

E. E. ЕРГОЖИН, Н. Н. ЧОЛАБАЕВА, А. И. НИКИТИНА, А. Т. ТАСМАГАМБЕТ

СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Повышенный интерес к проблеме извлечения ионов Hg вызван их наибольшей токсичностью по сравнению с другими тяжелыми металлами, способностью к миграции и биоконцентрированию. Основная часть поступающей в окружающую среду ртути имеет техногенный характер и связана с ее использованием в сельском хозяйстве, медицине, фармацевтике, органическом синтезе и других отраслях науки и техники. Естественный фон Hg в объектах окружающей среды колеблется от тысячных и сотых долей нанограмм до нескольких микро- и миллиграмм. Нетрудно представить, что такие низкие допустимые уровни содержания металла требуют применения прогрессивных технологий детоксикации и исключительно чувствительных методов аналитического контроля. Широкое распространение получили сорбционные методы концентрирования. Они позволили снизить пределы обнаружения элемента на несколько порядков и в сочетании с простотой проведения и аппаратурного оформления процесса обеспечили высокую избирательность и скорость выделения металла. Особый интерес среди известных ионитов вызывают хелатообразующие сорбенты. Благодаря высокой селективности и прочности связывания металлов они практически вытеснили сорбенты других классов. Их эффективность обусловлена наличием хелатного узла, характеризующегося близким расположением функциональных групп, способных участвовать в образовании внутрикомплексных соединений.

Цель работы – изучение сорбционных свойств новых хелатообразующих сорбентов на основе гидролизного лигнина (ГЛ) по ионам ртути (II).

Экспериментальная часть

Иониты синтезировали согласно [1, 2]. Сорбцию проводили в статических условиях из растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при соотношении твердой и жидкой фаз 1:400. Исходные и равновесные концентрации ионов металла в растворе определяли методом классической полярографии. Полярограммы регистрировали на полярографе ПУ-1 в терmostатированной ячейке при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ на

фоне $0,1\text{M NaNO}_3 + 0,05\text{n H}_2\text{SO}_4$ ($E_{1/2} = +0,31\text{V}$). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Из равновесных изотерм сорбции металла видно, что более высокой избирательностью и сорбционной емкостью (СЕ) по ионам ртути обладает азот-, фосфорсодержащий полиамфолит (рис. 1). В этом случае кривые поглощения имеют наибольший угол наклона к оси ординат, а в Na^+ -солевой форме изотерма (рис. 1. кривая 4) принимает выпуклую форму. Степень извлечения (R) Hg^{2+} в интервале концентраций 0,1–1,0 г/л варьируется от 87 до 70%, СЕ при этом повышается от 35 до 290 мг/г (рис. 2). В аналогичных условиях сорбент с иминодиацетатными группами выделяет из раствора 60–54% ионов металла. Максимальная СЕ достигает 220 мг/г. На основании полученных данных ряд селективности ионитов по ионам Hg можно представить следующим образом: ГЛ–N–CH₂–P(O)(CH₂OH)(OH) > > КУ-2 > ГЛ–(N–CH₂–COOH)₂.

Повышенное сродство азот-, фосфорсодержащего ионита к Hg^{2+} объясняется более высокой электронной плотностью на фосфорильном кислороде P=O иминоалкиленфосфиновой группировки, чем на сульфурильном S=O или карбонильном C=O кислороде сульфокислотного и иминодиацетатного ионитов. Большая нуклеофильность P(O)(OH)(CH₂OH) фрагмента придает сорбенту повышенную склонность к донорно-акцепторному взаимодействию с ионами ртути, имеющего вакантные орбитали. Специфичность и высокая сорбционная активность фосфорсодержащего хеланта по сравнению с карбоксиметилированным аналогом обусловлена также своеобразным строением фосфиновой группировки, которая в отличие от карбоксильной (плоская конфигурация) имеет тригональную структуру с относительно малыми валентными углами между атомами ($\angle \text{OPO}=109^\circ$, против $\angle \text{OCO}=124^\circ$ в COOH) и сравнительно большими длинами связи ($l_{\text{P}-\text{O}}=1,55\text{\AA}$, $l_{\text{C}-\text{P}}=1,85\text{\AA}$, чем $l_{\text{C}-\text{O}}=1,26\text{\AA}$).

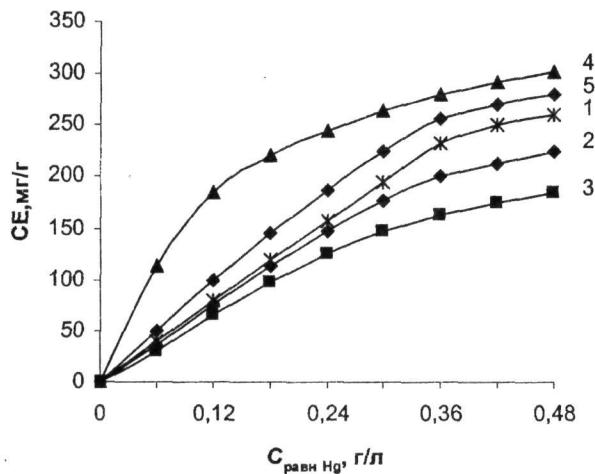


Рис. 1. Равновесные изотермы сорбции ионов ртути КУ-2 (1), иминодиацетатным (2,3) и иминометиленфосфиновым (4,5) комплексонами на основе ГЛ в \$\text{Na}^+\$- (2,4) и \$\text{H-OH}\$- (3,5) формах. \$\tau=24\$ ч

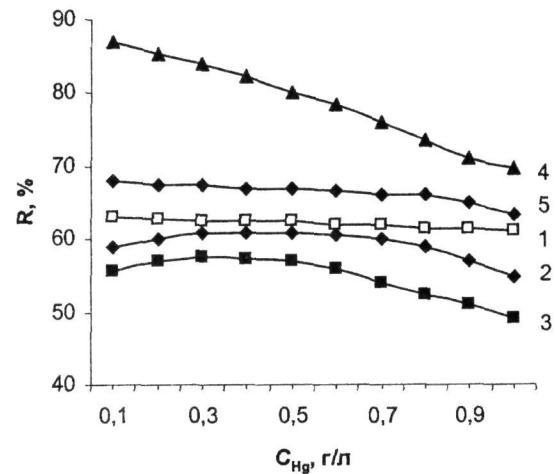
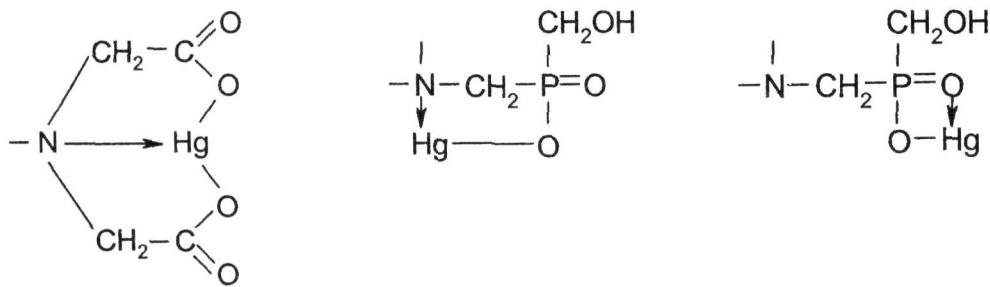


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов ртути КУ-2 (1) и сорбентами на основе карбоксиметилированного (2,3) и фосфорилированного (4,5) аминолигнина в \$\text{Na}^+\$- (2,4) и \$\text{H-OH}\$-формах (3,5) от концентрации ионов металла в растворе. \$\tau=24\$ ч

и \$l_{\text{C-C}}=1,54 \text{ \AA}\$ в \$\text{COOH}\$). Селективность комплексона, по-видимому, объясняется и несколько большей дентантностью фосфинат-иона по сравнению с карбоксилат-ионом. Наличие потенциально склонных к координации фосфорнокислотной и гидроксильной групп создает дополнительные возможности к комплексообразованию и возрастанию прочности хелатов за счет формирования новых циклов в нем.

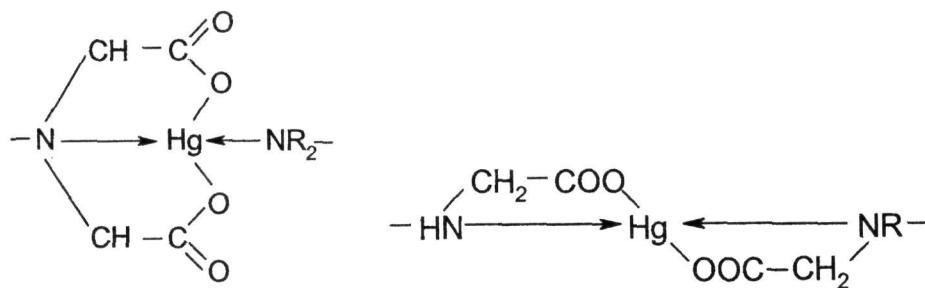
Известно [3], что эффективность использования полиамфолитов определяется состоянием их функциональных групп или рабочей формой, зависящей от способа предсорбционной подготов-

ки полимера. Иониты лучше извлекают в \$\text{Na}^+\$-солевой, чем в цвиттерионной форме (рис. 1, 2), что, по-видимому, обусловлено диссоциированным состоянием фосфорнокислотных и карбоксильных групп. Это способствует формированию более прочных хелатных структур за счет одновременного образования ионной связи по кислотным группам и координационной по электроно-донорным атомам азота и кислорода фосфиновых и карбоксильных групп. Структуры комплексов, формирующихся на полностью ионизированной \$\text{Na}^+\$-солевой форме комплекситов, предположительно можно представить следующим образом:



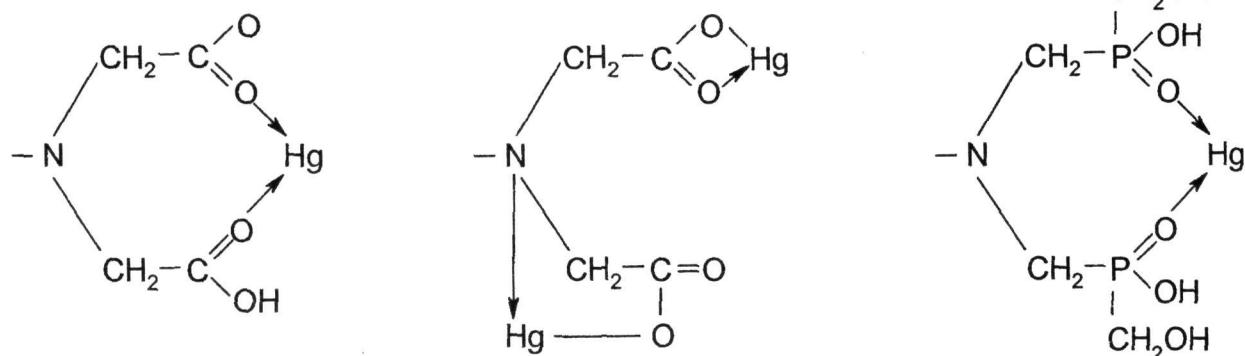
Координационная активность азота \$\text{Na}^+\$-солевой формы комплекситов связана с его нахождением в депротонированном состоянии. В этом случае вероятность образования связи \$\text{N}\rightarrow\text{Me}\$ высока, тогда как на протонированных формах азота образование такой связи маловероятно, поскольку энергия связи \$\text{N}^+\rightarrow\text{H}\$ выше, чем \$\text{N}\rightarrow\text{Me}

[3]. Так как ранее было отмечено [2], что комплексоны не являются строго однородными и содержат помимо диацетатных,monoацетатные, иминные и карбоксильные группировки, нельзя исключить вероятности координации \$\text{Hg}^{2+}\$ с атомами азота этих групп с образованием смешанных комплексов:



Сорбция на внутрисолевой H-OH-форме иминодиацетатного и иминоалкиленфосфинового амфолитов, по-видимому, осуществляется в ре-

зультате донорно-акцепторного взаимодействия с карбонильным или фосфорильным кислородом и атомом азота:



Изотермы сорбции ртути в координатах $\text{CE}-\sqrt{K_D}$ поликомплексонами на основе карбоксиметилированного и фосфорилированного аминолигнина имеют ступенчатый характер, а на КУ-2 – линейную зависимость (рис. 3). Это свидетельствует о том, что поглощение на сильнокислотном сульфокатионите протекает исключительно по

ионообменному механизму: $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{HgNO}_3^+$, а на лигниновых амфолитах дополнительно за счет комплексообразования.

Исследование кинетики сорбции Hg^{2+} показало, что ионы с наибольшей скоростью поглощаются на фосфорсодержащем сорбенте и катионите КУ-2 (рис. 4). Равновесие устанавливается

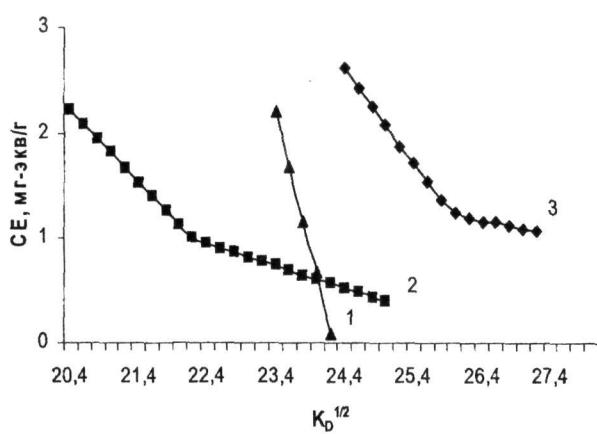


Рис. 3. Изотермы поглощения ртути (II) в координатах $\text{CE}-\sqrt{K_D}$ катионитом КУ-2 (1) и сорбентами на основе ГЛ, содержащими группы иминодиуксусной (2) и α -аминометиленфосфиновой (3) кислот

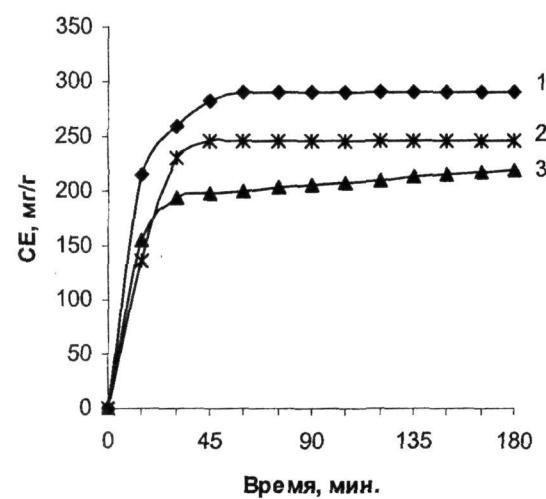


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции Hg^{2+} иминометиленфосфиновым (1), иминодиацетатным (3) комплексонами (Na^+ -форма) и КУ-2 (H^+ -форма) (2)

в течение 1 ч, а на аминокарбоксильном ионите – за 3 ч. Однако, на всех образцах основное количество ионов металла (88–94%) извлекается за первые 15–30 мин сорбции. Периоды полусорбции для указанных полимеров практически одинаковы и равны соответственно 12, 15 и 14 мин. Высокие кинетические параметры процесса и значительное выделение ионов металла в начальный период поглощения свидетельствует о высокой проникаемости полимерной матрицы и доступности функционально-активных групп.

Таким образом, исследование сорбционных свойств новых хелатообразующих сорбентов на основе гидролизного лигнина показало, что они обладают высокими емкостным и кинетическими характеристиками по ионам ртути. По ряду показателей иминодиациетатный ионит на лигниновой основе сравним с промышленным катионитом КУ-2, а комплексон с группами α -аминометиленфосфиновой кислоты превосходит его. На основании анаморфоз изотерм сорбции металла в координатах $CE - \sqrt{K_D}$ установлено, что сорбция на разработанных амфотерных ионитах сопровождается не только реакциями ионного обмена, но и комплексообразования с карбонильными, фосфорильными группировками и атомами азота сорбентов.

Созданные иониты благодаря упорядоченной и воспроизводимой структуре, повышенной концентрации и доступности функциональных групп и обусловленной этими факторами высокой скорости поглощения и селективности к ионам ртути имеют широкие перспективы практического применения в процессах выделения и избирательного концентрирования Hg^{2+} в гидрометаллургии и других отраслях промышленности. Использование доступного исходного сырья и наличие оригинальных методов его переработки в остро-дефицитные комплектообразующие реагенты позволяет не только расширить ассортимент отечественных сорбционных материалов, но и попутно решать проблему утилизации побочного

полупродукта местного гидролизного производства – гидролизного лигнина в востребованную химическую продукцию. Привлечение техногенных отходов для создания комплексонов нового поколения способствует рациональному использованию природных ресурсов, что позволяет эффективно решать вопросы охраны окружающей среды, а сами хелатообразующие сорбенты перспективны в создании безотходных экологически чистых схем производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е.Е., Чопабаева Н.Н. Азот- и фосфорсодержащий полиамфолит на основе лигнина // Химия природ. соед. 2008. №1. С. 54–57.
2. Чопабаева Н.Н. Синтез и исследование поликомплексона аминокарбоксильного типа на основе гидролизного лигнина // Хим. журн. Казахстана. 2007. №4. С. 16–25.
3. Салдадазе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплектообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

Резюме

Бетінде иминдиацетаттық және иминметилфосфиндық топтар кіріктірілген гидролиздік лигнин негізіндегі жаңа хеланттардың сынап иондарын сору қасиеттері зерттелінді. Функционалды топтар табигатының, металл иондары концентрациясының, сініру уақытының, және амфолиттердің иондану түрінің сору өлшемдеріне өсері анықталынды. Иониттердің цвиттериондық түріне қарағанда Na^+ -түрі иондарды жақсы соратындығы көрсетілді. Сынап иондарын азот-, фосфорқұрамды комплексит жақсы соратындығы анықталды.

Summary

Sorption properties to mercury (II) ions of new chelators on the basis of hydrolysis lignin with fixed on its surface iminodiacetic and iminomethylenephosphinic groups are investigated. Influence of functional groups nature, concentration of metal ions, phases contact time and ampholytes forms on absorption parameters are determined. It is shown, that ion-exchangers are sorbed in Na^+ -salt form better than in zwitterions-form. The greatest affinity to mercury ions of nitrogen-phosphorouscontaining complexon is possessed.

УДК 661.183.1:547.992

Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова

Поступила 10.07.08г.