

УДК 543.544:541.183

**СОВМЕСТНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Co^{2+} и Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+}
ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НА ИОНИТЕ ГЛС-180**

**В.Н. ЛИННИК, канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК, канд. хим. наук, доц. П.А. ГАЛУШКОВ
(Полоцкий государственный университет)**

Изучена сорбция ионов Co^{2+} и Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} при их совместном присутствии в растворе. Рассчитаны значения обменной емкости катионита по ионам металлов. Установлено, что ионы Co^{2+} при всех условиях сорбируются хуже, чем ионы Ni^{2+} и Pb^{2+} .

Проблема извлечения тяжелых металлов из разбавленных водных растворов с каждым годом становится все актуальней в связи с повсеместно ухудшающейся экологической обстановкой. Практика показала, даже при относительно низких концентрациях ионов в стоках происходит постепенное накопление их в почвах, растительности, живых организмах.

Использование дешевых и доступных ионообменных материалов, полученных на основе отходов растительного происхождения, открывает перспективы более широкого применения ионного обмена при очистке сточных вод с низкими концентрациями ионов тяжелых металлов [1 – 3]. В таких системах обычно содержится несколько разновидностей ионов тяжелых металлов. Вследствие этого возникает необходимость исследования влияния их природы на процесс совместной сорбции при различных концентрациях и значениях pH раствора.

В данной работе в статических условиях исследован процесс сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов, содержащих одновременно ионы Co^{2+} и Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} , ионитом ГЛС-180 в концентрационном интервале $10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/л и pH 3...6.

Катионит ГЛС-180 был получен при обработке гидролизного лигнина 96 %-ной серной кислотой в течение 1 часа при 180 °С. Для исследований отбиралась фракция с размером частиц 0,25...1 мм.

Протолитическую обменную емкость полученного катионита определяли согласно ГОСТ 20225.1-89. Для сорбента ГЛС-180 определенная обменная емкость составила 4,2...4,5 ммоль-экв/г. Полученный сорбент является полифункциональным, содержащим группы $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, способные к ионному обмену [4].

Для изучения концентрационной зависимости сорбции ионов тяжелых металлов готовились растворы смесей солей кобальта (II) и никеля (II), кобальта (II) и свинца (II) в области концентраций $10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/л.

Навеску катионита ГЛС-180, высушенного при 100 °С до постоянной массы, взвешивали с точностью $\pm 0,0002$ г, заливали исследуемым раствором с одинаковой концентрацией ионов тяжелых металлов, и выдерживали в термостате при 25 °С и непрерывном перемешивании.

Исходное значение pH растворов (3,0; 4,0; 4,5; 5,0 и 6,0) устанавливали с помощью растворов HNO_3 и NaOH.

После завершения термостатирования растворы отфильтровывали от катионита, измеряли равновесное значение pH с помощью универсального иономера И-130.2.

Равновесные концентрации ионов тяжелых металлов определяли по стандартным методикам титриметрически или фотоэлектроколориметрически на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Методы определения ионов металлов в растворе приведены в таблице.

Методы определения содержания ионов тяжелых металлов в растворе

№ смеси	Ион	Метод определения	Ссылка
1	Co^{2+}	Фотометрический с нитрозо-R-солью в присутствии ацетата натрия	[5]
	Ni^{2+}	Фотометрический с диметилглиоксимом в присутствии брома в щелочной среде	[5]
2	$Co^{2+} + Pb^{2+}$	Титриметрический с индикатором ксиленоловый оранжевый в присутствии ацетатного буферного раствора	[6]
	Co^{2+}	Фотометрический с нитрозо-R-солью в присутствии ацетата натрия	[5]

На основании экспериментальных данных рассчитывали величину статической обменной емкости (COE, ммоль/г) по каждому иону металла в двухкомпонентной системе по формуле:

$$COE = \frac{(C_0 - C_{равн})V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов металла, моль/л; $C_{равн}$ – равновесная концентрация ионов металла, моль/л; V – объем раствора, израсходованный для проведения сорбции, мл; m – масса навески, г.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости статической обменной емкости (COE) для каждого иона от pH исходного раствора, содержащего равные исходные концентрации ионов тяжелых металлов.

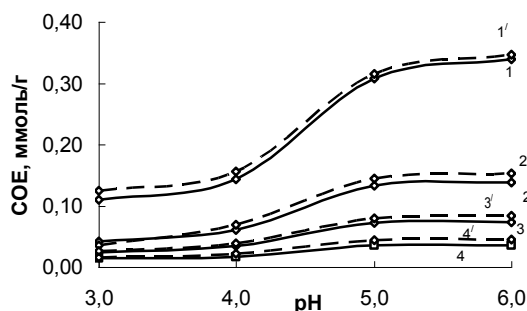


Рис 1. Зависимость статической обменной емкости от исходного pH раствора в системе ГЛС-180 – Co^{2+} – Ni^{2+} . При концентрациях ионов Co^{2+} – Ni^{2+} : 1,1' – 10^{-3} моль/л; 2,2' – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3,3' – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4,4' – 10^{-4} моль/л. (– – – –) – ион Ni^{2+} ; (– – – – –) – ион Co^{2+}

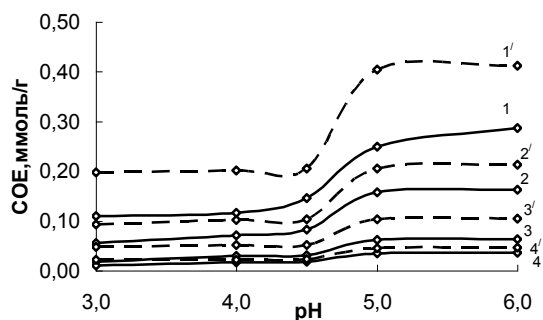


Рис 2. Зависимость статической обменной емкости от исходного pH раствора в системе ГЛС-180 – Co^{2+} – Pb^{2+} . При концентрациях ионов Co^{2+} – Pb^{2+} : 1,1' – 10^{-3} моль/л; 2,2' – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3,3' – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4,4' – 10^{-4} моль/л. (– – – –) – ион Pb^{2+} ; (– – – – –) – ион Co^{2+}

Как видно из приведенных рисунков, кривые зависимости COE – pH можно разделить на три области.

- интервал pH 3...4;
- интервал pH 4...5.
- интервал pH 5...6.

Во всех случаях при $pH < 4$ отмечаются пониженные, мало зависящие от pH значения COE. По-видимому, это происходит вследствие смещения равновесия ионного обмена в сторону Н-формы катионита при концентрации ионов водорода больше 10^{-4} моль/л, а также вследствие подавления процесса гидролиза ионов тяжелых металлов в кислых растворах



Нельзя также не учитывать протонирование слабокислотных функциональных групп сорбента (–ОН и –СООН) в кислых растворах, что затрудняет их участие в процессе ионного обмена.

Во второй области (интервал pH 4...5) с увеличением pH увеличивается COE, причем при более высоких исходных концентрациях ионов тяжелых металлов происходит более резкое увеличение COE. При $pH > 5$ наблюдается плавное изменение COE сорбентов.

Как видно из рисунка 1, сорбент ГЛС-180 проявляет практически одинаковую селективность к ионам Co^{2+} и Ni^{2+} при всех изученных концентрациях и значениях pH. Это связано с близостью химических свойств ионов Co^{2+} и Ni^{2+} , так как их радиусы равны соответственно 0,074 и 0,078 нм. Чуть более высокая сорбируемость ионов никеля по сравнению с ионами кобальта, по-видимому, объясняется тем, что радиус иона никеля меньше радиуса иона кобальта, а константа гидролиза иона никеля меньше константы гидролиза иона кобальта ($K_{гидр}(Co^{2+}) = 1,26 \cdot 10^{-9}$, $K_{гидр}(Ni^{2+}) = 1,2 \cdot 10^{-11}$).

Более выражена селективность сорбента ГЛС-180 к иону Pb^{2+} по сравнению с ионом Co^{2+} (см. рис. 2). В отличие от кобальта, свинец является р-элементом и радиус иона Pb^{2+} равен 0,126 нм, т.е. в 1,7 раза больше, чем у иона Co^{2+} . Кроме этого, энергия гидратации иона Pb^{2+} в 1,37 раза ниже, чем иона Co^{2+} :

$$(\Delta G_{гидр}(Pb^{2+}) = -1475,5 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{гидр}(Co^{2+}) = -2006,4 \text{ кДж/моль}).$$

Таким образом, полученные результаты подтверждают сложность процесса ионного обмена, протекающего с участием ионов тяжелых металлов.

Согласно [7], этот процесс включает прямой обмен свободных катионов, обмен гидролизированных и ассоциированных форм с участием ионов водорода. Это переводит процесс ионного обмена в поликатионный и нарушает стехиометрию обмена.

Ситуация усложняется, когда в процессе ионного обмена одновременно участвуют два и более типа ионов тяжелых металлов. Поэтому необходимы дальнейшие исследования с целью выявления различных факторов на процесс ионного обмена в многокомпонентных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева С.С., Лыкова О.В., Кухарев Б.П. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения ионов металлов из сточных вод // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 6. – С. 505 – 508.
2. Волошенко Л.Л., Зайцев Б.А., Малинина Е.Н. Неорганические сорбенты для удаления металлов // Химия и технология неорганических сорбентов: Межвуз. сб. науч. тр. ППИ. – Пермь, 1997. – С. 71.
3. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. – М.: Лесная промышленность, 1991. – 496 с.
4. Зверев В.М., Белорецковский Г.М., Плаченев Т.Г. Получение и свойства лигниновых углей // Журнал прикладной химии. – 1969. – № 8. – С. 1851 – 1856.
5. Ионный обмен и иониты / Под ред. В. Самсонова. – Л.: Наука, 1970. – 260 с.
6. Терморазложение и формирование микропористой структуры скорлупы орехов при карбонизации / Н.В. Лимонов, В.Ф. Оловцев, Л.В. Глушанков, В.В. Солнцев // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67, № 10. – С. 1648 – 1650.
7. Активный уголь на основе скорлупы грецких орехов / А.А. Багреев, А.П. Брошник, В.В. Стрелко, Ю.А. Тарасенко // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 6. – С. 942 – 946.
8. Концентрационная зависимость сорбции ионов кобальта (II) кострой льна, модифицированной магнетитом / Е.В. Молоток, О.В. Божко, С.А. Мечковский, А.И. Лесникович // Вестник БГУ. Сер. 2. – 2001. – № 1. – С. 25 – 27.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 465 с.
10. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. – 1998. – № 1. – С. 1348 – 1355.