

УДК 628.543:546.766.004.67

МИКРОМАСШТАБНАЯ ФРОНТАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ИОНОВ Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ИЗ СТОЧНОЙ ВОДЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦЕХА

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

Показана информативность микромасштабной фронтальной хроматографии в ее модифицированном варианте, основанном на предельном сокращении объема подвижной фазы. Получена более полная характеристика процессов сорбции-десорбции микроколичеств ионов тяжелых металлов из растворов их смесей.

Методы удаления загрязнений из промышленных сточных вод должны быть просты и эффективны. Одним из путей достижения этого является использование для ионообменного концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов фитоматериалов. Среди преимуществ фитоматериалов можно выделить следующие: доступность материала и невысокая стоимость (как правило, растительные материалы являются отходами различных отраслей промышленности и сельского хозяйства), малое содержание минеральных примесей, что позволяет решить сразу две проблемы - утилизацию и вторичное использование отходов; полифункциональность материала (содержат в своем составе карбоксильные, гидроксильные, amino- и другие функциональные группы, являющиеся носителями ионообменных свойств), что позволяет неограниченно проводить химическое модифицирование [1] с целью повышения обменной емкости и селективности к ионам тяжелых металлов; сырье на основе переработки фитоматериалов, в отличие от искусственных полимеров, относится к быстровозобновляемому естественным путем и является экологически более чистым.

Наиболее распространенными и трудноочищаемыми являются сточные воды гальванических производств. Содержание ионов тяжелых металлов (железо, медь, никель, кадмий, хром) в гальванических стоках колеблется от 400 - 100 до 1-2 мг/л [2]. Реагентная обработка сточных вод, которая чаще всего применяется на предприятиях, позволяет понизить содержание ионов тяжелых металлов до нескольких миллиграммов на литр, в то время как ПДК для многих металлов составляет 0,1 - 0,01 мг/л.

В качестве перспективного сырья для получения сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов может выступать льняная костра (50 - 60 % от органической массы растения), которая представляет собой отход первичной обработки льняной соломы (тросты). Так, в Республике Беларусь объем костры составляет порядка 100 тыс. т ежегодно и на 60 - 80 % она не находит квалифицированного применения, поэтому чаще всего сжигается в топках льнозаводов. При этом химический состав костры хорошо изучен [3], что открывает широкие возможности для направленного изменения сорбционных свойств материала путем химической модификации.

На кафедре химии УО «ПГУ» получен сорбент на основе льняной костры, химически модифицированной серной кислотой с последующим импрегнированием магнетита (КСМ) [4]. Для данного сорбента исследованы концентрационные зависимости сорбции ионов кобальта (II) [5], меди (II) [6], сорбции компонентов их модельной смеси $\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ [7].

В данной работе исследован процесс сорбционного извлечения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из сточной воды гальванического цеха на сорбенте КСМ в режиме микромасштабной фронтальной хроматографии [8].

Выходные кривые для исследуемых металлов при массе сорбента в колонке 0,1 г приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, наблюдается преобладающее поглощение ионов меди (II) как на уровне степеней заполнения сорбента, приближающихся к нулю, так и при заполнении 50 % (относительно реальных концентраций металлов в сточной воде) и более высоких заполнениях. Эти данные дают дополнительную информацию об особенно высокой селективности сорбента КСМ по отношению к ионам меди. Несмотря на тот факт, что константы межфазного распределения всех металлов с ростом концентрации уменьшаются [6], а в исследуемой сточной воде концентрация меди (II) вдвое превышает концентрацию никеля (II) и в 10 раз превышает концентрацию кобальта (II), сорбционная емкость по меди существенно превышает эту величину для кобальта и никеля. Соответствующие цифровые значения приведены в таблице.

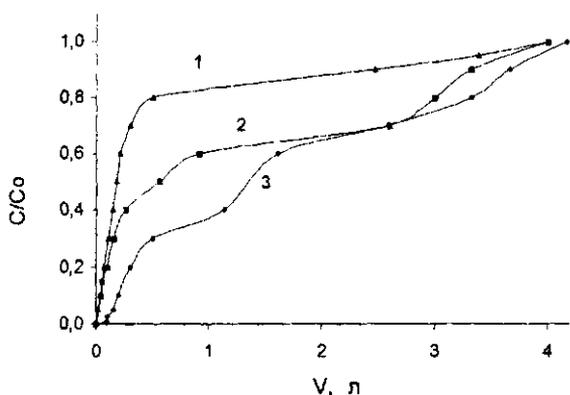


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов металлов из их смеси:
1 - Co (II); 2 - Ni (II); 3 - Cu (II)

Соотношение концентраций металлов в сточной воде и емкости сорбции

Ион металла	Концентрация в сточной воде, моль/л	Сорбционная емкость, ммоль/г	Соотношение концентраций		Соотношение емкостей сорбции	
			Cu – Co	Cu – Ni	Cu – Co	Cu – Ni
Cu ²⁺	0,0004	1,60	10	1,9	12	2,1
Co ²⁺	0,00004	0,15				
Ni ²⁺	0,00021	0,88				

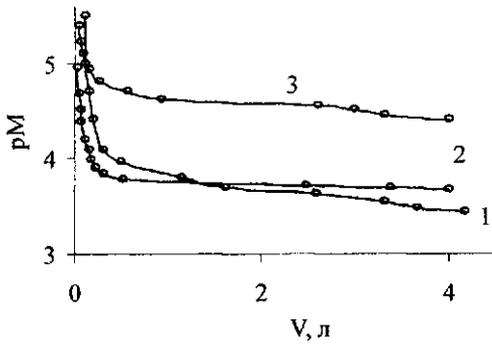


Рис. 2. Зависимость pM_{Me} от объема V сточной воды: 1 – Cu²⁺; 2 – Ni²⁺; 3 – Co²⁺

Изменение pM на выходе раствора из микро-колоники в зависимости от объема подвижной фазы представлено на рис. 2.

Наблюдается сходство с аналогичными кривыми для модельных смесей [7]. Максимальная емкость сорбции исследуемых металлов из сточной воды, как следует из рК-спектров, приведенных на рис. 3 – 5, соответствует областям рК 3,7 – 4,5; 4,4 – 4,8 и 3,7 – 3,9 соответственно для ионов Cu²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺.

Однако для меди характерно наличие полосы с емкостью 0,35 ммоль/г в области рК 5,3 – 5,5. Эти полосы практически отсутствуют в случаях сорбции из модельных смесей, содержащих ионы железа (III). Последнее, по-видимому, связано с более низким рН раствора, содержащего ионы Fe³⁺, вследствие гидролиза последних.

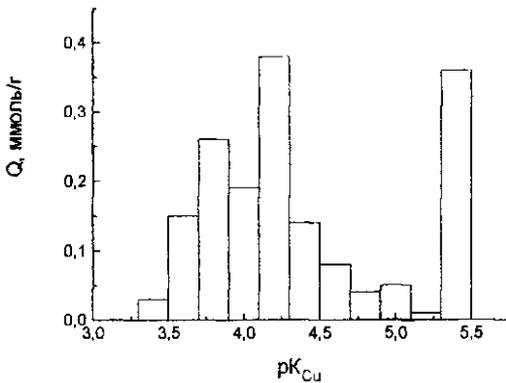


Рис. 3. Льюисовский рК-спектр ионов меди (II) для системы сорбент КСМ – сточная вода

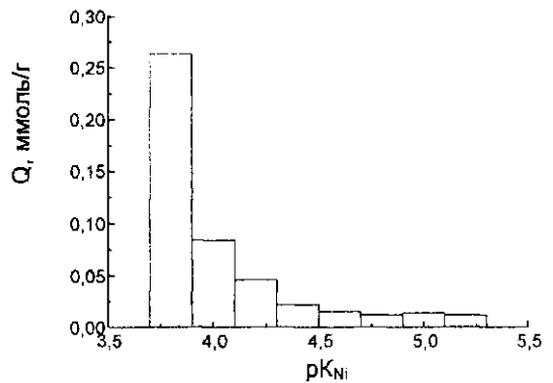


Рис. 4. Льюисовский рК-спектр ионов никеля (II) для системы сорбент КСМ – сточная вода

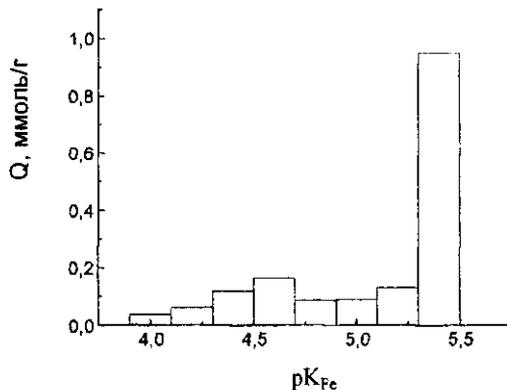


Рис. 5. Льюисовский рК-спектр ионов железа (III) для системы сорбент КСМ – сточная вода

Таким образом, в работе показана информативность микромасштабной фронтальной хроматографии в ее модифицированном варианте, основанном на предельном сокращении объема подвижной фазы, чем достигается наиболее полная характеристика процессов сорбции-десорбции микроколичеств ионов тяжелых металлов из растворов их смесей. Методом экспрессной (модифицированной) микромасштабной хроматографии доказана высокая селективность сорбента КСМ к ионам меди (II) при сорбции микрокомпонентов из смеси ионов тяжелых металлов. На примере реальной сточной воды одного из цехов гальванического производства показана высокая эффективность извлечения тяжелых металлов сорбентом КСМ, что может быть использовано в целях концентрирования микроэлементов при очистке сточных вод и возвращении ценных компонентов в производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. - 1997. - Т. 66, № 7. - С. 702 - 712.
2. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. - М.: Металлургия, 1974. - 199 с.
3. Исследование химического состава лубяной и древесной частей льняного стебля / Л.Г. Матусевич, Т.С. Селиверстова, И.В. Кузнецова, В.М. Резников // Химия древесины. - 1982. - № 2. - С. 45 - 49.
4. Галушков П.А., Молоток Е.В., Мечковский С.А. Получение магнитоуплотненных сорбентов на основе фито материалов // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 24 - 26 октября 2001 г. / Мин-во образ. Республ. Беларусь, БГТУ. - Мн., 2001. - С. 39 - 42.
5. Концентрационная зависимость сорбции ионов Со (II) кострой льна, модифицированной магнетитом / Е.В. Молоток, О.В. Божко, С.А. Мечковский, А.И. Лесникович // Вестник БГУ. Сер. 2. - 2001. - Кя Г - С. 25-27.
6. Льюисовская рК-спектроскопия Си-форм модифицированных фито материалов / С.А. Мечковский, О.В. Божко, Е.В. Молоток, С.М. Пантелеева // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2002. - Т. 1, Вып. 3. - С. 4 8:-
7. Молоток Е.В., Галушков П.А. Прикладные аспекты накопительной фронтальной хроматографии на модифицированных фито материалах // Применение хроматографических методов в химии, биологии, экологии и медицине: Материалы республ. науч.-практ. конф., посв. 50-летию практического использования газожидкостной хроматографии, Гродно, 28 - 29 июня 2002 г. / БГУ, ГУ «Республ. научно-практический Центр по экспертной оценке качества и безопасности продуктов питания», Бел. хим. об-во, - Мн.: Изд. центр БГУ, 2002. - С. 148 - 153.
8. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди (II) на кремнеземе, модифицированном аминодифосфоновой кислотой // Журнал физической химии. - 1997. - Т. 71, № 5. - С. 905 - 910.