

УДК 66.081 : 546.57

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМ СОРБЕНТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Сионихина А.Н., Никифорова Т.Е.

*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, e-mail: sandra904@yandex.ru*

Исследована сорбция ионов металлов: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} полисахаридным сорбентом из водных растворов: $CdSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$. Определены равновесные характеристики процесса сорбции. Изотермы сорбции ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} в интервале температур 293–363 К свидетельствуют о экзотермическом характере процесса. Экспериментальные данные по сорбции ионов металлов: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} обработаны в рамках модели ТОЗМ и Лэнгмюра: установлено, что сорбция ионов металлов происходит на анионных центрах сорбента по механизму ионного обмена. Проведено модифицирование хлопковой целлюлозы водорастворимым азотсодержащим полимером Полидоном-А и обнаружено, что модифицированный сорбент обладает достаточно высокой сорбционной емкостью.

Ключевые слова: ионный обмен, ионы тяжелых металлов, целлюлозосодержащий сорбент

SORPTION OF HEAVY METALS IONS FROM WATER SOLUTIONS CELLULOSE SORBENTS MODIFIED POLIVINYLPIRROLIDON

Sionihina A.N., Nikiforova T.E.

The Ivanovo state university chemistry and technology, Ivanovo, e-mail: sandra904@yandex.ru

It is investigated sorption ions of metals: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} polysaccharide a sorbent from water solutions: $CdSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$. Equilibrium characteristics of process sorption are defined. Isotherms sorption ions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} in the range of temperatures 293-363 to testify about exothermic character of process. Experimental data on sorption ions of metals: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} are processed within the limits of model TVCM and Lengmjura: it is established that sorption ions of metals occurs on anionic the sorbent centers on the mechanism of an ionic exchange. Modifying of cotton cellulose water-soluble nitrogenous by polymer Polidon-A is spent and it is revealed that the modified sorbent possesses enough high сорбционной capacity.

Keywords: an ionic exchange, heavy metals ions, a cellulose sorbent

В настоящее время актуальной задачей является исследование сорбционных свойств полимерных целлюлозосодержащих материалов и установление закономерностей протекания сорбционных процессов с их участием. Это необходимо с точки зрения расширения ассортимента сорбционных материалов для очистки водных растворов различной природы от ионов тяжелых металлов, в том числе пищевых систем, а также энтеросорбентов, пищевых и биологически активных добавок. В связи с этим особое внимание привлекают разнообразные продукты растительного происхождения, получаемые на основе возобновляемого сырья – древесины, льна, хлопка, характеризующиеся доступностью и низкой стоимостью [6, 9].

Исследование термодинамических закономерностей процессов адсорбции является одной из самых сложных задач классической феноменологической термодинамики. Как показывает анализ литературных данных [4, 10], в настоящее время не существует обобщающей модели процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях. В качестве возможных механизмов сорбции ионов металлов целлюлозосодержащими

материалами рассматриваются процессы ионного обмена на группах –COOH, комплексообразование за счет взаимодействия с группами –OH, а также с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы [7]. При этом для описания экспериментальных изотерм используются модели сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, теория мембранного равновесия Доннана, закон действующих масс (уравнение Никольского) [7], а также теория объемного заполнения микропор [5]. Таким образом, как показывает анализ литературных данных, теория сорбции из растворов находится в развитии, что объясняется сложностью самого явления [3]. Однако исследование закономерностей сорбционных процессов на биосорбентах полисахаридной природы представляет несомненный практический и научный интерес.

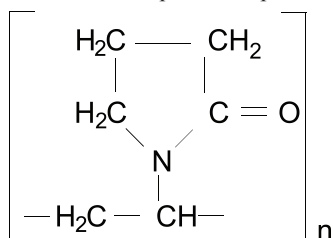
Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов их солей модифицированной хлопковой целлюлозой.

Материалы и методы исследования

В работе были использованы следующие вещества:
1) хлопковая целлюлоза;

2) сульфаты тяжелых металлов: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} марки «х.ч.»;

3) водорастворимый азотсодержащий полимер поливинилпирролидон, выпускаемый ООО «Оргполимерсинтез СПб» под торговой маркой Полидон-А.



Полидон-А (поливинилпирролидон) – аморфный линейный полимер. Молекулярная масса от 10^3 до 10^6 . Гигроскопичен, растворим в воде, нетоксичен, имеет сродство к органическим полимерам. Водные растворы обладают слабокислой реакцией (pH 5).

Количество карбоксильных групп сорбента определяли классическим методом, основанным на взаимодействии кислотных групп с ацетатом кальция и титриметрическом определении выделившейся уксусной кислоты [2]. Ее содержание, отнесенное к единице массы, принимают равной величине карбоксильной кислотности.

Изучение процесса сорбции ионов металлов осуществляли в статических условиях из водных растворов сульфатов металлов при перемешивании и термостатировании при температуре 293 К.

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески сорбентов по 0,1 г и заливали их 10 мл водного раствора сульфата металла с разными начальными концентрациями в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, выдерживали до установления

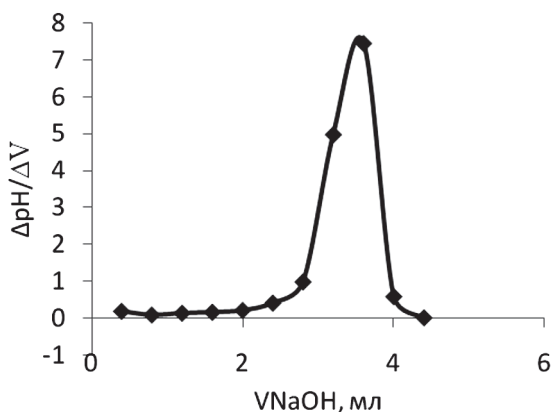


Рис. 1. Определение содержания карбоксильных групп сорбента

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства хлопковой целлюлозы, были получены изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} из водных растворов сульфатов соответствующих металлов (рис. 3).

При описании экспериментальных изотерм для ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами наиболее часто

состояния равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C_p) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн».

Модифицирование сорбентов проводили растворами Полидона-А (концентрация 40 и 100 г·л⁻¹) при комнатной температуре при pH 6 в течение 5 минут, после чего сорбенты отжимали и сушили при температуре 120 °С.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании опытных данных, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [1]. Погрешность прибора «Сатурн» при определении концентрации ионов металлов составляет 3%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A):

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V.$$

Результаты исследования и их обсуждение

Кривые потенциометрического титрования в интегральной и дифференциальной формах представлены на рис. 1 и 2. Величина карбоксильной кислотности сорбента составила 0,39 мг·экв/г.

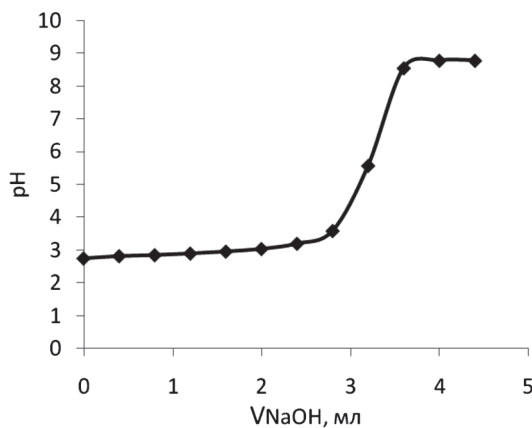
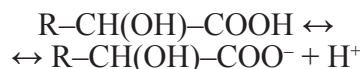


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования сорбента на основе хлопковой целлюлозы

в литературе используют модель сорбции Лэнгмюра:

$$A = \frac{A_\infty \cdot K \cdot C_p}{(1 + K \cdot C_p)},$$

где A_∞ – величина предельной сорбции; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

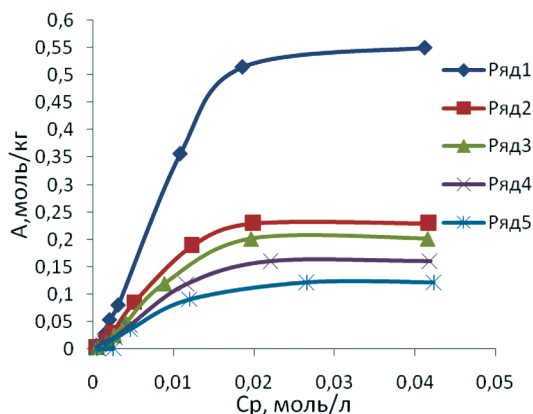


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1), Fe^{2+} (2), Ni^{2+} (3), Zn^{2+} (4), Cd^{2+} (5) хлопковой целлюлозой

Линеаризация изотерм сорбции по уравнению

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}$$

позволяет графически определить в уравнении Лэнгмюра величины A_{∞} и K из данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе водный раствор – целлюлозный сорбент.

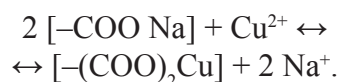
Однако в последнее время сорбцию различных веществ (неполярных, полярных и ионогенных соединений) на микропористых сорбентах, в том числе на сорбентах целлюлозной природы, описывают с позиций теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Уравнение ТОЗМ для адсорбции из растворов в его наиболее общей форме имеет вид [8]:

$$\ln A = \ln A_{\infty} - (RT/E)^n (\ln C_s / C_p)^n,$$

где E – характеристическая энергия адсорбции; C_s – растворимость сорбата; C_p и A – равновесные концентрации распределяемого вещества в объемной и адсорбционной фазах соответственно; A_{∞} – предельная концентрация сорбата в адсорбционной фазе; n – целое число, преимущественно 1, 2, 3.

Экспериментальные изотермы были обработаны в рамках двух моделей сорбции: Лэнгмюра и ТОЗМ, что позволило рассчитать предельную сорбцию хлопковой целлюлозы. Значения A_{∞} для ионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} , определенные по модели Лэнгмюра, составили соответственно: 0,51; 0,43; 0,28; 0,21 и 0,17 моль/кг; по модели ТОЗМ эти значения составили: 13,7; 12,1; 8,3; 6,4 и 4,3 моль/кг. Полученные результаты свидетельствуют, что линеаризация изотерм сорбции по разным моделям даёт величины предельной сорбции ионов металлов, различающиеся примерно на порядок.

На наш взгляд, причина сильно завышенной величины предельной сорбции (A_{∞}) по модели ТОЗМ связана с ионообменным механизмом сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом. Наличие в структуре полисахаридного сорбента – СООН групп позволяет рассматривать сорбцию сильных электролитов в гетерофазной системе сорбент – водный раствор как ионный обмен на карбоксильных группах:



В пользу ионного обмена свидетельствует также постоянство концентрации сульфат-анионов в растворе до и после сорбции, определяемой методом турбидиметрии, а также переход в раствор ионов натрия, что подтверждается методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства хлопковой целлюлозы, обработанной Полидоном-А, были получены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} из водного раствора сульфата меди (рис. 4).

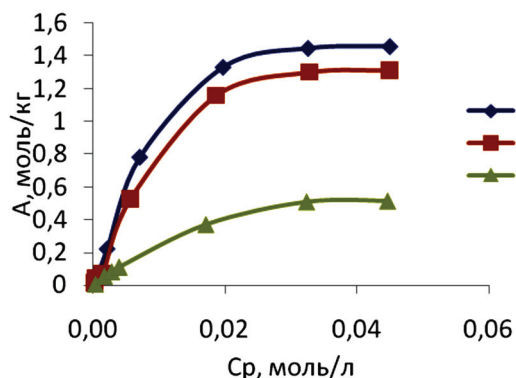


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} хлопковой целлюлозой: 1 – обработанная Полидоном-А с концентрацией 100 г/л; 2 – обработанная Полидоном-А с концентрацией 40 г/л, 3 – необработанная

Обработка изотерм сорбции в линейных координатах уравнения Лэнгмюра, выполненная методом наименьших квадратов, также показала применимость этого уравнения для формального описания сорбции ионов.

По изотермам сорбции были рассчитаны величины предельной сорбционной емкости хлопковой целлюлозы для ионов меди. Величина предельной сорбции A_{∞} необработанной целлюлозы составила 0,51 моль/кг; для целлюлозы, обработанной Полидоном с концентрацией 40 и 100 г/л A_{∞} составила 1,3 и 1,45 моль/кг соответственно.

Выводы

1. Исследованы сорбционные свойства нативной и модифицированной хлопковой целлюлозой.

2. Определено количество карбоксильных групп сорбента кальций-ацетатным методом. Величина карбоксильной кислотности сорбента составила 0,39 мг·экв/г.

3. Получены изотермы сорбции ионов тяжелых металлов хлопковой целлюлозой из водных растворов их сульфатов. Обработка изотерм в линейных координатах уравнения Лэнгмюра позволила рассчитать величины предельной сорбционной ёмкости хлопковой целлюлозы для ионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} , которые составили соответственно: 0,51; 0,23; 0,20; 0,16 и 0,12 моль/кг.

4. Проведено модифицирование хлопковой целлюлозы водорастворимым азотсодержащим полимером Полидоном-А. Обнаружено, что наибольший эффект достигается при концентрации раствора Полидона-А 100 г/л.

5. Модифицированный сорбент на основе целлюлозы обладает достаточно высокой сорбционной емкостью и может быть предложен для очистки водных растворов, в том числе пищевых систем, от ионов тяжелых металлов.

Список литературы

1. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
2. Данченко Н.Н., Гармаш А.В., Перминова И.В. Моделирование взаимодействия гумусовых кислот с ацетатом кальция // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40, № 3. – С. 183–187.

3. Захаров А.Г., Прусов А.Н., Воронова М.И. // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов: сб. науч. тр; отв. ред. А.М. Кутепов. – Иваново. – 2001. – С. 202–209.

4. Королев В.В., Блинов А.В., Рамазанова А.Г. Адсорбция поверхностно-активных веществ на высокодисперсном магнетите // Коллоид. журн. – 2004. – Т.66, №6. – С. 784–787.

5. Кузьмин С.М., Алексеева О.В., Багровская Н.А. Сорбционные свойства плазменно-модифицированного хлопчатобумажного волокна // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы SMARTEX 2008: тезисы докл. XI междунауч.-практич. семинара (Иваново, 26–27 мая 2008 г.). – Иваново, 2008. – С. 83–85.

6. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 69–73.

7. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 5–14.

8. Прусов А.Н., Захаров А.Г., Воронова М.И. Адсорбционная способность волокон и природа растворителя // Химические волокна. – 1996. – №4. – С. 22–27.

9. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Модина Е.А., Родионова М.В. // Изв. вузов химия и хим. технология. – 2009. – Т.52, Вып. 3. – С. 27–31.

10. Тарасевич Ю.П., Поляков В.Е., Полякова И.Г., Бондаренко С.В. // Журн. физ. химии. 1985. – Т. 59, №7. – С. 1685–1688.

Рецензенты:

Козлов В.А., д.х.н., профессор кафедры химия и технология высокомолекулярных соединений, ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново;

Чешкова А.В., д.т.н., профессор кафедры химической технологии волокнистых материалов, ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново.

Работа поступила в редакцию 19.12.2011.