

Разделения катионов тяжелых металлов из концентрированных гальванических стоков

Лариса П. Бондарева	1	larbon@mail.ru
Александр И. Чесноков	1	alexchesvan@gmail.com
Елена А. Загорулько	1	zagorulko.yelena@yandex.ru

1 Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. При нанесении гальванических покрытий применяются растворимые в воде соли тяжелых металлов: железа, меди, никеля, цинка, кадмия, хрома и других металлов. Токсичные катионы попадают в сточную воду с возможностью последующей миграции их в биосферу. К настоящему времени разработаны многочисленные способы очистки гальванических стоков, которые нельзя считать достаточно эффективными. В работе исследована совместная сорбция двухвалентных катионов меди, никеля и кадмия из концентрированных водных растворов. Расчетным и экспериментальным методами подобраны условия разделения различающихся и близких по сорбционным свойствам бинарных ионных систем на аминофосфоновом полиамфолите Purolite S950 в натриевой форме. Показано, что выделение катионов кадмия (II) из растворов, содержащих катионы меди (II) или никеля (II) можно провести уже при высоте сорбирующего слоя 0,13 м благодаря различию определяющих характеристик катионов. Такая высота слоя может быть использована не только в хроматографической колонке, но и в концентрирующем патроне. Разделение близких по сорбционным свойствам меди (II) и никеля (II) требует высоты поглощающего слоя 0,76 м, что может быть использовано только в хроматографической колонке, но не применимо для концентрирующего патрона. В работе рассчитаны степени разделения ионов в различных сорбционных условиях. Показана применимость кондуктометрического метода для контроля ионообменного процесса не только при выделении свободных катионов из водных растворов, но и связанных в комплексы.

Ключевые слова: катионы меди, никеля, кадмия, ионный обмен, комплексные соединения, разделение

Separation of cations of heavy metals from concentrated galvanic drains

Larisa P. Bondareva	1	larbon@mail.ru
Aleksandr I. Chesnokov	1	alexchesvan@gmail.com
Elena A. Zagorulko	1	zagorulko.yelena@yandex.ru

1 Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. When applying galvanic coatings, soluble salts of heavy metals such as iron, copper, nickel, zinc, cadmium, chromium and other metals are used, toxic cations enter the water, with subsequent migration to the biosphere. To date, many methods have been developed for cleaning galvanic sewage, which cannot be considered sufficiently effective. The joint sorption of divalent cations of copper, nickel and cadmium from concentrated aqueous solutions was investigated. Calculation and experimental methods were used to determine the separation conditions of the bivalent ion systems that differed and close in sorption properties on the aminophosphonic polyampholyte Purolite S950 in a sodium form. It is shown that the cadmium (II) cations can be isolated from solutions containing copper (II) or nickel (II) cations even at the height of the sorption layer of 0.13 m due to the difference in the defining characteristics of the cations. This layer height can be used not only in a chromatographic column, but also in a concentrating cartridge. Separation of the copper (II) and nickel (II) close to the sorption properties requires an absorbing layer of 0.76 m, which can only be used in a chromatographic column, but not for a concentrating cartridge. In this paper, the degrees of ion separation in various sorption conditions are calculated. The applicability of the conductometric method for controlling the ion exchange process is shown not only when the free cations are isolated from aqueous solutions but also bound to complexes.

Keywords: copper, nickel, cadmium, ion exchange cations, complex compounds, separation

Введение

Технологический процесс на предприятиях цветной металлургии требует большого водопотребления. Качественная очистка сточных вод решает несколько задач, во-первых, защищает окружающую среду, во-вторых, снижает расход воды за счет ее повторного использования в системах оборотного водоснабжения. Кроме того, в результате выделения из сточных вод

в производство могут быть возвращены целевые компоненты, теряемые со сточными водами, что повышает рентабельность технологического цикла [1].

В ходе нанесения гальванических покрытий применяются хорошо растворимые в воде соли тяжелых металлов: железа, меди, никеля, цинка, кадмия, хрома и других металлов. При промывке готовых изделий токсичные катионы попадают в воду, а затем могут попасть

Для цитирования
Бондарева Л.П., Чесноков А.И., Загорулько Е.А. Разделение катионов тяжелых металлов из концентрированных гальванических стоков // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 1. С. 223–227. doi:10.20914/2310-1202-2018-1-223-227

For citation
Bondareva L.P., Chesnokov A.I., Zagorulko E.A. Separation of cations of heavy metals from concentrated galvanic drains. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 1. pp. 223–227. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-1-223-227

в канализационные стоки, с последующей миграцией их в биосферу. К настоящему времени разработаны многочисленные способы очистки гальванических стоков от ионов металлов [2-6].

Большую часть примесей удается удалить методами реагентной очистки восстановителями, известью или электрокоагуляцией. Данные методы получили широкое распространение несмотря на два существенных недостатка. Во-первых, применяемые для восстановления сульфиты обладают не только восстанавливающими, но и комплексообразующими свойствами. Взаимодействуя с катионами металлов, они образуют комплексы, не способные выпадать в осадок с осадителем (известью). Металлы, «замаскированные» в комплексы, проходят все системы очистки, поступают в окружающую среду и легко проникают в клетки растений, начиная свою разрушительную для биосферы работу. Во-вторых, для создания соответствующего окислительно-восстановительного потенциала необходимо вводить в реакцию восстановитель в большом избытке, и чем ниже концентрация гальваностока, тем больше избыток. Кроме того, в присутствии осадителя – гидроксида кальция вода становится жесткой и не может применяться в водообороте. После осаждения получаются большие объемы токсичного и экономически не интересного гальванического шлама.

Несмотря на то, что на отраслевом рынке имеется большое количество технологий, не требующих использования комплексообразователя (в качестве комплексообразователей выступают сульфиты, бисульфиты, тиосульфаты, соединения аммония), они не нашли широкого применения на промышленных предприятиях из-за необходимости контролировать состав раствора на участках минимальной плотности тока, а также поддерживать строго определенную температуру. Процент потерь металлов при этом составляет 10–15%.

Целью настоящей работы стало исследование совместной сорбции двухвалентных катионов меди, никеля и кадмия из концентрированных водных растворов и определение эффективных условий их разделения на аминокислотном полиамфолите.

Материалы и методы

Изучение условий очистки сложных растворов проводили на макропористом аминокислотном полиамфолите Purolite S950, предназначенном для удаления катионов токсичных металлов, таких как свинец, медь и цинк из промышленных стоков при низких температурах. При правильно подобранных условиях возможно

разделение катионов меди, кальция и магния, а также токсичных кадмия и никеля.

Аминокислотный полиамфолит Purolite S950 более селективен (в соответствующих условиях) как к ионам тяжелых металлов, так и обычным двухвалентным ионам по сравнению с иминодиуксусным ионообменником Purolite S930, который поглощает катионы тяжелых металлов, но не селективен к двухвалентным ионам кальция и магния.

Для перевода смолы в рабочую Na^+ -форму осуществляли ее специальную подготовку, для этого пропускали через слой ионообменника последовательно раствор NaOH с концентрацией 0,5 моль/дм³ и дистиллированную воду до полного удаления гидроксида натрия из межгранульного пространства.

Определение возможности разделения катионов металлов проводили на колонке, заполненной полиамфолитом Purolite S950 в натриевой форме. С различной скоростью пропускали водные растворы бинарных смесей катионов (Cu^{2+} – Ni^{2+} , Cu^{2+} – Cd^{2+} , Ni^{2+} – Cd^{2+}) с различным соотношением концентраций в интервале от 10^{-2} до 10^{-4} моль/дм³.

Проведение ионного обмена контролировали потенциометрическим и кондуктометрическим методами.

Концентрацию ионов меди (II) в растворе определяли потенциометрическим методом, с помощью медь-селективного электрода «Элит 227». Измерение разности потенциалов производили на рН-метре 150-М. Концентрацию никеля и кадмия в смеси с медью определяли методом комплексонометрического титрования.

Для определения возможности выделения катионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}), связанных с ионами аммония, и контроля полноты извлечения катионов использовали кондуктометрический метод с применением универсального кондуктометра Ш 8733(N).

Обсуждение результатов

Разделение катионов металлов происходит вследствие различия термодинамических и кинетических характеристик ионного обмена. Константы устойчивости ионитных комплексов аминокислотного полиамфолита с медью(II) составляет $pK_y \sim 9,6$, никелем (II) – $pK_y \sim 8,9$ и кадмием(II) – $pK_y \sim 5,2$; коэффициенты диффузии в фазе ионообменника катионов меди (II) равны $2,3 \times 10^{-13}$ м²/с, никеля (II) – $2,5 \times 10^{-13}$ м²/с и кадмия(II) – $4,7 \times 10^{-13}$ м²/с [7]. Сравнение характеристик показывает, что катионы Cu (II) и Ni (II) имеют достаточно близкие

сорбционные свойства, в то время как свойства Cd (II) сильно отличаются. Следует ожидать, что отделение катионов кадмия (II) от катионов меди (II) и никеля (II) должно происходить достаточно легко.

В работе получены выходные кривые сорбции катионов на полиамфолите Purolite S950 в натриевой форме (рисунок 1). Установлено, что при высоте ионообменного слоя 0,13 м наблюдается практически полное разделение хроматографических пиков. Благодаря различию сорбционных свойств разделение Cu (II) и Cd (II), Ni (II) и Cd (II) происходит и при уменьшении высоты ионообменного слоя до 0,03 м. Такая высота слоя может быть использована в сорбционном патроне не только для количественного определения, но и для идентификации данных ионов при их совместном присутствии.

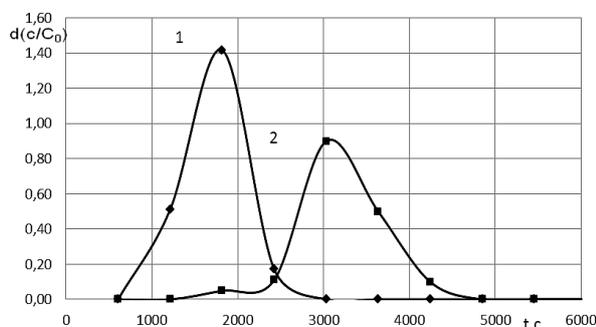


Рисунок 1. Дифференциальные выходные кривые сорбции ионов Cd²⁺ (1) и Cu²⁺ (2) на Purolite S950 (Na⁺) при c₀ = 0,1 моль/дм³, L = 1,25×10⁻⁷ м³/с и z = 0,13 м

Figure 1. Differential output curves for the sorption of Cd²⁺ (1) and Cu²⁺ (2) ions on Purolite S950 (Na⁺) at c₀ = 0,1 mol/dm³, L = 1,25×10⁻⁷ m³/s and z = 0,13 m.

Более сложная задача состоит в установлении условий разделений близких по свойствам ионов меди (II) и никеля (II). Разделение осуществляли путем подбора оптимальных условий сорбции, в частности, высоты слоя сорбента, массы загрузки, скорости пропускания раствора через колонну.

Для этого использовали, описанную и примененную в работе [8] математическую модель расчета выходных кривых ионного обмена. Расчет основан на использовании асимптотического уравнения динамики сорбции, предложенного Томасом [9], и дополнительно моделью капиллярного течения для расчета переноса ионов в фазе водного раствора к поверхности ионообменника [10]. При расчете выходных кривых сделано допущение об аддитивности ионного обмена катионов меди (II) и никеля (II) на полиамфолите Purolite S950 (Na⁺).

Выходные кривые рассчитанные при массе загрузки 41 г., высоте сорбционного слоя 0,56 м, концентрации катионов в растворе по 0,1 моль/дм³ и скорости подачи очищаемого раствора 1,25×10⁻⁷ м³/с приведены на рисунке 2. Установлено, что степень разделения катионов в данных условиях не превышает 0,2, что соответствует значительному перекрытию хроматографических пиков.

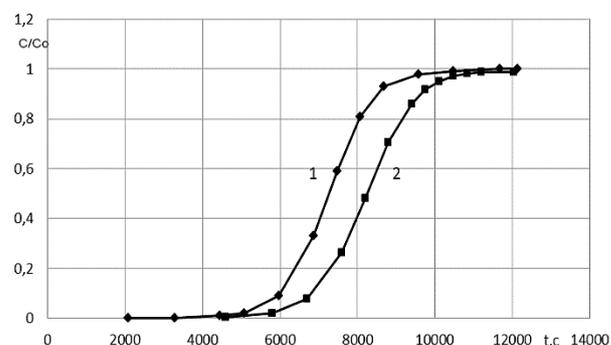


Рисунок 2. Расчетные выходные кривые сорбции ионов Ni²⁺ (1) и Cu²⁺ (2) на Purolite S950 (Na⁺) при c₀ = 0,1 моль/дм³, L = 1,25×10⁻⁷ м³/с и z = 0,56 м

Figure 2. Calculated output curves for the sorption of Ni²⁺ ions (1) and Cu²⁺ (2) on Purolite S950 (Na⁺) at c₀ = 0,1 mol/dm³, L = 1,25×10⁻⁷ m³/s and z = 0,56 m.

Полученные экспериментально выходные кривые ионного обмена меди и никеля на полиамфолите Purolite S950 (Na⁺) в условиях, соответствующих рассчитанным, приведены на рисунке 3.

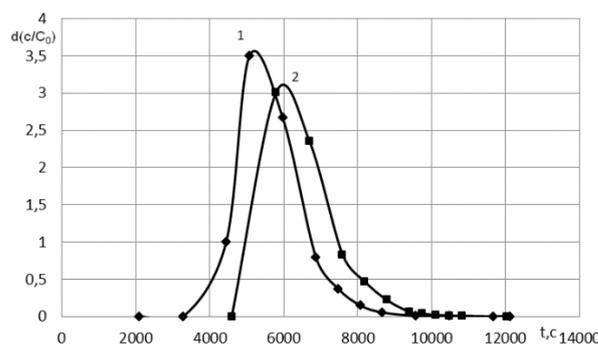


Рисунок 3. Экспериментальные дифференциальные выходные кривые сорбции ионов Ni²⁺ (1) и Cu²⁺ (2) на Purolite S950 (Na⁺) при c₀ = 0,1 моль/дм³, L = 1,25×10⁻⁷ м³/с и z = 0,56 м

Figure 3. Experimental differential output curves for the sorption of Ni²⁺ (1) and Cu²⁺ (2) ions on Purolite S950 (Na⁺) at c₀ = 0,1 mol/dm³, L = 1,25×10⁻⁷ m³/s and z = 0,56 m

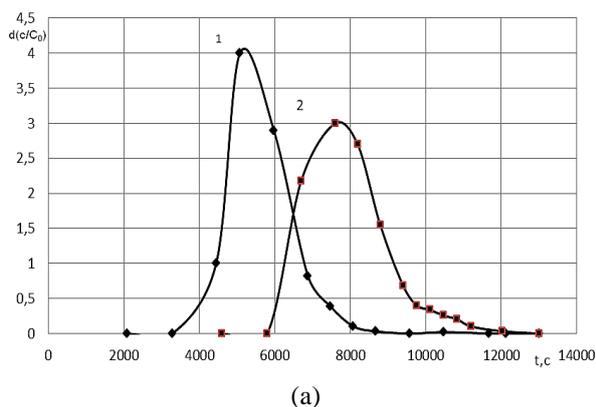
Критерием оценки разделения выходных кривых является степень разделения (R_s), рассчитываемая по уравнению:

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (\omega_1 + \omega_2), \quad (1)$$

где t_{R1} , t_{R2} – время удержания катионов, ω_1 , ω_2 – ширина хроматографических пиков.

Предельное значение R_s , которое позволяет получить на хроматограмме два отдельных максимума, составляет 0,42.

Степень разделения меди (II) и никеля (II) на полиамфолите Purolite S950 (Na^+), определенная экспериментально при $z = 0,56$ м, составляет $R_{s, 0,056} = 0,17$. Однако, увеличивая



высоту сорбционного слоя ионита в колонке, можно добиться разделения, поскольку возрастает время контакта раствора с ионообменником и влияние различия коэффициентов диффузии на степень разделения.

Экспериментально получены выходные кривые ионного обмена меди (II) и никеля (II) при их совместном присутствии в водном растворе на сорбционном слое различной высоты (рисунок 4). Предварительно установлено, что уменьшение скорости пропускания очищаемого раствора не приводит к увеличению степени разделения, а лишь увеличивает ширину хроматографических пиков.

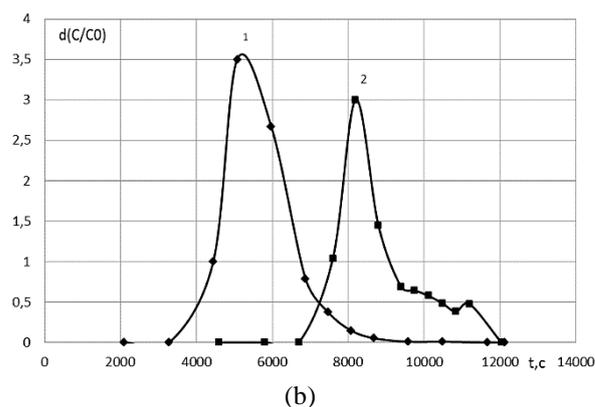


Рисунок 4. Дифференциальные выходные кривые сорбции ионов Ni^{2+} (1) и Cu^{2+} (2) на Purolite S950 (Na^+) при $c_0 = 0,1$ моль/дм³, $L = 1,25 \times 10^{-7}$ м³/с $z = 0,66$ м (а) и $z = 0,76$ м (б)

Figure 4. Differential output curves for the sorption of Ni^{2+} ions (1) and Cu^{2+} (2) on Purolite S950 (Na^+) at $c_0 = 0,1$ mol/dm³, $L = 1,25 \times 10^{-7}$ m³/s, $z = 0,66$ m (a) and $z = 0,76$ m (b)

Технохимический контроль ионообменной сорбции в динамических условиях осуществлялся одновременно несколькими методами: количественным определением концентрации целевого компонента, электрической проводимости и pH внешнего раствора. Зависимость $\text{pH} = f(c)$ характеризуется изменением идентичным скачку титрования, но при этом нельзя однозначно судить об окончании сорбции. О завершении процесса выделения целевого компонента можно судить по изменению электрической проводимости внешнего раствора. Зависимость $\alpha = f(c)$ имеет вид параболы с минимумом в точке соответствующей полному извлечению целевого компонента.

При увеличении высоты колонки на 0,1 м степень разделения (R_s) возрастает в 2 раза и становится равной $R_{s,0,66} = 0,35$, при увеличении высоты сорбционного слоя на 0,2 м – $R_{s,0,76} = 0,43$. Данная степень разделения позволяет считать, что разделение меди (II) и никеля (II) на полиамфолите Purolite S950 (Na^+) проведено полностью. Однако, высота сорбирующего слоя большая, что не позволяет проводить идентификацию ионов в концентрирующем патроне.

Заключение

В работе расчетным и экспериментальным методами подобраны условия разделения различающихся и близких по сорбционным свойствам бинарных ионных систем на аминофосфоновом полиамфолите Purolite S950 в натриевой форме. Показано, что выделение катионов кадмия (II) из растворов, содержащих катионы меди (II) или никеля (II) можно провести уже при высоте сорбирующего слоя 0,13 м благодаря различию определяющих характеристик катионов. Такая высота слоя может быть использована не только в хроматографической колонке, но и в концентрирующем патроне. Разделение близких по сорбционным свойствам меди (II) и никеля (II) требует высоты поглощающего слоя 0,76 м, что может быть использовано только в хроматографической колонке, но не применимо для концентрирующего патрона. В работе рассчитаны степени разделения ионов в различных сорбционных условиях. Показана применимость кондуктометрического метода для контроля ионообменного процесса не только при выделении свободных катионов из водных растворов, но и связанных в комплексы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус., 2002. С. 135 – 148.
- 2 Вансовская К.М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение, 1984. 148 с.
- 3 Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review //Journal of environmental management. 2011. V. 92. № 3. С. 407-418.
- 4 Gunatilake S. K. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater // Methods. 2015. V. 1. № 1.
- 5 Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // Journal of environmental management. 2011. № 92(3). P. 407-418.
- 6 Li C. et al. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 470. P. 258-267.
- 7 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М. Химия, 1980. 336 с.
- 8 Корниенко Т.С., Загорулько Е.А., Бондарева Л.П., и др. Математическая модель динамики сорбции в слое ионообменника// Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 895–899
- 9 Thomas H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 66. № 10. P. 1664–1666.
- 10 Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Лейкин М.А. Массообмен в неподвижном зернистом слое при малых числах Рейнольдса. // Жур. прикл. химии. – 1986. Т. LIX. № 10. С. 2167–2169.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Лариса П. Бондарева к.х.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т, Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, larbon@mail.ru
Александр И. Чесноков студент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т, Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, alexchesvan@gmail.com
Елена А. Загорулько к.т.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т, Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, zagorulko.yelena@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Лариса П. Бондарева предложила методику проведения эксперимента, консультации в ходе исследования
Александр И. Чесноков написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат
Елена А. Загорулько провела расчет выходных кривых

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 22.01.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 19.02.2018

REFERENCES

- 1 Vinogradov S.S. Ekologicheski bezopasnoe [Ecologically safe galvanic production] Moscow. Globus, 2002. pp. 135 – 148. (in Russian)
- 2 Vansovskaya K.M. Gal'vanicheskie pokrytiya [Galvanic coating] Leningrad, Mechanical Engineering, 1984. 148 p. (in Russian)
- 3 Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management. 2011. vol. 92. no. 3. pp. 407-418.
- 4 Gunatilake S. K. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. Methods. 2015. vol. 1. no. 1.
- 5 Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management. 2011. no. 92(3). pp. 407-418.
- 6 Li C. et al. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. vol. 470. pp. 258-267
- 7 Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushchie ionity [Complexing ionites (complexites)] Moscow, Chemistry, 1980. 336 p.
- 8 Kornienko TS, Zagorulko EA, Bondareva LP, et al. Mathematical model of sorption dynamics in the ion exchange layer. *Sorbcionnye i hromatograficheskie process.* [Sorption and chromatographic processes] 2011. vol. 11. no. 6. pp. 895–899 (in Russian)
- 9 Thomas H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 1964. vol. 66. no. 10. pp. 1664–1666.
- 10 Kishinevsky M. Kh., Kornienko TS, Leikin MA Mass transfer in a fixed grainy layer at low Reynolds numbers. *Zhurnal prikl. khim.* [Jour. appl. chemistry] 1986. vol. LIX. no. 10. pp. 2167–2169. (in Russian)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Larisa P. Bondareva Cand. Sci. (Chem.), associate professor, Physical and Analytical Chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, larbon@mail.ru
Aleksandr I. Chesnokov student, Physical and Analytical Chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, alexchesvan@gmail.com
Elena A. Zagorulko Cand. Sci. (Engin.), associate professor, Physical and Analytical Chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, zagorulko.yelena@yandex.ru

CONTRIBUTION

Larisa P. Bondareva suggested the technique of the experiment, consultations during the study
Aleksandr I. Chesnokov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism
Elena A. Zagorulko calculated the output curves

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 1.22.2018

ACCEPTED 2.19.2018