

ИССЛЕДОВАНИЕ механизма извлечения ИОНОВ МЕДИ (II) **МАЛОГАБАРИТНЫМИ** ВОДООЧИСТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ с использованием МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО **ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Проведено исследование механизма удаления ионов меди (II) из модельных растворов с использованием композиции гранулированных сорбентов состава активированный уголь-карбоксильный катионит (тип КБ-4) в динамическом режиме. Определен режим течения жидкости через слой сорбентов и построена соответствующая математическая модель. Методом электронного парамагнитного резонанса определено содержание меди (II) в слоях сорбентов по длине колонки. Выявлена микронеоднородность сорбции ионов меди (II) на поверхности слабокислотного катионита. Сделано предположение об изменении механизма сорбции по мере накопления меди (II) в слоях сорбента.

Введение

Извлечение тяжелых металлов (ТМ) из воды в процессе водоподготовки является одной из актуальнейших современных проблем. Решение данной проблемы в значительной степени связано как с совершенствованием существующих технологий, так и с эффективностью применяемых методов.

Среди разнообразия существующих подходов к очистке воды [1] в настоящее время широко и успешно применяются методы, основанные на явлении сорбции, частным случаем которой является ионный обмен. Одним из материалов, используемым в данных методах, являются ионообменные смо-

И.О. Мельников*,

кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

лы — синтетические полимеры, содержащие на поверхности различные функциональные группы. Способность подобных полимеров к ионному обмену широко используется во многих областях науки и техники: в медицине для очистки крови и выделения биологически активных веществ, в химической технологии для гетерогенного катализа, в химическом анализе и др. [2]. В процессе водоподготовки для удаления солей жесткости и ионов ТМ широко применяются катионообменные смолы. Однако традиционные промышленные способы использования катионитов для извлечения ионов ТМ из водных растворов не подразумевают их применения в виде смеси с другими гранулированными материалами. Кроме того, для достижения максимальной эффективности работы слоя сорбента объемные скорости фильтрации являются относительно невысокими. В случае малогабаритных водоочистных устройств объемные скорости фильтрации, как правило, значительно выше, а ионообменная смола присутствует в смеси с другими гранулированными адсорбентами. Для повышения эффективности работы малогабаритных водоочистных устройств в целом и увеличения селективности ионитов по отношению к определенным ионам металлов необходимо исследование механизмов процессов, протекающих при взаимодействии адсорбата с поверхностью ионита в описанных выше условиях, а в случае комплексообразования — состава и структуры ближайшего окружения металлов в координационных соединениях. При изучении закономерностей процесса фильтрации раствора через смешанный слой сорбентов неотъемлемой частью является исследование форм присутствия

*Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

металлов на поверхности материалов и их распределения по объему устройства. При этом следует подчеркнуть, что слой сорбентов является неоднородным. В малогабаритных водоочистных устройствах вторым компонентом смеси сорбентов, как правило, является гранулированный активированный уголь. Механизм сорбции ТМ на поверхности активированных углей также представляет интерес, поскольку вносит вклад в общую эффективность их извлечения из водных растворов, но в данной работе основное внимание было уделено исследованию сорбции меди (II) на слабокислотном катионите.

Многие ионы металлов являются парамагнитными. Одним из наиболее информативных методов исследования механизмов взаимодействия ТМ с поверхностью и процесса комплексообразования с их участием является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Магнитные параметры ЭПР спектров зависят от состава и структуры комплексов [3, 4] и позволяют определять их индивидуальную или кластерную природу, а также особенности изменения их структуры при внешних воздействиях. Наиболее распространенным ионом, используемым для исследования структуры и подвижности металлокомплексов в ионообменных полимерах, является ион двухвалентной меди со спином $S = 3/2$ [5-7]. Анализ ЭПР спектров этого иона достаточно хорошо известен [3-5].

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров ЭПР ионов Cu^{2+} , сорбированных из водных растворов сульфата меди (II), катионитом типа КБ-4, строение элементарных ячеек которого представлено на *рис. 1*.

Основной задачей данной работы являлось исследование возможности применения метода ЭПР для определения особенностей

А.П. Маслоков,
доктор технических наук, научный консультант
ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии»

А.Н. Якубаускас,
аспирант, ФГБОУ
Российский государственный торгово-экономический университет

А.В. Новиков,
аспирант, ФГБУН
Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова
Российской академии наук

взаимодействия сорбированных ионов меди (II) с катионитом типа КБ-4, изучение закономерностей распределения меди (II) по объему сорбента и оценка структуры потока жидкости через слой гранулированных сорбентов.

Материалы и методы исследования

В качестве прототипа малогабаритного водоочистного устройства в экспериментах использовался полипропиленовый цилиндр длиной 80 мм и диаметром 55 мм. Скорость истечения жидкости лимитировалась отверстием в нижнем основании цилиндра диаметром 2 мм. Для распределения потока поступающей жидкости в верхней части располагалась полиамидная сетка с ячейкой 0,4 мм. Для ограничения слоя сорбента в нижнем основании цилиндра располагалась полиамидная сетка с ячейкой 0,2 мм. Цилиндр наполнялся фильтрующей смесью, состоящей из активированного угля и катионита типа КБ-4 в соотношении 3:2. Размер гранул сорбентов лежал в диапазоне от 0,4 до 1,2 мм. Для приготовления модельного раствора использовался 5-водный сульфат меди (II) (квалификация «чда»). Концентрация меди (II) в растворах в зависимости от условий эксперимента составляла $2,0 \pm 0,2$ и 100 ± 2 мг/л. После пропускания через прототип установленного объема модельного раствора из фильтрующего слоя сорбентов последовательно отбирали образцы для анализа в соответствии со схемой, представленной на *рис. 2* (точка отбора образца 1.1 соответствует центру верхнего слоя фильтрующей смеси в цилиндре). Образцы высушивали до постоянной массы при 40°C , разделяли по компонентам, взвешивали и помещали в кварцевые ампулы. Абсолютная погрешность взвешивания составляла $\pm 0,0001$ г.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре фирмы «Radiopan» (Польша) в X-диапазоне длин волн при температурах 77 и 293 К. Для определения абсолютной концентрации меди в исследуемых образцах были использованы эталонные образцы поликристаллической меди с известной концентрацией. В качестве реперного сигнала ЭПР использовался сигнал дифинипикрилгидразильного радикала. Ошибка в определении абсолютной концентрации составляла $\sim 30\%$. Анализ и математическая обработка ЭПР спектров была выполнена с помощью специальных программ прикладного программного обеспечения фирмы «Bruker».

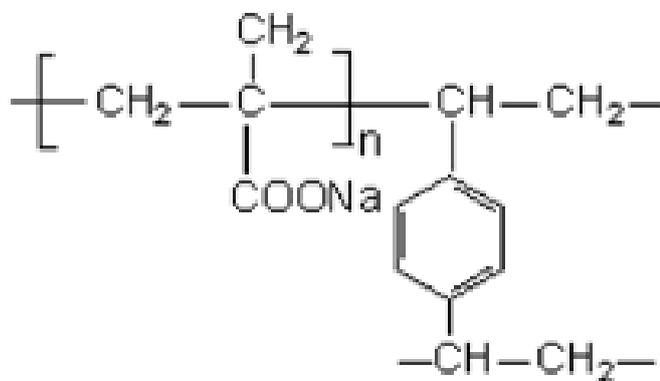


Рис. 1. Структура элементарной ячейки катионита типа КБ-4.

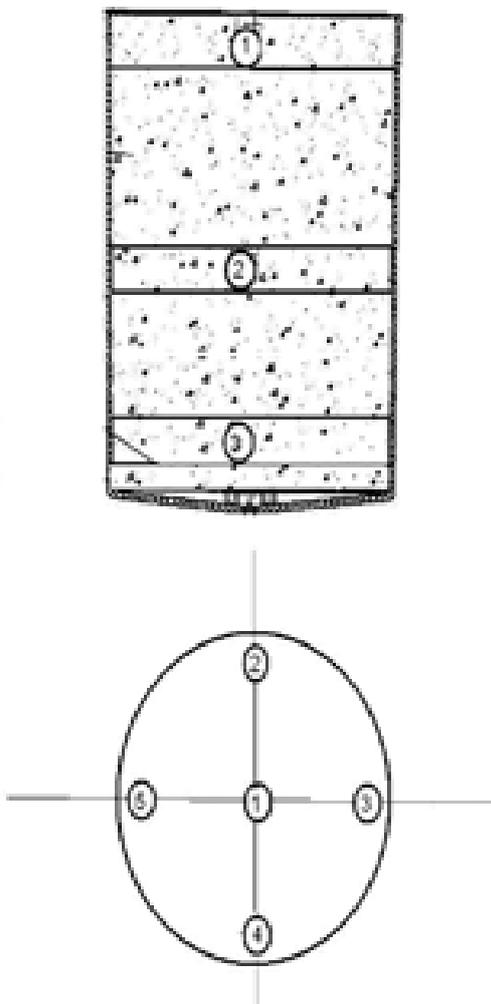


Рис. 2. Схема отбора проб сорбентов из прототипа малогабаритного водоочистного устройства.

Результаты и их обсуждение

Учитывая, что характер течения жидкости оказывает существенное влияние на сорбционные характеристики исследуемых материалов, предварительно была проведена математическая оценка наиболее вероятного режима течения. Принимая во внимание, что математическое моделирование процесса течения жидкости через дисперсный неподвижный слой с частицами различной формы и размеров в присутствии воздушных каверн является нетривиальной задачей, то в целях ее упрощения был выполнен переход к расчету течения жидкости в идеальном слое. При этом было сделано допущение, что идеальный слой состоит из частиц сферической формы одинакового размера.

Для расчета геометрических характеристик идеального зернистого слоя был опре-

делен гранулометрический состав компонентов смеси сорбентов путем просеивания через набор сит с различным размером ячеек. Гранулометрический состав сорбентов приведен в табл. 1 и 2.

Далее по методу Крюгера-Цункера (уравнение (1)) был рассчитан эквивалентный размер частиц идеального слоя смеси сорбентов (d_3) [8], который составляет 0,601 мм.

$$d_3 = \frac{100}{\frac{3}{5} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta g_{iy}}{d_{iy}} + \frac{2}{5} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta g_{ic}}{d_{ic}}} \quad (1)$$

где Δg_{iy} и Δg_{ic} — доля фракции i -го активированного угля и катионита, соответственно, от общего количества компонента по массе, %; d_{iy} и d_{ic} — средний размер частицы фракции i -го активированного угля и катионита по нормальному закону распределения частиц внутри диапазона размеров фракции.

Коэффициент извилистости зернистого слоя (ζ), показывающий соотношение высоты слоя к длине пути потока жидкости, определяется средним углом ϕ между вертикалью и направлением потока при обтекании частиц сорбентов по уравнению (2):

$$\zeta = 1 / \cos \phi \quad (2)$$

Согласно литературным данным угол (ϕ) близок к 45° [8], поэтому коэффициент извилистости был принят равным 1,414.

Необходимая для расчета критерия Рейнольдса порозность слоя является отношением объема свободного пространства слоя к суммарному объему дисперсной системы. Порозность при наиболее плотной регулярной укладке сферических частиц составляет 0,259; при наиболее рыхлой кубической упаковке — 0,476. В случае частиц округлой формы, как в данном случае, порозность слоя близка к 0,4 [8].

Далее для расчета критерия Рейнольдса был сделан переход от идеального слоя к фиктивному (рис. 3). В качестве фиктивного был выбран слой, состоящий из набора каналов определенного диаметра и длины. Основным критерием эквивалентности слоев является совпадение гидравлического сопротивления идеального слоя и фиктивного. Основным критерием подобия являлось совпадение гидравлического сопротивления идеального и фиктивного слоев. Для выполнения данного условия в соответствии с уравнением Дарси-Вейсбаха на фиктивный слой накладывались ограничения о совпадении длины путей течения жидкости, свободных объемов слоев,

Таблица 1

Гранулометрический состав активированного угля

Диапазон размеров частиц, мм	0,2..0,4	0,4..0,6	0,6..0,8	0,8..1,0	1,0..1,2
Средний размер d_{iy} , мм	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Доля фракции Δg_{iy} , %	1,14	22,49	46,38	25,3	4,69

Таблица 2

Гранулометрический состав катионообменного синтетического полимера

Диапазон размеров частиц, мм	0,2..0,4	0,4..0,6	0,6..0,8	0,8..1,0	1,0..1,2
Средний размер d_{ic} , мм	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Доля фракции Δg_{ic} , %	10,7	73,56	16,23	0,09	0

диаметров каналов и поверхностей контакта жидкости с сорбентом.

Исходная формула для определения числа Рейнольдса приведена ниже (уравнение (3)):

$$Re = \frac{wd\rho}{\mu} \quad (3)$$

где w – скорость потока жидкости, d – размер канала, ρ – плотность жидкости (для воды 1000 кг/м^3), μ – динамический коэффициент вязкости жидкости (для воды при $T=20^\circ\text{C}$ составляет $1,003 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$).

С учетом введенных ограничений путем математических преобразований для определения числа Рейнольдса было получено уравнение (4):

$$Re = \frac{2wd_3\zeta\rho}{3(1-\epsilon_0)\mu} \quad (4)$$

Учитывая, что максимальная скорость потока в колонке составляет $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, то число Рейнольдса находится в диапазоне от 0,5 до 2. Так как критическое число Рейнольдса, определяющее переход от ламинарного режима течения жидкости к турбулентному, находится в диапазоне от 1500 до 3000, то можно сделать вывод о том, что основной поток в зернистом слое сорбентов является ламинарным. Но в виду того, что был сделан ряд допущений и реальная дисперсная система имеет нерегулярное распределение частиц, то не исключается возникновение локальных турбулентных течений.

Во всех образцах катионита, отобранных из разных участков фильтрационной колонки, через которую был пропущен модельный раствор сульфата меди (II) с концентрацией

100 мг/л, были зарегистрированы спектры ЭПР. При температуре 293 К все спектры ионов меди (II), адсорбированных на катионите, имеют одинаковую форму сигнала и являются анизотропными. Типичный спектр ЭПР ионов Cu^{2+} , адсорбированных на катионите, представлен на *рис. 4 А*.

Спектр состоит из 4-х разрешенных низкочастотных компонент, относящихся к ионам меди (II) с параллельной ориентацией к магнитному полю, и одной неразрешенной компоненты, относящейся к ионам меди (II) с перпендикулярной ориентацией к магнитному полю. Данный вид спектра характерен для ионов меди, жестко связанных с полимерной матрицей. Понижение температуры до 77 К не приводит к существенному изменению спектров ЭПР (*рис. 4 В*), что свидетельствует об отсутствии свободного пространства для

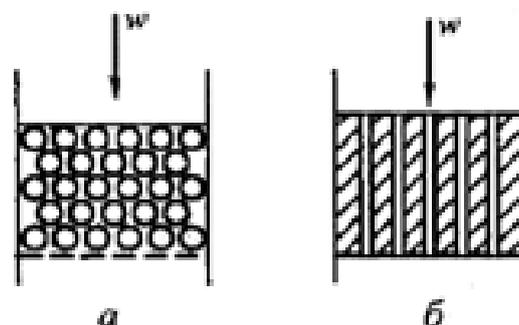


Рис. 3. Графическое изображения идеального и фиктивного слоев. А – идеальный зернистый слой, В – фиктивный слой.

проявления вращательной и поступательной подвижности металлокомплексов.

Магнитные параметры ионов меди (II) были определены из спектров ЭПР при температуре 77 К. Сигнал ЭПР дифенилпикрилгидразильного радикала ($g = 2,0036$) на рис. 4 В показан стрелкой. Получены

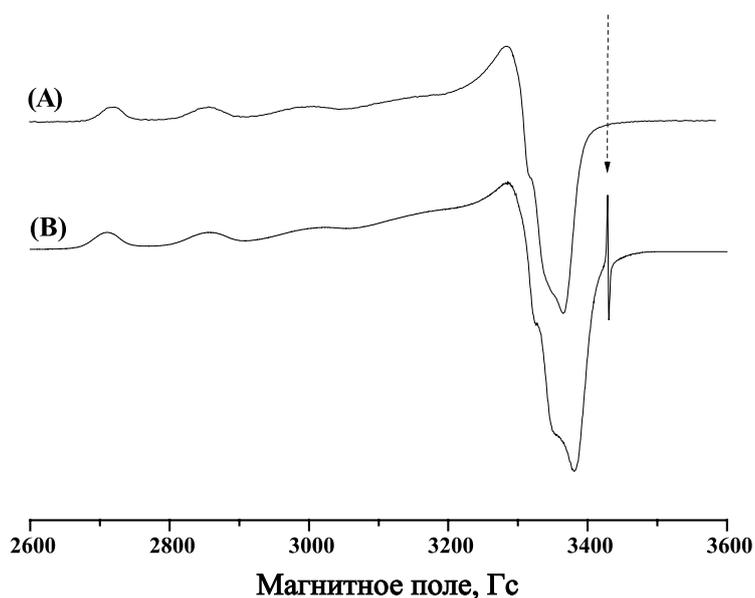


Рис. 4. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} , адсорбированных в ионообменном полимере (образец 1.3) при температурах 290 К (А) и 77 К (В). Стрелкой указан сигнал дифенилпикрилгидразильного радикала. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора 100 ± 2 мг/л; объем пропущенного раствора 7 л.

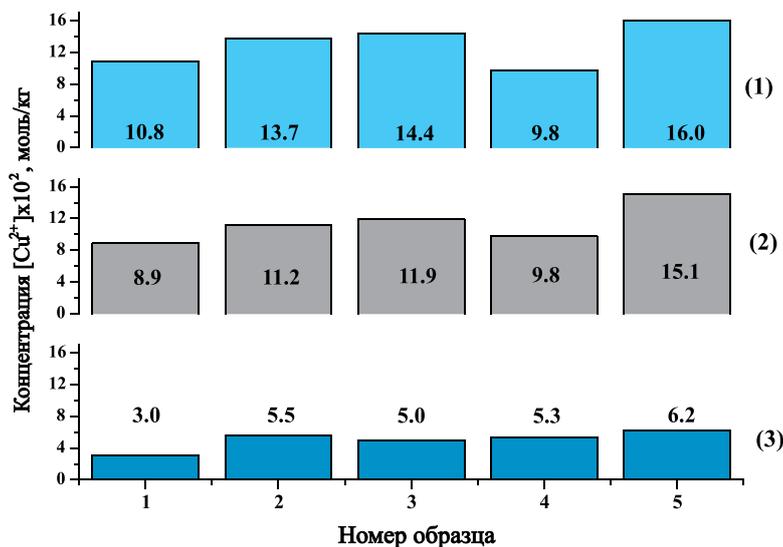


Рис. 5. Распределение концентрации меди (ось у) по слоям фильтрационного цилиндра. Номер слоя указан справа. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора 100 ± 2 мг/л; объем пропущенного раствора 7 л.

следующие значения g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия: $g_{\parallel} = 2,8 \pm 0,01$, $g_{\perp} = 2,07 \pm 0,01$, $A_{\parallel} = 150 \pm 5$ Гс. Данные величины близки к соответствующим магнитным параметрам металлокомплексов меди в карбоксильных катионитах, полученным в работе [9]. Можно предположить, что строение моноядерных комплексов меди в исследованном катионите аналогично строению этих комплексов в других карбоксильных катионитах: в плоскости центрального атома металла находятся две карбоксильные группы, а осевое положение занимают молекулы воды.

После двойного интегрирования спектров и сопоставления полученных значений с эталонными по концентрации образцами была определена закономерность накопления ионов меди в разных участках фильтрационного цилиндра. Полученное распределение концентрации меди по цилиндру представлено на рис. 5.

Следует отметить неравномерность распределения ионов меди по длине фильтрационной колонки, которая обусловлена последовательным насыщением катионита ионами меди (II) в процессе фильтрации. Наибольшая концентрация ионов меди наблюдается в образцах, отобранных из первых двух слоев фильтрационной колонки.

Уменьшение концентрации сульфата меди (II) на 1,5 порядка ($2,0 \pm 0,2$ мг/л) при увеличении количества пропущенного модельного раствора приводит к изменению формы ЭПР сигнала ионов меди, адсорбированных на катионите. При температуре 293 К спектры ЭПР во всех образцах представляют собой суперпозицию двух сигналов (рис. 6). Понижение температуры до 77 К не приводит к существенному изменению спектров ЭПР. Магнитные параметры первого сигнала, рассчитанные из спектров при низкой температуре, и форма его линии являются точно такими же, как для рассмотренного выше: $g_{\parallel} = 2,38 \pm 0,01$, $g_{\perp} = 2,07 \pm 0,01$, $A_{\parallel} = 150 \pm 5$ Гс. Данный сигнал относится к моноядерным комплексам меди, лигированным карбоксильными группами полимерной матрицы и не имеющих в своем окружении других ионов меди. Второй сигнал ЭПР, полученный после вычитания первого сигнала из композиционного спектра, представляет собой одиночную широкую линию. Данный сигнал, по-видимому, относится к ионам меди, находящимся в непосредственной близости друг от друга. Как известно из [5, 10, 11], близкое расположение ионов металлов ведет к усилению как диполь-дипольного, так и обменного

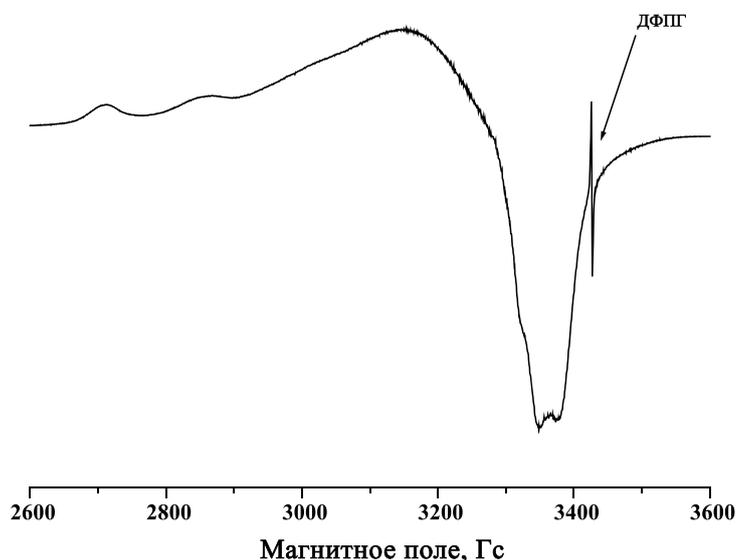


Рис. 6. Спектр ЭПР ионов Cu^{2+} , адсорбированных в ионообменном полимере (образец 1.3) при температуре 290 К. Стрелкой отмечен сигнал дифенилпикрилгидразильного радикала. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора $2,0 \pm 0,2$ мг/л; объем пропущенного раствора 420 л.

взаимодействия между ними, что проявляется в уширении линий ЭПР.

Процентное соотношение этих двух сигналов варьируется в образцах катионитов, отобранных из разных участков фильтрационного цилиндра. В табл. 3 представлено процентное содержание одиночной линии в композиционном спектре ЭПР в разных образцах исследуемого катионита.

Наличие двух сигналов в спектре ионов меди указывает на микронеоднородность их сорбции катионитом. Существуют участки ионообменного полимера с высокой и низкой концентрацией адсорбированной меди на поверхности, что может быть связано с отсутствием правильной периодической структуры матрицы полимера, т.е. наличием участков полимера с высокой и низкой концентрацией функциональных групп, с которыми взаимодействует ион меди (II).

Полученные ЭПР спектры образцов ионообменного полимера позволили определить концентрацию ионов меди в разных участках фильтрационного цилиндра. На рис. 7 представлено распределение ионов меди по слоям фильтрационного цилиндра после пропускания 420 л модельного раствора меди (II) с концентрацией $2,0 \pm 0,2$ мг/л. Как и в ранее рассмотренном случае, распределение ионов меди по длине фильтрационного цилиндра неравномерное. Отметим также неравномерное распределение меди во втором и третьем

слоях. Наибольшая концентрация ионов меди в этих слоях наблюдается в образцах 2.4, 2.5, 3.4, 3.5. В этих образцах также наблюдается наибольшее процентное содержание одиночной широкой линии в композиционном ЭПР спектре.

Учитывая соотношение различных форм присутствия меди на поверхности сорбента (табл. 3) и уменьшение концентрации меди от слоя 1 к слою 3 (рис. 6) можно заключить, что микронеоднородность сорбции, отмеченная ранее, может быть обусловлена существованием мест свободного и затрудненного доступа ионов меди к функциональным группам либо образованием кластеров на поверхности в случае ее полного насыщения.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что метод электронного парамагнитного резонанса может быть успешно применен для определения характера сорбции меди (II) на поверхности сорбентов. Основываясь на данных математического моделирования, было определено, что основным режимом течения жидкости в прототипе малогабаритного водоочистного устройства гравитационного типа является ламинарный режим. Однако следует отметить, что ряд сделанных при расчете допущений не позволяет отрицать возможности воз-

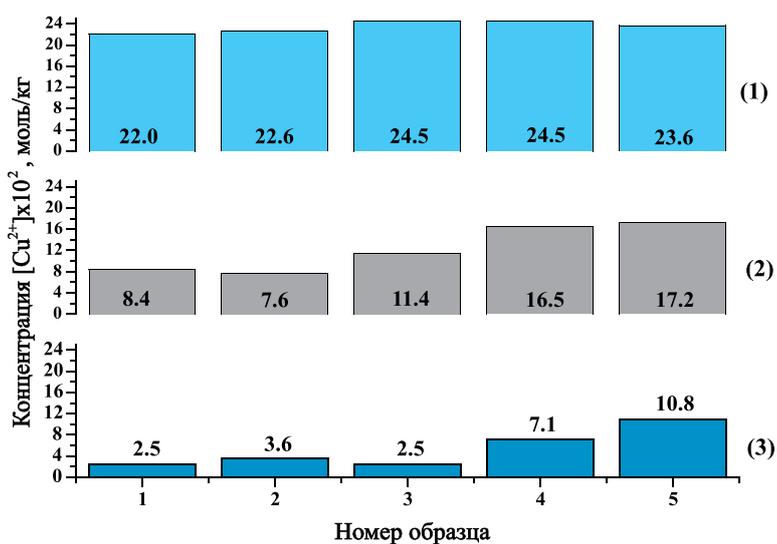


Рис. 7. Распределение концентрации меди (ось y) по слоям фильтрационного цилиндра. Номер слоя указан справа. Условия эксперимента: концентрация модельного раствора $2,0 \pm 0,2$ мг/л; объем пропущенного раствора 420 л.

Таблица 3

Вклад (%) одиночной широкой линии в композиционный спектр ионов меди (II) образцов катионитов, взятых из разных участков фильтрационного цилиндра

Номер образца	%	Номер образца	%	Номер образца	%
1,1	56	2,1	20	3,1	8
1,2	57	2,2	22	3,2	8
1,3	56	2,3	25	3,3	8
1,4	59	2,4	42	3,4	14
1,5	58	2,5	48	3,5	25

никновения локальных участков турбулентности. Была выявлена микронеоднородность сорбции ионов меди (II) на поверхности слабокислотного катионита и сделано предположение об изменении механизма сорбции по мере накопления меди в слоях сорбента.

Литература

1. Кульский Л.А. Технология очистки природных вод // Л.А. Кульский, П.П. Строкач. Киев: Вища школа. 1981. 328 с.
2. Бреслер С.Е. Развитие синтеза и применения ионообменных и электронообменных смол // Успехи химии. 1960. № 8. С. 993-1010.
3. Маров И.Н. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений / И.Н. Маров, Н.А. Костромина. М.: Наука. 1979. 268 с.

4. Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. М.: Наука. 1972. 672 с.
5. Вишневская Г.П. ЭПР в ионитах / Г.П. Вишневская, Л.С. Молочников, Р.Ш. Сафин. М.: Наука. 1992. 165 с.
6. Bednarek J. An electron spin resonance probe for the salvation of ionomer membranes and other microscopically heterogeneous systems. Cu^{2+} in Nafion, Sephadex, and silica gel / Bednarek J., Schlick S. // Langmuir. 1992. N 8. P. 249-253.
7. Motyakin M.V. Morphology of sulfonated polyimide ionomers from ESR spectra of paramagnetic transition metal cations and nitroxide spin probes / Motyakin M.V., Cornet N., Gebel G., Schlick S. // Bull. Polish Acad. Sci Chemi. 2000. V. 48. N. 4. P. 273-292.
8. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде // М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1947. 244 с.
9. Вишневская Г.П. Исследование состояний ионов меди в карбоксильных катионитах методом ЭПР / Г.П. Вишневская, Р.Ш. Сафин, И.И. Липунов, Е.И. Казанцев // Теоретическая и экспериментальная химия. 1975. Т. 11. № 5. С. 651-656.
10. Вишневская Г.П. Состояние ионов Gd^{3+} в сульфо- и сульфофенолсодержащих ионообменных полимерах по данным ЭПР / Г.П. Вишневская, Е.Н. Фролова, В.Н. Константинов, А.Р. Фахрутдинов // Ж. физ. химии. 2007. Т. 81. N 12. с. 2263-2270.
11. Ganesan R. Physicochemical and catalytic properties of copper ethylenediamine complex encapsulated in various zeolites / Ganesan R., Viswanathan B. // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. P. 7102-7114.

I.O. Mel'nikov, A.P. Maslyukov, A.N. Yakubauskas, A.V. Novikov

ESR RESEARCH OF A COPPER REMOVAL MECHANISM BY PORTABLE WATER TREATMENT UNIT

Research of a copper II removal mechanism from model solutions using mixture of granular sorbents containing activated carbon-carboxylic cation exchanger was carried out under dynamic conditions. A regime of a flow through the sorbent column was detected and a suitable mathematical model was proposed. A copper II content in sorbent layers of whole column was defined by the electron spin resonance method (ESR). Microheterogeneity of copper II sorption on subacid cation exchanger surface was revealed. An assumption was made that a sorption mechanism changes with copper II accumulation.

Key words: cation exchanger, EPR spectroscopy, copper II ions, water treatment