

ІОНООБМІННИК ДЛЯ ТОКСИЧНИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ – СФЕРИЧНО ГРАНУЛЬОВАНИЙ ТИТАН ФОСФАТ

Гелевим методом синтезовано сферично гранульований титан фосфат складу $TiO_{1,25}(OH)_{0,47}(H_2PO_4)_{0,77}(HPO_4)_{0,13} \cdot 2,3H_2O$ (СГТФ) і приготовлені його Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} іон-заміщені форми. Іонний обмін деяких двовалентних катіонів металів (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) СГТФ- Na , СГТФ- Mg і СГТФ- Ca вивчався в статичних і динамічних умовах (колонка). Показано, що іонообмінна ємність титан фосфату залежить від іонної форми, на яку його перетворено, і зменшується за рядом: СГТФ- Na > СГТФ- Mg > СГТФ- Ca . Всі зразки СГТФ показують високу спорідненість до іонів купруму і особливо плюмбуму і можуть поглинати ці іони кількісно за наявності надлишку іонів Кальцію, Магнію та Натрію. Таким чином, сферично гранульований титан фосфат може бути рекомендований для відділення і селективного видалення деяких токсичних двовалентних катіонів з індустриальних відходів і забруднених природних вод.

Ключові слова: гелевий метод, титан фосфат.

V.M.KHRYASHCHEVSKIY, G.T.BUBENSHCHIKOVA

Khmel'nitskij National University

EXCHANGER FOR TOXIC HEAVY METALS – SPHERICALLY GRANULATED TITANIUM PHOSPHATE

Abstract – Spherically granulated titanium phosphate of formula $TiO_{1,25}(OH)_{0,47}(H_2PO_4)_{0,77}(HPO_4)_{0,13} \cdot 2,3H_2O$ (SGTF) was synthesized by a gel method and its Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} ion substituted forms were prepared. Ion exchange of some divalent metal cations (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) by SGTF- Na , SGTF- Mg and SGTF- Ca was studied in batch and column conditions. It was found that the ion exchange performance of SGTF depends on the ion form it is converted into and decreases in order: SGTF- Na > SGTF- Mg > SGTF- Ca . All SGTF samples exhibit a high affinity for copper and especially lead ion and are able to remove these ions quantitatively in the presence of excess of Ca , Mg and Na ions. Thus spherically granulated titanium phosphate can be recommended for separation and selective recovery of some toxic divalent cations from industrial wastes and contaminated environmental streams.

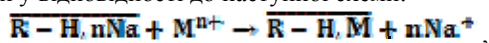
Keywords: gel method, titanium phosphate.

Вступ

Технології іонного обміну широко використовуються для обробки води та відходів, в гідрометалургії, біохімії, медицині, охороні навколишнього середовища тощо. Відомо, що їх ефективність залежить від багатьох факторів, основними серед них є селективність обмінника, що використовується [1, 2]. Неорганічні іоніти, завдяки таким властивостям, як хімічна і термічна стабільність, стійкість до окиснення, унікальна селективність до певних іонів, мають переваги порівняно з відомими і традиційно використовуваними органічними смолами [3, 4]. Було виявлено, що деякі неорганічні іоніти можуть працювати в екстремальних умовах (високі температури або поля сильного випромінювання, у присутності органічних розчинників та окисників, у великому надлишку конкуруючих іонів), де органічні смоли не можуть працювати ефективно [4, 5].

Серед відомих неорганічних обмінників заслуговують розгляду ті, що одержані на основі нерозчинних кислотних фосфатів титану і цирконію, оскільки їх можна отримати у вигляді аморфного гелю і у вигляді кристалічних твердих речовин [5]. Іонообмінні властивості їх кристалічних модифікацій були детально вивчені [5–7]. Було виявлено, що деякі з них показують високу спорідненість до дво- і тривалентних катіонів [6, 8]. Незважаючи на цілий ряд корисних властивостей, ці кристалічні сполуки не знайшли істотного використання. Одним з недоліків є те, що вони виробляються або у вигляді порошку або у вигляді пластинок гексагональної форми, що перешкоджає їх використанню в колоночному режимі. Тому метою даного дослідження була розробка технологічно зручних методів грануляції фосфатів титану і цирконію.

У результаті була запропонована золь-гель-технологія приготування фосфатів титану [8–10] у вигляді механічно міцних сферичних гранул розміром від 0,1 до 2,0 мм. Сферично гранульований титан фосфату (СГТФ) – аморфна сполука, має формулу $TiO_{1,25}(OH)_{0,47}(H_2PO_4)_{0,77}(HPO_4)_{0,13} \cdot 2,3H_2O$ [9]. Присутність на кінцівках одночасно двох типів функціональних груп, $Ti-OH$ і груп фосфатної кислоти, дозволяє йому проявляти амфотерну поведінку, при якій катіонна функція є домінуючою [9]. Титан фосфат є помірно кислим катіонітом, який переважно обмінює іони Гідрогену в порівнянні з іншими катіонами, що передбачає сильну залежність від рН розчину. Раніше було показано [9, 11, 12], що значне поліпшення продуктивності іонного обміну СГТФ може бути досягнуто шляхом його перетворення (навіть часткового) в іон-заміщені форми (Na^+ , K^+ , NH_4^+). Така операція призводить до заміщення іонів Гідрогену функціональних груп H_2PO_4 і HPO_4 на іони Натрію, Калію та амонію. Завдяки цьому СГТФ показує низьку спорідненість до іонів лужних металів [9], точніше, ці іони, а не H^+ піддаються іонному обміну на інші іони у відповідності до наступної схеми:



де риси вказують на тверду фазу обмінника.

Запобігання підкислення розчину забезпечує більшу іонізацію кінцівок функціональних груп, тому може бути досягнуто значне збільшення потужності іонообмінника (до 3–4 мекв/г). Титан фосфат в Na^+ - і K^+ -формах був успішно використаний для селективного видалення слідових кількостей деяких важких металів з насичених електролітів KCl , NaI , KH_2PO_4 (використовуються для виробництва монокристалів для оптики) [9, 12].

У даній роботі представлені та обговорені результати подальших випробувань сферично гранульованого титан фосфату, частково переведеного в натрій-, магній- або кальцій-форми, по відношенню до деяких токсичних

важких металів в індивідуальних і змішаних іонних розчинах у статичному і динамічному (колоночному) режимах.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Сферично гранульований титан фосфат був приготовлений гелевим методом у вигляді сферичних гранул [8, 9]. Відповідно до цього методу 5 М розчин H_3PO_4 інтенсивно змішують з 1 М розчином TiCl_4 (рН 3,5-3,7 – HCl) у молярному співвідношенні $\text{P}:\text{Ti} = 2:1$. Для того, щоб сповільнити утворення осаду титан фосфату, розчин титан тетрахлориду додатково містив 0,03 % H_2O_2 і обидва розчини реагентів були охолоджені до 5-10 °С. Отримана реакційна суміш була розсіяна у вертикальну колонку, заповнену органічним розчинником (аліфатичні вуглеводні $\text{C}_9\text{H}_{20} - \text{C}_{11}\text{H}_{24}$, кімнатної температури). У колонці мало місце формування сферичних гранул гідрогелю. Після відділення від органічного розчинника гранули гелю ретельно промивали водою і потім сушили у сушильній шафі при температурі 60 °С. Отриманий титан фосфат був механічно міцним (міцність на роздавлювання 280–320 kg/cm^2), склоподібним, безбарвним, у вигляді сферичних гранул з діаметром 0,2–3 мм.

Переведення СГТФ в натрій-, магній- або кальцій-форми було проведено обробкою гранул надлишком 0,5 М розчинів MCl_n ($\text{M} = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, n = 1, 2$) в колоночному режимі. Іон-заміщені форми СГТФ містили: СГТФ- $\text{Na} - 4,2$ мекв Na/g ; СГТФ- $\text{Mg} - 2,1$ мекв Mg/g і СГТФ- $\text{Ca} - 2,6$ мекв Ca/g .

Обмін деяких двовалентних катіонів ($\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) на зразках титан фосфату вивчали з $0,5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}$ М водних розчинів $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ при співвідношенні $\text{V}:\text{m}$ (200-2000):1 ml/g . У всіх випадках час контакту становив 7 днів з постійним струшуванням, при кімнатній температурі.

Обмін важких металів з модельних розчинів (імітаторів) двох типів підземних вод і стічних вод виробництва акумуляторів був проведений в колоночному режимі. Імітатор першого типу підземних вод містив: $\text{Ca} - 100$ mg/l ; $\text{Mg} - 10$ mg/l ; $\text{Na} - 15$ mg/l ; $\text{K} - 1,0$ mg/l ; $\text{M} - 3,9-13,4$ mg/l ($\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), рН $\sim 5,1-6,8$. Другий імітатор підземних вод містив: $\text{Ca} - 55$ mg/l ; $\text{Mg} - 18$ mg/l ; $\text{Na} - 25$ mg/l ; $\text{Pb}^{2+} - 1,5$ mg/l , рН $\sim 5,5-7,2$. Імітатор стічних вод виробництва акумуляторів містив: $\text{Ca} - 80$ mg/l ; $\text{Mg} - 18$ mg/l ; $\text{Fe} - 2,5$ mg/l ; $\text{Al} - 0,1$ mg/l ; $\text{Pb} - 5,6$ mg/l , рН 1,9. Розчини були пропущені в напрямку зверху вниз через колонку з внутрішнім діаметром 7 мм, що містила 3,0 cm^3 сферично гранульованого титан фосфату (0,25–0,50 мм) з швидкістю 30-300 ml/god (від 10 до 100 кол.об./год).

Спорідненість сорбенту до металів була виражена через коефіцієнти розподілу (K_d , ml/g), які були знайдені за формулою $K_d = (C_0 - C_i/C_0) \cdot V/m$, де C_0, C_i – концентрації іонів у вихідному розчині і в розчині після врівноваження з іонообмінником, відповідно, V/m – відношення об'єму до маси. Фактор дезактивації (ФД), що показує здатність іонообмінника до очищення розчину, визначається відповідно до формули $\text{ФД} = C_0/C_i$, де C_0, C_i – концентрації іонів у вихідному розчині і в розчині у рівновазі з адсорбентом, відповідно.

Іонообмінне дослідження спорідненості зразку СГТФ- Na по відношенню до деяких двовалентних катіонів проводили в $0,5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}$ М водних розчинах відповідних нітратів металів у статичному режимі з використанням змінного співвідношення об'єму до маси (від 200:1 до 2000:1). Після досягнення рівноваги тверду і рідку фази розділяли фільтруванням і визначали склад розчину. Грунтуючись на цих даних розраховували величину поглинання іонів в залежності від їх рівноважної концентрації в розчині (рис. 1а). З наведених даних видно, що СГТФ- Na володіє надзвичайно високою спорідненістю до Pb^{2+} -іонів і групувою спорідненістю до інших досліджених двовалентних катіонів. Іон Плюмбуму поглинається ефективно (до 2,7 мекв/г), якщо його рівноважна концентрація низька ($2 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ ммоль/л), при цьому його загальне поглинання досягає 4,2 мекв/г. Це значення співпадає з кількістю іонів натрію у твердій фазі, тому можна припустити, що відбувається іонний обмін $\text{Pb}^{2+}-\text{Na}^+$. Поглинання інших двовалентних катіонів нижче і не перевищує 2,6-2,8 мекв/г (або 60–66% заміщення Na^+ -іонів).

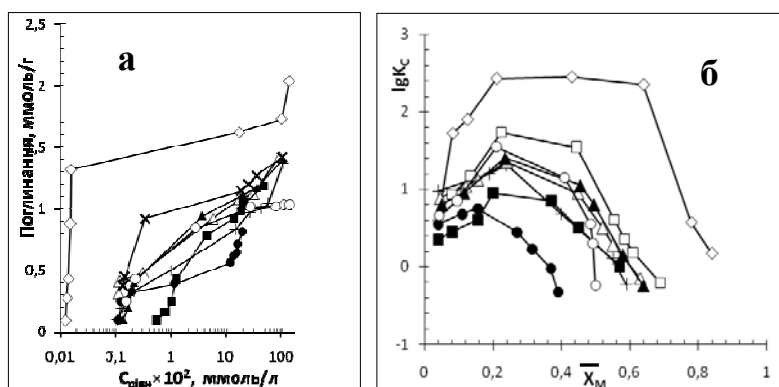
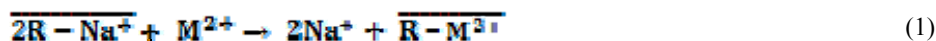


Рис. 1. (а) Ізотерми іонного обміну двовалентних катіонів на зразку СГТФ- Na .
(б) Залежність величини $\lg K_c$ від еквівалентної частки металу (X) в зразку СГТФ- Na .
 Cd^{2+} (○), Cu^{2+} (□), Mn^{2+} (Δ), Ni^{2+} (+), Pb^{2+} (◇), Zn^{2+} (▲), Mg^{2+} (●), Ca^{2+} (■)

Для кількісної характеристики іонного обміну двовалентних металів на натрієвій формі титан фосфату (реакція 1):



скореговані константи селективності (K_c) були визначені за формулою (2):

$$K_c = \frac{m_{\text{Na}}^2 \cdot \gamma_{\text{Na}}^2 \cdot X_{\text{M}}}{m_{\text{M}} \cdot \gamma_{\text{M}} \cdot X_{\text{Na}}^2} \quad (2)$$

де m і \bar{X} позначають відповідно молярність в розчині і еквівалентні частки в твердій фазі катіонів Na^+ і M^{2+} , зазначених в індексі. Іонні коефіцієнти активності у розчині позначаються γ . Враховуючи, що експерименти проводилися в розведених розчинах (0,0005-0,0025 М) активність іонів, що обмінюються, близька до 1,0. Іншим припущенням є те, що теоретична обмінна ємність СГТФ-На дорівнює 4,2 мекв/г, за умов, що тільки іони натрію здатні до обміну і ніякі заміни протонів в незаміщених Натрієм Р-ОН групах не відбуваються.

Графіки $\lg K_c$ в залежності від еквівалентної частки двовалентних іонів в СГТФ (\bar{X}_{M}) представлені на рис. 1б. Видно, що значення $\lg K_c$ залежать від катіона і його кількості в твердій фазі. Помітно, що для більшості іонів значення $\lg K_c$ позитивні і навіть вищі, ніж 1,0–2,0 в широкому діапазоні наповнення (від $\bar{X}_{\text{M}} = 0$ до $\bar{X}_{\text{M}} = 0,5-0,8$). Високі абсолютні значення K_c ($> 10 \cdot 10^2$) показують, що рівновага реакції іонного обміну (1) зміщується практично повністю в прямому напрямку і титан фосфат, переведений у Na-форму, має можливість кількісно видалити двовалентні катіони (M^{2+}) з розчину. СГТФ-На показує найвищу селективність до іонів Плюмбуму. Значення $K_c^{\text{Pb/Na}}$ дуже високі (до 450) і відповідні коефіцієнти розподілу становлять порядку $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$ ($\bar{X}_{\text{Pb}} = 0,2-0,7$); значення K_c для інших двовалентних катіонів значно нижчі. Для більшості іонів вони зростають з поглинанням іонів до $\bar{X}_{\text{M}} = 0,2$, а потім поступово зменшується із збільшенням вмісту металу в іонообміннику. СГТФ-На показує низьку спорідненість до іонів Mg^{2+} і Ca^{2+} (при низьких рівнях заміщення), що знаходиться у згоді з нашими попередніми результатами [16].

Подальші випробування СГТФ-На проводили в колоночних умовах. Було вивчено вплив двох чинників: швидкості пропускання розчину і концентрації іонів двовалентних металів в розчині, на продуктивність СГТФ-На. У першому експерименті були використані колонки невеликого розміру, гранульований СГТФ-На (0,25–0,5 мм) і модельний розчин, що містив 0,1 ммоль/л іона Cu^{2+} . Криві проскоку, отримані при п'яти різних швидкостях потоку показані на рис. 2а. Дані показують, що збільшення швидкості потоку від 20 до 50 кол.об./год практично не впливає на обмін іонів Купруму(II) на СГТФ-На, але більші швидкості надають помітний вплив. Залишкова концентрація Cu^{2+} менше, ніж $1,0-1,2 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л до проходження 8000 колоночних об'ємів імітатора.

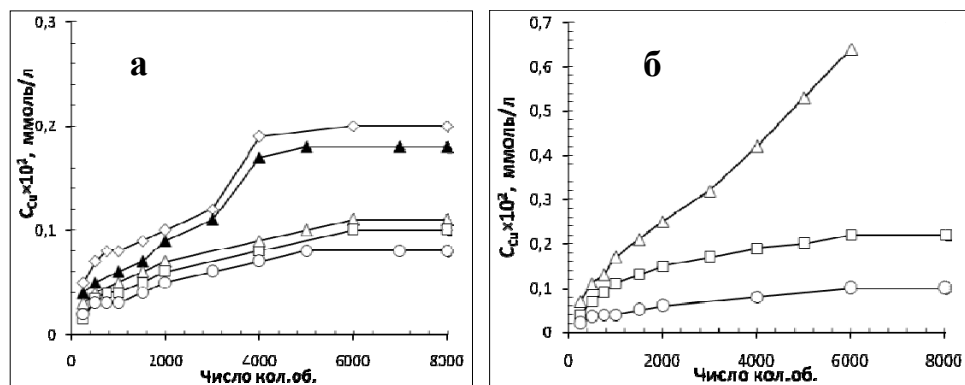


Рис. 2. (а) Криві проскоку Cu^{2+} -іонів на СГТФ-На залежні від швидкості пропускання розчину (кол.об./год): 20 (о), 30 (□), 50 (Δ), 75 (▲), 100 (◇). Початковий вміст Cu^{2+} становить 0,1 ммоль/л.
(б) Криві проскоку Cu^{2+} -іонів на СГТФ-На залежні від початкової концентрації купруму (ммоль/л): 0,01 (о), 0,022 (□), 0,05 (Δ). Швидкість становить 30 кол.об./год

Така велика швидкість обміну пов'язана з розвинуеною пористістю іонообмінника, який має середній радіус пір 5–10 нм і площу поверхні – 200 м²/г (за аргонем). Починаючи зі швидкості 75 кол.об./год продуктивність СГТФ-На для видалення іонів Cu^{2+} погіршується, а залишкова концентрація Cu^{2+} зростає до ~ 0,002 ммоль/л.

Криві проскоку, які показують ефективність видалення міді на СГТФ-На з модельних розчинів, що містять різну кількість іона Cu^{2+} (від 0,01 до 0,05 ммоль/л), представлені на рис. 2б. Видно, що при постійній швидкості потоку (30 кол.об./год) збільшення концентрації Cu^{2+} призводить до більш швидкого проскоку і зменшення поглинання міді. Чим вище швидкість пропускання розчину Cu^{2+} , тим менше об'єм розчину, який може бути ефективно очищений. Таким чином, можна припустити, що гранульований титан фосфат можна використовувати найбільш продуктивно для селективного видалення невеликої кількості катіонів двовалентних металів, що характерно для забруднених природних вод і деяких промислових стоків.

Для перевірки даного припущення імітатор підземних вод ($\text{Ca} - 55$, $\text{Mg} - 18$, $\text{Na} - 25$ мг/л), забруднених іонами Плюмбуму(II) (1,5 мг/л), пропускали через іонообмінник з СГТФ-На у колоночному режимі. Криві проскоку іонів Плюмбуму, Кальцію і Магнію представлені на рис. 3. Як видно, титан фосфат показує низьку спорідненість до Mg^{2+} і Ca^{2+} в порівнянні з іоном Pb^{2+} . Він здатний видалити магній тільки з ≈ 300 кол.об. імітатора, потім наступає проскок. Після проходження 700 кол.об. імітатора підземних вод видалення магнію не відбувається. Навпаки, його концентрація в стічних водах збільшується, оскільки Mg^{2+} витісняється з іонообмінника іонами кальцію. СГТФ-На ефективно зменшує вміст іонів Кальцію (> 90%) в 400 кол.об. імітатора і продовжує видаляти його до 2000 кол.об. Інша ситуація спостерігається в разі іонного обміну Плюмбум(II)-катіона на СГТФ-На, який показує дуже високу спорідненість до цього іона в усій області колоночних об'ємів імітатора, що проходить через іонообмінник. СГТФ-На різко зменшує концентрацію Pb^{2+} у стоках (до 200-300 разів), проте спостерігається певна тенденція в зменшенні величин ФД зі збільшенням об'ємів, що очищуються. Останнє може бути результатом зміни іонної форми СГТФ, а саме, з натрієвої форми на, по-перше, змішану

магнієво-кальцієву, а потім в кальцій-форму. Враховуючи, що спорідненість титан фосфату до Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів вище, ніж для іонів натрію можна припустити, що така зміна іонної форми СГТФ може призвести до зниження його спорідненості до інших двовалентних катіонів, в тому числі іонів Pb^{2+} . Оскільки більшість промислових стоків і забруднених природних вод містять великий надлишок іонів Кальцію і Магнію порівняно з токсичними двовалентними катіонами, слід визнати, що СГТФ-іонообмінник, взятий у будь-якій формі лужних металів буде переведений в Ca-Mg- або Ca-іонну форму дуже швидко. Це означає, що знання про характер іонного обміну на кальцієвій і магнієвій формах СГТФ необхідно для прогнозування ефективності іонного обміну.

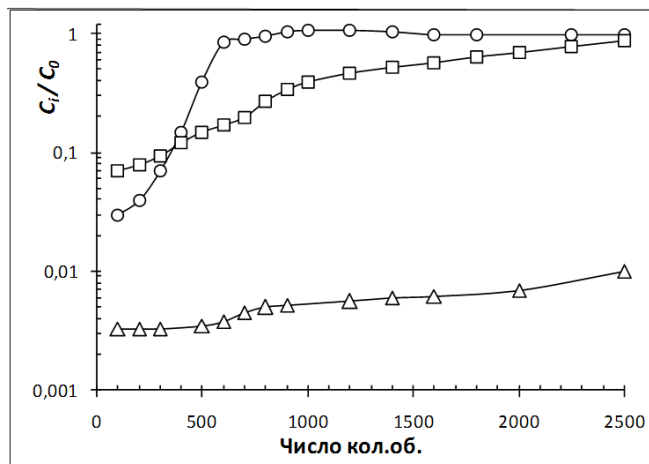


Рис. 3. Криві проскоку іонів Mg^{2+} (o), Ca^{2+} (□) і Pb^{2+} (Δ) на зразку СГТФ-На з імітатора підземних вод наступного складу: Ca – 55 мг/л; Mg – 18 мг/л, Na – 25 мг/л, Pb^{2+} – 1,5 мг/л, pH ~ 5,5–7,2

Іонообмінне вивчення спорідненості зразків СГТФ, частково переведених в магнієву (СГТФ-Mg) і кальцієву (СГТФ-Ca) форми, по відношенню до деяких двовалентних катіонів було проведено в $0,5 \cdot 10^{-3}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ М водних розчинах відповідних нітратів металів таким же методом, як це було зроблено раніше на зразку СГТФ-На. Ізотерми іонного обміну двовалентних катіонів для СГТФ-Mg і СГТФ-Ca в залежності від рівноважної концентрації металу в розчині представлені на рисунках 4а–6а. Отримані дані свідчать, що обидві форми обмінників показують значно більш низьку спорідненість до двовалентних катіонів у порівнянні з СГТФ-На. Виняток становлять Pb^{2+} і Cu^{2+} .

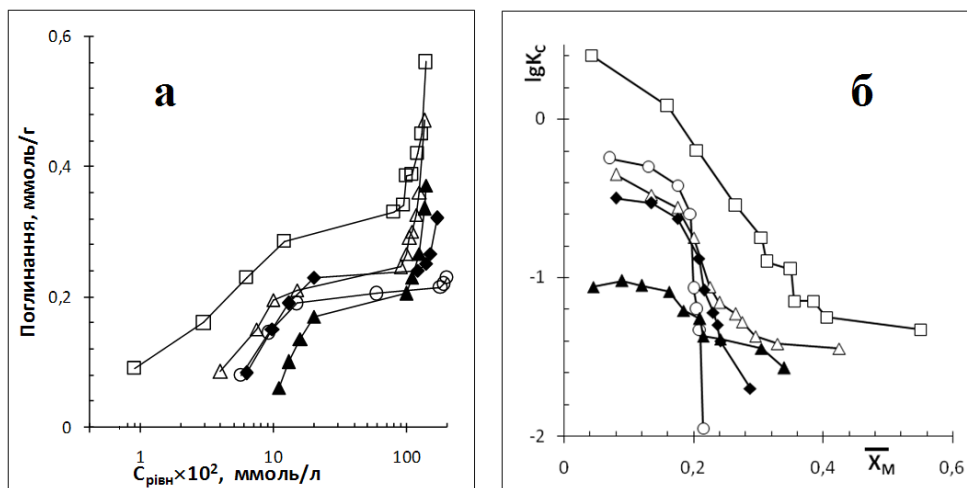


Рис. 4. (а) Ізотерми іонного обміну двовалентних катіонів на зразку СГТФ-Mg.
(б) Залежність величини $\lg K_c$ від еквівалентної частки металу (X) в зразку СГТФ-Mg.
 Cd^{2+} (o), Cu^{2+} (□), Mn^{2+} (Δ), Ni^{2+} (▲), Zn^{2+} (◆)

Їх поглинання СГТФ-Mg (2,4 мекв Pb/г і 1,2 мекв Cu/г) і СГТФ-Ca (2,6 мекв Pb/г і 1,2 мекв Cu/г) складає всього ~ 60% і ~ 45% ємності СГТФ-На, відповідно. Для інших катіонів (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) абсолютні значення поглинання близькі для СГТФ-Mg і СГТФ-Ca з тенденцією незначного збільшення ємності СГТФ-Mg, але вони значно нижчі порівняно з ємностями, одержаними для СГТФ-На (~25%). Для Mg- і Ca-заміщених фосфатів титану знайдено наступний ряд поглинання двовалентних металів (мекв/г):

СГТФ-Mg – Pb^{2+} (2,4) >> Cu^{2+} (1,2) > Mn^{2+} (0,9) > Ni^{2+} (0,7) > Zn^{2+} (0,6) > Cd^{2+} (0,4);
СГТФ-Ca – Pb^{2+} (2,6) >> Cu^{2+} (1,2) > Mn^{2+} (0,7) > Ni^{2+} (0,6) > Zn^{2+} (0,5) > Cd^{2+} (0,5).

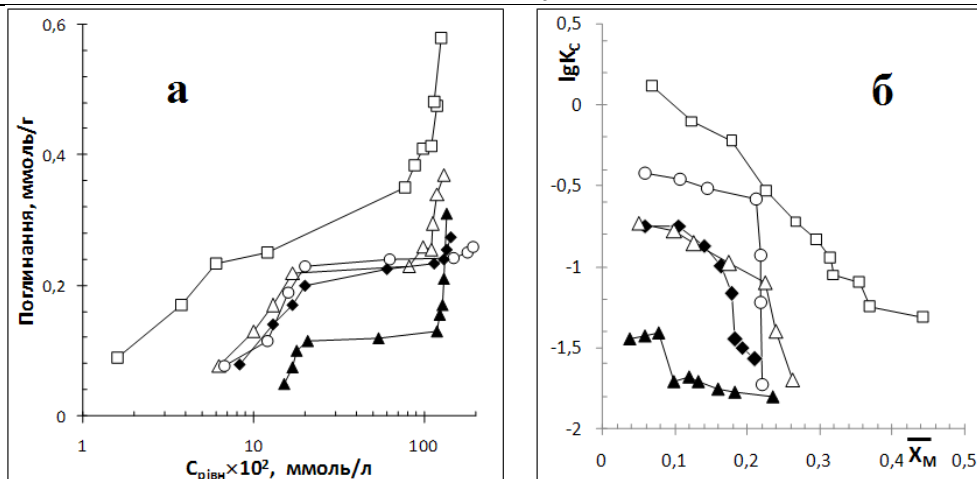


Рис. 5. (а) Ізотерми іонного обміну дивалентних катіонів на зразку СГТФ-Са.
(б) Залежність $\lg K_c$ від еквівалентної частки металу (X) в зразку СГТФ-Са.
 Cd^{2+} (○), Cu^{2+} (□), Mn^{2+} (Δ), Ni^{2+} (▲), Zn^{2+} (◆)

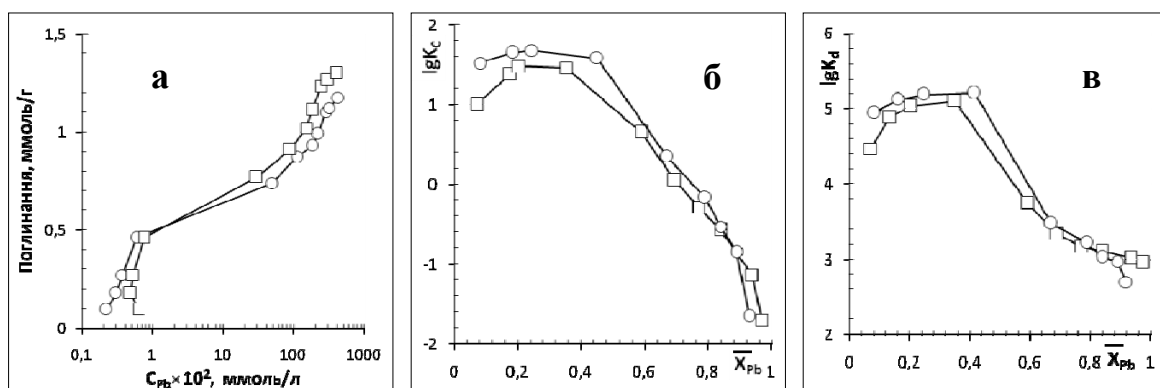
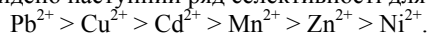


Рис. 6. (а) Ізотерми іонного обміну іона Pb^{2+} на зразках СГТФ-Мг (○) і СГТФ-Са (□).
(б) Залежність $\lg K_c$ від еквівалентної частки Pb^{2+} -іона (X) в зразках СГТФ-Мг (○) і СГТФ-Са (□).
(в) Залежність $\lg K_d$ від еквівалентної частки Pb^{2+} -іона (X) в зразках СГТФ-Мг (○) і СГТФ-Са (□)

Скореговані константи селективності поглинання дивалентних металів в залежності від частки металу в іонообміннику представлені на рис. 46–66. Видно, що значення $\lg K_c$ залежать в основному від природи катіонів. Обидва зразки – СГТФ-Мг і СГТФ-Са – володіють високою спорідненістю до іону Плюмбуму. Значення K_c знаходяться в діапазоні 10-70 до $X_{\text{Pb}} < 0,5$ і падають нижче 1,0 тільки при $X_{\text{Pb}} > 0,7$. Відповідні коефіцієнти розподілу (рис. 6в) близькі або перевищують 100 000 при $X_{\text{Pb}} < 0,5$ і не опускаються нижче 1000 до перетворення 90–95% обмінника в Рв-форму. Значення $\lg K_c$ для інших досліджених дивалентних іонів значно нижчі. Тільки константи селективності іонів Купруму більше 1,0 при низьких рівнях поглинання ($X_{\text{Cu}} < 0,1-0,2$), в той час, як константи для інших елементів менше 1, і вони поступово зменшуються зі збільшенням заповнення сорбенту іонами металу.

Це означає, що титан фосфат у Mg^{2+} - і Ca^{2+} -формі не виявляє селективності до більшості іонів перехідних металів. Ряд спорідненості для дивалентних катіонів залежить від ступеня поглинання металу. При відносно низьких його рівнях ($X_{\text{M}} < 0,15$) було знайдено наступний ряд селективності для обох обмінників:



Додаткове визначення спорідненості СГТФ-Мг і СГТФ-Са до дивалентних іонів було проведено з імітатором підземних вод складу: Ca^{2+} – 100 мг/л; Mg^{2+} – 10 мг/л, Na^+ – 15 мг/л, K^+ – 1,0 мг/л, M^{2+} – 4–13 мг/л (рис. 7-8, статичний експеримент). Поглинання металів обома зразками титан фосфату (рис. 7а, 8а) в значній мірі залежить від природи катіонів і для одного катіону збільшується зі збільшенням рівноважної концентрації іонів металу в розчині (що корелює зі збільшенням співвідношення V:m). Найвище поглинання металу спостерігається у випадку обміну іонів Плюмбуму. СГТФ-Мг поглинає до 230 мг Рв/г, а СГТФ-Са – до 190 мг Рв/г.

Ці значення близькі до тих, які одержано в разі вивчення обміну з індивідуальних Рв-вмісних розчинів, що підтверджує високу селективність іонообмінника до іонів Плюмбуму. Друга група елементів складається з іонів Купруму та Кадмію. Поглинання цих іонів значно нижче, ніж у Плюмбуму і досягає лише 10–11 мг/г для обох обмінників. Іони Zn^{2+} , Mn^{2+} і Ni^{2+} поглинаються навіть у менших кількостях (ємність 3-8 мг/г). Відповідні фактори дезактивації (ФД) як функція об'єму імітатора підземних вод, пропущеного через зразки СГТФ-Мг і СГТФ-Са, показані на рис. 7б і 8б. Найвищі фактори дезактивації були знайдені в разі обміну іонів Плюмбуму. Для СГТФ-Мг вони перевищують 100 (до 670), зростаючи до 9000 кол.об. пропущеного імітатора, в той час як СГТФ-Са здатний очистити тільки 4000–5000 кол.об. плюмбум-вмісного розчину такого ж складу. Значення ФД для інших іонів значно нижче (у діапазоні 1,5–15) і зменшується зі збільшення співвідношення V:m.

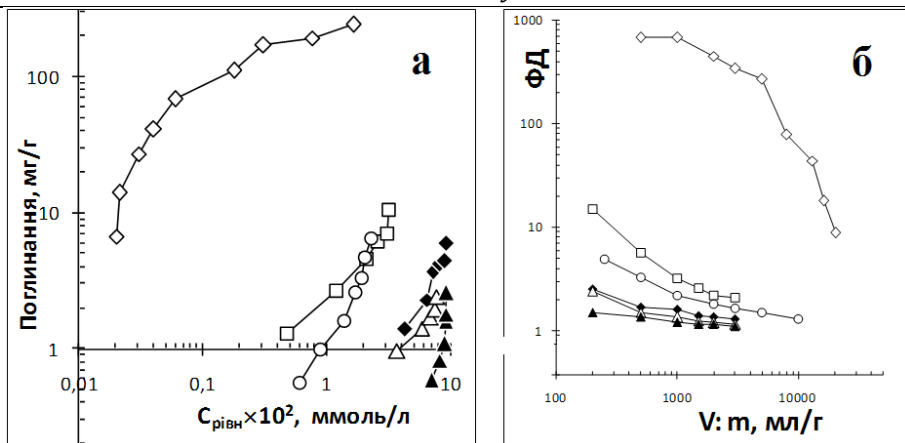


Рис. 7. (а) Ізотерми іонного обміну двовалентних катіонів на СГТФ-Mg з імітатора підземних вод. (б) Фактор дезактивації для видалення двовалентних катіонів СГТФ-Mg з імітатора підземних вод. Cd^{2+} (o), Cu^{2+} (□), Mn^{2+} (Δ), Ni^{2+} (▲), Pb^{2+} (◇), Zn^{2+} (◆)

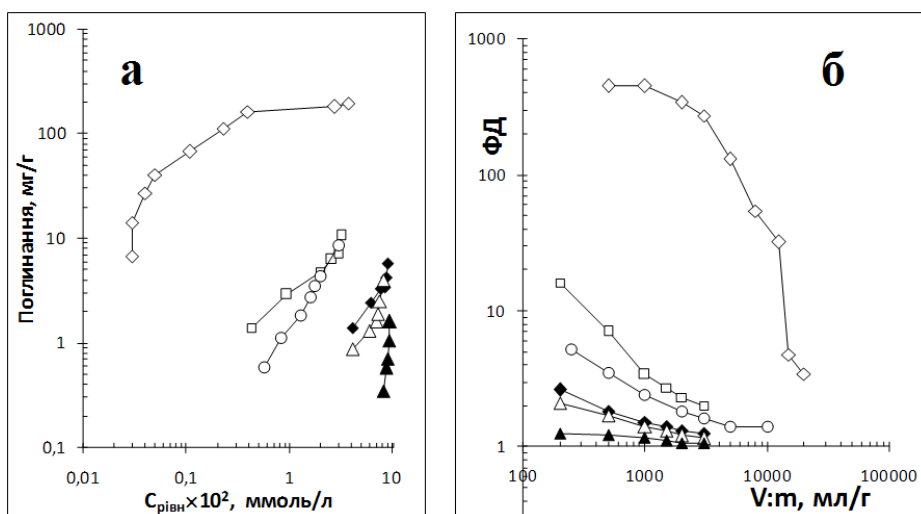


Рис. 8. (а) Ізотерми іонного обміну двовалентних катіонів на СГТФ-Са з імітатора підземних вод. (б) Фактор дезактивації для видалення двовалентних катіонів на СГТФ-Са з імітатора підземних вод. Cd^{2+} (o), Cu^{2+} (□), Mn^{2+} (Δ), Ni^{2+} (▲), Pb^{2+} (◇), Zn^{2+} (◆)

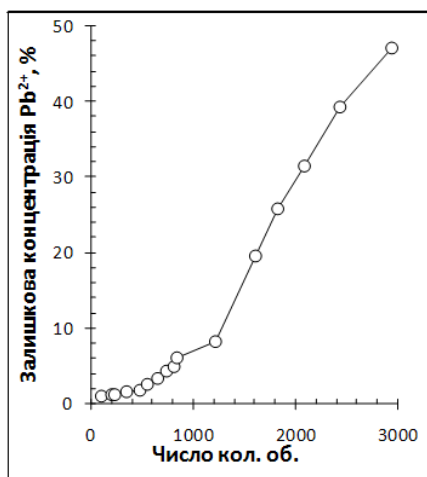


Рис. 9. Криві проскоку Pb^{2+} -іонів на СГТФ-Са з імітатора стічних вод виробництва батарей. Початкова концентрація Pb^{2+} становить 5,6 мг/л.

Іони Плюмбуму виявляють високу токсичність і це вимагає суворого контролю їх вмісту у виробничих стічних та природних водах. Виключно висока ефективність титан фосфату по відношенню до плюмбум-іонів припускає можливість його застосування для видалення іонів Плюмбуму з різних кислих і нейтральних промислових відходів, що містять ці іони. Справедливість цього твердження ілюструють дані по рекуператії іонів Плюмбуму зі стічних вод виробництва акумуляторних батарей. Ці стоки в основному складаються з водопровідної води, яка містить сульфатну кислоту (рН 1,2-2,5) і Pb^{2+} -іони в інтервалі концентрацій 5-15 мг/л. Імітатор виробничих стічних вод акумуляторів, що містить 5,6 мг/л Плюмбуму, 2,5 – Fe(II), 0,1 – Al(III), 80 – Ca і 18 – Mg (рН 1,9), пропустили через шар титан фосфату (у Са-іонній формі) зі швидкістю потоку до 15 кол.об. на

годину. СГТФ-Са знижує вміст іонів Плюмбуму з 5,6 мг/л до 0,06–0,10 мг/л в перших 1900 кол.об. розчину (ФД 50-90), після чого ефективність його роботи починає поступово зменшуватися (рис. 9). Тим не менш, СГТФ-Са має можливість видалити більше 90% Pb^{2+} -іонів з 10000 кол.об. імітатора. Враховуючи також, що СГТФ є сорбентом, який регенерується, тобто іони Pb^{2+} можуть бути видалені з іонообмінника практично кількісно за допомогою 1-2 М розчину HNO_3 , він може бути використаний повторно в адсорбційно-десорбційних циклах.

Висновки

1. Досліджено іонний обмін двовалентних катіонів металів (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) на іон-заміщених Na^+ , Ca^{2+} - і Mg^{2+} -формах сферично гранульованого титан фосфату.
2. Іонообмінна ємність титан фосфату залежить від іонної форми, на яку його перетворено, і зменшується за рядом: СГТФ- $Na >$ СГТФ- $Mg >$ СГТФ- Ca .
3. Всі зразки СГТФ показують високу спорідненість до іонів Pb^{2+} і частково Cu^{2+} і можуть поглинати ці іони кількісно за наявності надлишку іонів Кальцію, Магнію і Натрію.
4. СГТФ може бути рекомендований для відділення і селективного видалення деяких токсичних двовалентних катіонів з індустриальних відходів і забруднених природних вод.

Література

1. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. / Сенявин М.М. –М.: Химия, 1980. –272с.
2. Никольский Б.П. Иониты в химической технологии. / Никольский Б.П., Романков П.Г. –Л.: Химия, 1982. – 158с.
3. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. /под ред. акад. И.В.Тананаева. – М.: Мир, 1966.–189с.
4. Егоров Е.В. Ионный обмен в радиохимии./ Е.В.Егоров, С.Б.Макарова. – М.: Атомиздат, 1971. – 132с.
5. Clearfield A.. Inorganic Ion Exchange Materials. / – Boca Raton: CRC Press, 1982.– 290 p.
6. Clearfield A. New inorganic ion exchangers. / Clearfield A., Nancollas G.H. and Blessing R.H // Ion Exchange and Solvent Extraction. – 1973, V.5, P.1-9.
7. Alberti G. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates. / Alberti G., Casciola M., Costantino U. and Vivani R. // Adv. Mater. – 1996, V.8,– P.291-297.
8. Стрелко В.В. Новые неорганические иониты и возможности их применения для очистки производственных растворов и промстоков. // Роль химии в охране окружающей среды. / Стрелко В.В. – К.: Наук.думка, 1983.–304 с.
9. Bortun A.I. Synthesis and Characterization of Ion Exchange Properties of Spherically Granulated Titanium Phosphate. / Bortun A.I., Bortun L.N., Clearfield A., Khainakov S.A., Strelko V.V., Khryashevskii V.N., Kvashenko A.P. and Voitko T.I. // Solv. Extr. Ion Exch. – 1997, V.15, – P.515-521.
10. Хрящевський В.М. Дослідження іонообмінних властивостей сферично гранульованого титан фосфату. Повідомлення 1. / Хрящевський В.М., Квашенко А.П. //Вісник ХНУ.– 2006, № 6, С.260-263.
11. Применение фосфатов титана для очистки органических растворителей от ионов тяжелых металлов. / Стрелко В.В. [та ін.]// Высокочистые вещества.– 1990, № 4, С.93-95.
12. Хрящевський В.М. Дослідження іонообмінних властивостей сферично гранульованого титан фосфату. Повідомлення 2. / Хрящевський В.М., Бубенщикова Г.Т.. // Вісник ХНУ.– 2012, № 3, С.241-246.

References

1. Senyavin M.M. Ion Exchange in Technology and Analysis of Inorganic Compound. – Moscow: Khimia, 1980.
2. Nikol'skii B.P., Romankov P.G. *Ion Exchangers in Chemical Technology*. – Leningrad: Khimia, 1982.
3. Amphlett, C.B. *Inorganic Ion Exchangers*. – Moscow: Mir, 1966.
4. Egorov E.V., Makarova S.B. *Ion Exchange in Radiochemistry*. – Moscow: Atomizdat, 1971.
5. Clearfield A. *Inorganic Ion Exchange Materials*. – Boca Raton: CRC Press, 1982.
6. Clearfield A., Nancollas G.H., Blessing R.H. New inorganic ion exchangers. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. V.5, 1973, P.1.
7. Alberti G., Casciola M., Costantino U., Vivani R. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates. *Adv. Mater.* V.8, 1996, P.291.
8. Strelko, V. V. New inorganic ion exchangers and feasibilities of then use for the treatment of industrial wastewaters. *Rol khimii v okhranien okruzh.sredy*. – Kiev: Naukova Dumka, 1983, P.179.
9. Bortun A.I., Bortun L.N., Clearfield A., Khainakov S.A., Strelko V.V., Khryashevskii V.N., Kvashenko A.P., Voitko T.I. Synthesis and Characterization of Ion Exchange Properties of Spherically Granulated Titanium Phosphate. *Solv. Extr. Ion Exch.*, V.15, 1997, P.515.
10. Khryashchevskij V.N., Kvashenko A.P. Research of ion exchanging properties of spherically granulated titanium phosphate. Message 1. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Technical science*. Khmelnytsky. 2006. No. 6. pp. 260.
11. Strelko V.V., Bortun A.I., Kvashenko A.P., Khryashevskii V.N. d-Metal ions sorption by titanium phosphate with low phosphorus content. *Vysokochist. Veshchestva*. 1990, №4, P.93.
12. Khryashchevskij V.N., Bubenshchikova G.T. Research of ion exchanging properties of spherically granulated titanium phosphate. Message 2. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Technical science*. Khmelnytsky. 2012. No. 6. pp. 241.

Рецензія/Peer review : 19.9.2013 р. Надрукована/Printed :22.11.2013 р.
Рецензент: Кириченко В.І., д.пед.н. (к.т.н.)