	0.709	0.0563	0.952	0.0139	0.996
	ЭДТА	0.4530	0.859	0.0321	0.916	0.0037	0.928
	NH ₃	0.4661	0.879	0.0325	0.907	0.0040	0.953

Заключение

Сравнительные исследования сорбции ионов меди образцами активированного угля и ионообменной смолы в отсутствие/присутствии различных лигандов позволили определить степень влияния природы последних на равновесие и кинетику сорбционного процесса. Показано, что во всех рассматриваемых системах в присутствии лигандов наблюдается снижение емкости сорбентов. Степень снижения изменяется в диапазоне 15-45%. Ее различие, вероятно, обусловлено влиянием природы лигандов на формирование комплексов сорбент – лиганд – металл.

Изотермы сорбции в области низких концентраций ионов меди (менее 1 мг/дм³) хорошо описываются уравнением Фрейндлиха, а при концентрации Cu(II) выше 1 мг/дм³ – уравнением Ленгмюра.

Установлено, что присутствие лигандов приводит к снижению скорости сорбционного процесса. В целом процесс сорбции протекает в смешаннодиффузионном режиме и удовлетворительно описывается кинетической моделью псевдвторого порядка. Понимание основных термодинамических и кинетических закономерностей сорбционных процессов в исследованных системах открывает возможность не только для установления реализуемого в них механизма, но и, как следствие, – для управления рассматриваемыми процессами при практическом использовании в технологии водоочистки.

Список литературы

1. Данилов-Данильян В.И., Демин А.П., Пряжинская В.Г. и др. // *Водные ресурсы*. 2015. Т. 42. № 2. С. 1-20.
2. Данилов-Данильян В.И., Демин А.П., Пряжинская В.Г. и др. // *Водные ресурсы*. 2015. Т. 42. № 3. С. 1-26.
3. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск, УлГТУ. 2011. 201 с.
4. Svilović S., Rušić D., Stipišić R. // *J.Hazard. Mater.* 2009. Vol. 170. pp 941-947.
5. Djelad A., Morsli A., Robitzer M., Bengueddach A. et al. // *Molecules*. 2016. Vol. 15. No 109. pp. 1-15.
6. Brdar M., Takaš A., Šćiban M., Rakić D. // *Hem. Ind.* 2012. Vol. 66. No 4. pp. 497-503.
7. Thakur L., Parmar M. // *International Journal of Chemical and Physical Sciences*. 2013. Vol. 2. No 6. pp. 6-19.
8. Tumin N., A. Chuah A., Zawani Z., Rashid S. // *Journal of Engineering Science and Technology*. 2008. Vol. 3. No 2. pp. 180-189.
9. Lee I.-H., Kuan Y.-Ch., Chern J.-M. // *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 2007. Vol. 38. pp. 71-84.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М. Мир. 1979. 680 с.
11. Ануфриенко В.Ф., Шутилов Р.А., Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю. и др. // *Журнал неорганической химии*. 2012. Т. 57. № 9. С. 1368-1373.
12. Васильев В.П. Комплексоны и комплексоны. М. Химия. 1996. 460 с.

13. Gyliene O., Aikaite J. // *Polish Journal of Chemistry*. 2003. Vol. 77. pp. 99-104.
14. Nowack B. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36. No 19. pp. 4009-4015.
15. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М. Metallurgia. 2000. 352 с.
16. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Ленинград. Химия. 1990. 256 с.
17. Бобкова Л.А., Козик В.В., Петрова В.В., Односторонцева Т.В. // *Ползуновский вестник*. 2011. № 4-1. С. 83-87.
18. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел // Под ред. Парфитта Г., Рочестера К. М. Мир. 1986. 488 с.
19. Ugurlu M., Karaoglu H. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Vol. 159. pp. 173-178.
20. Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 5. С. 789-797.
21. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 5. С. 720-729.

References

1. Danilov-Danilyan V.I., Demin A.P., Pryzhinskaya V.G. et al., *Water Resources*, 2015, Vol. 42, No 2, pp. 1-20.
2. Danilov-Danilyan V.I., Demin A.P., Pryzhinskaya V.G. et al., *Water Resources*, 2015, Vol. 42, No 3, pp. 1-26.
3. Klimov E.S., Buzaeva M.V. Prirodnye sorbenty i kompleksony v oчитке stochnykh vod. Ul'yanovsk, UIGTU Publ., 2011, 201 p.
4. Svilović, S.; Rušić, D.; Stipišić, R., *J.Hazard. Mater*, 2009, Vol. 170, pp 941-947.
5. Djelad A., Morsli A., Robitzer M., Bengueddach A. et al., *Molecules*, 2016, Vol. 15, No 109, pp. 1-15. DOI:10.3390 / molecules21010109. Available at: www.mdpi.com/journal/molecules.
6. Berdar M., Takaši A., Šćiban M., Rakić D., *Hem. Ind.*, 2012, Vol. 66, No 4, pp. 497-503.
7. Thakur L., Parmar M., *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2013, Vol. 2, No 6. pp. 6-19.
8. Tumin N., A. Chuah A., Zawani Z., Rashid S., *Journal of Engineering Science and Technology*, 2008, Vol. 3, No 2, pp. 180-189.
9. Lee I.-H., Kuan Y.-Ch., Chern J.-M., *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2007, Vol. 38, pp. 71-84.
10. Cotton F. Albert, Wilkinson G. L., Gaus P. Basic Inorganic Chemistry. 3rd Edition, 1995, 856 p.
11. Anufrienko V.F., Shutilov R.A., Zenkovets G.A., Gavrilov V.Yu. et al., *Journal neorganicheskoi khimii*, 2012, Vol. 57, No 9, pp. 1368-1373.
12. Vasil'ev V.P. Kompleksony i kompleksony. M., Khimiya Publ., 1996, 460 p.
13. Gyliene O., Aikaite J., *Polish Journal of Chemistry*, 2003, Vol. 77, pp. 99-104.
14. Nowack B., *Environ. Sci. Technol.*, 2002, Vol. 36, No 19, pp. 4009-4015.
15. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Aktivnye ugli Rossii. M., Metallurgiya Publ., 2000, 352 p.
16. Koganovskii A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. Adsorbtsiya organicheskikh veschestv iz vody. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 256 p.
17. Bobkova L.A., Kozik V.V., Petrova V.V., Odносторонтseva T.V., *Polzunovskii vestnik*, 2011, No 4-1. pp. 83-87.
18. Parfitt G. D., Adsorption from solution at the solid/liquid interface. Academic Press, 1983, 416 p.
19. Ugurlu M., Karaoglu H., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, Vol. 159, pp. 173-178.
20. Sveshnikova D.A., Kunzhueva K.G., Ataev D.R., Ramazanov A.Sh. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 5, pp. 789-797.
21. Timofeev K.L., Usol'tsev A.V., Krayukhin S.A., Mal'tsev G.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 5, pp. 720-729.

Смирнова Наталья Николаевна профессор кафедры химии, д.х.н., Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир

Афонин Григорий Сергеевич - магистрант кафедры химии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир.

Smirnova Natalya N. – prof., grand Ph.D (chemistry), department of chemistry, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, e-mail: smirnovann@list.ru

Afonin Grigory S. – undergraduate of the chair of chemistry department, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir.