

**ХИМИЯ**

УДК 541.183.2

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА (II)  
СУЛЬФИРОВАННЫМ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ****А.А. ПАНКИН, С.Н. КРАСНОЩЕКИЙ, В.Н. ЛИННИК, канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК  
(Полоцкий государственный университет)**

*В режиме микромасштабной фронтальной хроматографии изучены особенности концентрационной зависимости сорбции ионов свинца (II) на сорбенте - химически модифицированном гидролизном лигнине в области концентраций  $5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-3}$  моль/л - при варьировании pH от 2 до 6. Проанализирована степень влияния pH и концентрации металла в подвижной фазе на емкостные характеристики сорбции модифицированного гидролизного лигнина. Выходные кривые сорбции ионов свинца (II) модифицированным гидролизным лигнином имеют полисигмоидальный характер. Рассчитаны величины обменной емкости и коэффициенты межфазного распределения ионов свинца (II). Наблюдается увеличение коэффициентов межфазного распределения, полученных для сильноразбавленных растворов.*

Ухудшение экологической ситуации в настоящее время связано с применением недостаточно эффективных методов очистки сточных вод и отходящих газов крупных промышленных предприятий. Распространено мнение, что опасными являются только те стоки или отходы, содержание вредных примесей в которых превышает некоторое предельно допустимое значение. Однако последние исследования показывают, что почвы и донные отложения проявляют высокую накопительную способность по отношению, в частности, к ионам тяжелых металлов, накопительная способность которых увеличивается с уменьшением концентрации ионов в растворе [1, 2]. Таким образом, нельзя недооценивать загрязнение природной среды отходами с малой концентрацией вредных компонентов.

За последние годы разработаны многочисленные эффективные метод[.] очистки сточных вод, почв и газов от вредных примесей, в частности, от ионов тяжелых металлов [3]. Одним из перспективных методов удаления ионов тяжелых металлов является ионитный метод [4]. Возможности подбора или синтеза ионообменных материалов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это обусловлено многообразием свойств сорбционноактивных материалов, а также широким набором сорбентов с разнообразными свойствами. Современные методы синтеза и модифицирования сорбентов позволяют варьировать их свойства в широких пределах. При этом следует отметить, что ионный обмен из растворов с концентрацией ионов  $1 \dots 10^{-7}$  моль/л является хорошо изученным процессом. Наоборот, ионный обмен из сильноразбавленных растворов (концентрация сорбируемого иона меньше  $10^3$  моль/л) изучен недостаточно полно. Так, имеющиеся литературные данные позволяют сделать заключение о том, что при ионном обмене из разбавленных растворов наблюдаются другие закономерности [5].

Природа используемых в настоящее время ионообменных материалов разнообразна: природные неорганические материалы (глинистые материалы [6], цеолиты [7], силикаты [8] и др.); синтетические материалы (например, оксиды и гидратированные оксиды, соли многовалентных металлов, малорастворимые соединения гетерополикислот, гексацианоферраты, сульфиды, галогениды и др. [9]).

По сравнению с синтетическими ионообменниками, более доступными, недорогими и возобновляемыми естественным путем ионообменными материалами для получения сорбентов являются фитоматериалы, содержащие в своем составе карбоксильные, гидроксильные, амино- и другие функциональные группы, являющиеся носителями ионообменных свойств П[О].

В режиме микромасштабной фронтальной хроматографии изучены особенности концентрационной зависимости сорбции ионов свинца (II) (интервал  $5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-3}$  моль/л) на сорбенте гидролизный лигнин сульфированный (ГЛС) в интервале pH = 2...6. Концентрацию металла в подвижной фазе определяли во фракциях элюента (5...250 мл) фотометрическим методом по описанной в литературе методике [11]. Результаты эксперимента проанализированы по методу выходных кривых, построенных в координатах  $C/C_0$  – объем подвижной фазы (мл), где  $C$  – концентрация исследуемого металла в подвижной фазе на выходе из колонки (моль/л);  $C_0$  – исходная концентрация иона исследуемого металла в подвижной фазе (моль/л). Общий вид полученных зависимостей проиллюстрирован на примере сорбции ионов свинца (II) при исходной концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л или  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и pH 2...6 (рис. 1). Для полной характеристики сорбции ионов в выбранном интервале концентраций аналогичные выходные кривые были получены при  $C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

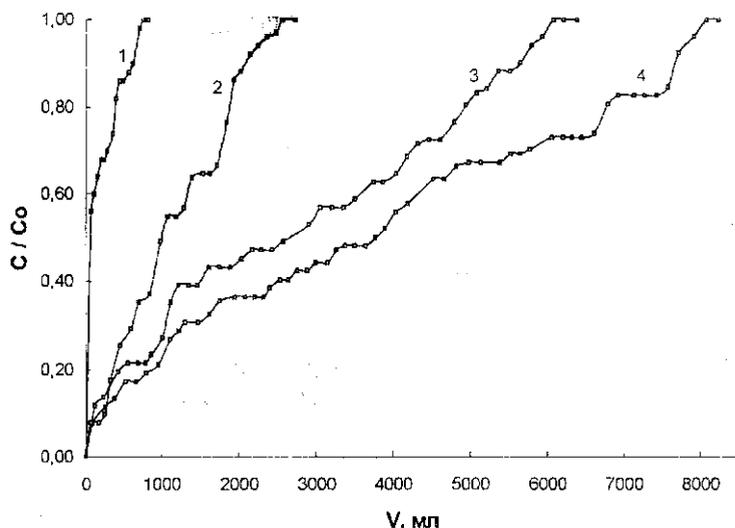


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов свинца (II). Сорбент ГЛС.  $C_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. pH подвижной фазы: 1 – 1,95; 2 – 3,07; 3 – 4,03; 4 – 4,96

ных исходных концентрациях, рассчитанных по площадям над выходными кривыми и используемых нами в качестве промежуточных численных величин, рассчитаны важнейшие характеристики для описания поведения микроэлементов в гетерофазных системах – коэффициенты межфазного распределения в виде функций концентрационного показателя ионов металлов (II) в подвижной фазе. Концентрационная зависимость коэффициентов межфазного распределения ионов свинца (II), рассчитанных как отношение молярности в фазе сорбента к молярности в фазе раствора, представлена на рис. 2.

В данном случае, так же как и в предыдущих работах [12, 13], наблюдается существенное изменение коэффициентов межфазного распределения при изменении концентрации свинца в растворе, согласуются с предположением об особенностях ионообменной сорбции катионов тяжелых металлов на фитоматериалах – о несоответствии формы экспериментальных кривых классическим уравнениям бинарного обмена сорбции, разработанным для однородных ионообменников.

На полисигмоидальных выходных кривых сорбции ионов свинца (II) сорбентом ГЛС, так же как и в случае сорбции ионов кадмия (II) [12] и никеля (II) [13] на данном сорбенте, наблюдается несколько скачков концентрации иона металла на выходе из колонки. При этом четкость и число наблюдаемых сигмоидальных участков кривых усиливается с увеличением pH подвижной фазы, а при pH < 4 практически отсутствует нулевая линия, что говорит о мгновенном «проскоке» иона через слой сорбента.

На основании полученных данных проанализирована степень влияния pH и концентрации металла в подвижной фазе на емкостные характеристики сорбции сорбентом ГЛС в случае сорбции ионов свинца (II).

Используя величины интегральных сорбционных емкостей при задан-

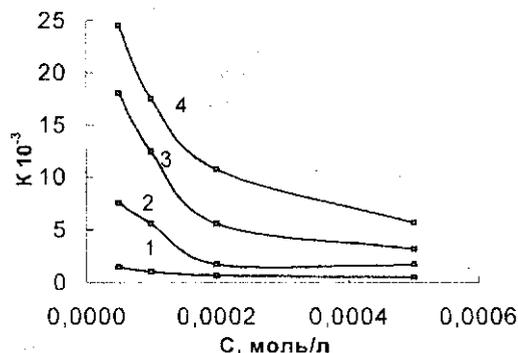


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента межфазного распределения для сорбции ионов свинца (II) при pH подвижной фазы: 1 – 3; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5. Сорбент ГЛС

Используя уравнение Ротмунда [1] в виде  $\lg K_p = \text{const} - (1 - n) \cdot \lg m$  оценена накопительная способность сорбента по отношению к ионам свинца, рассчитан предлогарифмический коэффициент  $(1 - n)$ .

На рис. 3 представлена в логарифмической форме зависимость коэффициента распределения свинца (II) в системе «сорбент ГЛС – водный раствор соли свинца (II)» при различных величинах pH раствора.

Как видно, результаты экспериментов хорошо ложатся на прямые линии.

На рис. 4 приведена зависимость меры накопительной способности сорбента ГЛС  $(1 - n)$  от величины pH подвижной фазы при сорбции свинца (II), которая может быть описана степенным уравнением вида

$$y = -0,0069x^3 - 0,018x^2 + 0,4408x - 0,245$$

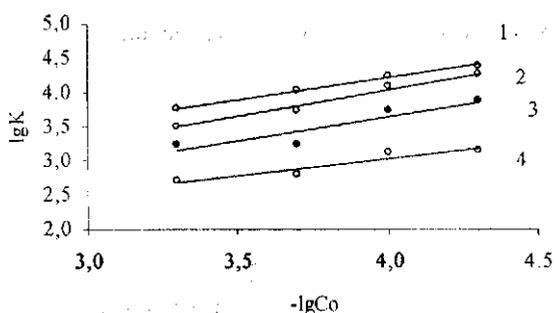


Рис. 3. Логарифм коэффициента распределения свинца (II) в зависимости от отрицательного логарифма исходной концентрации ионов  $Pb^{2+}$  в подвижной фазе при pH раствора: 1 – 5; 2 – 4; 3 – 3; 4 – 2. Сорбент ГЛС

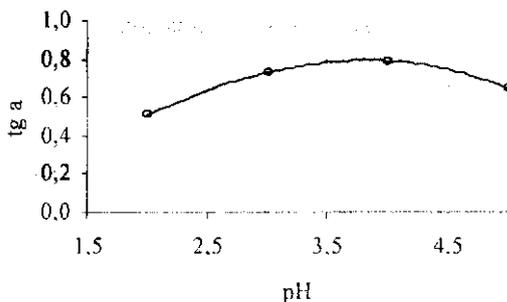


Рис. 4. Зависимость меры накопительной способности сорбента ГЛС (1-п) от величины pH подвижной фазы при сорбции ионов свинца (II)

мым ионам тяжелого металла с увеличением начальной концентрации металла в подвижной фазе и pH среды, следовательно, полученные результаты показывают, что модифицированный лигнин может быть отнесен к типичным ионообменникам, обладающим высокой накопительной способностью по отношению к ионам свинца (II).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Разработка научных основ получения ионообменных сорбентов на основе гидролизного лигнина и исследование их эффективности для сорбционной очистки почв» (X04M-181).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. - 1998. - № 7 - С. 1348- 1355.
2. Пантелеева С.М. Методы микромасштабной фронтальной хроматографии в исследовании инактивации тяжелых металлов почвами: Автореф. дис. ...канд. хим. наук / Белорусский гос. ун-т. - Мн., 2004. - 22 с.
3. Тимофеева С.С., Лыкова О.Р., 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.
4. 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.
5. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная хроматография хлорида меди (II) на кремнеземе, модифицированном аминодифосфорной кислотой // Журнал физической химии. - 1997. - Т. 73, № 5. -С.905-910.
6. Новикова Ю.А., Корсаков В.Г. Влияние условий модифицирования на структуру и функциональный состав поверхности кембрийской глины // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т. 76, Вып. 4. - С. 556 - 560.
7. Понизовский А.А., Димоянис Д.Д., Тсадилас К.Д. Использование цеолита для детоксикации загрязненных свинцом почв // Почвоведение. - 2003. - № 4. - С. 487 - 492.
8. Ратько А.И., Колос Е.А., Панасюгин А.С. Извлечение из водных растворов ионов железа (III) силикатами кальция // Журнал прикладной химии. - 1998. - Вып. 10. - С. 1638 -1641.
9. Yu Q., Methelickal J.T., Latten J, Heavy metal adsorption properties of marine algae *Durvillaea potatorum*, *Ecklonia radiata* and *Laminaria japonica* / *Chin. J. Chem. Enq.* -1998. - V. 6, № 1. - P. 68 - 72.
10. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичных продуктах переработки растительного сырья / С.С. Ставицкая, Т.И. Миронюк, Н.Т. Картель, В. В. Стрелко // Журнал прикладной химии. - 2001. -Т. 74, №4. С. 575 578.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, - 1984. - 288 с.
12. Концентрационная зависимость сорбции ионов кадмия (II) химически модифицированным гидролизным лигнином / А.А. Панкин, В.Н. Линник, Е.В. Молоток, П.А. Галушков // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки. - 2004. - № 4. - С. 56 - 58.
13. Концентрационная зависимость сорбции ионов никеля (II) сульфированным гидролизным лигнином / Л.И. Линник, В.Н. Линник, Е.В. Молоток, П.А. Галушков // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки. 2004. - № 11. - С. 121 - 124.