

МЕТОД ЭЛЮИРОВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКОН

А.С. Чугунов, В.А. Винницкий, Е.С. Нагорнова

Александр Сергеевич Чугунов (ORCID 0000-0001-7658-5293), Вадим Александрович Винницкий (ORCID 0000-0003-0213-6852)*, Елизавета Сергеевна Нагорнова (ORCID 0009-0009-3231-4577)

Кафедра инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 190013

E-mail: tchugunov@mail.ru, ivinnicciy@gmail.com*, nagornovabeth@gmail.com

К традиционному набору задач, возникающих при разработке технологий для гидрометаллургии чистых и особо чистых веществ, уже в настоящее время добавились вопросы, связанные с ужесточением требований к воздействию предприятий на экосистемы региона размещения. К этой задаче примыкает и проблема вовлечения в промышленный оборот и других гидроминеральных ресурсов, содержащих ценные компоненты в концентрациях, при которых селективное ионообменное концентрирование является наиболее действенным методом их выделения. Для проверки гипотезы влияния на селективность сорбции образования монолигандных комплексов, образуемых двухзарядными металлами с ионогенными группами, изучено элюирование Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} неселективным элюентом на основе ацетата и хлорида натрия из четырех образцов коммерчески доступных аминокарбоксильных ионообменных волокон, различающихся своими основными физико-химическими характеристиками. Обработка экспериментальных данных показала, что вид уравнений, описывающих рабочие линии межфазного распределения 3d-металлов в процессе элюирования и равновесное распределение при образовании их монолигандных комплексов с карбоксильными группами волокон, идентичны. Значимые отклонения от теоретической зависимости наблюдаются при распределении катионов магния и марганца на двух волокнах, что может быть связано с низкой устойчивостью образующихся форм. Рассчитанные значения констант уравнения по порядку величин соответствуют значениям первой константы β_1 образования комплексов катионов этих металлов с одноосновными карбоновыми кислотами, что позволяет считать достаточно обоснованной рассматриваемую гипотезу. Для всех рассмотренных систем наблюдается ряд селективности $Mg^{2+} < Ca^{2+} \sim Mn^{2+} << Zn^{2+}$, который, вероятно, является частью ряда Ирвинга-Вильямса.

Ключевые слова: сорбция, ионообменное волокно, ионообменная нить, селективность, очистка, ионообменное равновесие, элюент

ELUTION METHOD FOR STUDYING THE COMPLEXING ABILITY OF ION EXCHANGE FIBERS

A.S. Chugunov, V.A. Vinnitskii, E.S. Nagornova

Alexander S. Chugunov (ORCID 0000-0001-7658-5293), Vadim A. Vinnitskii (ORCID 0000-0003-0213-6852)*, Elizaveta S. Nagornova (ORCID 0009-0009-3231-4577)

Department of Engineering Radioecology and Radiochemical Technology, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical university), Moscovskiy ave., 26, St. Petersburg, 190013, Russia

E-mail: tchugunov@mail.ru, ivinnicciy@gmail.com*, nagornovabeth@gmail.com

Along with the traditional set of tasks that arise when developing technologies for the hydrometallurgy of pure and ultra-pure substances, currently additional tasks have been added related to tightening requirements for the impact of enterprises on the ecosystems of the region where

they are located. The problem also arises of involving other hydromineral resources into industrial circulation that contain valuable components in concentrations at which selective ion-exchange concentration is the most effective method of their isolation. In this work, we tested the hypothesis about the influence on the selectivity of sorption of the formation of monoligand complexes formed by doubly charged metals with ionic groups. The elution was studied for Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} with a non-selective eluent based on acetate and sodium chloride from four samples of commercially available aminocarboxylic ion exchange fibers, which differ in their basic physicochemical characteristics. Processing of experimental data showed that the form of equations describing the working lines of the interfacial distribution of 3d metals during the elution process and the equilibrium distribution during the formation of their monoligand complexes with the carboxyl groups of fibers are identical. Significant deviations from the theoretical dependence are observed when magnesium and manganese cations are distributed over two fibers, which may be due to the low stability of the resulting forms. The calculated values of the equation constants correspond in order of magnitude to the values of the first constant β_1 of the formation of complexes of cations of these metals with monobasic carboxylic acids. This allows us to consider the hypothesis under consideration to be sufficiently substantiated. For all systems considered, the selectivity series $Mg^{2+} < Ca^{2+} \sim Mn^{2+} < Zn^{2+}$ is observed, which is part of the Irving-Williams series.

Key words: sorption, ion-exchange fiber, ion-exchange thread, selectivity, purification, ion-exchange equilibrium, eluent

Для цитирования:

Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нагорнова Е.С. Метод элюирования в исследовании комплексообразующей способности ионообменных волокон. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6974.

For citation:

Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Nagornova E.S. Elution method for studying the complexing ability of ion exchange fibers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6974.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие деятельности гидрометаллургических предприятий и создание новых мощностей в настоящее время связано как с разработкой новых технологий получения чистых и особо чистых веществ, так и со снижением их негативного воздействия на окружающую среду.

Усовершенствование уже существующих на промышленных предприятиях систем обращения с техногенными стоками является перспективным решением для перехода к чистым технологиям. Так, например, дополнение этих систем узлами ионообменной сорбции позволяет обеспечить контролируемый сброс веществ в рамках нормативов допустимого стока в течение достаточно длительного времени.

Применение ионообменной очистки актуально и при решении проблемы вовлечения в промышленный оборот уже существующих гидроминеральных ресурсов – вод хвостохранилищ, карьерных и шахтных вод [1-6], содержащих ценные

компоненты в концентрациях, при которых ионообменное концентрирование является также единственным методом, способным обеспечить использование существующих технологий гидрометаллургии для их выделения в виде индивидуальных соединений.

В тех случаях, когда предприятие использует ионообменные технологии для разделения смеси или очистки конечного продукта, не меньшее значение имеет оптимизация технологических процессов [7-10], которые должны быть ориентированы на сокращение потребления реагентов, в первую очередь – тех, стоимость регенерации которых существенно превышает их товарную стоимость.

Реализация этих направлений напрямую связана с набором химических процессов, определяющих одну из характеристик ионообменных материалов – селективность, определяющую как степень заполнения их обменной емкости целевыми компонентами, так и удельный расход реагентов на их десорбцию/элюирование при получении товарной продукции.

В прикладных работах селективность ионита принято количественно оценивать производными от соответствующих термодинамических функций величинами – коэффициентами равновесия/распределения/разделения. Переход от шкалы активностей к различным концентрационным шкалам при сохранении принятой в термодинамике ионообменных процессов формы записи закона действующих масс, привел к тому, что этот методически хорошо отработанный подход пригоден только для подбора ионитов, способных обеспечить технологически приемлемый уровень концентрирования/разделения компонентов.

Для решения задач по оптимизации технологического процесса в целом уже требуется большая детализация наших представлений о природе селективности используемых материалов, основанная на внетермодинамических приемах описания ионообменных равновесий.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В известной монографии [11] было высказано положение, что селективность сорбции определяется прочностью связи в ионных парах, образуемых противоионами с функциональными группами ионита. В терминах химии координационных соединений это означает, что степень сродства катионов металлов и функциональных групп определяется в первую очередь типом образующихся в фазе ионита комплексных соединений:

➤ ионных пар, образующихся за счет чисто ионных связей, по сути – внешнесферных, при образовании которых не происходит изменений в первичной гидратной оболочке ионов;

➤ внутрисферных, образующихся за счет замены части молекул воды из внутренней гидратной оболочки на лиганды – функциональные группы ионита.

Образование наиболее устойчивых внутрисферных комплексных форм, которые и представляют наибольший интерес в рамках рассматриваемых задач, наиболее отчетливо проявляется при сорбции катионов поливалентных металлов так называемыми селективными ионитами, функциональные группы которых способны к образованию координационных связей, в том числе и донорно-акцепторных.

Устойчивость комплексного соединения определяется его структурой. Если в растворе центральные атомы и лиганды обладают практически неограниченной возможностью для формирования оптимальной энергетически выгодной конфигура-

ции комплексного иона, то ограниченная подвижность элементов матрицы ионита приводит к неопределенности структур образующихся комплексных форм.

Относительная определенность в составе ионитных комплексов, образованных полизарядными металлами, возникает при предположении, что их сорбция катионитами протекает за счет присоединения катиона только к одной ионогенной группе с компенсацией заряда коионом [11]. По сути, при таком механизме речь идет о первой ступени образования комплексного соединения.

Такой процесс весьма вероятен при сорбции ионитами, на которых мембранное исключение Доннана не может проявляться или выражено слабо. К таким материалам могут быть отнесены в первую очередь материалы с плотной структурой, малопроницаемой для воды – кристаллические неорганические сорбенты, ионообменные смолы, полученные по реакциям поликонденсации, и волокна с привитыми ионогенными группами. Основная масса реакционноспособных функциональных групп этих материалов расположена на геометрической поверхности и непосредственно контактирует с внешним раствором.

Весьма вероятным представляется образование таких комплексных форм и при сорбции металлов макропористыми катионитами, в которых наличие физических пор обусловлено вторичной надмолекулярной структурой матрицы. Логично предположить, что носителем основной массы содержащихся в этих материалах легкодоступных ионогенных групп является поверхность микропористых глобул, а наличие физических пор обеспечивает диффузионный поток в сферу реакции достаточного количества коионов.

В этом случае степень целевого использования обменной емкости таких ионитов будет определяться значением первой константы образования комплексного иона:

$$\frac{[MeL^+]_r}{[L^-]_r} = \beta_1 \cdot [Me^{2+}]_r, \quad (1)$$

где $[Me^{2+}]_r$ – равновесная концентрация металла в фазе ионита, М; $[L^-]_r$ – концентрация свободных лигандов, М.

Как уже отмечалось выше, концентрация свободных ионов металлов в растворе, непосредственно контактирующем с функциональными группами, может быть принята равной их концентрации во внешнем растворе.

Концентрация функциональных групп катионитов, способных к образованию монолигандных комплексных соединений с полизарядными катионами Е, (моль/кг)

$$E = [MeL^+]_r + [L^-]_r, \quad (2)$$

в общем случае не может превышать значения статической обменной емкости (СОЕ), определяемой ионной силой и рН раствора. Поэтому экспериментально величина E в обозначенных условиях может быть только оценена по предельному значению обменной емкости, достигаемой при сорбции щелочноземельных металлов.

Значение максимальной степени заполнения ионита целевыми катионами может быть оценено в предположении о доступности для образования монолигандных форм всех функциональных групп ионита. Тогда, уравнение (1) принимает вид

$$\frac{[MeL^+]_r}{E - [MeL^+]_r} = \beta_1 \cdot [Me^{2+}]_s, \quad (3)$$

где $[Me^{2+}]_s$ – равновесная концентрация металла в растворе, М.

После простых преобразований получаем, что

$$\frac{[MeL^+]_r}{E} = \frac{\beta_1 \cdot [Me^{2+}]_s}{1 + \beta_1 [Me^{2+}]_s}. \quad (4)$$

Также актуальным представляется вопрос о соответствии концентрации лигандов значению полной обменной емкости (ПОЕ). Как уже отмечалось, процесс образования монолигандных комплексов наиболее вероятен для функциональных групп, непосредственно контактирующих с внешним раствором, в то время как наличие микропор может обеспечить доступ катионам к части групп, входящих в «тело» волокон, формально завышая концентрацию лигандов.

К сожалению, в доступной литературе приведены значения ступенчатых констант для крайне ограниченного числа комплексных соединений катионов, лиганды которых могли бы рассматриваться как аналоги функциональных групп ионитов. В остальном, приведенные соотношения содержат экспериментально определяемые величины, которые могут служить основой для достаточно объективного выбора ионитов, способных обеспечить оптимальные условия проведения процесса.

Наиболее подходящим объектом для исследования рассмотренных процессов представляются селективные катиониты на основе полиакриловой кислоты. Поэтому на данном этапе были использованы единственно доступные в настоящее время сорбенты с плотной структурой матрицы – ионообменные волокна.

Существенным представляется и достаточно свободная коммерческая доступность изделий из этих материалов, вполне пригодных для использования в ионообменных технологиях. Более того, существующее разнообразие марок изделий из катионообменных волокон, различных даже по

внешнему виду, вполне может быть обусловлено относительной простотой синтеза полимераналогичными превращениями доступных продуктов – волокон из полиакрилонитрила или полиакриламида, приводящими к образованию на поверхности волокон карбоксильных групп. Это положение интересно тем, что при необходимости или целесообразности малотоннажное производство таких изделий с требуемыми свойствами, при этом не требующее сложной технологической оснастки и высококвалифицированного персонала, может быть налажено в рамках любой заинтересованной фирмы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве центральных атомов использовались катионы Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , структура электронной оболочки которых, соответственно – $3d^0$, $3d^5$ и $3d^{10}$, определяет их особое положение в ряду Ирвинга-Вильямса, а также магния, который совместно с кальцием формирует солевой фон природных вод, всегда присутствуя поэтому в гидроминеральном сырье и конкурируя за активные группы сорбентов с целевыми катионами.

Наиболее удобным методом исследования изготовленных из ионообменных волокон нитей представляется метод элюирования сорбированных катионов металлов, в первую очередь – из-за возможности достаточно надежно стабилизировать собственную форму сорбата в виде Me^{2+} , определяющую характер образующихся комплексных форм.

Вторым преимуществом использования хроматографических методов исследования является стабильность параметров используемого сорбента, позволяющая игнорировать существующую на микроуровне нестабильность его структурных характеристик, влияющую на комплексообразующую активность различных центральных атомов.

В-третьих, метод элюирования позволяет регулировать в процессе эксперимента шаг изменения концентрации металла в фазе сорбента, подбирая его оптимальную величину, обеспечивающую решение поставленной задачи.

В-четвертых, переход из фазы ионита в раствор возможен только для свободных ионов, образующихся при диссоциации комплексной формы, что позволяет сразу *оценить* уровень значений равновесных концентраций участвующих в реакции компонентов.

Для того, чтобы воспользоваться классической системой, которая может быть легко собрана в любой химической лаборатории, использовались фиксированные слои ионообменных волокон. Для

изготовления такой сборки нить в форме товарной поставки с точно известной массой в воздушно-сухом состоянии (~2,5 г) наматывалась в один слой плотно расположенными витками на стеклянный стержень подходящего диаметра и в этом положении фиксировалась стопорными кольцами. Так как диаметры нитей, используемых различными производителями, различаются, размеры стержней подбирались таким образом, чтобы полученная сборка заправлялась в хроматографическую колонку с небольшим усилием.

Для вытеснения воздуха колонка медленно заполнялась восходящим током деминерализованной воды и выдерживалась в полностью заполненном состоянии в течение не менее суток. Изменение объема ионита после его набухания обеспечивало достаточно плотную фиксацию слоя в хроматографической колонке.

Для обеспечения возможности круглосуточной работы в автономном режиме с достаточно стабильным расходом для подачи растворов использовался сосуд Мариотта. Для точного поддержания скорости движения растворов через слой сорбента использовалась система с самовыравниванием, в которой расход питающего раствора задавался капилляром, установленным на выходе из сосуда Мариотта. Установленный на линии слива элюата капилляр обеспечивал поддержание минимально допустимой высоты раствора над слоем сорбента, обеспечивающее нахождение его в состоянии равновесного набухания. Увеличение гидравлического сопротивления слоя волокна, снижающего расход раствора, приводило к возрастанию высоты столба раствора над сборкой, увеличению давления на слой ионита и, соответственно, восстановлению изначально заданной скорости потока.

Ионит кондиционировался по общеизвестной методике [12] и переводился в натриевую форму промывкой элюентом. Выбор состава элюента будет обсуждаться ниже.

ПОЕ ионов по катионообменным группам определялась по общеизвестной методике в динамических условиях сорбцией ионов магния из 0,1 N раствора его ацетата. Для потенциометрического титрования образцов использовалась методика, приведенная в работе [13].

В верхнюю часть колонки вносился 0,1 N свежеприготовленный раствор ацетата исследуемого металла порциями до появления в фильтрате четко идентифицируемого количества металла. После слива избыточного количества раствора на вход колонки сразу же подавался элюент с расхо-

дом 0,52 см³/мин, а фильтрат анализировался на содержание металла. Количество металла, введенное в слой сорбента, рассчитывалось как разность между количеством введенного и выведенного в фильтрат.

Десятикратное превышение количества катионообменных групп в образце ионита над количеством введенных центральных атомов должно обеспечить беспрепятственное формирование всех возможных комплексных форм.

Для определения концентрации катионов, рассматриваемых в качестве центральных атомов, элюат собирался в приемную емкость объемом 150 см³, в который предварительно помещалась точно известная масса раствора, содержащего 0,05 мэкв Na₂ЭДТА, соответствующий определяемому иону буферный раствор и индикатор. Перемешивание раствора проводилось барботажом воздуха. Количество элюата, достаточное для связывания Трилона Б, определялось гравиметрически после изменения окраски индикатора с синей на винно-красную. По сути, использовался хорошо известный метод обратного титрования с той лишь разницей, что определению подлежала концентрация титранта. В качестве индикатора использовался единый для всех катионов Хромовый темносиний. При определении Mn²⁺ использовался ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH = 9,8 [14], а для остальных катионов – аммиачно-хлоридный с pH = 10 [15].

Таким образом, каждая фракция содержала массу/объем элюента, необходимого для удаления из фазы сорбента строго определенного количества центральных атомов, которое во всех экспериментах составляло 0,050 мэкв.

Плотность элюата определялась пикнометрически, а объем фракции элюента – как отношение массы элюата к его плотности.

После завершения эксперимента ионит промывался 100 см³ раствора соляной кислоты, разбавленной в отношении 1/100, отмывался деминерализованной водой до практически нейтрального значения pH и переводился в рабочее состояние промывкой 100-150 см³ элюента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время в нашем распоряжении имеется четыре различающихся своим внешним видом образца ионообменных волокон. Это позволяет получить более адекватные данные о характере сорбции катионов.

К сожалению, поставщики изделий не указывают фирмы-изготовителя этих ионитов. Поэтому в обозначениях материалов мы вынуждены пользоваться фирменными наименованиями изделий. Из имеющихся в свободном доступе образцов были отобраны четыре образца, обладающих достаточно высокой обменной емкостью по катионообменным группам, диссоциированные формы которых могут выполнять функцию лигандов.

Выбор состава элюента был обусловлен предположением, что катионы, входящие в состав элюента, не вытесняют катионы-комплексобразователи, а замещают их, взаимодействуя с уже освобожденными при диссоциации комплекса лигандами. Дальнейшая судьба этих центральных атомов определяется уже процессами, определяющими их диффузию в ядро раствора. Увеличению числа взаимодействий с компонентами элюента, следовательно – направленности и величины потока диффузанта, способствует достаточно высокая концентрация инертных в плане комплексообразования компонентов.

С точки зрения получения сравнительных данных целесообразно обеспечить поддержание постоянной и достаточно точно известной концентрации депротонированных форм слабокислотных катионообменных групп. При этом, необходимым условием является сохранение катионной формы существования центрального атома.

Из уравнения Гендерсона-Хасселбалча следует [12], что 99% ионогенных групп катионита диссоциированы при $pH = pK_a^{дис.} + 2$.

Принимая, что $pK_{дис.}$ карбоксильных групп катионитов составляет ~ 4,5-4,8, поддержание максимального количества свободных лигандов может обеспечить ~0,1 М раствор ацетата щелочных металлов с его равновесным значением $pH = 6,8-6,9$. В этих условиях практически все двухзарядные катионы находятся в катионной форме.

Более существенным представляется тот факт [16], что гидролиз/омыление полиакриламидных и полиакрилонитрильных групп волокон не протекает нацело. Доля этих групп в составе получаемого ионообменного волокна составляет ~ 30%. Поэтому трудно не согласиться с известным положением В.С. Солдатова [17-19], что ионообменные волокна на этой основе обязаны представлять собой амфолиты, способные к образованию хелатоподобных форм за счет образования еще и донорно-акцепторной связи между аминогруппами и d-орбиталями центральных атомов. В рамках поставленной задачи этот процесс следует рассматривать как нежелательный. Подавить его можно за

счет перевода аминов в солевые формы, в принципе не способные к образованию таких связей.

Исключить из рассмотрения это взаимодействие позволяет рассмотренное выше свойство низкоосновных анионитов – для достижения степени их нейтрализации в 99% достаточно обеспечить равновесное значение $pH = pK_a^{дис.} - 2$.

Принимая, что pK_a аминов ~ 9,8, получаем, что уже при $pH < 7$, что соответствует pH раствора ацетата натрия, будет наблюдаться практически полное протонирование групп и инактивация их комплексообразующей способности.

Таким образом, всему комплексу условий вполне удовлетворяет раствор для неселективного элюирования, содержащий 0,1 N ацетата натрия и 0,9 N хлорида натрия. Последняя соль, обеспечивая поддержание достаточно высокой ионной силы раствора, позволяет еще гарантированно повысить степень ионизации всех ионогенных групп. Поэтому во всех дальнейших экспериментах использовались элюенты только этого состава.

На рис. 1 приведен характерный вид экспериментальных данных по распределению концентраций катионов центральных атомов между фракциями элюата.

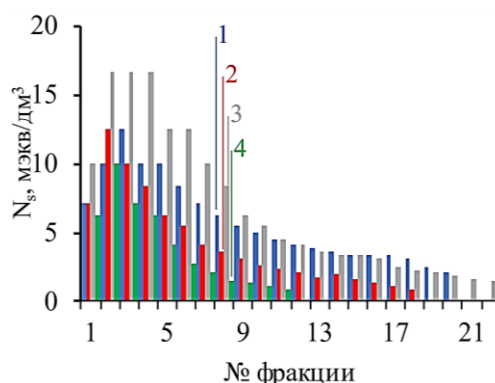


Рис. 1. Концентрация (N_s) Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) и Zn^{2+} (4) во фракциях элюата для ионообменного волокна Эковита
Fig. 1. Concentration (N_s) of Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) and Zn^{2+} (4) in eluate fractions for Ecovita ion exchange fiber

В силу особенностей проведения эксперимента эти данные позволяют только зафиксировать моменты четкого проявления хроматограмм, после которых распределение центральных атомов по длине слоя сорбента и их концентрации в сосуществующих фазах уже могут считаться взаимосвязанными. Каждая из фракций соответствует уменьшению количества катионов металлов, изначально введенных в слой ионита, ровно 0,05 мэкв десорбированных катионов. Поэтому строгая фиксация положения пика одновременно означает и достаточно

точную фиксацию отсчетной средней концентрации металлов в фазе ионита, которая должна быть использована при последующей обработке и анализе экспериментальных данных.

На рис. 2 приведены данные по динамике элюирования из уже сформировавшихся при проявлении хроматограмм слоев.

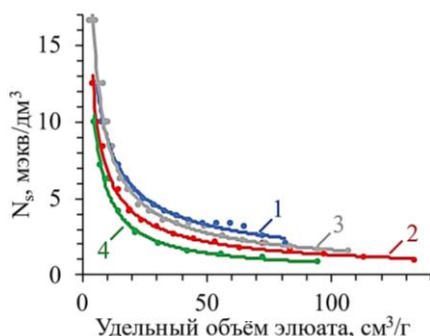


Рис. 2. Элюирование Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) и Zn^{2+} (4) из фазы ионообменного волокна Эковита
Fig. 2. Elution of Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) and Zn^{2+} (4) from the Ecovita ion exchange fiber phase

Обработка экспериментальных данных показала, что во всех исследованных случаях наиболее приемлемой зависимостью для описания линии элюирования является степенная функция

$$N_s = N_{0s} \cdot v^c, \quad (5)$$

где N_s – концентрация центральных атомов в элюате; v – удельный объем элюата, $см^3/г$; c – характеристическая постоянная, зависящая от свойств десорбируемых катионов и сорбента.

Понятно, что такой характер зависимости не вписывается в общепринятые представления о кинетике сорбционных процессов, что может быть связано с достаточно сложным характером формирования состава элюата, состоящего как минимум из двух взаимосвязанных процессов – обогащение раствора десорбированными ионами во фронтальной части слоя, содержащего в начальный период максимальное количество комплексной формы и, соответственно – свободных катионов как продуктов её диссоциации, и его частичным обеднением за счет сорбции на тыльных слоях, обогащенных уже свободными лигандами. Этот факт означает, что фиксируемое межфазное распределение центральных атомов отражает не равновесную линию, а некое приближение к ней – рабочую линию (рис. 3), положение которой может определяться среди прочего и техническими особенностями аппаратуры, в частности – гидродинамической плотностью слоя сорбента и его прилегания к стенкам элементов (пристеночными эффектами).

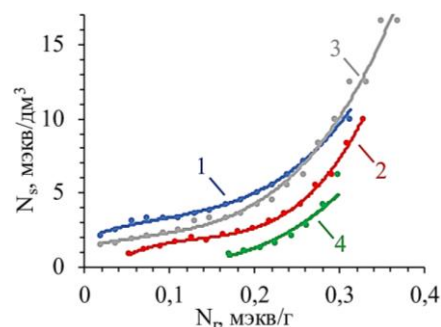


Рис. 3. Реализуемые рабочие линии элюирования катионов металлов Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) и Zn^{2+} (4)
Fig. 3. Implemented working lines for elution of metal cations Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) and Zn^{2+} (4)

Следует отметить, что из положения этих линий следует, что катионы щелочноземельных металлов в процессе эксперимента практически полностью удаляются из всех образцов волокон, в то время нижний предел определения катионов марганца и цинка в элюате достигается еще при достаточно высоких концентрациях их в фазе ионитов. Это свидетельствует о том, что только часть ионогенных групп, входящих в состав волокон, способна к достаточно прочной фиксации катионов цветных металлов. При этом, эти различия в сорбционной активности ионообменных нитей, использованных для проведения экспериментов, весьма существенны и причины, их вызывающие, пока еще не очевидны.

Переходя к основной цели исследования отметим, что из высказанной ранее гипотезы следует, что равновесная линия элюирования (уравнение 3) должна описываться уравнением типа уравнения Лэнгмюра. Рыхлая механически сформированная структура нити позволяет рассчитывать, что при очевидной внутридиффузионной кинетике массопереноса достаточно высокие времена контакта элюента и ионита, которых удалось достигнуть в экспериментах, позволят существенно сблизить равновесные и рабочие линии элюирования. В этом случае можно ожидать и соответствия формы записи статистических уравнений рабочих линий феноменологическому уравнению изотермы-изобары. Полученные данные, часть которых приведена на рис. 4, показали, что рабочие линии могут быть линеаризованы в соответствующих координатах уравнения Лэнгмюра.

Значимые отклонения от линейности наблюдаются только при элюировании катионов магния и марганца, что может быть связано с низкой устойчивостью образующихся форм, диссоциация которых в области относительно высоких концентра-

ции в фазе сорбента уже подчиняется закону разведения Оствальда.

Кроме того, в общем случае изменение концентрации свободных лигандов должно сказываться на диффузии катионов во внешний раствор – большее количество свободных мест предоставляет большую свободу выбора посадочных мест для центральных атомов, уменьшая величину потока из ядра нити к ее внешней поверхности, что и находит, вероятно, свое отражение в форме записи корреляционных уравнений кинетики перехода катионов из фазы сорбента в раствор при относительно низких концентрациях лигандов, участвующих в процессе образования комплексных форм. Такое поведение комплексных форм обычно характерно для структур с преимущественно ионным характером связи лигандов с центральными атомами.

В таблице приведены значения параметров корреляционных уравнений для исследованных систем.

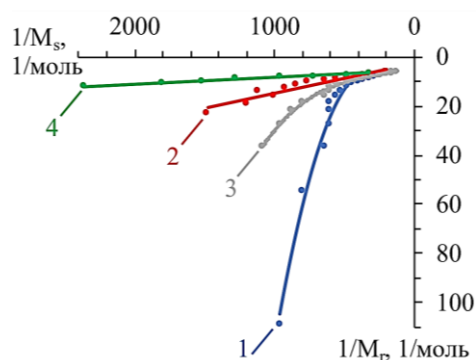


Рис. 4. Линеаризация рабочих линий в координатах уравнения Лэнгмюра для ионов Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) и Zn^{2+} (4)
Fig. 4. Linearization of working lines in the coordinates of the Langmuir equation for Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Mn^{2+} (3) and Zn^{2+} (4)

Таблица

Сорбционные характеристики ионообменных волокон
Table. Sorption characteristics of ion-exchange fibers

Материал	ПОЕ (катион.), мэкв/г	ПОЕ (анион.), мэкв/г	$pK_{a=0,5}$ катионообменных групп (NaAc)	Центральный атом	E, мМ/г	lg k
Непгун/PSF	2,30	0,37	$pK_1 = 3,3$	Mg^{2+}	0,21	2,8
				Ca^{2+}	0,18	3,1
				Mn^{2+}	0,18	3,0
				Zn^{2+}	0,16	3,4
Эковита	2,73	1,04	-	Mg^{2+}	-	-
				Ca^{2+}	0,42	2,3
				Mn^{2+}	-	-
				Zn^{2+}	0,17	3,4
Аквафор	2,32	1,62	$pK_1 = 4,2$	Mg^{2+}	-	-
				Ca^{2+}	0,18	2,8
				Mn^{2+}	0,19	2,8
				Zn^{2+}	0,16	3,3
Гейзер/Каталон100	1,06	0,75	$pK_1 = 4,0$	Mg^{2+}	-	-
				Ca^{2+}	0,34	1,8
				Mn^{2+}	0,38	1,7
				Zn^{2+}	0,26	2,8

Понятно, что совпадение уравнений еще не является строгим доказательством идентичности ими описываемых процессов, но позволяет считать образование монолигандных комплексных форм весьма вероятным.

Так, значения констант уравнений рабочих линий близки по своим значениям к значению первых констант устойчивости моноосновных карбоновых кислот.

Концентрация ионогенных групп, участвующих в процессе образования устойчивых форм, E значительно ниже ПОЕ по катионообменным группам, то есть процесс протекает только при избытке

лигандов, что характерно и для образования комплексных соединений в растворе.

Для всех рассмотренных систем наблюдается ряд селективности $Mg^{2+} < Ca^{2+} \sim Mn^{2+} \ll Zn^{2+}$, который, вероятно, является частью известного ряда Ирвинга-Вильямса.

Константа образования комплексной формы с катионами цинка значительно превышает константы образования с катионами остальных металлов, поэтому логично предположить возможность применения режима фронтальной хроматографии для селективного выделения катионов Co^{2+} , Ni^{2+} ,

Cu^{2+} и Zn^{2+} из вод, содержащих естественные примеси к природным и грунтовым водам.

Однако маловероятно, что рабочая обменная емкость по селективным группам использованных в работе материалов в системах обращения со сточными водами превысит 40 г/(кг сорбента). Эта величина вполне достаточна для обеспечения практически приемлемой длительности рабочего периода фильтроцикла в системах обеспечения качества отводимых вод, но явно недостаточна для эффективного использования их в разработке гидроминеральных ресурсов [20]. Отметим, что это возможно в тех случаях, когда отделение соединений железа, присутствующего в техногенных водах, как правило, в виде полимерных и дисперсных форм предварительно обеспечено другими методами [21, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках существующей гипотезы образования монолигандных комплексных форм двухзарядных металлов с ионогенными группами катио-

нитов проведен анализ селективных свойств некоторых коммерчески доступных изделий из ионообменных волокон. Показано, что в условиях подавленной координационной активности аминсоединений количество ионогенных групп, способных выступать в качестве лигандов, ответственных за селективность ионита, составляет ~10% от полной обменной емкости, что пока ограничивает возможность использования этих материалов сферой природоохранных технологий.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSEN-2023-0002).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment FSEN-2023-0002).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen G., Ye Y.C., Yao N., Hu N.Y., Zhang J., Huang Y.** // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 329. 129666. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129666.
2. **Du J.X., Biesheuvel P.M., Tang W.W., Waite T.D.** // *J. Haz. Mater.* 2023. V. 442. 130023. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130023.
3. **León-Venegas E., Vilches-Arenas L.F., Fernández-Baco C., Arroyo-Torralvo F.** // *Resour., Conserv. Recycl.* 2023. V. 188. 106629. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106629.
4. **Быковский Н.А., Винокуров Е.Г., Шулаев Н.С.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 139-145. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6445.
5. **Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нафикова Г.Ф.** // *Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2020. № 54 (80). С. 20-30. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-54-80-20-30.
6. **Carreira A.R.F., Passos H., Coutinho J.A.P.** // *Green Chem.* 2023. V. 25. P. 5775-5788. DOI: 10.1039/D3GC01993D.
7. **Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
8. **Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
9. **Бурминова В.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 96-101. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5563.
10. **Фирсов А.В., Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 4. С. 50-54.

REFERENCES

1. **Chen G., Ye Y.C., Yao N., Hu N.Y., Zhang J., Huang Y.** // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 329. 129666. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129666.
2. **Du J.X., Biesheuvel P.M., Tang W.W., Waite T.D.** // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 442. 130023. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130023.
3. **León-Venegas E., Vilches-Arenas L.F., Fernández-Baco C., Arroyo-Torralvo F.** // *Resour., Conserv. Recycl.* 2023. V. 188. 106629. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106629.
4. **Bykovsky N.A., Vinokurov E.G., Shulaev N.S.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 8. P. 139-145 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6445.
5. **Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Nafikova G.F.** // *Izv. SPbGTI(TU).* 2020. N 54 (80). P. 20-30 (in Russian).
6. **Carreira A.R.F., Passos H., Coutinho J.A.P.** // *Green Chem.* 2023. V. 25. P. 5775-5788. DOI: 10.1039/D3GC01993D.
7. **Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 1. P. 6-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
8. **Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 7. P. 132-150 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
9. **Burminova V.S., Nistratov A.V., Klushin V.N.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 1. P. 96-101 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186101.5563.

11. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Ин. лит. 1963. 492 с.
12. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
13. Чугунов А.С. Методика сравнительной оценки кислотных и селективных свойств слабокислотных катионитов. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2014. № 26 (52). С. 20-25.
14. Лаврухина А.К. Аналитическая химия. М.: Наука. 1974. 220 с.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия. 1965. 976 с.
16. Рустамов И.Р., Гребенева Т.А., Коледенков А.А., Дятлов В.А. // *Усп. в химии и хим. технологии*. 2011. Т. 25. № 3(119). С. 28-34.
17. Солдатов В.С., Вонсович Н.В., Коршунова Т.А. // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. 2021. Т. 57. № 2. С. 13-143. DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-2-135-143.
18. Солдатов В.С., Шаченкова Л.Н., Косандрович Е.Г., Нестеронков П.В. // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. 2021. Т. 57. № 4. С. 391-399. DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-4-391-399.
19. Солдатов В.С., Коршунова Т.А., Косандрович Е.Г., Нестеронков П.В. // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. 2021. Т. 57. № 3. С. 263-269. DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-2-263-269.
20. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 52-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6238.
21. Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нафикова Г.Ф. // *Экология и пром-сть России*. 2020. Т. 24. № 12. С. 4-10. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-4-10.
22. Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 2. P. 463-487. DOI: 10.1039/C8CS00493E.
10. Firsov A.V., Artamonov A.V., Smirnova D.N., Ilin A.P., Kochetkov S.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 4. P. 50-54 (in Russian).
11. Grissbakh R. Theory and practice of ion exchange. M.: In. lit. 1963. 492 p. (in Russian).
12. Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Methods for studying ion exchangers. M.: Khimiya, 1976. 208 p.
13. Chugunov A.S. // *Izv. SPbGTI(TU)*. 2014. N 26 (52). P. 20-25 (in Russian).
14. Lavrukhina A.K. Analytical chemistry of manganese. M.: Nauka, 1974. 220 p. (in Russian).
15. Charlot G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. M.: Khimiya, 1965. 976 p. (in Russian).
16. Rustamov I.R., Grebeneva T.A., Koledenkova A.A., Dyatlov V.A. // *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 25. N 3 (119). P. 28-34 (in Russian).
17. Soldatov V.S., Vonsovich N.V., Korshunova T.A. // *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. [Vest. Nats. akad. nauk Belarusi. Ser. khim. nauk]*. 2021. V. 57. N 2. P. 135-143 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-2-135-143.
18. Soldatov V.S., Shachenkova L.N., Kosandrovich E.G., Nesteronok P.V. // *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. [Vest. Nats. akad. nauk Belarusi. Ser. khim. nauk]*. 2021. V. 57. N 4. P. 391-399 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-4-391-399.
19. Soldatov V.S., Korshunova T.A., Kosandrovich E.G., Nesteronok P.V. // *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. [Vest. Nats. akad. nauk Belarusi. Ser. khim. nauk]*. 2021. V. 57. N 3. P. 263-269 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-3-263-269.
20. Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., Kasparova M.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P. 52-58 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6238.
21. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Nafikova G.F. // *Ekolog. Promysh. Ross.* 2020. V. 24. N 12. P. 4-10 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-4-10.
22. Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 2. P. 463-487. DOI: 10.1039/C8CS00493E.

Поступила в редакцию 20.09.2023

Принята к опубликованию 19.02.2024

Received 20.09.2023

Accepted 19.02.2024