

РАВНОВЕСИЕ ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДЬОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД

В.С. Бурминова, А.В. Нистратов, В.Н. Клушин

Виктория Сергеевна Бурминова, Алексей Викторович Нистратов*, Виталий Николаевич Клушин
Кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, пл. Миусская, 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: vburminova@inbox.ru, alvinist@yandex.ru*, klouch@muctr.ru

Комплексы меди с тартратом натрия, Трилоном Б и лимонной кислотой, присутствующие, в частности, в промывных водах гальванических производств, в силу своей устойчивости представляют трудность для извлечения реагентными методами, а их сброс влечет экологический и экономический ущерб. Предлагаемый для их извлечения ионный обмен осуществлен на анионообменных смолах Purofine PFA600, АВ-17-8 гелевого типа и Purolite A500, ЧФО макропористого типа. При очистке исходных растворов с концентрацией меди 10 мг/л в статических условиях по данным атомно-абсорбционной спектрометрии установлена степень очистки 95,4-99,9 % для всех ионитов. Изучение равновесия ионного обмена указанных комплексов из растворов с концентрацией меди 10-100 мг/л на различных анионитах выявило разные типы изотерм, большинство которых адекватно описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, причём полученные параметры позволяют сравнить селективность и статическую обменную ёмкость поглотителей. Рассчитанная предельная ёмкость макропористого ионита уменьшается в ряду лигандов: тартрат натрия > Трилон Б > лимонная кислота; по тартратному комплексу меди она максимальна для ионита Purofine PFA600. С учётом возможности регенерации рассмотренные иониты перспективны для глубокого извлечения медьорганических комплексов из разбавленных растворов, но требуют определения динамических и кинетических характеристик этого процесса.

Ключевые слова: ионный обмен, медьорганические комплексы, промывная вода, гальваническое производство

EQUILIBRIUM OF ION-EXCHANGE EXTRACTION OF COPPER-ORGANIC COMPLEXES FROM RINSING WATER

V.S. Burminova, A.V. Nistratov, V.N. Klushin

Victoria S. Burminova, Alexey V. Nistratov*, Vitaly N. Klushin
The Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: vburminova@inbox.ru, alvinist@yandex.ru*, klouch@muctr.ru

The complexes of copper with sodium tartrate, Tilon B and citric acid, present for example in rinsing water of galvanic industry, because of their resistance they are a challenge to extract by chemical methods, while their emission results in environmental and economic damages. Proposed for their extraction ion exchange was carried out with anion-exchange resins Purofine PFA600, AV-17-8 of gel type and Purolite A500, ChFO of macroporous type. At purifying of initial solutions

with copper concentration of 10 mg/l under static conditions according to atomic absorption spectrometry the degree of purification 95.4-99.9% was found for all ion-exchangers. The study of equilibrium of ion exchange of named complexes from solutions with copper concentration of 10-100 mg/l by various ion exchangers has identified different types of isotherms, mostly approximated by the Langmuir and Freundlich models, and calculated parameters provide comparison of selectivity and static exchange capacity of the absorbents. Calculated limiting capacity of the macroporous ion-exchanger is reduced in row of ligands: sodium tartrate > Trilon B > citric acid; it is maximal for copper-tartrate complex for Purofine PFA600. Considering the regeneration ability studied ion-exchangers are promising for deep extraction of copper-organic complexes from dilute solutions, but need determination of dynamic and kinetic characteristics of this process.

Key words: ion exchange, copper-organic complexes, rinsing water, galvanic industry

Для цитирования:

Бурминова В.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н. Равновесие ионообменного извлечения медьорганических комплексов из промывных вод. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 96–101

For citation:

Burminova V.S., Nistratov A.V., Klushin V.N. Equilibrium of ion-exchange extraction of copper-organic complexes from rinsing water. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 96–101

ВВЕДЕНИЕ

Преобладающие антропогенные загрязнители сточных вод тяжелыми металлами – машиностроительные предприятия, имеющие производства гальванических покрытий и печатных плат. В гальванотехнике в составе электролитов наряду с неорганическими солями используют устойчивые комплексные соединения тяжелых металлов, в частности, комплексы меди, цинка или никеля с цианидом, тартратом натрия, ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия, или Трилон Б) и т.п. [1].

После химической обработки изделий, в частности, процесса меднения, образуются сточные воды третьей категории [2], в которых медь присутствует в виде солей и комплексных соединений. Поэтому III категория является приоритетной по объёму и составу загрязнений. Указанные соединения тяжелых металлов поступают в промывные воды с различных операций промывки и представляют трудность для обезвреживания из-за низкой концентрации примесей.

Решение задачи извлечения указанных соединений из гальванических стоков имеет два аспекта: сокращение потерь дорогостоящих реагентов с параллельной разработкой и внедрением оборотного водоснабжения и защита водоемов от токсичных промышленных сбросов. Как показано в [1], для органических соединений меди традиционные методы очистки (в частности, химическое осаждение и электрофлотация при $\text{pH} > 8$) неэффективны, что ведёт к сбросу загрязненных ими сточных вод, сопряженному с убытками от потери реагентов и экологическими платежами предприятий.

В связи с переходом гальванотехники на более безопасные, по сравнению с цианидными, органические комплексы меди, разработка рекуперативной очистки промывных вод от них представляется актуальной задачей. Для таких соединений перспективно ионообменное извлечение, требующее экспериментальной оценки с позиции, прежде всего, изучения равновесия ионного обмена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе рассмотрены применяемые на практике комплексы меди с органическими лигандами (L), присутствующими в промывных водах в избытке относительно металла. Так согласно [1], типичный состав промывной воды производства печатных плат: 10 мг/л меди к 100 мг/л тартрата натрия, что соответствует мольному отношению $\text{Cu:L} = 1:2,76$. При этом устойчивы формы медно-тартратных комплексов в виде $\text{Cu}(\text{Tart})^0$ и $\text{Cu}(\text{Tart})_2^{2-}$, а избыточная часть лиганда находится в свободной форме. Исходный состав растворов меди (10 мг/л) со всеми лигандами в том же мольном отношении указан в табл. 1.

Выбор анионообменных смол обусловлен тем, что в загрязненных водах комплексы меди находятся в форме отрицательно заряженных органических анионов [1]: тартратного $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]^{2-}$, трилонатного $[\text{CuC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ и незаряженного цитратного – $[\text{CuC}_6\text{H}_6\text{O}_7]^0$. Для сопоставления использованы сильноосновные аниониты гелевой (микропористой) структуры Purofine PFA600, АВ-17-8 и макропористой структуры Purolite A500, ЧФО (четвертичное фосфониевое основание, приготовлен в ла-

бораторных условиях). Указанные иониты применены в исходной Cl-форме (ЧФО – в OH-форме) после предварительного набухания в дистиллированной воде.

Таблица 1

Ионный состав растворов медьорганических комплексов

Table 1. Ionic composition of solutions of copper-organic complexes

Лиганд	Концентрация, ммоль/л				
	Анионы				
	SO ₄ ²⁻	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ ²⁻	[Cu:L] ⁿ⁻	OH ⁻
Лимонная кислота	0,157			0,157	
Тартрат Na	0,157	0,276		0,157	3,68
Трилон Б	0,157		0,276	0,157	
Лиганд	Катионы		Молекулы	Добавки	
	H ⁺	Na ⁺	C ₆ H ₈ O ₇	NH ₃ 25%	H ₃ BO ₃
Лимонная кислота	0,314 pH=3,8		0,276		
Тартрат Na	pH=10	0,866		3,68 (0,25 мл/л)	
Трилон Б	pH=3,6	0,866			0,27 (16,7 мг/л)

Равновесие ионного обмена указанных соединений изучено методом переменных концентраций (Cu 10–100 мг/л с соотношением компонентов по табл. 1). Доза анионитов во всех растворах составляла 0,1 г на 100 мл. Растворы контактировали с анионитами в течение 7 сут с периодическим встряхиванием и отбором проб – кинетика их взаимодействия отражена на рис. 1.

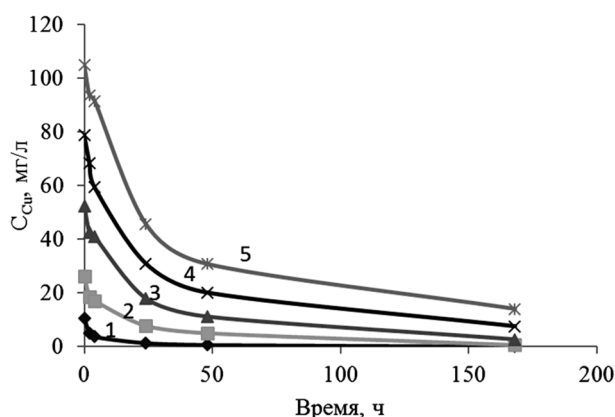


Рис. 1. Кинетика извлечения тартратного комплекса меди ионитом АВ-17-8 из растворов начальной концентрации, мг/л: 1 – 10,5; 2 – 26,2; 3 – 52,5; 4 – 78,8; 5 – 105

Fig. 1. Kinetics of extraction of copper-tartrate complex with ion exchanger AV-17-8 from solutions at initial concentration, mg/l: 1 – 10.5; 2 – 26.2; 3 – 52.5; 4 – 78.8; 5 – 105

По результатам анализа на медь исходного ($C_{нач.}$) и очищенного ($C_{кон.}$) растворов объемом $V_{р-ра}$ находили статическую обменную емкость по меди ионитов массой $m_{ионита}$:

$$COE = (C_{нач.} - C_{кон.}) \cdot V_{р-ра} / m_{ионита},$$

выраженную по Cu в мг/г либо ммоль/г. Значения COE, достигнутые за 7 сут, принимали за равновесные и использовали для построения изотерм.

Анализ меди в заметно окрашенном трилонатном комплексе осуществляли прямой фотометрией при длине волны 750 нм и толщине кюветы 5 см, в тартратном и цитратном комплексах – фотометрией с переводом меди в ярко окрашенный комплекс с купризом при 590 нм в кювете 1 см. В качестве арбитражного использован атомно-абсорбционный анализ меди, выполненный на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результативность извлечения комплексов меди из водных растворов использованными ионитами для условий равновесия фаз характеризуют данные табл. 2.

Таблица 2

Эффективность ионообменного извлечения медьорганических комплексов с концентрацией меди 10 мг/л
Table 2. The efficiency of ion-exchange extraction of copper-organic complexes with copper with concentration of 10 mg/l

Ионит/Комплекс	Конечная концентрация меди*, мг/л	Статическая обменная емкость (COE) по меди, мг/г	Степень извлечения, %
Purofine PFA600			
Cu+лимонная кислота	0,363	0,964	96,4
Cu+тартрат Na	0,011	0,999	99,9
Cu+Трилон Б	0,019	0,998	99,8
Purolite A500			
Cu+лимонная кислота	0,318	0,968	96,8
Cu+тартрат Na	0,016	0,998	99,8
Cu+Трилон Б	0,026	0,997	99,7
АВ-17-8			
Cu+лимонная кислота	0,457	0,954	95,4
Cu+тартрат Na	0,121	0,988	98,8
Cu+Трилон Б	0,0139	0,999	99,9
ЧФО			
Cu+лимонная кислота	0,336	0,966	96,6
Cu+тартрат Na	0,041	0,996	99,6
Cu+Трилон Б	0,0096	0,999	99,9

Примечание: *Атомно-абсорбционная спектрометрия
Note: *AES data

Как свидетельствуют данные табл. 2, комплексы меди с Трилоном Б и тартратом натрия в статических условиях извлекаются лучше, чем таковые с лимонной кислотой. Аниониты имеют приблизительно равные высокие показатели очистки, но судя по обеспечиваемым величинам COE, не достигают насыщения.

Дальнейшие исследования проведены с промышленными марками Purolite A500 и Purofine PFA600, АВ-17-8 как типичными и доступными представителями ионитов макропористой и гелевой структуры соответственно. Равновесие ионного обмена указанных комплексов на ионите Purolite A500 (доза 1 г/л, 20±2 °С) в области концентраций меди до 100 мг/л, характерной для гальванических промывных вод, представлено зависимостями рис. 2.

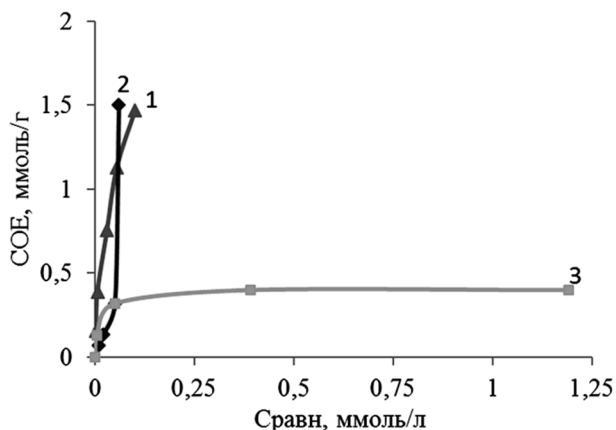


Рис. 2. Изотермы ионного обмена комплексов меди на ионите Purolite A500: 1 - Cu+тарtrat Na; 2 - Cu+лимонная кислота; 3 - Cu+Трилон Б

Fig. 2. Isotherms of ion exchange of copper complexes by Purolite: 1 - Cu+sodium tartrate; 2 - Cu+citric acid; 3 - Cu+EDTA

Таблица 3

Результаты моделирования изотерм ионного обмена комплексов меди на ионите Purolite A500
Table 3. The results of modeling of isotherms of ion exchange of copper complexes by Purolite A500

Комплекс	Уравнение Ленгмюра $COE = COE_m(K_p C_p / (1 + K_p C_p))$		
	K_p , л/г	COE_m , ммоль/г	Критерий R^2
Cu + тарtrat натрия	42,1	1,65	0,994
Cu + Трилон Б	90,8	0,41	0,992
Cu + лимонная кислота	-	-	-
Комплекс	Уравнение Фрейндлиха $COE = K C_p^{1/n}$		
	K	n	Критерий R^2
Cu + тарtrat натрия	6,00	1,71	0,977
Cu + Трилон Б	0,433	8,96	0,971
Cu + лимонная кислота	-	-	-

Ионообменное извлечение тарtratного комплекса меди описывается зависимостью Н-типа [3] с сильным взаимодействием фаз, выраженным скачком на начальном участке. Поглощение

комплекса медь-Трилон Б с достижением насыщения ионитов соответствует изотерме адсорбции Ленгмюра (L-тип). Вогнутая на начальном участке изотерма для цитратного комплекса меди относится к S-типу со слабым взаимодействием фаз, т.к. комплекс $[CuC_6H_6O_7]^0$ малодиссоциирован.

Моделирование полученных зависимостей по аналогии с [4] осуществлено с привлечением уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха (табл. 3). В первом уравнении параметр K_p выражает коэффициент распределения, а COE_m – максимальную емкость ионита (емкость монослоя). Во втором уравнении параметр K оценивает статическую обменную емкость, а n – энергию ионообменной адсорбции.

Обработка изотерм по указанным моделям адекватна лишь для соединений меди с тарtrat- и трилонат-анионами ($R^2 \approx 1$). Ионит Purolite A500 наиболее селективен (показатели K_p и n) к трилонатному комплексу меди, но имеет большую емкость (показатели COE_m и K) по тарtratному комплексу. Поглощение цитратного комплекса меди при концентрациях до 0,157 ммоль/л малоэффективно.

Изотермы ионного обмена (20±2 °С) тарtratного комплекса меди на испытуемых ионитах представлены на рис. 3.

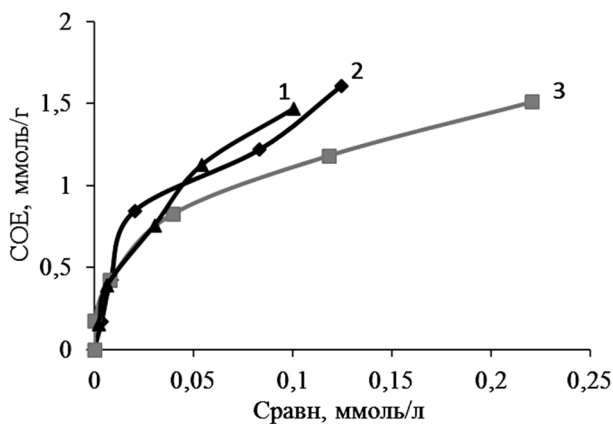


Рис. 3. Изотермы ионного обмена тарtratного комплекса меди: 1 – Purolite A500; 2 – Purofine PFA600; 3 – АВ-17-8
Fig. 3. Isotherms of ion exchange of copper-tartrate complex: 1 – Purolite A500; 2 – Purofine PFA600; 3 – AV-17-8

По выпуклой форме изотерм рис. 3 можно судить о высокой избирательности анионитов к данным анионам, что может быть обусловлено сильным связыванием 2-зарядных тарtratных комплексов. В рассмотренной области концентраций все аниониты не достигают насыщения.

Все изотермы аппроксимируются моделью Ленгмюра (табл. 4), причем АВ-17-8 имеет наибольшую селективность, а Purofine PFA600 – наибольшую

шую емкость по извлекаемому соединению. Несмотря на меньшую адекватность модели Фрейндлиха, сравнение ее параметров выявляет преимущество АВ-17-8 в энергии связывания комплекса, а импортных ионитов – в емкости по нему. В целом оценки свойств ионитов по обеим моделям совпадают, обосновывая их выбор по рассмотренным показателям.

Таблица 4

Результаты моделирования изотерм ионного обмена тартратного комплекса меди

Table 4. The results of modeling of isotherms of ion exchange of copper-tartrate complex

Ионит	Уравнение Ленгмюра $COE = COE_m(K_p C_p / (1 + K_p C_p))$		
	K_p , л/г	COE_m , ммоль/г	Критерий R^2
Purolite A500	42,1	1,65	0,994
Purofine PFA600	16,0	3,02	0,984
АВ-17-8	56,3	1,37	0,977
Ионит	Уравнение Фрейндлиха $COE = K C_p^{1/n}$		
	K	n	Критерий R^2
Purolite A500	6,00	1,71	0,977
Purofine PFA600	5,98	1,70	0,925
АВ-17-8	2,69	2,65	0,998

Важная на практике степень использования емкости ионообменных смол (отношение COE/ПОЕ, причем COE в ммоль-экв/г оценена как $2COE_m$, полная обменная емкость ПОЕ для АВ-17-8 по ГОСТ 20301-74, для импортных ионитов – по каталогам) по изученным соединениям при очистке воды охарактеризована в табл. 5.

Наибольшие величины COE ионит Purolite A500 демонстрируют по комплексу медь-тартрат натрия, поэтому и степень использования его обменной емкости больше, чем при извлечении остальных соединений. В то же время гелевый АВ-17-8 и макропористый Purolite A500 демонстрируют близкие характеристики (табл. 5), что указывает на применимость ионитов обоих типов для решения данной задачи.

Важнейшим критерием применения дорогостоящих ионообменных материалов служит степень их регенерации при десорбции уловленных загрязнений. Перевод в исходную Cl-форму насыщенных тартратным комплексом (при исходной концентрации меди 10 мг/л) поглотителей осуществляли раствором NaCl с концентрацией 100 г/л при отношении объемов регенеранта и ионита 200:1 также в статических условиях. Степень реге-

нерации, оцененная как доля извлеченной в регенерат меди от поглощенной, составила для Purolite A500, Purofine PFA600 и АВ-17-8 соответственно 98,6 63 и 56%.

Таблица 5

Показатели обменной емкости анионитов по медьорганическим комплексам

Table 5. Indexes of exchange capacity of anion exchangers for copper-organic complexes

Ионит	Комплекс	COE по комплексу меди, ммоль-экв/г	Полная обменная емкость (ПОЕ), ммоль-экв/г	COE/ПОЕ, %
Purofine PFA600	Cu+тартрат Na	6,04	3,78	>100
Purolite A500	Cu+тартрат Na	3,3	4,42	75
	Cu+Трилон Б	0,82		18,5
	Cu+лимонная кислота	-		-
АВ-17-8	Cu+тартрат Na	2,74	3,38	81

Естественно, что заключение о целесообразности практического использования названных ионообменных материалов должно базироваться на изучении их кинетических показателей в условиях перемешивания твердой и жидкой фаз или пропуска последней через стационарный слой зерен ионитов, а также способности насыщенных поглотителей к циклическому использованию.

ВЫВОДЫ

С использованием сильноосновных анионитов АВ-17-8, Purofine PFA600 и Purolite A500 возможно глубокое извлечение тартратного, трилонатного и цитратного комплексов меди при ее концентрации в промывных водах до 10 мг/л. В статических условиях изученные иониты обеспечивают степень их извлечения по меди 95,4-99,9%. Моделирование изотерм ионного обмена указанных комплексов на анионите Purolite A500 выявляет ряд изменений их обменной емкости: медь + тартрат натрия > медь + Трилон Б > медь + лимонная кислота. Сравнение в тех же условиях ионитов демонстрирует преимущество Purofine PFA600 в обменной емкости, а АВ-17-8 – в селективности извлечения тартратного комплекса меди. Поглощение тартратного комплекса меди обратимо и обеспечивает возможность регенерации отработанных ионитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И.** Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия. 2007. С. 107-111.
2. **Тимонин А.С.** Инженерно-экологический справочник. Т. 2. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой. 2003. 884 с.
3. **Волков В.А.** Коллоидная химия (поверхностные явления и дисперсные системы). Интернет-ресурс: [http://www.studmed.ru/volkov-va-kolloidnaya-himiya-poverhnostnye-yavleniya-i-dispersnye-sistemy-elektronnaya-kniga_6641f6a9f86.html]. Дата обращения: 14.12.2016.
4. **Zenasni M.A., Benfarhi S., Merlin A., Molina S., George B., Meroufel B.** Adsorption of Cu (II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature. *Natural Science*. 2012. V. 4. N 11. P. 856-868. DOI: 10.4236/ns.2012.411114.

REFERENCES

1. **Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I.** Electroflotation technology of treatment of wastewater of industrial enterprises. M.: Khimiya. 2007. P. 107-111 (in Russian).
2. **Timonin A.S.** Engineering-ecological reference book. V. 2. Kaluga: publishing house of the N. Bochkareva. 2003. 884 p. (in Russian).
3. **Volkov V.A.** Colloid chemistry (Surface phenomena and disperse systems). Internet source: [http://www.studmed.ru/volkov-va-kolloidnaya-himiya-poverhnostnye-yavleniya-i-dispersnye-sistemy-elektronnaya-kniga_6641f6a9f86.html]. Date: 14.12.2016. (in Russian).
4. **Zenasni M.A., Benfarhi S., Merlin A., Molina S., George B., Meroufel B.** Adsorption of Cu (II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature. *Natural Science*. 2012. V. 4. N 11. P. 856-868. DOI: 10.4236/ns.2012.411114.

*Поступила в редакцию 06.02.2017
Принята к опубликованию 27.11.2017*

*Received 06.02.2017
Accepted 27.11.2017*