

ХИМИЯ

УДК 541.183.2

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II)
СУЛЬФИРОВАННЫМ ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ****В.Н. ЛИННИК, Л.И. ЛИНИИК, канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК,
канд. хим. наук., доц. П.А. ГАЛУШКОВ**

В режиме микромасштабной фронтальной хроматографии изучены особенности концентрационной зависимости сорбции ионов никеля (II) на сорбенте - химически модифицированном гидролизном лигнине в области концентраций 10^{-4} - 10^{-3} моль/л, при варьировании рН от 2 до 6. Проанализирована степень влияния рН и концентрации металла в подвижной фазе на емкостные характеристики сорбции модифицированного гидролизного лигнина. Выходные кривые сорбции ионов никеля (II) модифицированным гидролизным лигнином имеют полисигмоидальный характер. Рассчитаны величины обменной емкости и коэффициенты межфазного распределения ионов никеля (II). Наблюдается увеличение коэффициентов межфазного распределения, полученных для сильно разбавленных растворов.

Серьезной проблемой нашего времени стала проблема переработки промышленных сточных вод. Самое простое ее решение - снижение концентрации вредных веществ до предельно допустимых, в том числе и обычным разбавлением стока водой, однако в этом случае вредные примеси после разбавления могут снова накапливаться в почве, растительности, живых организмах. Использование ионообменных материалов при очистке сточных вод позволяет одновременно решать несколько задач: получать очищенную воду, регенерировать отработанные технологические растворы с целью их повторного использования, а также извлекать из нее такие ценные (и вредные в то же время) вещества, как ионы тяжелых металлов и их соединения.

В настоящее время в литературе все чаще появляются работы, посвященные использованию различных растительных материалов [1 - 3] и их модификаций [4 - 7] в качестве сорбентов для очистки от ионов тяжелых металлов. Среди преимуществ использования фитоматериалов для получения сорбентов можно отметить следующие: доступность, невысокая стоимость сырья, быстрая возобновляемость, экологическая чистота, полифункциональность, малое содержание минеральных примесей [8].

Следует также отметить, что в промышленности и городском хозяйстве образуется ежедневно огромное количество отходов, которые могут быть дешевым сырьем для получения сорбционных материалов, а в некоторых случаях являются уже готовыми ионитами. Использование таких отходов - это решение и экологических задач. Особенно перспективны отходы крупнотоннажных производств (например, лесной промышленности - кора, опилки, лигнин), сельского хозяйства, которые могут рассматриваться как стабильные источники вторичного сырья.

В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных изучению особенностей процесса ионного обмена из растворов с концентрацией ионов $1 - 10^{-2}$ моль/л. В то же время данных о закономерностях ионного обмена из сильно разбавленных растворов (концентрация сорбируемого иона меньше 10^{-3} моль/л) недостаточно.

На кафедре химии УО «ПГУ» в течение ряда лет проводятся исследования по применению материалов растительного происхождения для получения сорбентов и исследование их сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов [9 - 11].

В данной работе в режиме микромасштабной фронтальной хроматографии [12] (скорость потока составляла 1 мл/мин [13]) изучены особенности концентрационной зависимости сорбции ионов никеля (II) сульфированным гидролизным лигнином (в Н-форме) в области концентраций $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при варьировании величины рН в пределах от 2 до 6. Концентрацию металлов в подвижной фазе определяли во фракциях элюента (5 - 250 мл) фотометрическим методом по описанной в литературе методике [14]. Для исследования выбран лигнин, поскольку, в отличие от коры и древесных опилок, он обладает наибольшей сорбционной способностью 3,8 - 4,2 ммоль/г [15].

По результатам экспериментов строились выходные кривые 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 характер наблюдаемых выходных кривых проиллюстрирован на примере сорбции ионов никеля (II) при исходной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и рН 2, 3, 4, 5, 6 (рис. 1). Для полной характеристики сорбции ионов никеля (II) в выбранном интервале концентраций выходные кривые были получены также при $C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Как и для других изученных фитосорбентов [5, 6, 9 - 11], при сорбции сульфированным гидролизным лигнином четко проявляется ступенчатый характер выходных кривых, что свидетельствует о наличии в сорбенте нескольких сорбционных центров, связывающих ионы металла с различной интенсивностью. Следует отметить, что четкость и число наблюдаемых сигмоидальных участков кривых усиливается с увеличением рН подвижной фазы, что указывает на преимущественное наличие слабокислотных и среднекислотных функциональных групп в составе полученного сорбента.

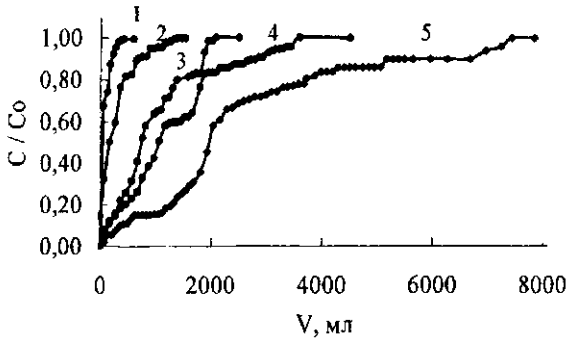


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов никеля (II). Сорбент ГЛС. $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при различных рН подвижной фазы: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6

Важнейшей характеристикой для описания поведения микроэлементов в гетерофазных системах является коэффициент межфазного распределения компонента [17].

Концентрационная зависимость коэффициентов межфазного распределения ионов никеля (II), рассчитанная как отношение молярности в фазе сорбента к молярности в фазе раствора, представлена на рис. 3.

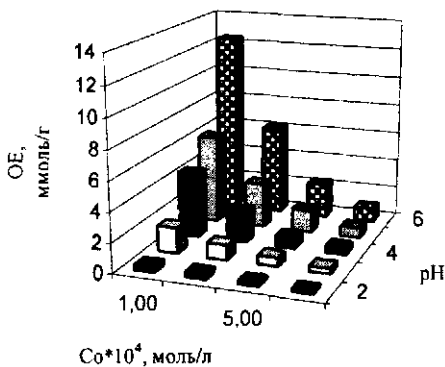


Рис. 2. Зависимость обменной емкости от начальной концентрации ионов никеля (II) и рН подвижной фазы. Сорбент ГЛС

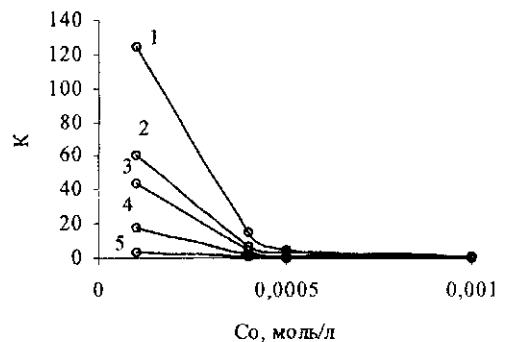


Рис. 3. Зависимость коэффициента межфазного распределения от начальной концентрации ионов никеля (II) при рН подвижной фазы: 1 – 6; 2 – 5; 3 – 4; 4 – 3; 5 – 2. Сорбент ГЛС

Как видно из рис. 3, эти величины существенно изменяются при изменении концентрации никеля в растворе. Полученные данные хорошо согласуются с ранее высказанным предположением об особенностях ионообменной сорбции катионов тяжелых металлов на фито материалах, проявляющимся в несоответствии формы экспериментальных кривых классическим уравнениям бинарного обмена сорбции, разработанным для однородных ионообменников. Поэтому для описания процесса сорбции катионов тяжелых металлов использовали уравнение Ротмунда, которое объединяет закон действия масс и уравнение Фрейндлиха и обладает свойствами последнего [18]:

$$\frac{[m_{MR}]}{[m_{HR}]} = K \left(\frac{m_M}{m_H} \right)^n, \quad (1)$$

где n – угловой коэффициент функций Гендерсона – Хассельбаха, $\frac{[m_{MR}]}{[m_{HR}]} = \alpha^*$ – степень заполнения сорбента;

\bar{m} и m – молярности сорбируемого компонента в фазе сорбента и фазе внешнего раствора; K – эмпирическая константа, характеризующая эффективность ионообменной сорбции; n – число, меньшее единицы.

В результате преобразований уравнение Ротмунда может быть записано в виде:

$$\lg K_p = \text{const} - (1 - n) \cdot \lg m \quad (2)$$

Предлогарифмический коэффициент $(1 - n)$ в уравнении (2) можно рассматривать в качестве меры накопительной способности сорбента: чем ближе этот коэффициент к единице, тем интенсивнее возрастает K_p с разбавлением раствора, т.е. увеличивается доля находящегося в системе металла (применительно к изучаемым нами системам), которая переходит в фазу сорбента.

На рис. 4 представлена в логарифмической форме зависимость коэффициента распределения никеля (II) в системе сорбент ГЛС – водный раствор соли никеля (II) при различных величинах pH раствора. Как видно, результаты экспериментов хорошо ложатся на прямые линии. На рис. 5 приведена зависимость меры накопительной способности сорбента ГЛС $(1 - n)$ от величины pH подвижной фазы при сорбции никеля (II) (для сравнения приведены данные для сорбции кадмия данным сорбентом [11]). При этом наклон прямых возрастает с увеличением pH жидкой фазы и может быть описан степенным уравнением вида $y = 0,0137x^3 - 0,2137x^2 + 1,192x - 0,3188$ при сорбции никеля (II) и при сорбции кадмия (II) уравнением $y = 0,0283x^3 - 0,44x^2 + 2,3117x - 3,3$.

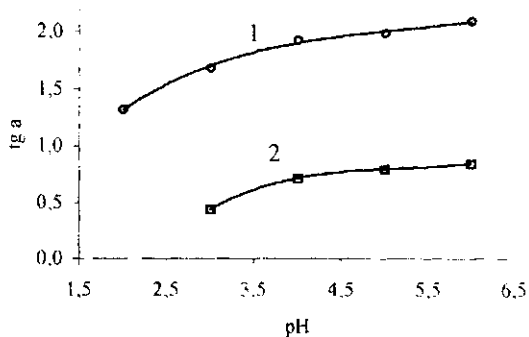
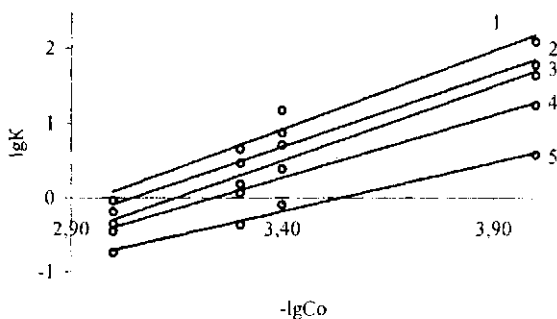


Рис. 4. Логарифм коэффициента распределения никеля (II) в зависимости от отрицательного логарифма исходной концентрации ионов Ni^{2+} в подвижной фазе при pH раствора: 1 – 6; 2 – 5; 3 – 4; 4 – 3; 5 – 2. Сорбент ГЛС

Рис. 5. Зависимость меры накопительной способности сорбента ГЛС $(1 - n)$ от величины pH подвижной фазы при сорбции: 1 – ионов никеля (II); 2 – ионов кадмия (II)

На основании экспериментальных и расчетных данных можно сделать следующие выводы:

1. Полисигмоидальная форма фронтальных выходных кривых – характерная особенность динамики сорбции ионов никеля (II) сорбентом ГЛС.
2. Коэффициенты межфазного распределения ионов никеля (II) в исследованных системах возрастают с разбавлением внешнего раствора в широком интервале изменения концентраций.
3. Обменная емкость полученного гидролизного лигнина сульфированного по ионам никеля (II) возрастает с уменьшением начальной концентрации металла в подвижной фазе и увеличивается с увеличением pH среды.

Таким образом, полученные результаты показывают, что модифицированный лигнин может быть отнесен к типичным ионообменникам, обладающим высокой накопительной способностью по отношению к ионам никеля (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu Q., Metheickal J.T., Latten J. Heavy metal adsorption properties of marine algae *Durvillea potatorum*, *Ecklonia radiata* and *Laminaria japonica* // *Chin. J. Chem. Enq.* - 1998. - Vol. 6, № 1. - P. 68 - 72.
2. Залевская Т.Л., Радион Е.В. Сорбция катионов системы $Zn^{2+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ биомассой гриба вешенки обыкновенной и катионитом КБ-4(H^+) // *Журнал прикладной химии.* - 2001. - Vol. 74, № 4. - С. 571 – 574.

3. 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. - Vol. 74, № 4. - С. 575 - 578.
4. 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.
5. Концентрационная зависимость сорбции 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.
6. Абрамов М.В., Тюлина Р.М., Ярославцев В.Т. Углеродный сорбент на основе льняной костры // Журнал прикладной химии. -1994. - Т. 67, № 5. - С. 867 - 870.
7. Лупашку Т., Монахова Л., Гончар В. Получение угля на основе скорлупы орехов // Журнал прикладной химии. -1998. - Т. 71, № 8. - С. 909 - 916.
8. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина, Ю.П. Соловьева, Т.А. Павлова. - М.: Лесная промышленность, 1976. - 72 с.
9. Исследование ионообменных свойств сорбента на основе сульфоторфа / А.А. Панкин, В.Н. Линник, Е.В. Молоток, П.А. Галушков // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки. - Новополоцк, 2002. - Т. 1, № 3. - С. 108-110.
10. Молоток Е.В., Галушков П.А., Якубовский С.Ф. Состав и особенности сорбционных свойств шишек хвойных // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. Фундаментальные науки. - Новополоцк, 2004. - Т. 1, №4. - С. 59-61.
11. 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. - Новополоцк, 2004. - Т. 1, № 4. - С. 56 - 58.
12. 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.
13. Заневская Ю.В. Аффинно-хроматографические накопительные системы в исследовании природных объектов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 20.00.02 / Белорусский гос. ун-т. - Мн., 1999. - 20 с.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 270 с.
15. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. - М.: Лесная промышленность, 1991. - 496 с.
16. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. - С. 66 -68.
17. Кольтгофф И. Коэффициенты распределения ионов // Электрохимия металлов в неводных растворах. - М.: Мир, 1979. - С. 413-436.
18. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. - 1998. - № 1. - С. 1348 - 1355.