

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ CU(II) И PБ(II) ИОНИТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ИЗ ЖЕСТКОЙ И УМЯГЧЕННОЙ ВОДЫ

Д. В. Байгозин^{1,2}, Ю. А. Ситникова², А. Г. Митилинеос², А. Т. Кынин¹

¹ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, факультет
Технологии и исследования материалов, ²ООО «Аквафор», химический отдел

Поступила в редакцию 05.09.2012 г.

Аннотация. В статье описано исследование сорбции ионов тяжелых металлов, Cu(II), Pb(II) в жесткой и мягкой воде на трех материалах: смолах D113, D463, волокне Аквален-2.

Ключевые слова: Сорбция, тяжелые металлы, Аквален-2, жесткость

Abstract. Adsorption of heavy metal ions, Cu(II), Pb(II) from hard and soft water onto three ion-exchange materials: D113, D463, Aqualen-2 is reported in this paper.

Keywords: Adsorption, heavy metals, Aqualen-2, hardness

ВВЕДЕНИЕ

Селективное удаление тяжелых металлов из различных типов вод было и остается одной из важнейших задач водоочистки. Тяжелые металлы обычно присутствуют в питьевой воде в качестве примесей в следовых концентрациях, и, в силу их высокой токсичности, в российском санитарно-гигиеническом законодательстве установлены жесткие нормативы [1]. При этом концентрации катионов Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др., обеспечивающих обычный ионный фон природной воды, обычно выше на несколько порядков, что оказывает существенное влияние на процесс водоочистки [2]. Величина pH непосредственным образом определяет форму пребывания тяжелых металлов в растворе (гидратированные ионы, комплексные соединения, взвеси гидроксидов и пр.), что, в свою очередь, диктует требования к свойствам материалов и условиям процессов, применяемых в водоочистке [3].

Целью настоящей работы является изучение процесса удаления ионов тяжелых металлов на примере свинца и меди на фоне жесткости при слабощелочном pH, что моделирует условия доочистки питьевой воды, характерной для Воронежского региона: 1.6-2.0 мг-экв/л жесткости при pH 7.1 – 8.8 [4]. Также поставлена задача изучения данного процесса в предварительно умягченной воде, т.е. на фоне пониженной жесткости (<0.5 мг-экв/л) при слабокислом pH: 5-7.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На территории Воронежской области в течение года как кислотность, так и жесткость воды колеблется в широких пределах, поэтому в качестве модели для исследования выбраны параметры растворов в соответствии с требованиями международного стандарта NSF/ANSI 53-2007: для жесткой воды pH = 8.5 ± 0.1 и C(Ca²⁺) = 40 ± 4 мг/л (что соответствует уровню карбонатной жесткости 2 ± 0.2 мг-экв/л); для воды, прошедшей умягчение pH = 6.5 ± 0.1 и C(Ca²⁺) = 4.0 ± 0.4 мг/л (0.2 ± 0.02 мг-экв/л) [5].

Все растворы готовились на бидистиллированной воде. Для создания необходимых концентраций ионов металлов использовались соответствующие нитраты: свинца (II), меди (II), кальция. pH растворов доводился до требуемого значения добавлением гидрокарбоната натрия, либо азотной кислоты. Все реактивы, которые были использованы для экспериментов, имели квалификацию не ниже ЧДА.

Значения концентраций катионов тяжелых металлов определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Shimadzu® A-6800 (Shimadzu Corp., Japan), значения кислотности среды – при помощи pH-метра Metrohm® (Metrohm, Switzerland)

Материалами для исследования послужили образцы классических макропористых ионообменных смол, используемых в промышленной и бытовой водоочистке как для умягчения, так и для извлечения тяжелых металлов [6, 7]: карбоксильная D113 (Lanlang corp., Китай), хелатирующая

© Байгозин Д. В., Ситникова Ю. А., Митилинеос А. Г., Кынин А. Т., 2013

щая иминодиацетатная D463 (Taiyuan LTI Corp., Китай), а также волокнистый материал Аквален-2 (ООО «Аквафор», Россия), содержащий аминные и карбоксильные группы в соотношении 1:10 [8]. Более подробно свойства материалов приведены в таблице 1.

значения равновесной адсорбции (X_{eq}). Изотермы для трех материалов в двух типах воды: мягкой (М) и жесткой (Ж) по данным экспериментов (Рис.1, 3) а также отдельно для низких концентраций ионов тяжелых металлов (Рис.2, 4) приведены ниже.

Таблица 1

Свойства материалов

Материал	Аквален-2 (A2)	D113	D463
Функциональн. группы	-COOH, -NHR	-COOH	-N(CH ₂ COOH) ₂
Матрица	полиакрилонитрил	полиакрилат-дивинилбензол	стирол-дивинилбензол
Ионная форма	Na ⁺ /H ⁺	H ⁺ /Na ⁺	Na ⁺ /H ⁺
Размер частицы, мм	волокна d = 0.02, l = 3–4	гранулы d = 0.45 ± 0.25	гранулы d = 0.4 ± 0.1
Полная сорбционная емкость (H ⁺ /OH ⁻), мг-экв/г	2.4	11.8	7.1

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ионный обмен каждого из двух ионов тяжелых металлов изучался в статическом режиме на трех материалах при двух значениях жесткости и рН (всего 12 изотерм). Для этого навески материалов массой 1.00 г (сух.) помещали в конические колбы, содержащие по 100 мл модельных растворов ионов свинца или меди с концентрацией C_0 от 0.01 до 10 мг/л – для Pb²⁺ и от 0.05 до 50 мг/л для Cu²⁺. Колбы термостатировали 24 часа при 20°C при постоянном перемешивании с частотой 180 оборотов/мин. По окончании эксперимента сорбционный материал отделялся от раствора. Остаточная концентрация свинца и меди в растворе определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Для изучения кинетики ионного обмена, навески материалов массой 1.00 г помещали в конические колбы, содержащие по 100 мл модельных растворов различной жесткости и кислотности с концентрациями ионов свинца или меди равной: Pb²⁺ – 0.1 мг/л (10 ПДК по NSF/ANSI 53 [5]) или Cu²⁺ – 13 мг/л (10 ПДК по NSF/ANSI 53 [5]). Эксперимент проводили при 20°C и перемешивании с частотой 180 оборотов/мин. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты раствора, в которых определяли концентрации ионов тяжелых металлов в момент пробоотбора (C_t).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы ионного обмена.

Полученные результаты определения равновесных концентраций (C_{eq}) были пересчитаны в

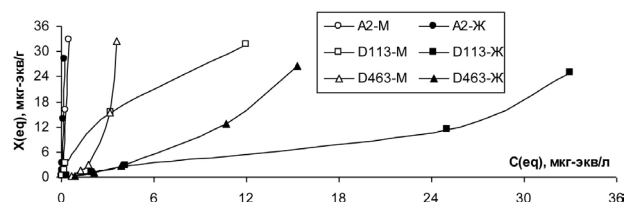


Рис. 1. Изотермы сорбции Cu(II)

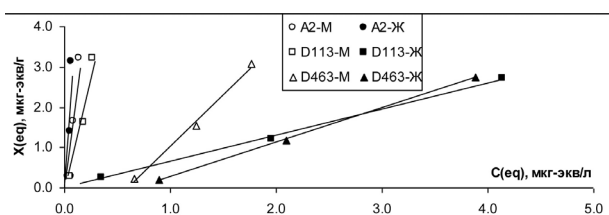


Рис. 2. Изотермы сорбции Cu(II) – низкие концентрации

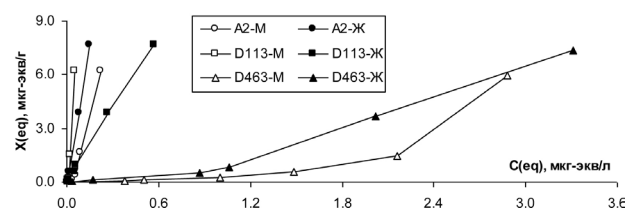


Рис. 3. Изотермы сорбции Pb(II)

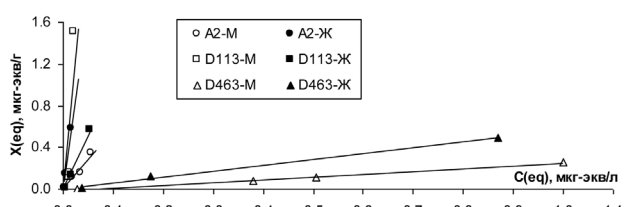


Рис. 4. Изотермы сорбции Pb(II) – низкие концентрации

По условиям экспериментов полное насыщение материалов ионами тяжелых металлов не достигалось ($X_{eq} \ll X_{\infty}$), для математического опи-

сания была выбрана линейная форма изотермы Ленгмюра (уравнение Генри) [9]:

$$X_{eq} = X_{\infty} K C_{eq} = K' C_{eq}$$

С использованием метода наименьших квадратов для каждого случая были рассчитаны обобщенные характеристики сродства материала к тяжелому металлу (Таблица 2).

Таблица 2

Сродство материалов к ионам тяжелых металлов в различных условиях

	$K'_{Cu(II)}$	$K'_{Pb(II)}$
A2-мягкая вода	20.3	5.6
A2-жесткая вода	36.4	34.2
D113-мягкая вода	21.9	23.6
D113-жесткая вода	1.30	20.8
D463-мягкая вода	1.8*	0.26
D463-жесткая вода	0.85*	0.57

* - Результат неточен из-за нелинейности начального участка изотермы

Исходя из вида кривых и рассчитанных результатов можно заключить, что конкуренция ионов кальция с ионами тяжелых металлов характерна, в первую очередь, для карбоксильной смолы D113: сродство к ионам меди в жесткой воде резко снижается. В случае иминодиацетатной смолы D463 эффект конкуренции не выражен. Для волокна Аквален-2 наблюдается обратная зависимость от наличия фона жесткости, что может быть объяснено депротонированием азотсодержащих комплексоующих групп при увеличении pH с 6.5 до 8.5. При сравнительном анализе материалов установлено, что Аквален-2 имеет более высокие значения сродства к обоим ионам тяжелых металлов на фоне жесткости. Это может быть обусловлено стерическим фактором, связанным с взаимным расположением комплексоующих групп [10], снижающим способность материала к комплексообразованию ионов жесткости.

Изучение кинетики ионного обмена

Ввиду различий в сорбционной емкости и сродстве ионов металлов к материалам, полученные результаты X_t были приведены к безразмерному параметру X_t/X_{eq} , описывающему степень приближения величины адсорбции к величине равновесной адсорбции (при $t \rightarrow \infty$). Результирующие кривые приведены на Рисунках 5-6.

В соответствии с классическими моделями кинетики ионного обмена [11], константа скорости обычно обратно пропорциональна квадрату радиуса гранулы ионита (Табл. 1). Результаты настоящего эксперимента, в целом, соответствова-

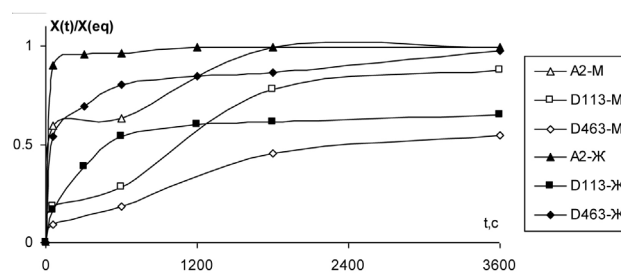


Рис. 5. Кинетика удаления ионов Cu(II)

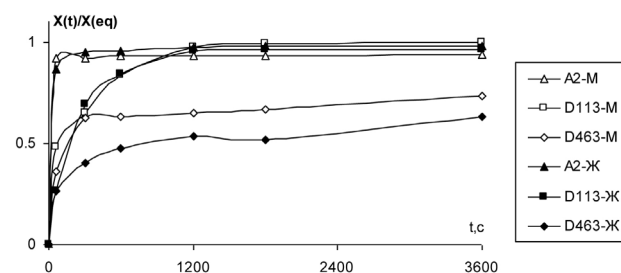


Рис. 6. Кинетика удаления ионов Pb(II)

ли указанным моделям, при этом, в большинстве случаев, наблюдается пропорциональная зависимость скорости ионного обмена от ионной силы раствора, обеспечиваемой, в первую очередь, ионами жесткости. Некоторое снижение скорости обмена при переходе к жесткой воде в случае удаления катионов Pb(II) материалом D463 связано, по всей видимости, с изменением свойств материала при изменении pH среды. Кроме того, исходя из формы кривых, гранулы смол D463 и D113 содержат труднодоступные поры, диффузия в которых замедлена, и эффективный обмен требует времени контакта, превышающего 1 час.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс сорбции ионов тяжелых металлов в жесткой и мягкой воде на трех материалах. Показано, что Аквален-2 обладает наибольшим сродством к ионам тяжелых металлов и проявляет наибольшую скорость их связывания на фоне ионов жесткости.

С использованием результатов исследования в ООО «Аквафор» был создан, испытан и выпущен в продажу модуль для фильтр-кувшина «Аквафор» В100-8 (специальное исполнение для г.Воронежа), на основе фильтрующей смеси, содержащей ионообменную смолу D113 и волокно Аквален-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централи-

зованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества / 2001.

2. Inglezakis V. J. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals / V.J. Inglezakis [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2005. — Vol. 46 — P. 202-215

3. Vaaramaa K. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange / K. Vaaramaa, J. Lehto // Desalination — 2003. — Vol. 155 — P. 157-165

4. Информационный бюллетень о состоянии геологической среды на территории Воронежской области // ОАО «Геоцентр-Москва» — 2011. — С. 56-61

5. National Science Foundation standard №53 // American National Standards Institute — 2007.

6. Biesuz R. Investigation on sorption equilibria of Mn(II), Cu(II) and Cd(II) on a carboxylic resin by the Gibbs–Donnan model / Raffaella Biesuz [et al.] // Talanta — 2001. — Vol. 55, № 3. — P. 541-550.

7. Pesavento M. Sorption of divalent metal ions on an iminodiacetic resin from artificial seawater / Maria Pesavento, Raffaella Biesuz Analytica //

Chimica Acta. — 1997— Volume 346, Issue 3. — P. 381 - 391

8. Байгозин Д.В. Изучение сорбции тяжелых металлов в присутствии конкурирующих ионов на трех ионообменных смолах и волокнистом ионообменном материале в модельных условиях / Байгозин Д.В., Ситникова Ю.А., Митилинеос А.Г. // Вода: химия и экология. — 2011. — № 11. — С. 64 - 70.

9. Rengaraj S. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis / S. Rengaraj [et al.] // J. Hazard. Mater. — 2007. — Vol. 143, № 1-2. — P. 469 - 477

10. Андреев И.Ю. Применение волокнистых сорбентов для очистки вод от ионов тяжелых металлов / И.Ю.Андреева, И.Л.Минько, Ю.Е.Казакевич // Журн. прикл. химии — 1991. — Vol. 6. — P. 1276 - 1282

11. Lin L-C. Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins / Lin L-C., Juang R-S. // Chem. Eng. J. — 2007. — Vol. 132 — P. 205 - 215

Байгозин Денис Владиславович — Аспирант. Санкт-Петербургский государственный политехнический институт, факультет Технологии и исследования материалов. ООО «Аквафор». Химик-исследователь; e-mail: denis.baygozin@aquaphor.ru

Ситникова Юлия Андреевна — ООО «Аквафор». И.О. начальника аналитической лаборатории; e-mail: yulia.sitnikova@aquaphor.ru

Митилинеос Александр Геннадиевич — ООО «Аквафор». Заместитель начальника химического отдела; e-mail: alexander.mitilineos@aquaphor.ru

Кынин Александр Тимофеевич — Профессор, д.т.н. Санкт-Петербургский государственный политехнический институт, факультет Инноватики; e-mail: akynin@mail.ru

Baygozin Denis V. — Postgraduate student. Saint-Petersburg state polytechnic University, Technology and materials research department. Aquaphor corp. Research chemist; e-mail: denis.baygozin@aquaphor.ru

Sitnikova Julia A. — Aquaphor corp., acting chief of analytical lab.; e-mail: yulia.sitnikova@aquaphor.ru

Mitilineos Alexander G. — Aquaphor corp., Deputy chief of chemical department; e-mail: alexander.mitilineos@aquaphor.ru

Kynin Alexander T. — PhD., Saint-Petersburg state polytechnic University, Innovates department, Professor e-mail: akynin@mail.ru