

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.726+546.571

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДИНАМИЧЕСКОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) ИЗ РАСТВОРОВ
СЛОЖНОГО СОСТАВА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ
ПОЛИАМИНОСТИРОЛАМИ

© 2021 г. Л. М. к. Алифханова^{а, *}, Ю. С. Петрова^а, С. Н. Босенко^а,
Л. К. Неудачина^а, А. В. Пестов^{а, б}

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: alifkhanova@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 17.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Изучена селективность сорбции ионов серебра(I) сульфоэтилированными полиаминостиролами в динамических условиях. Показано, что селективность извлечения ионов серебра(I) в присутствии ионов меди(II) максимальна при pH 6.0 и скорости пропускания раствора 2 мл/мин. Получены динамические выходные кривые сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфоэтилированными полиаминостиролами при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе. Установлено, что с увеличением степени модифицирования полиаминостирола увеличивается селективность сорбции ионов серебра(I) из растворов сложного состава. Проведена математическая обработка полученных динамических кривых моделями Томаса, Адамса–Бохарта и Юна–Нельсона. Определены значения динамической емкости сорбентов, константы скорости реакции, время выхода 50% сорбата. Показано, что для количественной десорбции ионов серебра(I) с поверхности сорбентов достаточно 20.0 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л.

Ключевые слова: ионы металлов, селективная сорбция, сульфопроизводные, динамическая емкость

DOI: 10.31857/S0044457X21040036

ВВЕДЕНИЕ

Серебро — металл, который широко используется в промышленности для изготовления ювелирных изделий, контактов, припоев, проводников, кино-, фотоматериалов и т.д. Применение в различных областях находят и соединения серебра: галогениды серебра(I) используются для изготовления фотографических пленок; дисцианоаргентат(I) натрия применяется в процессе серебрения гальваническим методом для изготовления столовых изделий, нитраты серебра(I) используются при изготовлении зеркал, получении токопроводящего слоя, в составе медицинских препаратов, таких как протаргол, колларгол и др. [1, 2]. Наночастицы серебра применяют для распознавания биологических объектов, а также в медицинской диагностике и биотехнологии [3]. С другой стороны, серебро является ферментным ядом и способно накапливаться в различных объектах

окружающей среды и оказывать отрицательное влияние на ее состояние [1].

Предварительное сорбционное концентрирование серебра(I) при его определении в различных объектах позволяет значительно понизить предел его определения, осуществить “сброс” матрицы при анализе многокомпонентных проб, избежать спектральных наложений при использовании спектроскопических методов анализа. За последние 5 лет для извлечения серебра(I) предложены различные материалы природного происхождения [4–6], функционализированные сорбенты на основе неорганических [7–10] и органических матриц [11–13]. Однако многие из них характеризуются относительно невысокой селективностью: на извлечение серебра(I) оказывают мешающее влияние ионы свинца [14], меди(II), никеля(II), кобальта(II) [15, 16] и др. В ряде случаев сорбция исследуется из индивидуальных [17, 18], бинарных [19, 20], трехкомпонентных [11]

растворов, что не позволяет достаточно полно охарактеризовать селективные свойства сорбентов.

Ранее [21, 22] изучены сорбционные свойства сульфоэтилированных полиаминоэтиленов с различными степенями модифицирования по отношению к ряду ионов переходных и щелочноземельных металлов в статических условиях. Показано, что сорбенты селективно извлекают ионы серебра(I), наибольшим мешающим влиянием обладают ионы меди(II). Значительный интерес представляет исследование сорбции в динамическом режиме, который во многих случаях обеспечивает более высокую эффективность разделения ионов металлов, не требует разделения фаз после сорбции и позволяет автоматизировать процесс разделения и концентрирования [23].

Целью настоящей работы является оптимизация условий селективного извлечения серебра(I) из растворов сложного состава материалами на основе сульфоэтилированного полиаминоэтилена в динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфоэтилированный полиаминоэтилен со степенями замещения атомов водорода аминогруппы 0.5, 0.7 и 1.0 (СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7 и СЭПАС 1.0 соответственно) получали и идентифицировали по методикам, описанным в работах [21, 22].

Исследование сорбции ионов металлов СЭПАС в динамических условиях

Для выявления закономерностей влияния различных факторов (рН и скорости пропускания раствора, массы сорбента) на селективность сорбции ионов серебра(I) относительно меди(II) СЭПАС в динамических условиях использовали фракцию сорбента с диаметром зерна <0.071 мм. Исследование влияния кислотности среды на селективность сорбции ионов металлов СЭПАС проводили путем пропускания аммиачно-ацетатного буферного раствора с фиксированным значением рН (5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0), содержащего медь(II) и серебро(I) в концентрациях 5×10^{-4} моль/л, через концентрирующий патрон, в который предварительно помещали 0.0500 г сорбента с определенной степенью модифицирования. На выходе из патрона отбирали раствор порциями по 10.0 мл. Аналогично проводили исследование влияния скорости пропускания раствора (1, 2 и 5 мл/мин) и массы сорбента (50, 100 мг) на селективность сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС. Влияние степени сульфоэтилирования полиаминоэтилена на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов проводили при следующих условиях: рН 6.0, скорость пропускания раствора 2 мл/мин, масса сорбента

0.1000 г. После проведения сорбции осуществляли десорбцию ионов металлов путем пропускания через концентрирующий патрон с сорбентом 1 М раствора азотной кислоты.

Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции и десорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (iCAP 6500 Duo Thermo Electron).

По результатам экспериментов строили динамические выходные кривые в координатах $C/C_0 = f(V)$.

Полную динамическую обменную емкость (ДОЕ, ммоль/г) сорбентов рассчитывали по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V_0 C_0 - \Sigma(VC)}{gM}, \quad (1)$$

где V_0 — общий объем выходящего раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций выходящего и исходного раствора, мл; C_0 — концентрация исходного раствора, мг/л; V — объем порции выходящего раствора, 10.0 мл; C — концентрация в порции выходящего раствора, мг/л; g — масса навески сорбента, г; M — молярная масса определяемого металла, г/моль.

Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра(I) по отношению к меди(II) ($K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$) рассчитывали как отношение коэффициентов распределения ионов меди(II) и серебра(I) между раствором и сорбентом [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотности среды на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) СЭПАС 1.0 в динамическом режиме

Ранее [22] показано, что в статических условиях возрастание степени модифицирования полиаминоэтилена приводит к увеличению селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II). Поэтому для оптимизации условий избирательного извлечения серебра(I) выбран сорбент с максимальной степенью модифицирования — СЭПАС 1.0.

Первым этапом исследования свойств СЭПАС 1.0 было изучение влияния кислотности среды на сорбцию ионов серебра(I) в присутствии меди(II) в динамических условиях. Получены динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭПАС 1.0 при различных значениях кислотности. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости, полученные при рН 5.0 и 6.0 (рис. 1). В табл. 1 приведены значения ДОЕ сорбента по ионам меди(II) и серебра(I) и коэффициентов селективности $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$.

Из полученных результатов, представленных в табл. 1, видно, что из аммиачно-ацетатного буферного раствора в наибольшей степени ионы се-

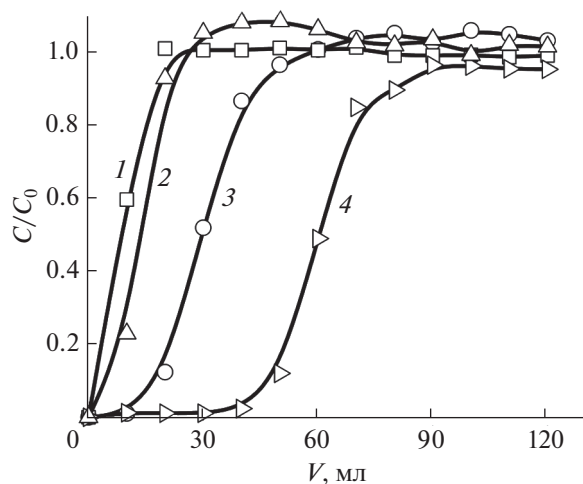


Рис. 1. Динамические выходные кривые сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС 1.0 в зависимости от кислотности среды. Скорость пропускания раствора 2 мл/мин, масса сорбента 0.0500 г. Аммиачно-ацетатный буферный раствор: Cu(II): 1 – pH 5.0, 2 – pH 6.0; Ag(I): 3 – pH 5.0, 4 – pH 6.0.

ребра(I) извлекаются СЭПАС 1.0 при pH 6.5, однако селективность их извлечения из бинарного раствора выше при pH 6.0. Низкие значения ДОЕ СЭПАС при pH 5.0–5.5 связаны с высокой степенью протонирования аминогрупп сорбента, а при pH 7.0–7.5 – с образованием устойчивых аммиачных комплексов серебра(I) в растворе. По сравнению со статическим режимом [22] в динамических условиях сорбция серебра(I) в значительно большей степени зависит от кислотности раствора, однако наибольшая селективность сорбции данного иона в обоих случаях реализуется при pH 6.0. В этих условиях на динамических кривых сорбции серебра(I) наблюдается участок, соответствующий его количественному извлечению, что определяет перспективность использования сорбента для предварительного селективного концентрирования данного иона.

Влияние скорости пропускания раствора на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) СЭПАС 1.0 в динамическом режиме

Исследование скорости пропускания на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) СЭПАС 1.0 проводили при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе с pH 6.0, полученные зависимости приведены на рис. 2.

Рассчитаны значения динамической обменной емкости и коэффициентов селективности $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$ СЭПАС 1.0 для различных скоростей пропускания раствора (табл. 2).

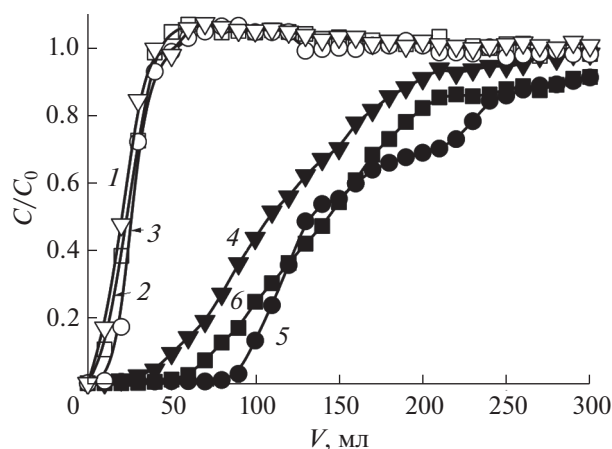


Рис. 2. Влияние скорости пропускания раствора на сорбцию ионов меди(II) и серебра(I) СЭПАС в динамическом режиме. Масса сорбента 0.0500 г. Скорость пропускания раствора: 5 мл/мин (1 – Cu(II), 4 – Ag(I)), 2 мл/мин (2 – Cu(II), 5 – Ag(I)), 1 мл/мин (3 – Cu(II), 6 – Ag(I)).

Установлено, что с увеличением скорости пропускания раствора сорбция серебра(I) и меди(II) СЭПАС 1.0 изменяется немонотонно. Наибольшие значения ДОЕ по исследуемым ионам металлов и коэффициентов селективности наблюдаются при скорости пропускания раствора 2 мл/мин. Меньшие значения ДОЕ при скорости пропускания раствора 5 мл/мин связаны с меньшим временем взаимодействия сорбента и сорбата. При наименьшей скорости пропускания (1 мл/мин) значительный вклад в механизм сорбции вносит комплексообразование функциональных групп СЭПАС с медью(II) и серебром(I). В этом случае один ион металла координирует несколько функциональных групп сорбента (в соответствии со своим координационным числом), что определяет меньшие значения ДОЕ по сравнению со скоростью пропускания раствора 2 мл/мин, в случае которой вклад комплексообразования по сравнению с ионным обменом может быть несколько меньше.

Из рис. 2 видно, что на начальном участке динамических выходных кривых сорбции меди(II) СЭПАС 1.0 (при $V = 50\text{--}130$ мл) количество ме-

Таблица 1. Влияние кислотности среды на значения ДОЕ и коэффициентов селективности $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$ СЭПАС 1.0

Параметр		pH					
		5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
ДОЕ, мкмоль/г	Ag(I)	219	314	460	501	346	345
	Cu(II)	40	45	48	89	66	88
$K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$		10.0	93	28.6	53	19.5	10.4

Таблица 2. Влияние скорости пропускания раствора на значения ДОЕ (мкмоль/г) СЭПАС 1.0 по ионам серебра(I) и меди(II) и коэффициентов селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$

Ион металла	Скорость пропускания раствора, мл/мин		
	1	2	5
Ag(I)	667	734	510
Cu(II)	71.2	100	50.5
$K_{Ag(I)/Cu(II)}$	2.04	2.69	2.51

ди(II) в фильтрате превышает ее концентрацию в исходном растворе (на соответствующих кривых сорбции данного иона значение C/C_0 превышает 1). Очевидно, это связано с вытеснением меди(II) ионами серебра (I), образующего с функциональными группами сорбента более устойчивые комплексы.

Влияние массы сульфозетилированного полиаминоэтирола на селективность сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II) в динамических условиях

Исследование влияния массы СЭПАС 1.0 на сорбцию ионов серебра(I) и меди(II) проводили при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе в диапазоне массы сорбента 50–100 мг. Значения динамической емкости и коэффициентов селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ СЭПАС 1.0 для различных масс сорбента приведены в табл. 3.

Установлено, что с увеличением массы СЭПАС 1.0 увеличивается ДОЕ по ионам меди(II) и серебра(I) и коэффициент селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$. Влияние массы на сорбцию ионов серебра(I) и меди(II) объясняется с точки зрения теории тарелок: согласно основному уравнению данной теории, эффективность разделения компонентов возрастает с увеличением длины колонки (высоты сорбционного слоя) [24].

Исследование влияния степени сульфозетилирования полиаминоэтирола на селективность сорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе в динамических условиях

Исследование влияния степени сульфозетилирования полиаминоэтирола на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАС 1.0 проведено в условиях, соответствующих наибольшей селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II). В качестве примера на рис. 3 приведены динамические выходные кривые сорбции, полученные для СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0. Значения ДОЕ сорбентов и коэффициентов селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ СЭПАС с различными степенями модифицирования приведены в табл. 4.

Из рис. 3 видно, что на начальном участке динамических выходных кривых сорбции ряда сопутствующих ионов металлов (бария(II), кальция(II), кадмия(II), кобальта(II), магния(II), никеля(II), стронция(II) и цинка(II)) СЭПАС (при $V = 20$ – 90 мл) наблюдается увеличение их концентрации в фильтрате по сравнению с исходным раствором (на соответствующих кривых сорбции ионов металлов значение C/C_0 превышает 1). В наибольшей степени этот эффект проявляется для СЭПАС 0.5 и значительно уменьшается с увеличением степени сульфозетилирования сорбента. Наблюдаемое явление объясняется вытеснением с поверхности СЭПАС ионов, быстро сорбирующихся в первые минуты контакта фаз серебром(I), образующим с функциональными группами сорбента наиболее устойчивые комплексные соединения.

Установлено, что увеличение степени модифицирования (СМ) сорбентов сульфозетильными группами приводит к значительному возрастанию ДОЕ СЭПАС по ионам серебра(I). ДОЕ по сопутствующим ионам металлов существенно меньше и изменяется немонокотонно с ростом СМ СЭПАС. В случае ионов бария(II), стронция(II), кальция(II) и магния(II) наблюдается возрастание ДОЕ с увеличением содержания сульфозетильных групп в составе сорбента, что позволяет сделать вывод об извлечении этих ионов за счет электростатиче-

Таблица 3. Влияние массы СЭПАС на сорбцию ионов серебра(I) и меди(II) в динамических условиях

Масса СЭПАС 1.0, мг	Ион металла	ДОЕ, мкмоль/г	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$
50	Ag(I)	343	2.20
	Cu(II)	38	
100	Ag(I)	734	2.69
	Cu(II)	100	

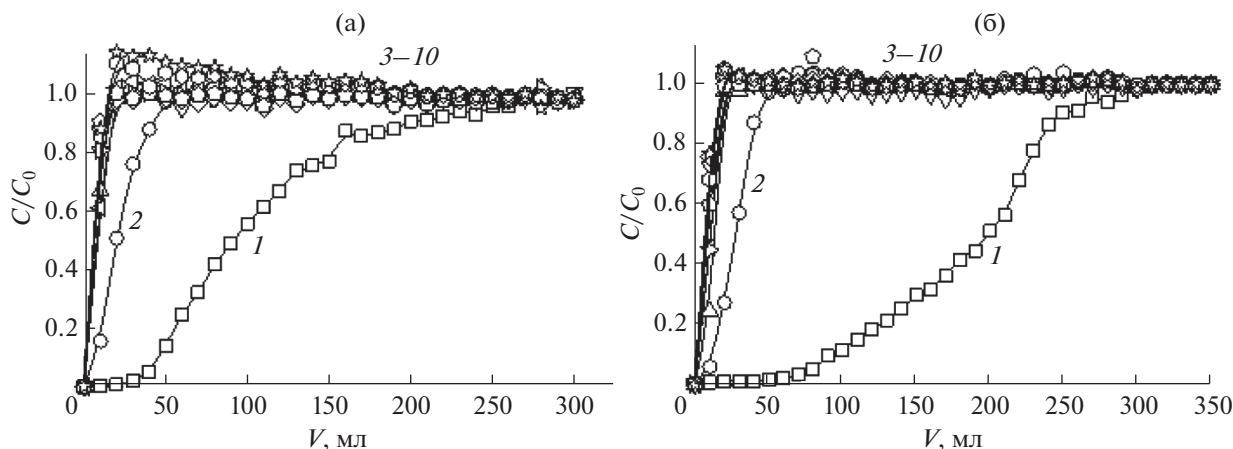


Рис. 3. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭПАС 0.5 (а) и СЭПАС 1.0 (б). Совместное присутствие ионов металлов в растворе. Скорость пропуска раствора 2 мл/мин, масса сорбента 0.1000 г. 1 – Ag(I), 2 – Cu(II), 3–10 – Ni(II), Ba(II), Sr(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II), Zn(II), Co(II) соответственно.

ского взаимодействия с рассматриваемыми группами.

Ранее [25] для сорбентов на основе сульфэтированного хитозана (СЭХ) выявлена аналогичная закономерность влияния СМ на сорбцию ионов щелочноземельных металлов в динамических условиях. Однако в случае СЭХ рост СМ приводит к значительному уменьшению сорбции серебра(I): при переходе от СЭХ 0.5 к СЭХ 1.0 ДОЕ по серебру(I) уменьшается от 90.0 до 71.6 мкмоль/г [25]. Аналогичная закономерность характерна и для сорбции в статических условиях [26]. Это связано с понижением общей основности атома азота аминогруппы СЭХ при увеличении степени его модифицирования. Данное обстоятельство приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений, образуемых ионами серебра(I) с функциональными группами СЭХ. Очевидно, что в случае СЭПАС увеличение СМ сорбента тоже должно приводить к уменьшению основности атома азота аминогруппы. Однако рост СМ данного сорбента в статических условиях не оказывает значительного влияния на сорбцию серебра(I) [22], а в динамических – приводит к возрастанию ДОЕ по данному иону, значения которых превышают соответствующие значения для СЭХ в 10 раз. Это обстоятельство объясняется, во-пер-

вых, меньшей молекулярной массой звена СЭПАС по сравнению с СЭХ, что определяет большие значения ДОЕ по серебру(I) и относительно меньшее мешающее влияние со стороны сопутствующих ионов металлов. Во-вторых, более близкое расположение аминогрупп по отношению друг к другу в случае СЭПАС в большей степени отвечает требованиям центрального атома: известно [27], что для серебра(I) характерно КЧ = 2 и комплексы линейной геометрии. В-третьих, аминогруппы в составе полиаминоэтирола ($pK_a = 7.44$ [28]) обладают большей основностью по сравнению с хитозаном ($pK_a = 6.39–6.51$ [29]), что определяет большую устойчивость комплексов, образуемых СЭПАС с серебром(I), по сравнению с СЭХ.

В целом селективные свойства СЭПАС и СЭХ коррелируют с комплексообразующими свойствами их мономерного аналога – таурина, образующего наиболее устойчивые комплексы с медью(II) и серебром(I) [30].

Выявленная ранее [22] в статических условиях закономерность возрастания селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) СЭПАС сохраняется и в динамическом режиме (табл. 4).

Таблица 4. Влияние степени модифицирования (СМ) полиаминоэтирола на значения ДОЕ по ионам металлов и коэффициентов селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ в условиях конкурентной сорбции

СМ	ДОЕ, мкмоль/г										$K_{Ag(I)/Cu(II)}$
	Ag(I)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	
0.5	459	86	2.6	0	23	0	8.3	5.0	8.3	23	1.94
0.7	694	115	20	0	28	0	4.0	3.0	17	28	2.60
1.0	759	87	28	0	14	6.3	8.8	8.3	38	36	3.52

Таблица 5. Сравнительные характеристики сорбционных материалов для извлечения серебра(I)

Сорбционный материал	Ион металла	ДОЕ, мкмоль/г	Условия эксперимента	Литература
Хлорметилированный полистирол, модифицированный меркаптобензотиазолом	Ag(I)	493	pH 2; $F = 5$ мл/мин; $C_0 = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л	[31]
Гранулы кофе, модифицированные поливиниловым спиртом и борной кислотой	Ag(I)	76.9	pH 6; $F = 0.5$ мл/мин; $C_0 = 9.3 \times 10^{-5}$ моль/л	[32]
Хитозан	Ag(I)	389	pH 6; $F = 0.6-0.7$ мл/мин; $C_0 = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л	[33]
Биосорбент "Sargassum Filicoides"	Ag(I)	387	pH 5; $F = 0.5$ мл/мин;	[34]
	Cu(II)	642	$C_0 = 1-3$ моль/л	
	Ag(I), Au(III), Cu(II), Pd(II)	1480 1472 2045 1456	pH 5; $F = 16-18$ мл/мин; $C_0(\text{Ag(I)}) = 1.8 \times 10^{-5}$ моль/л $C_0(\text{Au(III)}) = 1.1 \times 10^{-5}$ моль/л $C_0(\text{Cu(II)}) = 3.1 \times 10^{-5}$ моль/л $C_0(\text{Pd(III)}) = 1.1 \times 10^{-5}$ моль/л	[35]
Дитиооксимирированный полисилоксан	Ag(I)	1150	pH 6; $F = 2$ мл/мин;	[36]
	Cu(II)	150	$C_0 = 2 \times 10^{-4}$ моль/л	
СЭХ 1.0	Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II)	<10		
	Ag(I)	71.6	pH 6.5; $F = 1$ мл/мин;	[25]
	Cu(II)	34.4	$C_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л	
	Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II)	<10.7		
	Sr(II), Ba(II)			
СЭПАС 1.0	Ag(I)	759	pH 6; $F = 2$ мл/мин;	Настоящая работа
	Cu(II)	87	$C_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л	
	Ni(II), Ba(II), Sr(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II), Zn(II), Co(II)	28-38 6.3-14 0		

Примечание. F – скорость пропускания раствора, C_0 – концентрация исходного раствора.

Определенный интерес представляет сравнение сорбционных характеристик исследуемых материалов с литературными данными. В табл. 5 обобщены результаты, характеризующие сорбцию серебра(I) различными сорбентами в динамических условиях из индивидуальных, бинарных и многокомпонентных растворов.

Из данных табл. 5 видно, что значения ДОЕ сорбентов в значительной степени зависят от условий эксперимента: начальной концентрации ионов металлов, кислотности раствора, скорости его пропускания и массы сорбционного материала. Тем не менее значения ДОЕ СЭПАС 1.0 по серебру(I) сопоставимы с аналогичными значениями для других исследованных сорбентов, а в ряде случаев значительно превосходят их. К тому же в

случае бинарных и многокомпонентных растворов помимо ионов серебра(I) в значительной степени рассмотренными материалами сорбируются и другие ионы металлов [34, 35]. Сравнивая сорбционные характеристики сульфозилированных аминополимеров (табл. 1), можно заметить, что СЭПАС имеет более высокие значения ДОЕ по ионам серебра(I), чем СЭХ, что наглядно демонстрирует преимущества использования синтетической матрицы.

Математическая обработка динамических выходных кривых

Математическое компьютерное моделирование динамических кривых сорбции является важ-

Таблица 6. Результаты обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС с различными степенями модифицирования моделями Адамса–Бохарда, Томаса, Юна–Нельсона

Модель	Параметры, единицы измерения	Степень модифицирования СЭПАС					
		0.5	0.7	1.0	0.5	0.7	1.0
		Ag(I)			Cu(II)		
Адамса–Бохарта	$k_{AB} \times 10^4$, л/(мин мг)	1.92	3.18	2.61	1.30	1.59	2.31
	N_0 , мкмоль/г	860	980	1027	220	273	180
	R^2	0.827	0.954	0.971	0.823	0.931	0.949
Томаса	k_{Th} , мл/(мг мин)	1.25	1.60	0.85	8.13	8.94	10.63
	Q_0 , мкмоль/г	447	721	750	113	184	120
	R^2	0.983	0.996	0.992	0.984	0.982	0.996
Юна–Нельсона	$k_{YN} \times 10^2$, мин ⁻¹	3.06	3.98	2.23	14.0	15.6	14.6
	τ , мин	98.7	156	154	20.9	33.5	27.7
	R^2	0.983	0.996	0.992	0.984	0.982	0.996

Примечание. k_{AB} – константа скорости адсорбции, описывающая массоперенос из жидкости в твердую фазу; N_0 – динамическая емкость колонки; k_{Th} – константа скорости Томаса; Q_0 – максимальное извлечение иона металла; k_{YN} – константа скорости, 1/мин; τ – время, требуемое для выхода из колонки 50% сорбата, мин.

ной с практической точки зрения задачей: определяемые при этом параметры (константа скорости сорбции, емкость колонки и т.д.) позволяют спрогнозировать вид динамических кривых сорбции при различных значениях высоты колонки, скорости пропускания раствора, исходной концентрации компонента. Опубликовано большое число работ [37–41], в которых рассмотрена возможность применения различных математических моделей для описания процесса сорбции и определения его параметров в динамическом режиме.

В настоящей работе полученные динамические выходные кривые сорбции ионов серебра(I) и меди(II) обрабатывали наиболее широко применяемыми моделями Томаса, Юна–Нельсона и Адамса–Бохарта [42].

Для описания динамики сорбции и определения значений параметров моделей для ионов серебра(I) и меди(II) проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета OriginPro 8.0.

Из полученных результатов (табл. 6) видно, что константы скорости сорбции ионов серебра(I) СЭПАС, полученные при обработке зависимостей моделями Адамса–Бохарда, Томаса, Юна–Нельсона, для всех степеней модифицирования близки между собой. Аналогичный результат получен и для ионов меди(II). Анализируя полученные значения коэффициентов корреляции (R^2), можно сделать вывод, что наилучшим образом динамические выходные кривые сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС описываются моделями Юна–Нельсона и Томаса. Поскольку

данные модели имеют одинаковые формы уравнения, значения коэффициентов корреляции совпадают. Между тем параметры, входящие в уравнения моделей Томаса и Юна–Нельсона, имеют различный физический смысл. Так, применение уравнения Томаса для обработки динамических выходных кривых позволяет рассчитать значения константы скорости сорбции (в мл/(мг мин)) и емкости колонки, уравнения Юна–Нельсона – значения константы скорости сорбции (в мин⁻¹) и время, требуемое для выхода из колонки 50% сорбата. Расчетные значения динамической емкости из уравнений Адамса–Бохарда, Томаса, Юна–Нельсона несколько превышают экспериментально полученные данные (табл. 6). Наиболее хорошо с экспериментальными данными согласуются значения ДОО, рассчитанные путем обработки кривых с помощью уравнения Томаса, что согласуется с соответствующими коэффициентами корреляции.

Исследование регенерационных свойств СЭПАС в динамических условиях

Регенерационные свойства сорбента являются важным показателем, отражающим возможность его повторного использования. Для десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов обычно применяют растворы минеральных кислот, слабых оснований или комплексообразующих веществ [43]. Чтобы оценить регенерационные свойства сорбентов, исследовали десорбцию ионов меди(II) и серебра(I) с поверхности СЭПАС в динамических условиях. Для этого после проведения сорбции рассматриваемых ионов 1 М раствор

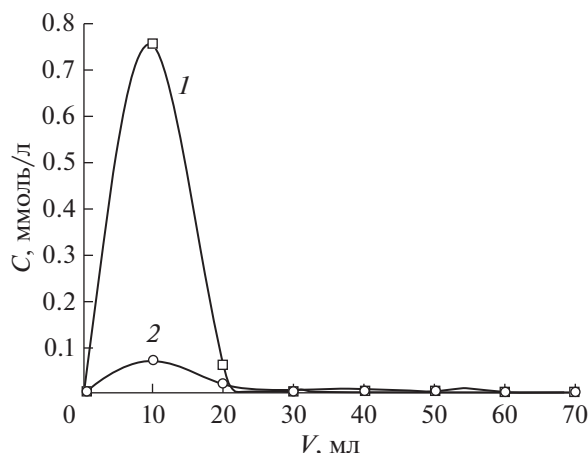


Рис. 4. Зависимость концентрации серебра(I) и меди(II) от объема элюата. 1 – Ag(I), 2 – Cu(II).

азотной кислоты объемом 70.0 мл пропускали со скоростью 2 мл/мин через концентрирующий патрон, заполненный 0.1000 г СЭПАС. Кривые элюирования (зависимость концентрации серебра(I) и меди(II) от объема элюата) ионов металлов с поверхности СЭПАС раствором азотной кислоты приведены на рис. 4.

По результатам проведенных исследований установлено, что ионы серебра(I) и меди(II) количественно десорбируются с поверхности СЭПАС 1 М раствором азотной кислоты. При этом для полной десорбции ионов меди(II) и серебра(I) в рассматриваемых условиях достаточно 20 мл раствора регенеранта (рис. 4). Большая часть серебра(I) десорбируется уже первой порцией раствора азотной кислоты. Таким образом, показано, что поверхность исследуемых сорбентов может быть полностью регенерирована с использованием относительно небольшого количества разбавленного раствора азотной кислоты. Кроме того, установлено, что в таких условиях сорбенты могут выдерживать минимум три цикла сорбция–десорбция без существенной потери емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена закономерность увеличения динамической емкости и селективности сорбции ионов серебра(I) сорбентом на основе сульфозилированного полиаминостирола с увеличением степени его модифицирования в присутствии ряда сопутствующих ионов переходных и щелочноземельных металлов. Путем математической обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра(I) и меди(II) СЭПАС моделями Томаса, Адамса–Бохарда и Юна–Нельсона определены значения параметров сорбции, в том числе значения констант скорости и динамической емкости по исследуемым ионам металлов. Установлено,

что наибольшей селективности сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) отвечает скорость пропускания раствора 2 мл/мин и pH 6.0. Показано, что поверхность СЭПАС может быть полностью регенерирована в динамических условиях при использовании 20.0 мл 1 М раствора азотной кислоты. Показано, что использование синтетической полиаминостирольной матрицы для синтеза сульфозилированных материалов позволяет получить более эффективный сорбент для селективной сорбции серебра(I) по сравнению с хитозаном.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90081. Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хухрянский В.Г. Химия биогенных элементов. Киев: Выща шк., 1990. 207 с.
2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Оникс 21 век; Мир, 2004. 216 с.
3. Садовников С.И. // Журн. неорганич. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1116. [Sadovnikov S.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1309. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100115> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100118>
4. Cantuaria M.L., De Almeida Neto A.F., Nascimento E.S. et al. // J. Clean. Prod. 2016. V. 112. P. 1112. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.021>
5. Freitas E.D., Carmo A.C.R., Almeida Neto A.F., Vieira M.G.A. // Appl. Clay Sci. 2017. V. 137. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.016>
6. Staron P., Chwastowski J., Banach M. // J. Clean. Prod. 2017. V. 149. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.116>
7. Zhang L., Zhang G., Wang S. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 71. P. 330. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.001>
8. Hong M., Wang X., You W. et al. // Int. J. Chem. Eng. 2017. V. 313. P. 1278. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2016.11.030>
9. Taheri R., Bahramifar N., Zarghami M. et al. // Powder Technol. 2017. V. 321. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.022>
10. Ding L., Shao P., Luo Y. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 382. № 123009. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2019.123009>
11. Pestov A.V., Privar Yu.O., Ustinov A.Yu. // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.07.066>
12. Liu X., Yang L., Luo X. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 348. P. 224. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2018.04.179>

13. *Bhattarai S., Kim J., Yun Y. et al.* // *React. Funct. Polym.* 2016. V. 105. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.05.013>
14. *Huang Y., Zhao W., Zhang X.* // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 375. № 121935.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121935>
15. *Wang S., Li H., Chen X.* // *J. Environ. Sci.* 2012. V. 24. № 12. P. 2166.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61052-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61052-8)
16. *Mahlangua T., Das R., Abia L.K. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 360. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.231>
17. *Kadukova J.* // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 216. P. 406.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.104>
18. *Anekthirakun P., Imyim A.* // *Microchem J.* 2019. V. 145. P. 470.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.008>
19. *Zhang M., Zhang Y., Helleur R.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 264. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062>
20. *Xiong C., Wang S., Zhang L. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 254 P. 340.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.129>
21. *Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Неудачина Л.К. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. № 9. С. 1211. [*Petrova Yu.S., Alifkhanova L.M.k., Neudachina L.K. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 9. P. 1500.
<https://doi.org/10.1134/s1070427216090184>]
22. *Alifkhanova L.M.k., Pestov A.V., Mekhaev A.V. et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846>
23. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И. и др.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
24. *Marhol M.* *Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry.* Prague: Academia, 1982.
25. *Petrova Yu.S., Pestov A.V., Neudachina L.K.* // *Sep. Sci. Technol.* 2016. V. 51. № 9.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1157085>
26. *Petrova Y.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 299. P. 696.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>
27. *Umland F., Iansen A., Tirig D.* *Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения.* М.: Химия, 1975. 532 с.
28. *Басаргин Н.Н., Островская Е.Р., Юшкова Е.Ю. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2006. V. 80. № 1. С. 127.
[*Basargin N.N., Oskotskaya E.R., Yushkova E.Yu. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.1134/S0036024406010183>]
29. *Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N. et al.* // *Carbohydr. Polym.* 2006. V. 65. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.001>
30. *Петрова Ю.С., Неудачина Л.К.* // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 1. С. 697. [*Petrova Yu.S., Neudachina L.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 5. P. 617. <https://doi.org/10.1134/s0036023613050173>
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13050176>]
31. *El-Menshawy A.M., Kenawy I.M., El-Asmy A.A.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 173. P. 523.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.116>
32. *Jeon C.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. V. 53. № 25. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.034>
33. *Lasko C.L., Hurst M.P.* // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 20. P. 3622.
<https://doi.org/10.1021/es980443r>
34. *Nascimento Júnior W.J., Silva M.G.C., Vieira M.G.A.* // *J. Water Process Eng.* 2020. V. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101294>
35. *Behbahani M., Najafi F., Amini M.M. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. № 4. P. 2248.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.057>
36. *Kholmogorova A.S., Chernysh M.L., Neudachina L.K. et al.* // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104596>
37. *Calero M., Ronda A., Pérez A. et al.* // *Desal. and Water Treat.* 2016. V. 57. P. 25140.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1150209>
38. *Tofan L., Paduraru C., Teodosiu C. et al.* // *Cellul. Chem. Technol.* 2015. V. 49. P. 219.
39. *Malkoc E., Nuhoglu Y.* // *J. Hazard Mater.* 2006. V. 135. P. 328.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.070>
40. *Kavianinia I., Plieger P.G.* // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 90. № 2. P. 875.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.014>
41. *Simantiraki F., Gidaracos E.* // *J. Environ. Manage.* 2015. V. 159. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.043>
42. *Arima A.L., Neves K., Quina M.J. et al.* // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 183. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.094>
43. *Мясоедова Г.В.* *Хелатообразующие сорбенты.* М.: Наука, 1984. 171 с.