

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ

© Т.И.Денисова, Д.И.Швец, Т.Г.Шрамкова, М.Ф.Ковтун

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 20 июня 2006 г.

Исследовано влияние различных факторов (состав сорбентов, время контакта и соотношение твердой и жидкой фаз, величина рН среды, природа и концентрация ионов тяжелых металлов, количество модифицирующего реагента) на сорбцию Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) из водных растворов двухкомпонентными органокремнеземами. Дана сравнительная характеристика степени извлечения ионов этих тяжелых металлов из водных растворов органокремнеземами, модифицированными ионами металлов [введение алюминия(III) в силоксановую матрицу и меди(II) в поверхностный слой сорбента].

Ухудшение экологической обстановки в странах Западной и Восточной Европы, обусловленное вредным влиянием антропогенных факторов, экологических катастроф, аварий, выдвигает на одно из важных мест необходимость очистки водной среды от неорганических экотоксикантов – тяжелых металлов. Особое место среди тяжелых металлов занимают ионы меди(II), свинца(II) кадмия(II) и цинка(II), токсичность которых увеличивается в следующем порядке: $Cu(II) < Zn(II) < Pb(II) < Cd(II)$ [1]. Известно, что кремнеземсодержащие природные сорбенты (глины, цеолиты, алюмосиликаты [2–5]) и синтетические сорбенты (силикагель и его модифицированные формы [6]) используют в процессах подготовки и очистки воды от ионов тяжелых металлов. Однако они имеют ряд недостатков: отсутствие специфического действия, недостаточно эффективная сорбция различных ионов тяжелых металлов в широком интервале величин рН и в связи с этим узкий спектр действия сорбентов. Вследствие относительно низкого уровня ПДК тяжелых металлов и их способности образовывать комплексы с органическими соединениями возникает ряд требований к дисперсным сорбционным материалам для очистки водных и водно-солевых сред от ионов тяжелых металлов. Это направленная специфичность за счет модифицирования ионами металлов, которое увеличивает количество активных ионообменных и комплексообразующих центров на поверхности сорбентов, нетоксичность сорбционных материалов, их стойкость при различных значениях рН среды, наличие органических групп, которые могут взаимодействовать с ионами тяжелых металлов.

Двухкомпонентные органокремнеземные сорбенты силикополиметилсилоксаны имеют ряд преимуществ перед существующими кремнеземсодержащими сорбентами, которые используются для очистки воды от тяжелых металлов: жесткость полимерного каркаса,

нерастворимость в воде и органических растворителях, химическая стойкость в водных, водно-солевых средах в области рН 1–9. Поверхностные силанольные $\equiv Si-OH$ и метилсилильные группы $\equiv Si-CH_3$ органокремнеземных двухкомпонентных сорбентов являются центрами специфической адсорбции веществ молекулярной и ионной природы [7]. Необходимо отметить, что данные об использовании органокремнеземных сорбентов для извлечения тяжелых металлов из растворов носят несистематический характер. Так, исследованиями Воронкова с сотр. [8] показана эффективность использования комплексообразующих сульфокислотных полиорганосилоксанов для очистки питьевой воды и сточных вод от ионов тяжелых металлов в области рН 1–3. Авторами работы [9] дана оценка сорбционной способности ионитов с органосилоксановой структурой, стойких к гидролизу в кислой среде, по отношению к $Sb(III)$, $Bi(III)$ и $Ag(I)$.

Целью настоящей работы было изучение влияния модифицирующих ионов металлов, вводимых в структуру силикополиметилсилоксанов, на степень извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

В качестве органокремнеземных сорбентов (ОК) использовали силикополиметилсилоксаны с различным соотношением силанольных и метилсилильных групп (мас%): ОК-30 – 30:70, ОК-50 – 50:50, ОК-70 – 70:30 – и их модифицированные ионами металлов формы: ОК-30(Al), ОК-30(Al,Cu), ОК-50(Cu), ОК-70(Cu) с различающимся в 2 раза содержанием ионов алюминия и меди (1.6 и 3.2 г·г⁻¹ соответственно). При синтезе использовали различные методы введения ионов металлов в структуру органокремнеземов. Так, введение алюминия в силоксановую цепочку проводили на стадии соосаждения исходных реагентов силиката и метилсиликоната нат-

рия при получении модифицированного органокремнезема [10]. Модифицирование поверхности органокремнезема медью(II) осуществляли путем их контакта с растворами аммиаков меди(II) по методике, разработанной ранее [11]. Структурно-сорбционные характеристики исследуемых сорбентов (удельная поверхность и сорбционный объем пор по бензолу и воде) получали на приборе по определению параметров пористой структуры Nova-2200E (Guan-tachom Corp.) и гравиметрическим методом. Кислотность среды и величину pH суспензии определяли на pH-метре 150M, pH нулевого заряда поверхности – по методике [12]. Содержание ионов тяжелых металлов в водных растворах до и после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115MT с использованием компьютерной программы, прилагаемой к прибору. Изучение сорбции ионов тяжелых металлов проводили в статических условиях в интервале концентраций последних 50–1000 мг·л⁻¹ и при соотношении твердой и жидкой фаз (т:ж) 1:100–1:300. Величина сорбции ионов тяжелых металлов рассчитана в миллиграммах на 1 г, степень извлечения – в процентах.

Исследуемые растворы ионов тяжелых металлов готовили, растворяя соответствующие навески CuSO₄·x5H₂O, ZnCl₂, Pb(CH₃COO)₂·2H₂O и Cd(NO₃)₂·4H₂O в воде. Изучение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов проводили при соотношении т:ж=1:100 и исходных концентрациях, во много раз превышающих ПДК в питьевой воде.

ИК спектры образцов органокремнеземных сорбентов и их модифицированных ионами алюминия(III) форм регистрировали на ИК спектрофотометре Spereord-M80 в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

Полученные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов в водных растворах исходным и модифицированным органокремнеземом показывают, что введение алюминия(III) в структуру сорбента ОК-30 приводит к ускорению времени достижения сорбционного равновесия от 120 до 10 мин, а также к увеличению сорбции свинца(II) в 1.7 раза по сравнению с исходным сорбентом (рис. 1, кривые 1–5). Изменение времени достижения равновесия в изучаемых системах коррелирует с величинами сорбции тяжелых металлов ОК-30(Al) в ряду Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) (рис. 1), а также с данными, полученными ранее при изучении кинетики сорбции аммиаков меди(II) и цинка(II) на ОК-30(Al) [13]. При этом следует отметить, что для меди(II) и цинка(II) в отличие от свинца(II) и кадмия(II) наряду с быстрым участком на кинетической кривой, когда за несколько минут из водных растворов извлекается 70–75% ионов тяжелых металлов, наблюдается более пологий участок со временем достижения сорбционного равновесия в течение 2–3 ч (рис. 1, кри-

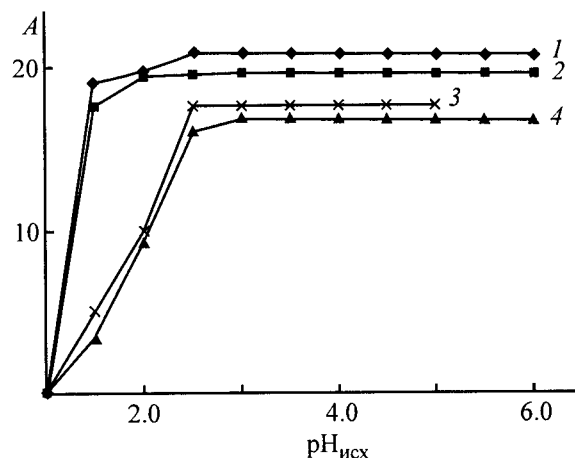


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции A (мг·г⁻¹) ионов тяжелых металлов ОК-30(Al) (1–4) и ОК-30 (5) в водных растворах.

$$c_{\text{исх}} = 200 \text{ мг·л}^{-1}, \text{ т:ж} = 1:100.$$

τ – время контакта (мин).

1, 5 – Pb(II); 2 – Cd(II); 3 – Cu(II); 4 – Zn(II).

вые 3, 4). Данные, полученные ранее [14], свидетельствуют о том, что при больших соотношениях твердой и жидкой фаз (более 1:20) сорбционный процесс на силикополиметилсилоксане протекает с преобладанием диффузионной кинетики. Поэтому можно предположить, что скорость извлечения тяжелых металлов органокремнеземными сорбентами в изученном интервале соотношений твердой и жидкой фаз 1:100–1:300 будет обусловлена химической кинетикой. При этом помимо ионного обмена, по-видимому, могут происходить специфические взаимодействия ионов металлов с комплексообразующими свойствами, таких как Cu(II) и Zn(II), с активными центрами на поверхности органокремнеземных сорбентов [15].

Результаты исследования влияния величины pH на сорбцию ионов тяжелых металлов ОК-30(Al) показывают, что для свинца(II) и кадмия(II) наблюдается резкое увеличение сорбции в области pH 1–2 (рис. 2). Уже при pH > 2 сорбция максимальна и при дальнейшем увеличении pH растворов до 7 не изменяется. В то же время для меди(II) и цинка(II) это увеличение сорбции до максимального значения происходит в области pH от 1.0 до 3.0 и в дальнейшем остается также неизменным до pH 7 (рис. 2). При этом в отличие от силикагеля и природных алюмосиликатов при сорбции ионов тяжелых металлов на ОК-30(Al) наблюдается не подкисление растворов после контакта с сорбентом, а подщелачивание на 0.2–0.9 единицы pH в зависимости от природы иона металла [16, 17]. Изменение pH после сорбции для

Влияние модифицирования органокремнеземных сорбентов ионами Al(III) и Cu(II) на степень извлечения тяжелых металлов из водных растворов
Исходная концентрация ионов тяжелых металлов 200–250 мг·л⁻¹, pH 4.8-5.2, время контакта 3.5 ч

Сорбент	$S_{уд}$ м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹		pH нулевого заряда по- верхности	т:ж	Степень извлечения, %			
		C ₆ H ₆	H ₂ O			Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)
ОК-30	358	0.98	0.19	4.5	1:100	38.7	27.8	15.8	65.7
					1:300	5.4	–	11.2	15.7
ОК-30(Al)	408	0.59	0.24	5.9	1:100	100.0	88.0	85.0	67.4
					1:300	98.0	30.7	57.9	45.8
ОК-30(Al, Cu)*	410	0.56	0.23	6.0	1:100	100.0	99.0	93.6	23.7
					1:300	99.8	97.2	75.2	34.6
ОК-30(Al)	472	0.51	0.22	6.0	1:100	100.0	99.8	99.5	98.3
					1:300	75.6	70.3	31.2	40.7
ОК-30(Al, Cu)*	480	0.48	0.21	6.2	1:100	99.5	98.4	93.2	76.4
					1:300	90.0	56.7	57.4	38.4
ОК-50	560	1.10	0.21	5.5	1:300	4.5	–	12.4	16.8
ОК-50(Cu)**	550	1.15	0.20	5.8	1:300	14.5	–	1.9	4.0
ОК-50	610	0.92	0.22	6.5	1:300	13.2	–	9.2	9.0
ОК-70	500	1.25	0.28	6.0	1:300	15.5	–	0.4	14.7
ОК-70(Cu)*	470	1.26	0.26	6.5	1:300	22.0	–	8.7	18.4

* Cu – 3.2 мг·г⁻¹.

** Cu – 1.6 мг·г⁻¹.

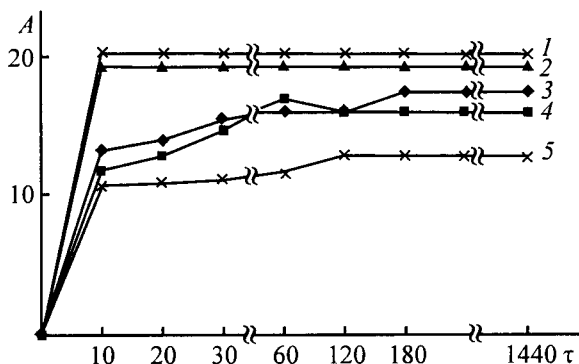


Рис. 2. Зависимость сорбции A (мг·г⁻¹) ионов тяжелых металлов ОК-30(Al) от pH_{исх} среды.
 $c_{исх} = 200$ мг·л⁻¹, т:ж=1:100, τ=3.5 ч.
1 – Pb(II), 2 – Cd(II), 3 – Cu(II), 4 – Zn(II).

сорбента, модифицированного Al(III), составляет для Pb(II) – 1.0, Cd(II) – 0.5, Cu(II) – 0.4, Zn(II) – 0.3 и коррелирует с рядом изменения степени извлечения ионов тяжелых металлов.

Кривые, описывающие влияние pH на сорбцию тяжелых металлов ОК-30, модифицированным алюми-

нием(III), аналогичны кривым сорбции этих металлов на силикагеле с привитыми на поверхности хелатообразующими группами [18]. Два участка на кинетических кривых сорбции Cu(II) и Zn(II) свидетельствуют о том, что помимо ионного обмена при их извлечении ОК-30(Al) возможно специфическое взаимодействие с отрицательно заряженными поверхностными группами $\equiv\text{SiO}^-$ сорбента (рис. 1, кривые 3, 4). Введение в структуру органокремнеземов алюминия(III) и меди(II), координационно связанной с поверхностными силанольными группами, увеличивает специфичность сорбентов. Соответственно увеличивается и степень извлечения ионов тяжелых металлов, что видно из данных, приведенных в таблице. Показано, что независимо от природы модифицирующего иона ряды изменения степени извлечения ионов для ОК-30(Al), ОК-30(Al,Cu) и ОК-70(Cu) одинаковы и коррелируют с их ионными радиусами по Полингу [19]: Pb(II) 1.32 > Cd(II) 0.97 > Cu(II) 0.96 > Zn(II) 0.83 Å. Для ОК-30, ОК-50 и ОК-50(Cu) эти ряды различаются, что можно объяснить влиянием особенностей химии поверхности этих сорбентов, связанной с различным количеством активных гидроксильных групп в их составе.

О влиянии природы ионов тяжелых металлов на ве-

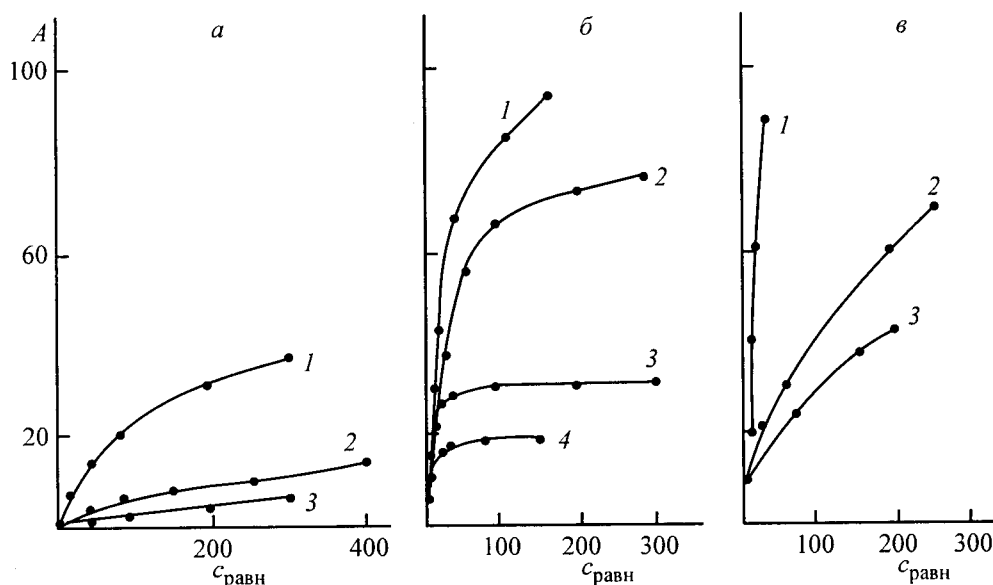


Рис. 3. Изотермы сорбции A (%) ионов тяжелых металлов органокремнезёмными сорбентами в водном растворе.

$t:ж=1:100$, pH 4.8–5.2.

$c_{равн}$ – равновесная концентрация ионов тяжелых металлов в растворах ($mg \cdot l^{-1}$).

a – ОК-30, $б$ – ОК-30(Al), $в$ – ОК-30(Al, Cu).

1 – Pb(II), 2 – Cd(II), 3 – Cu(II), 4 – Zn(II).

личину их сорбции свидетельствует изменение типа изотерм сорбции для Cu(II) и Zn(II), относящихся к классическому Ленгмюровскому типу L2 с участком насыщения (плато) по классификации Джайлса, по сравнению с типом изотерм сорбции H2 на ОК-30(Al) и ОК-30(Al, Cu) для Pb(II) и Cd(II) (рис. 3). Последний тип изотерм говорит о том, что уже при небольших равновесных концентрациях сорбция достаточно велика. При дальнейшем их увеличении образуется поверхностный сорбционный слой с новыми активными центрами для взаимодействия с ионами тяжелых металлов.

Полученные данные о влиянии модифицирования Al(III) двухкомпонентного органокремнезёмного сорбента на степень извлечения ионов тяжелых металлов показывают следующее. По-видимому, введение алюминия(III) в структуру сорбента приводит к поляризации силанольных групп [20], появлению отрицательного заряда, увеличению их кислотных и комплексообразующих свойств и соответственно ионообменной способности. Специфичность сорбции ионов тяжелых металлов на органокремнезёмных сорбентах, модифицированных ионами акцепторного типа Al(III) и обладающих d -электронами ионами Cu(II), связана, по-видимому, с увеличением количества кислотных групп на поверхности, обладающей подвижным протоном, по аналогии с силикагелем, модифицированным Al(III) [21]. В пользу вхождения алюминия(III) в силоксановую цепочку ОК-30 и образования связи $\equiv Si-O-Al-O-Si \equiv$ свидетельствуют резуль-

таты проведенного элементного анализа, показывающие, что содержание кремния в ряду уменьшается: ОК-30 (42.4%) > ОК-30(Al) (37.0%) > ОК-30(Al) (36.1%). Это свидетельствует об изоморфном замещении кремния на алюминий, что подтверждают данные ИК спектроскопии образцов ОК-30, модифицированных алюминием(III). Так, с увеличением количества Al(III) в составе сорбента в 2 раза интенсивность деформационных колебаний OH-групп при 1640 cm^{-1} увеличивается; интенсивность сильной полосы поглощения валентных колебаний связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ в области $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ падает и наблюдается незначительное смещение этой полосы в область более низких частот. Частота деформационных колебаний связи $\equiv Si-O$ в области $400-500 \text{ cm}^{-1}$ имеет тенденцию к уменьшению, так же как и интенсивность поглощения. Известно, что для алумосиликатных систем частота колебаний гидроксильной группы составляет 3610 cm^{-1} [22]. Наблюдаемое смещение частоты колебаний OH-групп от 3610 до 3500 cm^{-1} при переходе от ОК-30 к ОК-30(Al) свидетельствует об увеличении концентрации гидроксильных групп с повышенной подвижностью протона. Это подтверждает предположение об усилении ионообменных свойств модифицированного органокремнезема по отношению к ионам тяжелых металлов в водных растворах.

Выводы

1. Показано, что введение в силоксановую матрицу органокремнезёмных сорбентов ионов Al(III), а

Cu(II) – в поверхностный слой повышает их кинетические характеристики и степень извлечения ионов тяжелых металлов Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) из водных растворов.

2. В области pH 2–7 наблюдается максимальное извлечение ионов Pb(II) 98–100, Cd(II) 88–100%, а в области pH 3–7 – Cu(II) 75.2–99.5, Zn(II) 65.7–98.3% модифицированными органокремнеземами в зависимости от природы модифицирующего иона металла и соотношения твердой и жидкой фаз.

3. Методом ИК спектроскопии установлено увеличение концентрации гидроксильных групп с повышенной подвижностью протона при введении в двухкомпонентные органокремнеземы акцепторного иона Al(III), которое объясняет эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов такими модифицированными сорбентами.

Список литературы

- [1] Владимиров А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т., Орлов В.Г. Охрана окружающей среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 423 с.
- [2] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты для очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
- [3] Obal M., Rosman S., Jager R. et al. // Kov.Zvit.Thechnol. 1991. V. 26. N 1–2. P. 234–239.
- [4] Vasylechko V.O., Lebedunets L.O., Kuz'ma Yu.B. et al. // Adsorption Sci. Technol. 1996. V. 14. N 3. P. 267–273.
- [5] Guifen Yu., Xin J., Hongtao W. et al. // Chin. J. Environ. Sci. 2002. V. 23. N 5. P. 109–112.
- [6] Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А., Плетнев И.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1983. № 34. С. 394–399.
- [7] Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические сорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
- [8] Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 5. С. 705–717.
- [9] Chen F.M., Cote G., Bauer D. // Abstr. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC-90. Japan, Kyoto, July 16–21. 1990. P. 72.
- [10] Пат. 23325 А Украины, МПК⁶ В 01 J 20/10, В 01 J 20/22, А 61 К 33/34.
- [11] Пат. 35287 Украины, МПК⁶ В 01 J 20/00, С 01 В 33/55.
- [12] Нечаев Е.А., Смирнова Л.М. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 3. С. 494–499.
- [13] Shvets D.I., Denisova T.I., Strelko V.V. // Centr. Eur. J. Chem. 2003. N 2. P. 178–191.
- [14] Карамушка В.И., Денисова Т.И., Скляр А.Г. и др. // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 5. С. 609–613.
- [15] Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. М.: Мир, 1982. 417 с.
- [16] Denisova T.I., Shramkova T.G., Shvets D.I. et al. // Abstr. VII Polish-Ukrainian symp. «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications». Lublin, Poland, September 15–18, 2003. P. 42–44.
- [17] Пилипенко А.Т., Мацibuра Г.С., Рябушко В.О., Прищепя Н.Н. // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 11. С. 813–818.
- [18] Аюкаев Р.И., Венецианов Е.В., Котанова Э.А., Тихонов Н.А. // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 2. С. 115–121.
- [19] Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 242 с.
- [20] Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976. 413 с.
- [21] Стрелко В.В., Беляков В.Н., Рубаник С.К., Стражеско Д.Н. // Адсорбция и адсорбенты. 1975. № 3. С. 64–69.
- [22] Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1968. 699 с.