

Л.Н. Пузырная, А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко

УДАЛЕНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
pshinko@ukr.net

Исследована возможность применения слоистого двойного гидроксида, интеркалированного диэтилентриаминпентауксусной кислотой, для извлечения токсических металлов из водных растворов. Показано, что сорбция Ni(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов на указанном сорбенте обусловлена несколькими механизмами сорбции: комплексообразованием, ионным обменом и осаждением гидроксидов металлов. Проведено сравнительное исследование эффективности извлечения токсических металлов карбонатной и хелатными формами сорбентов.

Ключевые слова: диэтилентриаминпентауксусная кислота, очистка воды, слоистые двойные гидроксиды, токсические металлы.

Введение. На сегодняшний день передовые технологии индустриализации и урбанизации современного общества, в том числе деятельность предприятий горно-добывающей, горно-обогатительной и лако-красочной промышленности, а также цветной металлургии, автомобилестроения и теплоэнергостанций увеличили глобальное загрязнение токсическими металлами окружающей среды. Это происходит за счет сброса значительных объемов промышленных сточных вод и бытовых отходов с высоким содержанием в них опасных экотоксикантов, которым присущи стойкость и способность к биоаккумуляции и биомагнификации в объектах гидросферы, что определяет физиологические функции живых организмов и влияет на многие биохимические процессы [1, 2].

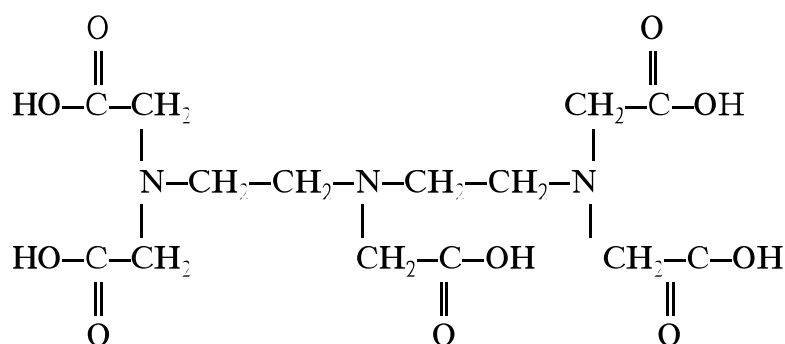
К традиционным методам очистки загрязненных токсическими металлами вод относятся ионный обмен и сорбция. Сорбционный метод является распространенным и достаточно перспективным.

© Л.Н. Пузырная, А.А. Косоруков, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, 2014

Основная задача исследований в этой области заключается в совершенствовании методов сорбционного извлечения ионов токсических металлов, для чего необходимы новые сорбенты, которые гарантировали бы высокую степень очистки загрязненных вод. Сорбционная емкость таких материалов может быть увеличена за счет их функционализации различными органическими [3, 4] и неорганическими реагентами [5], образующими с металлами достаточно устойчивые комплексные соединения.

В последнее время для извлечения токсических металлов из водных сред используют синтетические органо-неорганические слоистые двойные гидроксиды (СДГ) или гидроталькиты, построенные из бруситоподобных слоев, положительный заряд которых обусловлен изоморфными замещениями двухвалентных катионов (Mg, Mn, Zn, Cu, Ni и др.) на трехвалентные (Al, Fe, Cr и др.), и содержащие в межслоевом пространстве хелатообразующие анионы [6]. Авторами [7, 8] исследована сорбционная способность синтетических магниевых-алюминиевых гидроталькитов, функционализированных анионами нитрилотриуксусной (НТА) и диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА) кислот. Ранее нами [9] был предложен сорбент на основе цинк-алюминиевого СДГ, интеркалированного анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), для извлечения Cu(II), Ni(II) и Co(II) из водных растворов.

Известно [10], что аналогом ЭДТА является ДТПА – потенциально восьмидентатный лиганд, формулу которого запишем в виде



Поэтому для ДТПА характерны устойчивые моноядерные комплексо-наты с большинством катионов – комплексообразователей. К тому же комплексы металлов с ДТПА более устойчивые, чем с ЭДТА, поскольку повышенное количество амино- и карбоксильных групп в гомологах

ЭДТА приводит к увеличению констант устойчивости комплексона-тов металлов, и, соответственно, возрастает специфичность комплексонов, особенно к катионам большого размера (в том числе катионов актиноидов и лантаноидов) [10]. Так, например, для Co(II) комплексы с ДТПА имеют константы устойчивости ($\lg\beta$), составляющие 19,0 (CoL) и 23,8 (CoHL), а для комплексов с ЭДТА – 16,3 (CoL) и 19,5 (CoHL) [11].

Цель данной работы – исследование сорбционной способности цинк-алюминиевого СДГ, интеркалированного анионами комплексона ДТПА, по отношению к ионам токсических металлов в водных растворах.

Методика эксперимента. Опыты проводили с образцами синтетических сорбентов – цинк-алюминиевых СДГ, интеркалированных карбонат-анионами ($Zn,Al - CO_3$), ЭДТА ($Zn,Al - ЭДТА$), синтез и рентгенографические характеристики которых приведены в [12], и ДТПА ($Zn,Al - ДТПА$).

Приготовление сорбента $Zn,Al - ДТПА$. Синтез $Zn,Al - ДТПА$ включал следующие стадии: получение синтетического Zn,Al -гидроталькита – $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot 8H_2O$, который термообработкой переводили в смешанный Zn,Al -оксид $Zn_4Al_2O_7$; при взаимодействии последнего с водным раствором ДТПА и аммиака готовили сорбент $Zn,Al - ДТПА$. Для получения синтетического Zn,Al -гидроталькита использовали два раствора объемом 1 дм³. Раствор 1 – смесь 2 М NaOH и 1 М Na₂CO₃, раствор 2 – смесь Zn(II) 0,67 М и 0,33 М Al(III). Последний раствор готовили следующим образом. Навески металлов растворяли при нагревании в минимальном объеме 20%-ного раствора HCl, добавляли при перемешивании 0,1 М NaOH до pH 2 и воду до объема 1 дм³ (раствор 2). С помощью перистальтического насоса раствор 2 со скоростью 1 см³/мин добавляли при перемешивании к раствору 1, находящемуся в полипропиленовой емкости. Значение pH после сливания растворов составило 10,5. Полученную смесь растворов выдерживали в течение одних суток при 80 – 85°C. Осадок гидроталькита отделяли на центрифуге и промывали горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl⁻ и сушили при 60°C.

Смешанный Zn,Al -оксид получали, нагревая синтезированный гидроталькит при 450°C в течение двух часов в кварцевых тиглях непосредственно перед его добавлением к раствору ДТПА.

Сорбент $Zn,Al - ДТПА$ был получен при взаимодействии смешанного Zn,Al -оксида с водным раствором ДТПА согласно следующей методике. В трехгорлой колбе объемом 1 дм³ с 300 см³ дистиллиро-

ванной воды без CO_2 , нагретой до 90°C , растворяли 4,8075 г ДТПА при добавлении водного раствора аммиака, приготовленного методом изотермической перегонки [13] до рН 6,5. Далее в колбу через воронку засыпали смешанный Zn,Al-оксид. Прилипшие к воронке частицы последнего смывали в колбу горячей дистиллированной водой (200 см^3), не содержащей CO_2 . Колбу закрывали резиновой пробкой, снабженной тремя стеклянными трубками, две из которых были необходимы для пропускания азота через смесь, а третья – для поддержания постоянного значения рН в реакционной смеси, что достигалось добавлением кислоты. После герметизации колбы при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки через реакционную смесь, нагретую до 70°C , пропускали азот при величине тока $10\text{ см}^3/\text{мин}$. Продолжительность синтеза составляла 24 ч; рН поддерживали на уровне 6,3 и регулировали добавлением по каплям 5 М HCl. Полученные продукты отмывали от примесей горячей водой 5 – 7 раз на стеклянном фильтре № 4.

Идентификацию продуктов синтеза проводили на основании данных химического анализа. Навеску синтезированного сорбента Zn,Al – ДТПА (0,1000 г) растворяли в 15 – 20 см^3 разбавленной (1:1) соляной кислоты, а далее добавляли дистиллированную бескарбонатную воду до объема пробы 100 см^3 . Количество цинка и алюминия определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра С-115-М1, а общего органического углерода для оценки содержания ДТПА – хроматографическим методом [14, 15]. Полная потеря при прокаливании (ППП) после выдерживания анализируемого сорбента при 950°C в течение двух часов составляла 47,1. В результате химического анализа сорбента определено следующее содержание его компонентов, масс. %: Zn – 31,61; Al – 7,17; C – 11,17. Молярное соотношение компонентов установлено на основании результатов определения Zn(II), Al(III) и ДТПА : $\text{Zn}_{0,65}\text{Al}_{0,35}(\text{OH})_2[\text{НДТПА}]_{0,088} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию OH⁻ вычисляли из баланса зарядов катионов и анионов, а количество молекул кристаллизационной воды – по разнице общей массы сорбента и массы отдельных его компонентов. Следует заметить, что молярное отношение Al : ДТПА, согласно данным химического анализа, составляло 4 : 1, т.е. ДТПА находилось в межслоевом пространстве синтетического гидроталькита в виде четырехзарядного аниона $[\text{НДТПА}]^{4-}$.

Для приготовления водных растворов токсических металлов применяли их соли: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ква-

лификации "ч.д.а."). Сорбционные эксперименты проводили с использованием в качестве фонового раствора 0,01 М NaClO₄ в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см³, навески сорбентов – 0,050 – 0,100 г, исходная концентрация металлов – 1·10⁻⁴ М). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней равновесные концентрации металлов атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115-М1 при длине волны λ = 232,0 нм для Ni(II), λ = 240,7 нм для Co(II), λ = 283,3 нм для Pb(II) и λ = 324,7 нм для Cu(II).

Величину сорбции металлов (a_s), мкмоль/г и коэффициент распределения (K_d), см³/г рассчитывали следующим образом:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad K_d = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_2} \right) \cdot \frac{V}{m},$$

где C_0, C_p – исходные и равновесные концентрации металлов, мкмоль/дм³; V – объем водной фазы (при расчете a_s и K_d соответственно в дм³ и см³); m – навеска минерала, г.

Формы нахождения Co(II), Ni(II) и Pb(II) в водном растворе рассчитывали на основании констант устойчивости комплексов металлов с ДТПА и образования гидроксидов [11].

Результаты и их обсуждение. *Влияние pH водного раствора на сорбцию металлов.* Известно, что значение pH водного раствора существенно влияет на сорбцию указанных токсических металлов. На рис. 1 приведены зависимости величин сорбции Co(II), Ni(II) и Pb(II) на образце Zn,Al – ДТПА от pH – исходного (pH₀) и равновесного (pH_p) – с использованием модельной водной среды, создаваемой растворами NaClO₄ для установления ионной силы (I), равной 0,01 М. Максимальные величины сорбции для Co(II) и Ni(II) на Zn,Al – ДТПА достигаются в диапазоне pH₀ 4 ÷ 8,5 (pH_p 6,3 ÷ 6,8), для Pb(II) – pH₀ 4 ÷ 5 (pH_p 6,3 ÷ 6,8), что соответствует значению pH образования комплексов исследуемых металлов с ДТПА – CoHL (lgβ = 23,8), Co₂L (lgβ = 22,5), NiHL (lgβ = 25,6), Ni₂L (lgβ = 25,4), PbHL (lgβ = 23,4), Pb₂L (lgβ = 22,3) [11] (рис. 2).

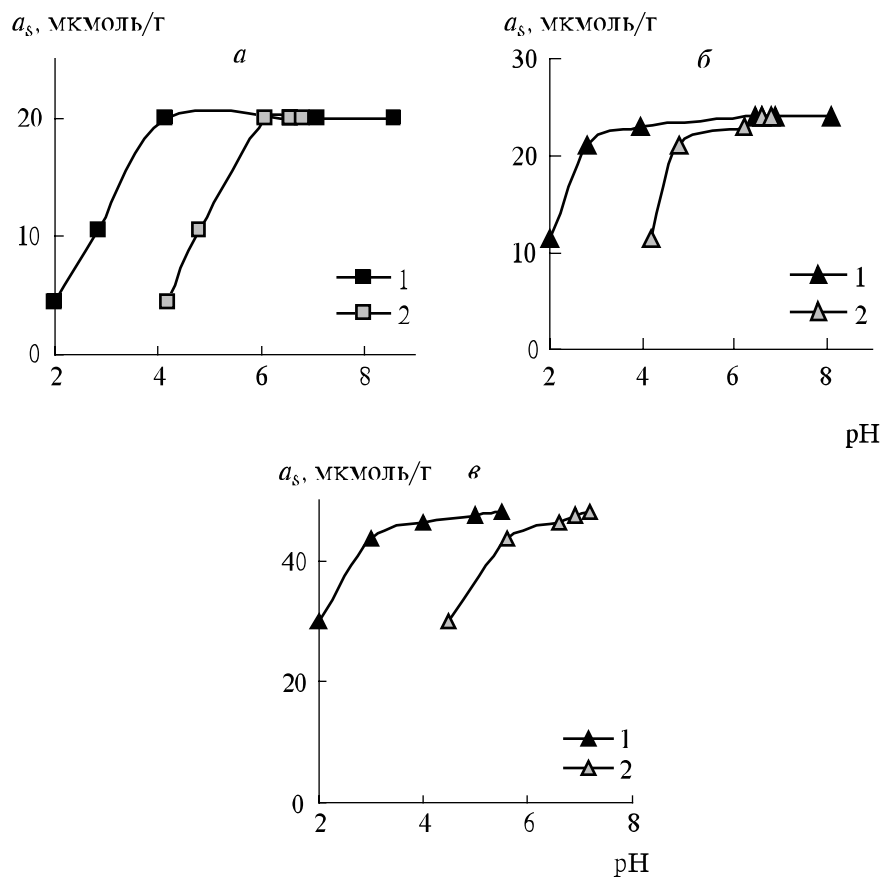


Рис. 1. Влияние pH водного раствора (1 – pH_0 ; 2 – pH_p) на величины сорбции $Co(II)$ (а), $Ni(II)$ (б) и $Pb(II)$ (в) на Zn,Al – ДТПА при $I(NaClO_4) = 0,01$ М. $C^{Me(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $V_{p-ра} = 50$ см³; $m_{сорб} = 0,100$ г.

Для $Co(II)$ и $Ni(II)$ начало осаждения нерастворимых гидроксидов происходит при $pH \geq 8$ (для $Co(OH)_2$ константа образования осадков $\lg K_s = 14,8$, для $Ni(OH)_2$ – $\lg K_s = 14,5$ [11]), поэтому их полного гидролиза не наблюдается, а для $Pb(II)$ возможно образование осадка $Pb(OH)_2$ уже при $pH > 6$ (для $Pb(OH)_2$ $\lg K_s = 15,2$ [11]), что подтверждается рассчитанными формами нахождения металлов в водных растворах (рис. 3).

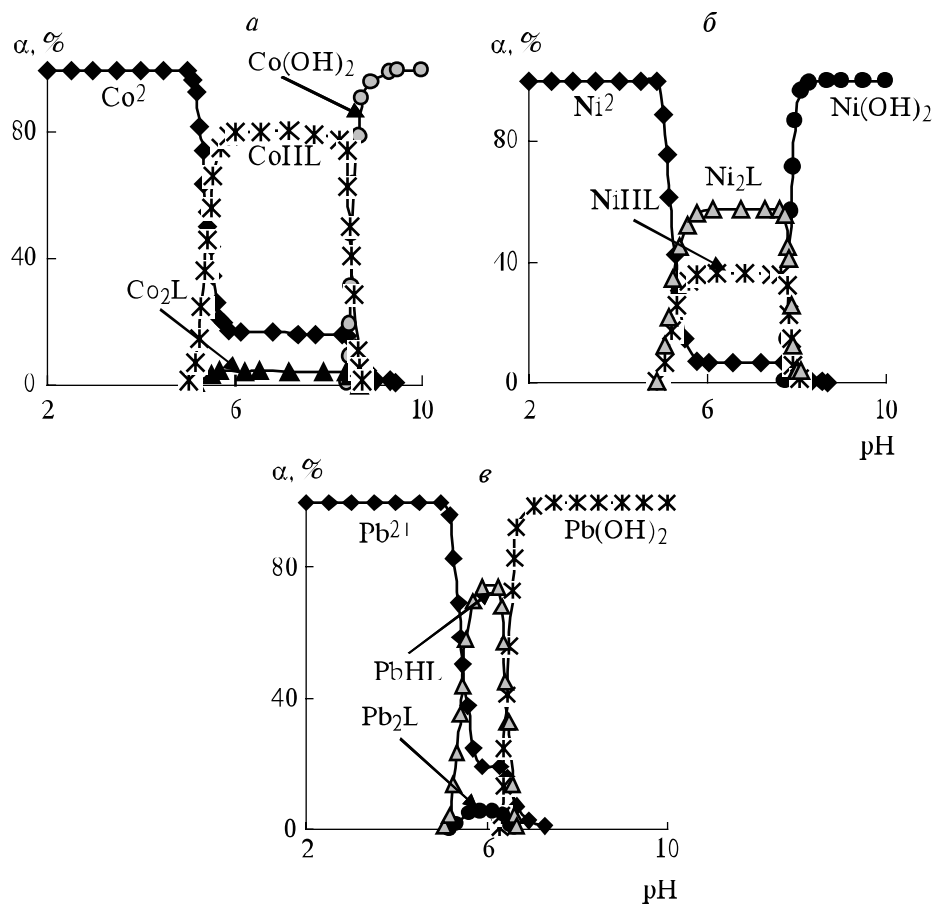


Рис. 2. Формы нахождения Co(II) (а), Ni(II) (б) и Pb(II) (в) в водных растворах в присутствии ДТПА (L). $C^{\text{Me(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$, $C^L=5 \cdot 10^{-3}$ М.

Следует отметить, что для указанной хелатной формы сорбента характерно смещение значений pH_p в слабокислой и щелочной областях pH, как и для других представителей Zn,Al – СДГ [9, 12]. Это вызвано наличием в составе Zn,Al – ДТПА амфотерных элементов – Zn(II) и Al(III), которые придают сорбционному материалу буферные свойства.

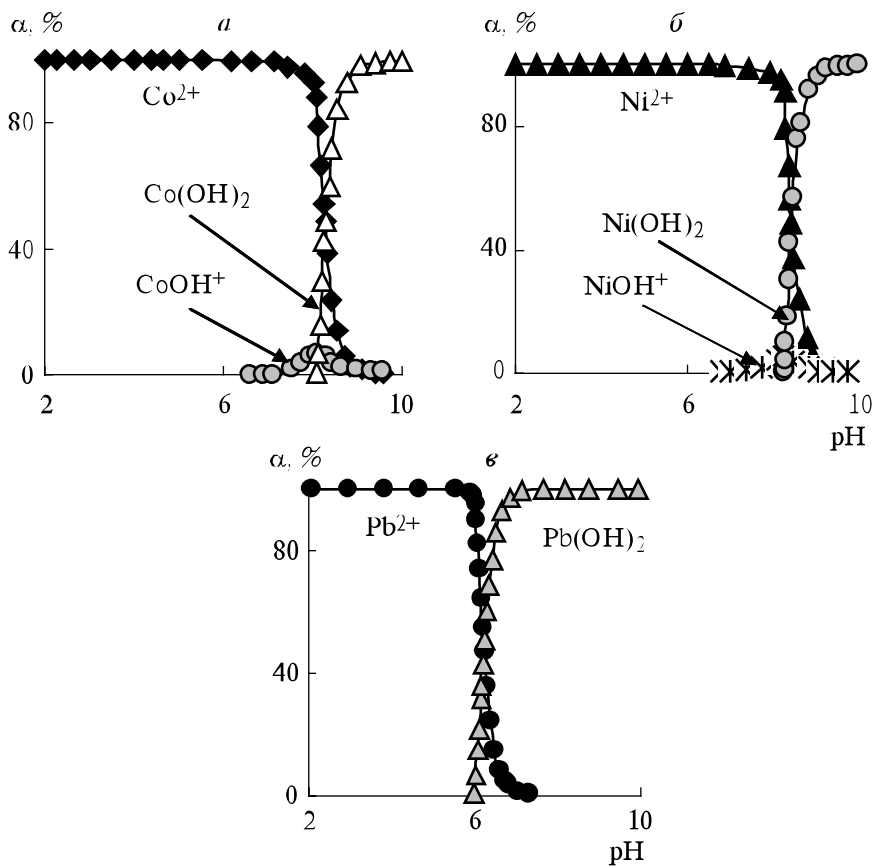


Рис. 3. Формы нахождения Co(II) (а), Ni(II) (б) и Pb(II) (в) в водных растворах.

Для оценки степени извлечения токсических металлов из водных растворов сорбентом Zn, Al – ДТПА была исследована для сравнения сорбция Co(II), Ni(II) и Pb(II) при различных значениях pH и на Zn, Al – CO₃. Как видно из рис. 4, величины сорбции для ионов Ni(II) и Co(II) на сорбенте с карбонат-ионами в межслоевом пространстве СДГ значительно ниже, чем на СДГ, интеркалированном ДТПА, при указанном значении ионной силы.

Повышение степени извлечения Co(II), Ni(II) и Pb(II) на сорбенте Zn, Al – СДГ, интеркалированном хелатообразующим реагентом, свидетельствует о механизме сорбции за счет комплексообразования ионов исследуемых двухвалентных металлов с функциональными группами лиганда, находящегося в межслоевом пространстве сорбента, что подтверждается рассчитанными коэффициентами распределения металлов, приведенными в табл. 1.

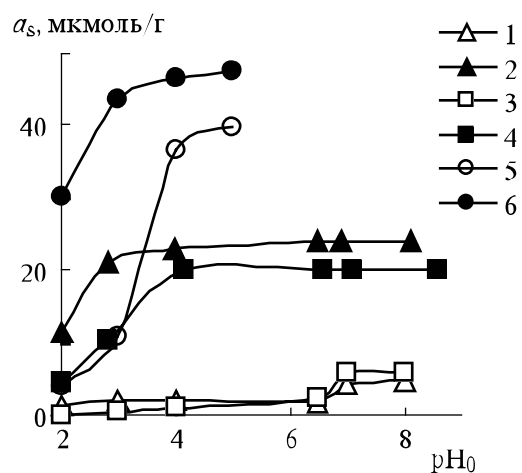


Рис. 4. Зависимость величин сорбции Ni(II) (1, 2), Co(II) (3, 4) и Pb(II) (5, 6) на сорбентах Zn, Al – CO₃ (1, 3, 5) и Zn,Al – ДТПА (2, 4, 6) от pH₀. I(NaClO₄) = 0,01 M; C^{Me(II)} = 1 · 10⁻⁴ M.

Таблица 1. Влияние pH исходного раствора и типа сорбентов на значения коэффициентов распределения металлов при C^{Me(II)} = 1 · 10⁻⁴ M, V_{p-ра} = 50 см³, m_{сорб} = 0,100 г, I(NaClO₄) = 0,01 M

Сорбент	pH ₀ *	K _d , см ³ /г		
		Co(II)	Ni(II)	Pb(II)
Zn,Al – CO ₃	2	1	2	42
	3	5	13	139
	4	10	3	1359
Zn,Al – ДТПА	2	50	149	756
	3	133	362	3437
	4	333	426	6542

*Значения pH выбраны для сравнения степени сорбционного извлечения катионных форм металлов с устойчивостью их комплексов в водном растворе.

Коэффициенты распределения Ni(II) на Zn,Al – ДТПА несколько увеличиваются по сравнению с таковыми для Co(II) и полностью коррелируют с устойчивостью комплексных соединений металлов с ДТПА в водном растворе [11]. Характер поглощения ионов металлов на карбонатной и хелатной формах сорбентов также предопределен раз-

личной устойчивостью комплексов с ДТПА и гидроксидов металлов (см. рис. 2, 3).

Следует отметить, что полное извлечение исследуемых токсических металлов из водных растворов затруднено. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при интеркаляции СДГ органическим реагентом устойчивость комплексов металлов несколько ограничена за счет стерического фактора хелатных комплексов, в отличие от их высокой устойчивости в водном растворе, и "полной развернутости" лиганда на поверхности бруситоподобных слоев в межслоевом пространстве сорбента не происходит. То есть не все функциональные группы ДТПА (амино- и карбоксильные) могут выступать в качестве сорбционных центров.

Как известно [11], константы устойчивости комплексных соединений Pb(II) – ДТПА в растворе незначительно отличаются от таковых для Ni(II) – ДТПА и Co(II) – ДТПА. Однако для Pb(II) присущи более высокие значения коэффициентов распределения как на карбонатной, так и хелатной формах СДГ. Это обусловлено тем, что сорбция Pb(II) на указанных сорбентах происходит не только по механизму комплексообразования, но, вероятно, и по механизму ионного обмена (ион свинца (II) имеет больший радиус в отличие от других исследуемых ионов двухвалентных металлов и, соответственно, меньшую энергию гидратации $-\Delta Gh^{Pb(II)}=1476,95$ кДж/моль [16]), а также за счет осаждения гидроксида Pb(II), вызванного смещением pH_0 водного раствора к значению $pH_p > 6$, что согласуется с данными [8] и рис. 3.

Влияние ионной силы водного раствора на сорбцию металлов. На примере Ni(II) показана зависимость сорбции ионов металлов на Zn, Al – ДТПА от ионной силы водного раствора (табл. 2). При pH_0 4,5 ионная сила, равная 0,01 М, практически не влияет на извлечение исследуемого двухвалентного металла, что указывает на связывание последнего за счет комплексообразования и подтверждается рассчитанными формами нахождения металла в водном растворе (см. рис. 2). Только при увеличении ионной силы до 0,1 М коэффициенты распределения Ni(II) уменьшаются. При снижении pH_0 до 2,5 ионная сила, равная 0,01 – 0,1 М, существенно влияет на сорбционную способность Zn, Al – ДТПА по отношению к ионам никеля (II), снижая коэффициенты распределения в два раза. Это свидетельствует о том, что в данном случае преобладающим механизмом сорбции исследуемого металла является ионный обмен на поверхности бруситоподобного шара указанного сорбента [8].

Таблица 2. Влияние ионной силы водного раствора на коэффициенты распределения Ni(II) на Zn,Al – ДТПА при $m_{\text{сорб}} = 0,100 \text{ г}$, $V_{\text{р-ра}} = 50 \text{ см}^3$

pH_0	$I(\text{NaClO}_4), \text{ М}$	$K_d, \text{ см}^3/\text{г}$
2,5	0	500
	0,01	278
	0,1	204
4,5	0	554
	0,01	510
	0,1	343

Сорбция токсических металлов различными формами Zn,Al – СДГ. Сравнительное исследование сорбционной эффективности Zn,Al – СДГ для извлечения токсических металлов из водных растворов показало, что для интеркалированных комплексообразующими реагентами ЭДТА и ДТПА сорбентов характерна высокая степень извлечения ионов меди (II) (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительная оценка эффективности извлечения токсических металлов из водных растворов сорбентами Zn,Al – СДГ при $C_0^{\text{Me(II)}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $V_{\text{р-ра}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб}} = 0,050 \text{ г}$, $I(\text{NaClO}_4) = 0,01 \text{ М}$, $\text{pH}_c 2,8$

Сорбент	$K_d, \text{ см}^3/\text{г}$			
	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)
Zn,Al – CO ₃	1130	4	10	21
Zn,Al – ЭДТА	3166	212	64	163
Zn,Al – ДТПА	1987	235	563	2441

Следует также отметить, что применение Zn,Al – ДТПА для извлечения Pb(II) является особенно перспективным. Высокие значения коэффициентов распределения Pb(II) на исследуемом сорбенте обусловлены, по-видимому, повышенной специфичностью восьмиденатного лиганда к катионам большого размера [10].

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что интеркалированная ДТПА форма Zn,Al – СДГ более эффективна по сравнению с карбонатной для извлечения Ni(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов с различным значением pH. Особенно

перспективним являється применение указанного комплексообразующего сорбента для селективного извлечения ионов Pb(II).

Резюме. Досліджено можливість застосування шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого диетилентриамінпентаоцтовою кислотою, для вилучення токсичних металів з водних розчинів. Показано, що сорбція Ni(II), Co(II) та Pb(II) з водних розчинів на вказаному сорбенті зумовлена декількома механізмами сорбції: комплексоутворення, іонного обміну та осадження гідроксидів металів. Проведено порівняльне дослідження ефективності щодо вилучення токсичних металів карбонатною та хелатними формами сорбентів.

L.N. Puzyrnaya, A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, V.Ya. Demchenko

REMOVAL OF TOXIC METALS FROM WATER SOLUTIONS ON LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Summary

The possibility of using layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid for removal of toxic metals from aqueous solutions is investigated. It is shown that the sorption of Ni(II), Co(II) and Pb(II) from aqueous solutions on the sorbent is caused by several mechanisms of sorption: complexation, ion exchange and precipitation of metal hydroxides. The comparative efficiency of removal of toxic metal on carbonate and chelated forms of sorbents investigated.

Список использованной литературы

- [1] Мур Дж.В., Рамамутри С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка их влияния / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
- [2] Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.
- [3] Pavlovic I, Perez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. // Appl. Clay Sci. – 2009. – 43. – P. 125–129.
- [4] Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N. et al. // J. Water Chem. and Technol. – 2010. – 32, N 2. – P. 67–72.

- [5] *Тарасевич Ю.И., Климова Г.М.* // Теор. и эксперим. химия. – 1999. – 35, № 3. – С. 167–170.
- [6] *Park M., Choi C. L., Seo Y. J. et al.* // Appl. Clay Sci. – 2007 – 37. – P. 143–148.
- [7] *Kaneyoshi M., Jones W.* // J. Materials Chem. – 1999. – 9. – P. 805–811.
- [8] *Liang X., Hou W., Xu Y. et al.* // Colloids and Surfaces, A. – 2010. – 366, N 1/3. – P. 50–57.
- [9] *Goncharuk V.V., Puzurnaya L.N., Pshinko G.N. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – 33, N 5. – P. 288–292.
- [10] *Дятлова Н.Ф., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
- [11] *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
- [12] *Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzurnaya L.N., Goncharuk V.V.* // Radiochemistry. – 2011. – 53, N 3. – P. 303–307.
- [13] *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
- [14] *Kaplan L.A.* // Limnol. Oceanogr. – 1992. – 5, N 37. – P. 1119–1125.
- [15] *User Manuel for TOC–VCSH/CSN* Shimadzu Corporation, Analytical and Measuring Instruments Division Kyoto, Japan, 2001. – 298 p.
- [16] *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

Поступила в редакцию 29.03.2013 г.