

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 42 – 47

STUDY OF SORPTION OF TRANSIENT METAL IONS BY A NEW MACROPOROUS ION-EXCHANGER

T. B. Kovrigina

A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kovriginat@mail.ru

Key words: transient metal ions, anionite, sorption capacity, sorption isotherms, kinetic curves, extraction degree.

Abstract. Sorption and kinetic properties of macroporous ion-exchanger based on glycidyl-derivative of monoethanolamine vinyl ether, allyl glycidyl ether and polyethyleneimine in relation to transient metal ions have been studied under static conditions from model sulphate solutions. Electron microscopy data have shown that the anionite has a developed fold surface, with a great number of macropores ranging in size from 0,985 to 8,677 nm. Sorption properties of the new anionite has been studied in relation to copper (II), nickel (II), cobalt (II) and zinc (II) ions, whose initial and equilibrium concentrations have been determined by the method of classical polarography. Sorption of copper, nickel, cobalt and zinc ions has been studied under static condition with the sorbent:solution ratio equal to 1:400, at the room temperature of $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, varying the concentration of metals in the sulphate solutions from 0,2 up to 2,6 g/l and their acidity in the pH limits from 0,8 up to 6,1 by adding 0,1 of normal H_2SO_4 solution. The duration of the contact of the sorbent and solutions is from 30 min to 7 days. It has been found that its sorption capacity under optimum conditions attains the following values: for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+} ions – 705,2; 598,8; 536,4 and 436,0 mg/g, respectively.

УДК 661.183.1:669(33+53+243+253)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НОВЫМ МАКРОПОРИСТЫМ ИОНИТОМ

Т. В. Ковригина

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: ионы переходных металлов, анионит, сорбционная емкость, изотермы сорбции, кинетические кривые, степень извлечения.

Аннотация. В статических условиях из модельных сульфатных растворов изучены сорбционные и кинетические свойства макропористого ионита на основе глицидилпроизводного винилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina по отношению к ионам переходных металлов. Данные электронной микроскопии показали, что анионит имеет развитую складчатую поверхность, пронизанную множеством макропор, размеры которых колеблются в пределах от 0,985 до 8,677 мкм. Исследованы сорбционные свойства нового анионита по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II), исходные и равновесные концентрации которых определяли методом классической полярографии. Сорбцию ионов меди, никеля, кобальта и цинка изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, комнатной температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, варьируя концентрацию металлов в растворах сульфатов от 0,2 до 2,6 г/л и их кислотность в пределах pH от 0,8 до 6,1 добавлением 0,1 н раствора H_2SO_4 . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 30 мин до 7 сут. Найдено, что его сорбционная емкость при оптимальных условиях достигает следующих значений: для ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} – 705,2; 598,8; 536,4 и 436,0 мг/г, соответственно.

Проблема очистки производственных сточных вод, начиная со второй половины XX века, является актуальной для всех стран мира. Одними из основных загрязнителей являются ионы цветных металлов, поступающие со сточными водами цехов различных предприятий добывающей и перерабатывающей промышленности. Накопление таких металлов является серьезной проблемой, поскольку реагентные методы не обеспечивают необходимой степени их извлечения из сточных вод, а существующее разнообразие физико-химических методов не всегда отвечает требованиям экологической безопасности и экономической эффективности [1, 2].

В настоящее время одним из перспективных направлений получения ионообменных материалов является применение реакционноспособных мономеров, содержащих в своем составе функциональные группы с одинаковой реакционной способностью [3, 4]. Использование их в качестве исходных продуктов позволяет проводить реакцию в мягких условиях, регулировать состав и свойства полиэлектролитов, тем самым, увеличивая их термическую и химическую устойчивость. Однако многие промышленные анионообменники, полученные на основе эписхлоргидрина (ЭХГ) (такие как АН-31, ЭДЭ-10П, АВ-16 и т.д.) с различными аминами отличаются низкой механической, термической и химической устойчивостью, что значительно влияет на продолжительность их применения и возможность работы в агрессивных средах. Поэтому актуальной задачей является получение новых сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью с возможностью эффективной регенерации и обладающих значительной долговечностью.

Целью данной работы является изучение извлекающей способности анионита на основе глицидилпроизводного винилового эфира моноэтаноламина (ДГЭ ВЭМЭА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленimina (ПЭИ) по ионам переходных металлов из модельных растворов.

Экспериментальная часть

Ионит на основе ДГЭ ВЭМЭА : АГЭ и ПЭИ синтезировали методом поликонденсации при массовом соотношении равном 1:1:2,5 соответственно, температуре 75°C и продолжительности 2 ч, с последующим отверждением реакционной массы при температуре 110°C в течение 48 ч. Затем ее измельчали и получали анионит с размерами частиц 0,5-1,0 мм. Методом потенциометрического титрования найдено, что полученный сорбент в ОН-форме является слабоосновным. Статическая обменная емкость анионита по 0,1 н раствору HCl составляет 14,7 мг-экв/г.

Сорбцию ионов меди, никеля, кобальта и цинка изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, варьируя концентрацию металлов в растворах сульфатов от 0,2 до 2,6 г/л и их кислотность в пределах pH от 0,8 до 6,1 добавлением 0,1 н раствора H_2SO_4 . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 30 мин до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали следующие соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 н раствора H_2SO_4 по волнам восстановления Cu^{2+} ($E_{1/2} = -0,16$ В), Ni^{2+} ($E_{1/2} = -1,12$ В), Co^{2+} ($E_{1/2} = -1,36$ В) и Zn^{2+} ($E_{1/2} = -1,02$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Структуру поверхности анионита исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM 6510LA фирмы JEOL (Япония) при разрешающей способности микроскопа $30 \text{ \AA} \cdot \text{см}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Авторами [5] синтезированы аниониты и по стандартным методикам определена влажность (W, %), статическая обменная емкость (СОЕ, мг-экв/г) и удельный объем и/или набухаемость ($V_{\text{уд}}$, мл/г) ионитов. Результаты исследований приведены в таблице.

Физико-химические свойства синтезированных анионитов

| Содержание ДГЭ ВЭМЭА : АГЭ : ПЭИ, мас.ч. | СОЕ, мг-экв/г | W, % | V _{уд} , мл/г | Содержание азота, % |
|---|------------------|---------|---------------------------|------------------------|
| 1,0 : 1,0 : 1,0 | 4,5 | 68,9 | 3,7 | 6,3 |
| 1,0 : 1,0 : 2,0 | 10,2 | 73,4 | 6,7 | 15,1 |
| 1,0 : 1,0 : 2,5 | 14,7 | 88,1 | 18,4 | 20,6 |

Методом электронной микроскопии было установлено, что полученный анионит имеет развитую складчатую поверхность, пронизанную множеством макропор, размеры которых колеблются в широких пределах от 0,985 до 8,677 мкм.

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции ионов меди, кобальта никеля и цинка.

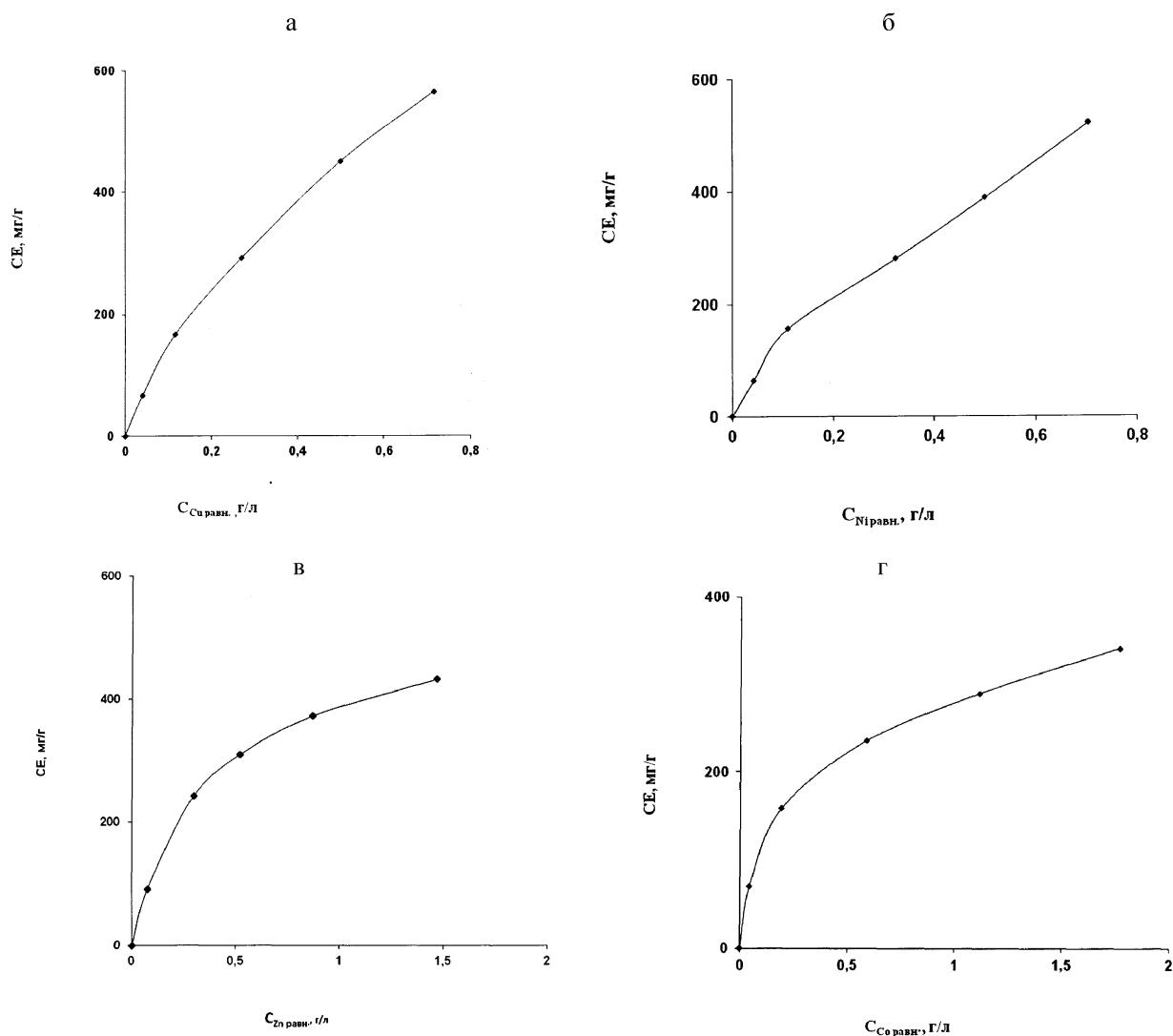


Рисунок 1 –Изотермы сорбции ионов Cu²⁺ (а), Ni²⁺ (б), Zn²⁺ (в) и Co²⁺ (г) Продолжительность контакта 7 сут.

Изотерма сорбции ионов Cu²⁺ полученным анионитом (рисунок 1 а) показывает, что увеличение концентрации растворов CuSO₄ приводит к возрастанию СЕ. При их извлечении из раствора, содержащего 2,1 г/л меди, емкость достигает значения 565,6 мг/г.

Наклон изотермы сорбции ионов Ni²⁺ синтезированным анионитом (рисунок 1 б) свидетельствует о том, что он обладает довольно высокой избирательностью по отношению к ионам Ni²⁺.

Из рисунка 1 в видно, что с повышением концентрации растворов $ZnSO_4$ СЕ анионита возрастает, достигая наибольшего значения 433,2 мг/г при извлечении из раствора, содержащего 2,55 г/л цинка.

В случае сорбции кобальта (рисунок 1 г) установлено, что повышение его концентрации в растворах приводит к значительному увеличению СЕ анионита.

Влияние кислотности раствора на извлечение ионов различных металлов представлено на рисунке 2 (C_{Me} ; г/л: Cu – 2,1; Ni – 1,8; Zn – 2,24; Co – 2,8).

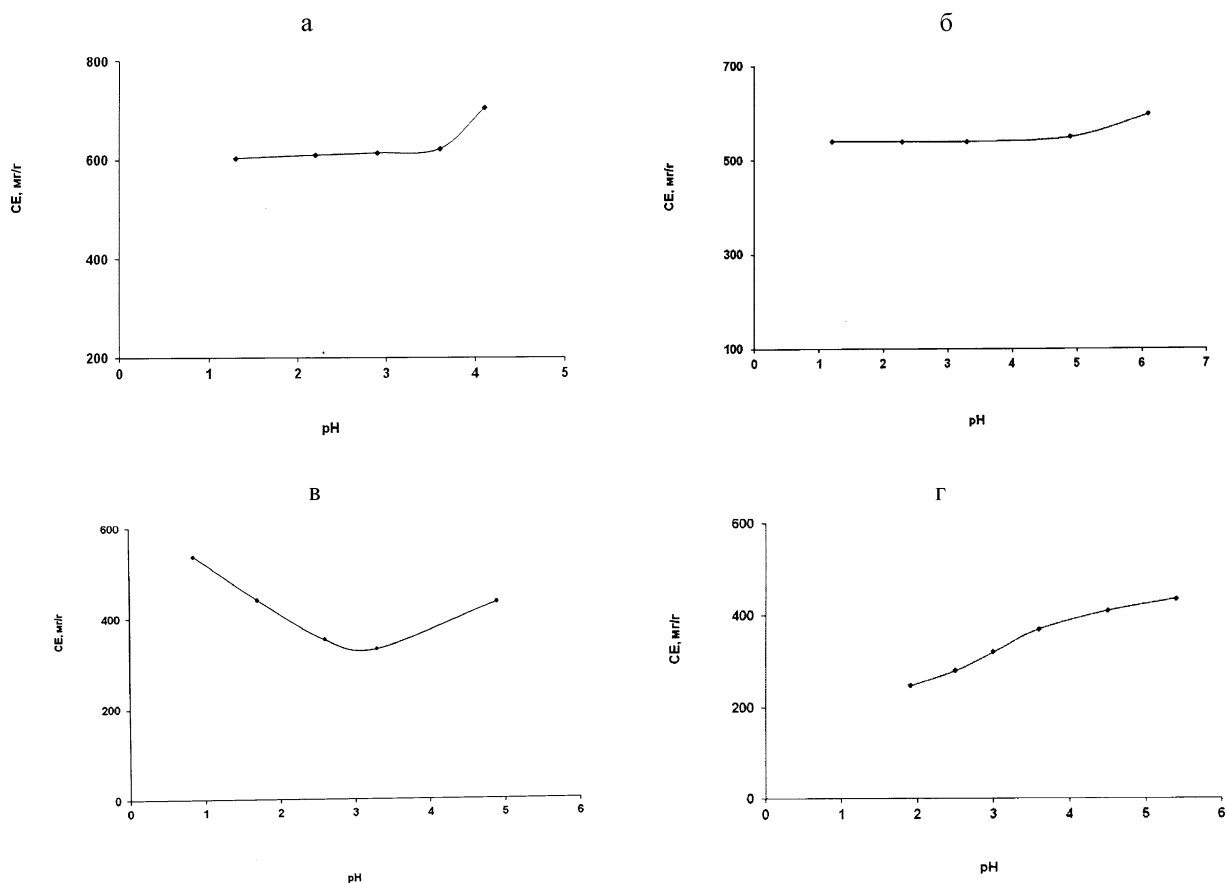


Рисунок 2 – Зависимость СЕ анионита по отношению к ионам Cu^{2+} (а), Ni^{2+} (б), Zn^{2+} (в) и Co^{2+} (г) от кислотности растворов. Продолжительность контакта 7 сут.

При извлечении ионов меди СЕ ионита при уменьшении pH от 4,1 до 1,3 снижается всего лишь в 1,2 раза (рисунок 2 а). Следует отметить, что в интервале pH 1,3-3,6 кислотность раствора не оказывает существенного влияния на сорбцию ионов Cu^{2+} . Повышение pH до 4,1 приводит к значительному увеличению СЕ с 603,6-622,4 до 705,2 мг/г.

Из рисунка 2 б видно, что кислотность растворов $NiSO_4$ в интервале pH 1,2-4,9 практически не оказывает влияния на сорбцию ионов Ni^{2+} . Дальнейшее увеличение pH до 6,1 приводит к повышению СЕ ионита по ионам Ni^{2+} до 598,8 мг/г.

В случае сорбции ионов цинка (рисунок 2 в) установлено, что максимальные значения СЕ анионита 536,4 и 433,2 мг/г наблюдаются при pH 0,85 и 4,9. Появление двух максимумов на кривой обусловлено, по-видимому, образованием, двух типов комплексов с различной устойчивостью.

Зависимость СЕ ионита от кислотности растворов $CoSO_4$ (рисунок 2 г) показывает, что максимальная сорбционная способность (436,0 мг/г) наблюдается при pH 5,4. При снижении pH до 1,9 СЕ анионита уменьшается до 247,6 мг/г.

Для создания эффективных высокопроизводительных сорбционных процессов требуется детальное изучение равновесных и кинетических свойств ионитов. Из кинетической кривой сорбции ионов Cu^{2+} (рисунок 3 а) видно, что уже за 30 мин его СЕ достигает 565,6 мг/г ($C_{Cu} = 2,1$ г/л,

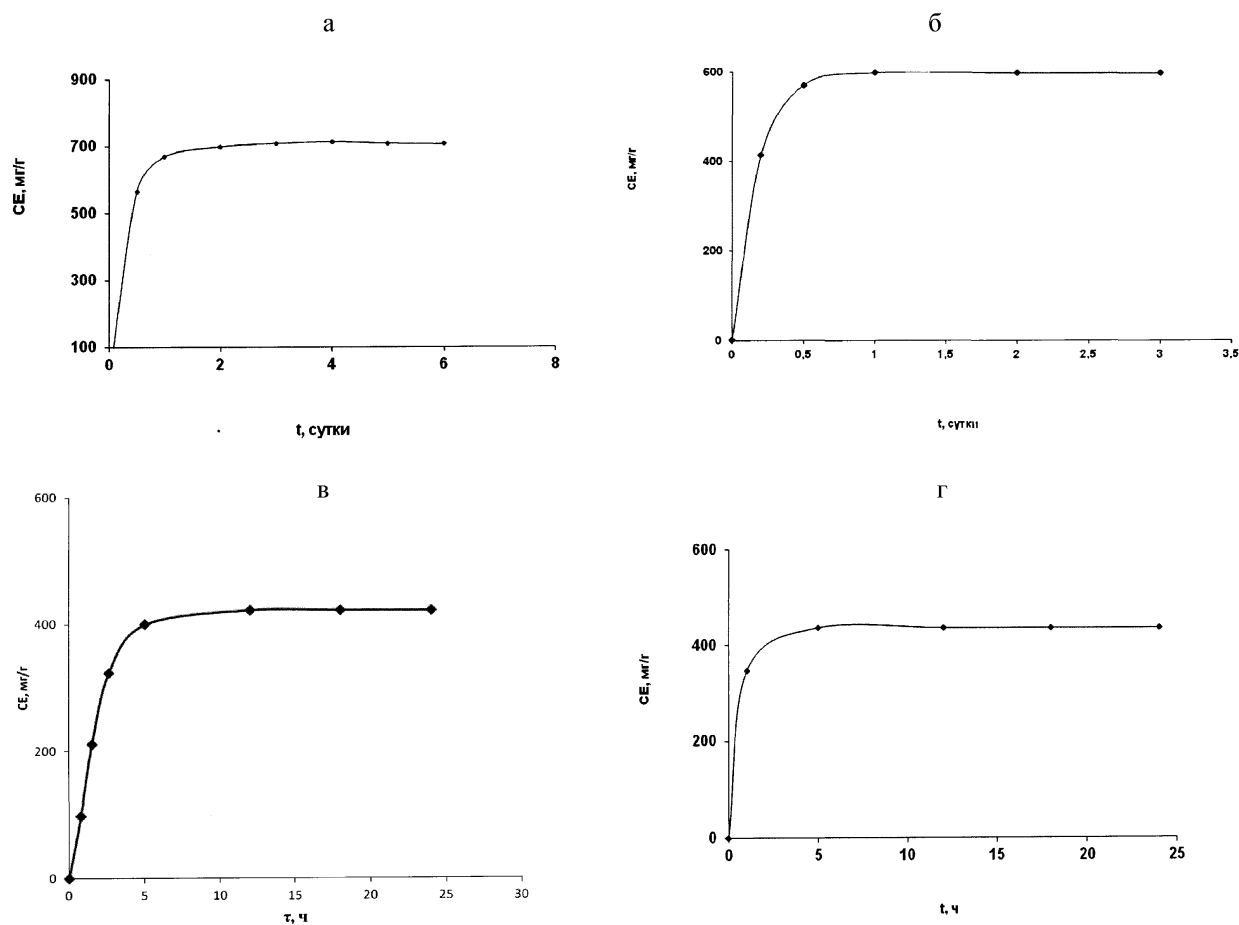


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а), Ni^{2+} (б), Zn^{2+} (в) и Co^{2+} (г)

pH 4,1). Полное равновесное состояние при pH 4,1 между ним и раствором CuSO_4 содержащим 2,1 г/л меди, устанавливается за 2 сут. При этом CE анионита составляет 705,2 мг/г, а степень извлечения ионов Cu^{2+} – 84,7%.

Ход кинетической кривой извлечения ионов Ni^{2+} (рисунок 3 б) свидетельствует о том, что равновесное состояние между ионитом и раствором NiSO_4 ($C_{\text{Ni}} = 1,8$ г/л, pH 6,1) устанавливается за 24 ч. Необходимо отметить, что уже через 1 ч CE ионита достигает 551,6 мг/г. Степень извлечения ионов Ni^{2+} за 1 и 24 ч составляет соответственно 78,3 и 85,0 %.

Время установления сорбционного равновесия в гетерофазной системе ионит – водный раствор ZnSO_4 (рисунок 3 в) составляет 5 ч ($C_{\text{Zn}} = 2,55$ г/л, pH 4,9), а в системе ионит – CoSO_4 ($C_{\text{Co}} = 2,8$ г/л) равновесное состояние при pH 5,4 устанавливается за 1 ч.

Таким образом, полученный новый анионит обладает высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам переходных металлов и его перспективно использовать для эффективного их извлечения из технологических растворов гидрометаллургического производства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Leštan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review // Environ. Pollut. – 2008. – Vol. 153, N 1. – P. 3-13.
- [2] Dermont G., Bergeron M., Mercier G., M. Richer-Laf`eche. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications // J. Hazard Mater. – 2007. – Vol. 152. – P. 1-31.

[3] Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M., Gonzalez M., Rodriguez J.F. Equilibrium data of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^+ on the cationic exchange Lewatit TP-207 // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2004. – Vol. 79, N 12. – P. 1371-1375.

[4] Gode Fethiye, Pehlivan Erol. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins // J. Hazardous Mater. – 2005. – Vol. 119, N 1-3. – P. 175-182.

[5] Инновационный патент 26902 РК. Анионит на основе винилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina / Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., ХакиMBOLATOVA К.Х., Серикбаева К.Т., Никитина А.И. опубл. 15.05.13, Бюл. №5.

REFERENCES

[1] Leštan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review // Environ. Pollut. 2008. Vol. 153, N 1. P. 3-13.

[2] Dermont G, Bergeron M., Mercier G., M. Richer-Lafleche. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications // J. Hazard Mater. 2007. Vol. 152. P. 1-31.

[3] Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M., Gonzalez M., Rodriguez J.F. Equilibrium data of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^+ on the cationic exchange Lewatit TP-207 // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2004. Vol. 79, № 12. P. 1371-1375.

[4] Gode Fethiye, Pehlivan Erol. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins // J. Hazardous Mater. 2005. Vol. 119, N 1-3. P. 175-182.

[5] Innovacionnyj patent 26902 RK. Anionit na osnove vinilovogo jefira monojetanolamina, allilglicidilovogo jefira i polijetilenimina / Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Hakimbolatova K.H., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. opubl. 15.05.13, Bjul. №5.

ӨТПЕЛІ ИОНДАРДЫ ЖАҢА МАКРОПОРЛЫ ИОНИТПЕН СОРБЦИЯЛАУЫН ЗЕРТТЕУ

Т. В. Ковригина

«Ә. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: өтпелі металдардың иондары, анионит, сорбциялық сыйымдылығы, кескін сорбциясы, кинетикалық қисық сызығы, сiңiп алу дәрежесi.

Аннотация. Өтпелі металдар иондарына қатысты, моноэтаноламиннің винил эфирнің глицидилтуындысы, аллилглицидил эфир және полиэтиленимин негiзiндегi макропорлы иониттің статикалық жағдайдағы модельдік сульфатты ерiтiндiлердегi сорбциялық және кинетикалық қасиеттерi зерттелген. Алынған аниониттердiң электронды микроскопия әдiсiндегi деректер, дамыған бөртпелi беттi, iшi көп саңылаулы, өлшемдерi 0,985 -8,677 мкм аралығында жатқаны көрсеттi. Жаңа аниониттың сорбциялық қасиеттерi мыс (II), никель (II), кобальт (II) және цинк (II) металлдары зерттелiндi. Алғашқы және соңғы концентрацияларын классикалық полярография әдiсiмен анықтады. Мыс, никель, кобальт және цинк сорбциясын статикалық жағдайларында сорбент : ерiтiндi, 1:400 тең, қатынасында $20 \pm 2^\circ\text{C}$ температурасында, сульфат ерiтiндiлерiнiң концентрацияларын өзгертiп 0,2-2,6 г/л аралығында ерiтiндiлердiң қышқылдығын 0,8-ден 6,1 H_2SO_4 0,1 н өзгертердi. Сорбент ерiтiндiлеiнiң контакт ұзақтығы 30 мин. 7 тәулiкке дейiн. Оптималды жағдайдағы сорбциялық сыйымдылығы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} және Co^{2+} – 705,2; 598,8; 536,4 және 436,0 мг/г табылды.

Поступила 14.03.2016г.