

Сорбция ионов тяжелых металлов полиамфолитными гидрогелями

Sorption of heavy metal ions by polyampholyte hydrogels

В.А. ЛИПИН, Т.А. ПОШВИНА, Ю.А. ПЕТРОВА

V.A. LIPIN, T.A. POSHVINA, YU.A. PETROVA

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,

Санкт-Петербург, Россия

Higher School of Technology and Energy of St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russia

yulia.petrova1997@yandex.ru

Исследована способность полиамфолитных гидрогелей образовывать полимер-металлические комплексы, структура которых подтверждалась методом ИК-спектроскопии. Результаты обработки равновесной сорбции показали, что ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} присоединяются к одному активному центру, образуя при этом координационные комплексы с ионами Cu(II) и Ni(II) . Установлено, что сорбция протекает по механизму ионного обмена. Методом термогравиметрии показано, что энергия активации у полимерметаллических комплексов ПДА, БДА с Cu^{2+} и БДА с Ni^{2+} уменьшается по сравнению с исходными полимерами.

Ключевые слова: полиакриламид, полиамфолитные гидрогели, сорбция, ионы металлов, комплексообразование, энергия активации

The ability of polyampholyte hydrogels to form polymer-metal complexes, the structure of which was confirmed by IR spectroscopy, was studied. The results of equilibrium sorption treatment showed that Cu^{2+} and Ni^{2+} ions attach to the same active site, forming coordination complexes with Cu(II) and Ni(II) ions. It has been established that sorption proceeds according to the ion-exchange mechanism. It has been shown by thermogravimetry that the activation energy of the polymer-metal complexes PDA, BDA with Cu^{2+} , and BDA with Ni^{2+} is reduced compared to the initial polymers.

Keywords: polyacrylamide, polyampholytic hydrogels, sorption, metal ions, complex formation, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-33-36

Введение

Во многих отраслях промышленности происходит образование отходов, содержащих соединения различных металлов, таких как хром, медь, никель и другие, что может приводить к загрязнению окружающей среды [1]. Для удаления этих веществ из сточных вод в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, недостатками которых являются их затратность и недостаточная эффективность. Традиционные нереагентные способы удаления металлов включают несколько этапов: биологическая очистка, адсорбция и коагуляция/флокуляция [2, 3]. Увеличение эффективности удаления тяжелых металлов на стадии адсорбции позволит значительно сократить расход реагентов на последующих этапах очистки. В качестве адсорбентов обычно используют активированный уголь, природные полимеры (например, хитин), синтетические полимеры и ионообменные смолы. Однако сорбционная способность традиционных материалов сильно зависит от таких внешних факторов, как pH, ионная сила раствора и природа удаляемых веществ.

Перспективными сорбентами являются полиамфолитные гидрогели, которые содержат в своей структуре кислотные и основные функциональные группы. Они обладают устойчивостью к изменению pH, а также могут взаимодействовать с разноименно заряженными веществами [4].

Целью работы являлось исследование сорбционных свойств полиамфолитных гидрогелей с двухвалентными металлами.

Экспериментальная часть

Полиамфолитные гидрогели получали путём смешения частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминбутана (БДА), взятых в гомологическом ряду с соотношением гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов 1:0,1, соответственно, при температуре 50–60°C [5–7].

Изучение равновесной сорбции ионов металлов полиамфолитными гидрогелями проводилось по методике работы [6]. Были приготовлены водные растворы CuSO_4 и NiSO_4 с концентрациями 10, 50, 100, 150, 200, 250 мг-экв/л. Качественный анализ исходных полиамфолитных гидрогелей до и после сорбции Cu(II) и Ni(II) проводили методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201. Образцы полимеров выдерживались в течение 24 ч в водном растворе CuSO_4 и NiSO_4 с концентрациями 0,001, 0,01, 0,1 и 0,25 н. Десорбцию полученных образцов проводили в 0,1 н. водном растворе HCl в течение 24 часов.

Для расчета энергии активации был проведен термогравиметрический анализ (ТГ) на приборе Shimadzu DTG-60A методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА-ТГ в интервале температур 25–800°C, который заключается в наблюдении массы исследуемых полимерметаллических комплексов при изменении температуры и позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

Результаты и обсуждение

Структурный анализ полученных полиамфолитных гидрогелей проводили методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах полученных гидрогелей (рис. 1) в области 3300–3500 cm^{-1} происходит частичное перекрытие полос поглощения, соответствующих колебаниям свободной $-\text{NH}_2$ группы аминов и остаточной $-\text{OH}$ группы.

В области значений 1450–1600 cm^{-1} наблюдаются колебания $-\text{CONHR}$ групп, которые показывают, что произошло амидирование карбоксильных групп и колебания остаточной $-\text{COOH}$ группы частично гидролизованного полиакриламида (1640,49–2000 cm^{-1}). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает наличие кислотных и основных функциональных групп в структурах полученных полиамфолитных гидрогелей.

Была исследована равновесная сорбция двухвалентных металлов полиамфолитными гидрогелями.

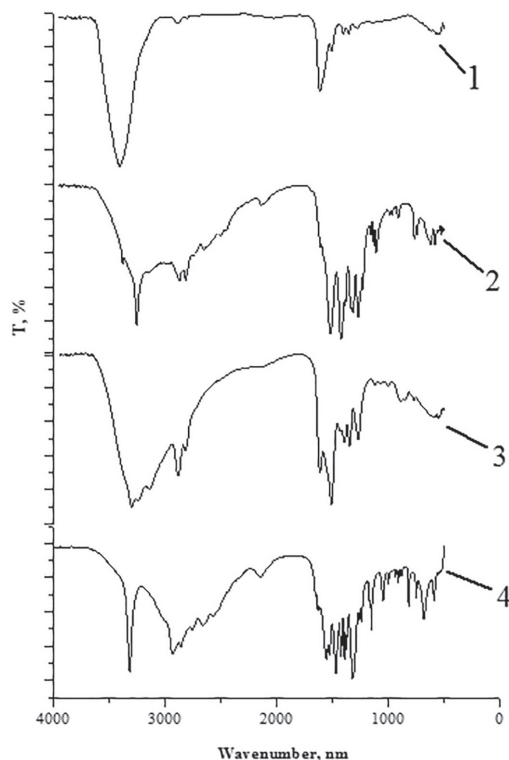


Рис. 1. ИК-спектр полученных полиамфолитных гидрогелей. 1 – частично гидролизированный полиакриламид, 2 – полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА, 3 – полиамфолитный гидрогель на основе ПДА, 4 – полиамфолитный гидрогель на основе БДА.

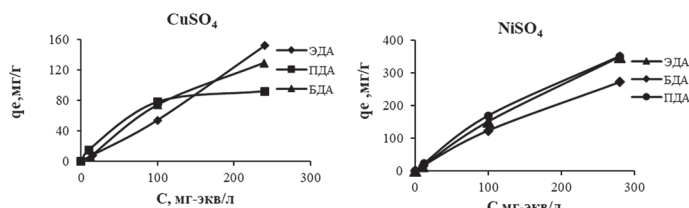


Рис. 2. Равновесная сорбция двухвалентных металлов полиамфолитными гидрогелями.

Увеличение концентрации (рис. 2) сульфата меди и сульфата никеля приводит к практически линейному увеличению сорбционной емкости.

Полученные экспериментальные данные были обработаны изотермами сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича

Экспериментальные данные о равновесной сорбции (табл. 1) достоверно описываются моделью Ленгмюра ($R^2 > 0,99$), то есть

Таблица 1. Параметры уравнений изотерм адсорбции.

Полиамфолитный гидрогель	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CuSO₄						
ЭДА	0,346	0,011	0,999	2,79	0,708	0,988
ПДА	2,322	0,0017	0,994	1,49	1,039	0,962
БДА	0,228	0,0172	0,993	5,77	0,571	0,873
NiSO₄						
ЭДА	0,095	0,4	0,999	5,21	0,717	0,985
ПДА	0,168	0,023	0,995	7,31	0,791	0,965
БДА	0,097	0,039	0,999	9,18	0,677	0,970
Полиамфолитный гидрогель	Модель Дубинина-Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
CuSO₄						
ЭДА	$-9 \cdot 10^{-8}$	2,357	0,806	128,33	1,021	0,792
ПДА	$-2 \cdot 10^{-7}$	1,581	0,878	112,41	1,169	0,909
БДА	$-7 \cdot 10^{-8}$	2,627	0,938	164,74	1,013	0,993
NiSO₄						
ЭДА	$-3 \cdot 10^{-8}$	4,082	0,786	49,88	2,175	0,799
ПДА	$-6 \cdot 10^{-8}$	2,887	0,831	45,62	6,229	0,853
БДА	$-3 \cdot 10^{-8}$	4,082	0,815	59,22	8,619	0,808

наибольший вклад в сорбцию металла вносит только одна функциональная группа – карбоксильная – за счет образования соли.

Модель Ленгмюра предполагает, что сорбция протекает на гомогенной поверхности, то есть все центры обладают одинаковой энергией. Взаимодействие сорбата идет только с одним активным центром сорбента и описывает теорию мономолекулярной адсорбции.

Рассчитанные значения R_L показывают, что система стремится к необратимому состоянию, что подтверждает нерастворимость полученного комплекса в таких растворителях, как этанол, бензол, ацетон.

Значения кажущейся энергии сорбции E свидетельствуют о том, что сорбция металла полиамфолитными гидрогелями является физической. Модель Дубинина-Радушкевича хорошо описывает физическую сорбцию, молекулы сорбата при этом удерживаются на поверхности сорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса. Однако для исследуемых полиамфолитных гидрогелей сорбция металла происходит не путем объемного заполнения пор сорбента, а путем заключения металла в полимерную сетку карбоксильными и аминогруппами.

Была исследована способность полиамфолитных гидрогелей образовывать координационные комплексы с двухвалентными металлами Cu^{2+}

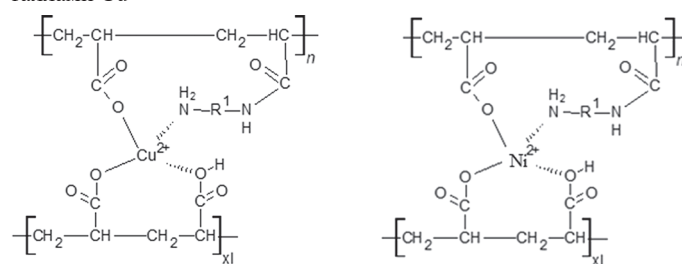


Рис. 3. Координационные комплексы с двухвалентными металлами Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Образование хелатного комплекса (рис. 3) происходит за счет присоединения металла валентными связями к карбоксильным группам и координационными – к аминно- и гидроксильной группе. Образование комплексов сопровождается сильной гидрофобизацией продукта, что может быть связано с экранированием гидрофильных групп.

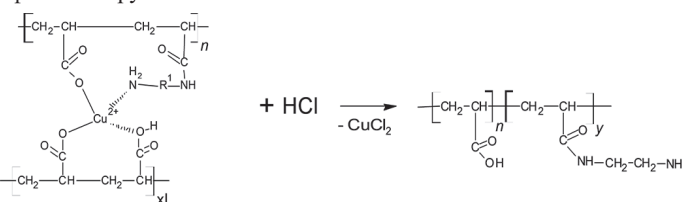


Рис. 4. Реакция десорбции полиамфолитных гидрогелей в 0,1 N HCl.

Таблица 2. Параметры моделей кинетики сорбции.

Полиамфолитный гидрогель	Модель псевдо-первого порядка			Модель Еловича			
	k_{ad} (мин ⁻¹)	q_e (мг/г)	R ²	α , г/(г·мин)	β (г/мг)	R ²	
CuSO ₄							
ЭДА	0,0368	5,610	0,670	8,972	1,017	0,907	
ПДА	0,0138	3,076	0,927	80,11	1,016	0,859	
БДА	0,0230	0,923	0,933	110,34	3,236	0,962	
NiSO ₄							
ЭДА	0,0230	12,078	0,906	0,273	0,324	0,966	
ПДА	0,0230	15,346	0,914	4,199	0,203	0,919	
БДА	0,00921	2,716	0,896	35,38	1,122	0,810	
Полиамфолитный гидрогель	Модель псевдо-второго порядка			Модель Морриса-Вебера			
	k (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	q_e (мг/г)	R ²	h (мг г ⁻¹ мин ⁻¹)	k_d (мг/(г·мин ^{1/2}))	C , мг/г	R ²
CuSO ₄							
ЭДА	0,0106	7,634	0,992	0,619	0,036	0,587	0,900
ПДА	0,00862	10,101	0,992	0,880	0,028	0,641	0,939
БДА	0,0453	4,902	0,999	1,089	0,016	0,811	0,949
NiSO ₄							
ЭДА	0,000507	15,385	0,969	0,120	0,101	0,189	0,996
ПДА	0,00174	27,027	0,990	1,269	0,054	0,382	0,898
БДА	0,0106	16,667	0,997	2,933	0,015	0,800	0,898

Десорбцию полиамфолитных гидрогелей проводили с помощью выдерживания образовавшихся комплексов в 0,1 Н водном растворе HCl (рис. 4).

В этом случае водород замещает металл, тем самым восстанавливая гидрогели до исходного состояния. Можно предположить, что присоединение металла происходит по механизму ионного обмена.

Полученные экспериментальные данные были обработаны различными моделями кинетики сорбции (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что полученные экспериментальные данные по кинетике сорбции достоверно описываются моделью псевдо-второго порядка реакции. Модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае считается, что реакция между сорбатом и функциональными группами сорбента является реакцией второго порядка, и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. Данная модель имеет наибольшие численные значения коэффициентов детерминации для полученных экспериментальных данных и позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ.

Скорость адсорбции растворенного вещества пропорциональна количеству доступных участков на адсорбенте. Это свидетельствует о том, что наибольший энергетический вклад в сорбцию металла вносит карбоксильная группа, которая образует с ним прочные ионные связи, что согласуется с вышеприведенными данными о равновесной сорбции.

Таким образом, согласованность экспериментальных данных с моделью псевдо-второго порядка показывает, что сорбция меди полиамфолитными гидрогелями сопровождается химическим взаимодействием.

На термограммах исходных гидрогелей ЭДА, ПДА и БДА видно, что полимеры разлагаются двухступенчато, а полимерметаллические комплексы с медью трехступенчато – в случае с ПДА и БДА, и двухступенчато – в случае с ЭДА, комплексы с никелем разлагаются одноступенчато во всех случаях.

На первой ступени происходит дегидратация образцов чистого гидрогеля (до 214°C). Можно отметить, что дегидратация происходит и у полимерметаллического комплекса (до 209°C), но менее интенсивно, что свидетельствует об отсутствии свободной воды в составе комплекса и высвобождении только связанной воды, которая появляется из-за образования аквакомплекса полиамфолита с медью. Первая ступень разложения полимерметаллических комплексов (210–310°C) соответствует окислению CuSO₄ и NiSO₄ до соответствующих оксидов.

Вторая ступень разложения исходных образцов гидрогелей соответствует термоокислительной деструкции полимера и разрыву химических связей. При разложении полимерметаллического комплекса также происходит деструкция полимерной сетки, но в более узком температурном диапазоне (375–410°C).

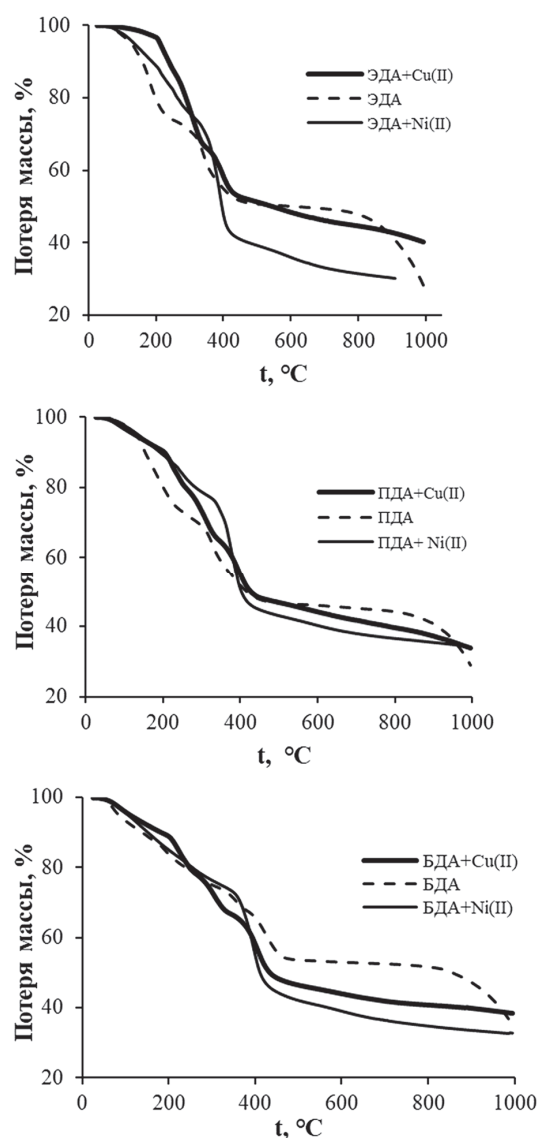


Рис. 5. Термограммы ЭДА, ПДА, БДА.

Третья ступень разложения полимерметаллических комплексов может соответствовать термодеструкции полимерной сетки гидрогеля.

Увеличение длины углеводородного радикала алифатических диаминов приводит к появлению дополнительного этапа разложения полимера. Можно предположить, что на втором этапе происходит не только окисление меди, но и разрыв валентных связей

между карбоксильными группами полиамфолитного гидрогеля ПДА и Cu(II).

В случае с никелем проявление только одной ступени может быть связано с тем, что образуется комплекс другой структуры. Никель адсорбируется исключительно на поверхности и внутри полимерной сетки не заключается. Получается плотная однородная структура и, вероятнее всего, из-за образования такой структуры полимерметаллические комплексы с Ni(II) разлагаются по одной ступени.

Из рис. 5 следует, что присутствие Cu(II) и Ni(II) в структуре полимерной сетки повышает термическую стабильность полиамфолитных гидрогелей. На всех термограммах можно заметить, что термоокислительная деструкция полимерметаллических комплексов заканчивается при 420–430°C, а наибольшая потеря массы образцов не превышает 70%.

На основании полученных термограмм была рассчитана энергия активации (E_a) для каждой ступени. Видно, что E_a уменьшается в случае ПДА и БДА с медью и БДА с никелем (табл. 3).

Таблица 3. Энергия активации полимерметаллических комплексов.

№ ступени	E_a , кДж/моль		
	ЭДА	ЭДА+Cu(II)	ЭДА+Ni(II)
1	48,21	96,4	99,5
2	24,06	41,56	—
3	—	—	—
	ПДА	ПДА+Cu(II)	ПДА+ Ni(II)
1	51,78	39,56	96,97
2	19,54	14,84	—
3	—	28,57	—
	БДА	БДА+Cu(II)	БДА+ Ni(II)
1	157,98	63,31	99,51
2	26,9	14,55	—
3	—	29,38	—

Выводы

Полученные полиамфолитные гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов

этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА) обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu²⁺ (4–10 мг/г) и Ni²⁺ (5–24 мг/г), образуют при этом устойчивые нерастворимые комплексы. Результаты обработки равновесной сорбции показали, что ионы Cu²⁺ и Ni²⁺ присоединяются к одному активному центру, образуя при этом координационные комплексы. Установлено, что сорбция протекает по механизму ионного обмена. Результаты расчета энергии активации образовавшихся полимерметаллических комплексов на основе ПДА и БДА показали, что данные полимеры можно использовать в качестве катализаторов. Полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве материалов для удаления тяжелых металлов из водных растворов.

Литература

1. Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 1999;53(1):115-129.
2. Савичев О.Г. Биологическая очистка сточных вод с использованием болотных биогеоценозов // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. №1, с 69–74.
3. Краснова Т.А., Горелкина А.К., Кирсанов М.П. Использование адсорбции для снижения загрязнения водных ресурсов // Экология и промышленность России, 2018. Т. 22. №1. С. 44–49.
4. Rehman T., Shah L., Khattak N.S., Khan A., Rehman N., Alam S. Superabsorbent Hydrogels for Heavy Metal Removal. 2019, p 1–12.
5. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Петрова Ю.А., Баржеева И.С. Способ получения полиамфолитного гидрогеля Пат. РФ 2765637 // Б.И. 2022, №4.
6. Lipin V.A., Sustavova T.A., Petrova Y.A. Polyampholyte hydrogels based on aliphatic diamines // *Fibre chemistry*, 53, №1, 2021, P.11–14.
7. Lipin V.A., Evdokimov A.N., Sustavova T.A., Petrova Yu.A. Kinetics and Equilibrium Sorption of Cation Cu²⁺ by Polyampholyte Hydrogels Based on Hydrolyzed Polyacrylamide and Aliphatic Diamines // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 96, No.3, pp. 645–647, 2022, ISSN 0036-0244.