

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. СООБЩЕНИЕ 1. СРЕДЫ С НЕГИДРОЛИЗУЮЩИМСЯ АНИОНОМ

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.С. Протасов

Ключевые слова: сорбция; очистка; тяжелые металлы; гидролиз; водородный показатель; степень извлечения. Рассмотрены изменение рН гидратообразования и эффект подкисления водных растворов в результате гидролиза, наблюдающиеся в процессе сорбционного поглощения гидролизующихся катионов тяжелых металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционное извлечение катионов тяжелых металлов широко используется при очистке питьевых и сточных вод [1–5]. Для этой цели в качестве сорбентов используются смеси искусственно получаемых катионитов и анионитов либо композиты на базе природных сорбентов различной природы. В частности, рекомендуется применение цеолита с предварительным введением в очищаемую систему известкового молока и сульфата железа [6] либо его же в смеси с бемитом [7]. Предлагается для присорбционной очистки сточных вод, представляющих собой хлоридные или хлоридно-сульфатные растворы, использовать аниониты типа АМП и АМ-26 [8] либо смесь равных объемов слабодиссоциирующего карбоксильного катионита на основе метакриловой кислоты и полистирольного сильноосновного анионита [9].

Извлечение, как правило, высокотоксичных катионов тяжелых металлов [10–12] должно быть достаточно глубоким, чтобы при последующем разведении фактическая концентрация водных сред не превышала ПДК_в или ПДК_{в.х.}, где индекс в.х. указывает на объект рыбохозяйственного назначения. Вместе с тем при протекании сорбционной очистки помимо процессов на границе раздела «жидкая фаза – твердый сорбент» происходит целый ряд изменений в системе, которые могут существенно влиять на скорость и глубину извлечения катионов токсичных металлов. Но обычно на них исследователи не заостряют внимания, хотя именно подобные факторы могут существенно изменить эффективность и даже свести на нет целесообразность сорбционной очистки.

Целью настоящей работы явилось выяснение возможности и глубины изменений, происходящих в очищаемых водах, связанных со снижением в жидкой фазе концентрации извлекаемых сорбентом катионов.

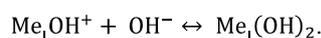
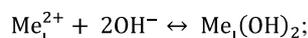
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЯВЛЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ, СПОСОБНЫХ К ГИДРОЛИЗУ

Отметим, что рассматриваемые процессы носят общий характер независимо от природы гидролизующихся катионов и используемых сорбентов. Они име-

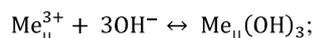
ют фундаментальное значение для понимания особенностей протекания сорбции ионов тяжелых металлов, но достаточно детально эти вопросы исследователями не рассматривались.

Явление гидратообразования. При достижении некоторой критической величины водородного показателя очищаемой воды, называемой обычно рН гидратообразования (далее рН_{гидр}), протекают следующие реакции для двух- и трехзарядных простых и гидролизованных катионов с образованием соответствующих практически нерастворимых или малорастворимых гидроксидов металлов.

Двухзарядные катионы:



Трехзарядные катионы:



Величина рН_{гидр} может быть рассчитана из зависимости:

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{K_W}{z \sqrt{\frac{\text{Pr}(\text{Me}(\text{OH})_z)}{C_{\text{Me}^{z+}}}}} \right), \quad (1)$$

где K_W , $\text{Pr}(\text{Me}(\text{OH})_z)$ и $C_{\text{Me}^{2+}}$ – соответственно, ионное произведение воды, произведение растворимости образующегося гидроксида металла и суммарная равновесная концентрация простых и гидролизованных ионов. Величина K_W является функцией температуры и в расчетах принята равной 10^{-14} . Значения произведений растворимости, использованные в расчетах, заимствованы из указанных ниже справочников: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – $2.2 \cdot 10^{-14}$ (свежеобразованный) [13, 14]; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ –

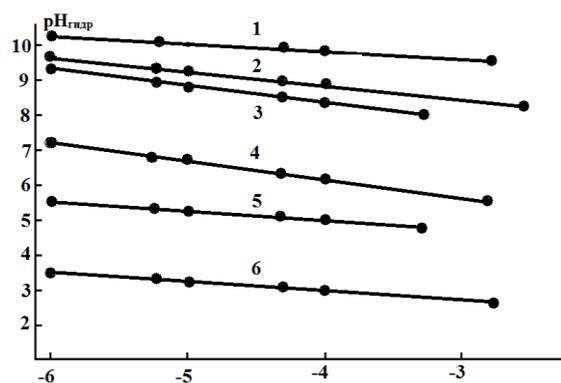


Рис. 1. Влияние концентрации ряда катионов тяжелых металлов на величину pH гидратообразования ($\text{Me}(\text{OH})_Z$): 1 – Cd(II); 2 – Fe(II); 3 – Pb(II); 4 – Cu(II); 5 – Bi(III); 6 – Fe(III)

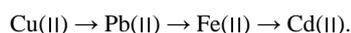
$3,2 \cdot 10^{-15}$ [13, 14]; $\text{Cu}(\text{OH})_2 - 2,2 \cdot 10^{-20}$ [13, 14]; $\text{Pb}(\text{OH})_2 - 1,1 \cdot 10^{-16}$ [14] и $4,7 \cdot 10^{-16}$ [15] (последняя величина взята для расчетов); $\text{Fe}(\text{OH})_3 - 3,2 \cdot 10^{-38}$ [14] (использовано в расчетах по уравнению (1)) и $3,8 \cdot 10^{-32}$ [13]; $\text{Bi}(\text{OH})_3 - 3 \cdot 10^{-32}$ [13] и $3,2 \cdot 10^{-32}$ [14] (использовано в расчетах по уравнению (1)).

Легко видеть, что значение $\text{pH}_{\text{гидр}}$ является функцией концентрации гидролизующихся ионов и увеличивается со снижением $C_{\text{Me}^{Z+}}$. Таким образом, по мере удаления из среды соответствующих катионов величина $\text{pH}_{\text{гидр}}$ увеличивается и, следовательно, возрастает интервал pH, в котором возможна сорбционная очистка растворов. Нижний предел pH этого процесса определяется влиянием водородного показателя среды на природу адсорбционных центров и удельную емкость сорбента, верхний – величиной $\text{pH}_{\text{гидр}}$.

Однако этот интервал может быть расширен в процессе сорбции. Дело в том, что выделяющиеся в осадок или образующие коллоидные системы гидроксиды ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{гидр}}$) разрушаются с образованием истинных растворов, за счет извлечения сорбентом части катионов металлов, в результате чего изменяется (возрастает) величина $\text{pH}_{\text{гидр}}$. Этот эффект, визуально легко наблюдаемый в случае $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и иногда называемый в химии растворением нерастворимого, может иметь большое технологическое значение.

Соответствующие зависимости $\text{pH}_{\text{гидр}}$ как функции концентрации катионов ряда тяжелых металлов, рассчитанные по уравнению (1), приведены на рис. 1.

Легко видеть, что $\text{pH}_{\text{гидр}}$ различных металлов колеблется в широких пределах. Из рассмотренных двухзарядных катионов по затруднению образования $\text{Me}(\text{OH})_2$ (рост $\text{pH}_{\text{гидр}}$) наблюдается ряд:



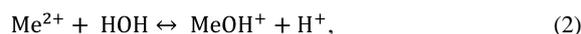
Нерастворимые гидроксиды трехзарядных катионов металлов образуются гораздо легче, чем двухзарядных: $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$.

Следует учитывать, что по мере сорбции тех или иных катионов $\text{pH}_{\text{гидр}}$ возрастает в пределах полутора единиц pH (рис. 1), что соответствует изменению концентрации ионов водорода на порядок. В качестве минимальной $C_{\text{Me}^{2+}}$ в расчетах в данной работе использована величина 10^{-6} моль/л, что в аналитической химии условно принимается за полное отсутствие соответ-

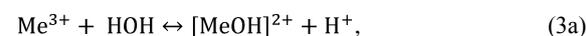
ствующих анализируемых продуктов. За исходную опорную величину $C_{\text{Me}^{2+}}$ взята массовая концентрация катионов, равная 100 мг/л, далее пересчитанная на молярную (моль/л). Таким образом, снижение $C_{\text{Me}^{2+}}$ в процессе сорбционной очистки в статье составляет более тысячи раз. Следует отметить, что размерность опорной исходной концентрации выражена в мг/л из тех соображений, что именно она используется для выражения предельно-допустимых концентраций вод, в т. ч. рыбохозяйственного назначения ($\text{ПДК}_{\text{в.х.}}$) [12]. Для последних этот критерий принят наиболее жестким в силу использования рыбы в пищевых целях. Но, как будет показано ниже, в экологической практике требования к минимальным $C_{\text{Me}^{2+}}$, которые следует учитывать при сорбционной очистке, более жестки, чем в аналитической химии. Это следует из тех соображений, что для очень токсичных катионов $\text{ПДК}_{\text{в.х.}} < 10^{-6}$ моль/л.

В процессе сорбционной очистки питьевых и сточных вод следует учитывать и еще один фактор. Дело в том, что в отсутствие гидролизующихся анионов (анионы сильных кислот – ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) имеет место частичный гидролиз катионов тяжелых металлов по катиону. Этот процесс (в отсутствие гидрообразования) протекает следующим образом.

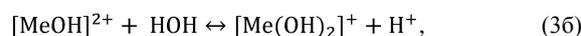
Двухзарядные катионы:



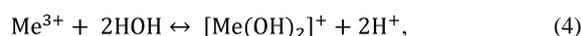
трехзарядные катионы:



и далее на второй ступени:



т. е. суммарно:



и может приводить к заметному подкислению исходных растворов сточных вод.

Степень гидролиза h , т. е. отношение концентрации (точнее активности) гидролизованных катионов к их интегральной концентрации (с учетом негидролизованных), можно рассчитать по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{Me}^{2+}}}}, \quad (5)$$

где $K_{\text{гидр}}$ – константа гидролиза. $K_{\text{гидр}}$ является, вообще говоря, важной характеристической величиной катионов, но в справочниках она не приводится, т. к. задается, в свою очередь, выражением:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_B^i}, \quad (6)$$

где K_B^i – константа диссоциации основания с отщеплением ионов гидроксила (i – номер ступени гидролиза). Для реакции (2, первая стадия) следует использовать K_B^{II} , для реакции (3б, вторая стадия) – K_B^{III} . Значения K_B^{II}

и K_B^{III} могут достаточно сильно различаться. Тогда с учетом уравнения (5) и (6) можно записать:

$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{K_B^I C_{Me^{z+}}}} \quad (7)$$

Возникает вопрос – следует ли учитывать в расчетах в случае катионов Me^{3+} вторую стадию гидролиза или можно ограничиться реакцией (3а). Дело в том, что, с одной стороны, нарастание концентрации ионов водорода по реакции (3а) смещает равновесие стадии (3б) в сторону негидролизованной формы, т. е. подавляет гидролиз. Но с другой – K_B^{II} заметно больше K_B^{III} , что, напротив, его усиливает, повышая тем самым вклад второй стадии гидролиза $Me(III)$. Иначе говоря, существуют два противоположно действующих фактора, и учесть вклад каждого из них в настоящее время не представляется возможным. В данной работе учтено подкисление только по реакции (3а). Расчет pH растворов проводился по уравнению [16]:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg C_{Me^{z+}} + \frac{1}{2} \lg K_B^{II} \quad (8)$$

Справочные данные, характеризующие величины K_B^I , равны:

$$K_B^{II}(Cd(OH)_2) - 5 \cdot 10^{-3} [13, 15];$$

$$K_B^{II}(Fe(OH)_2) - 1,3 \cdot 10^{-4} [13, 15];$$

$$K_B^{II}(Cu(OH)_2) - 3,4 \cdot 10^{-7} [13, 15];$$

$$K_B^{II}(Fe(OH)_3) - 1,8 \cdot 10^{-12} [13, 15];$$

$$K_B^{II}(Pb(OH)_2) - 3 \cdot 10^{-8} [14].$$

Решением обратной задачи посредством экспериментальной оценки pH растворов с фиксированной концентрацией катионов $Pb(II)$ и расчетом K_B^{II} по уравнению (7) нами для гидроксида свинца получена несколько большая величина $8,9 \cdot 10^{-8}$. Она и использована в расчетах, т. к. соответствует растворам, из которых не удален растворенный CO_2 . Для K_B^{III} известны следующие значения: $K_B^{III}(Fe(OH)_3) - 1,35 \cdot 10^{-12}$ [13], для $Bi(OH)_3$ подобное значение неизвестно, и в расчетах использована величина $K_B^{III}(Fe(OH)_3)$. Вместе с тем следует полагать, что приводимая в справочной литературе величина $K_B^{II}(Fe(OH)_3)$ заметно занижена, не исключено, что это касается и $K_B^{III}(Fe(OH)_3)$. Это следует из тех соображений, что величина степени гидролиза, получаемая для $Fe(III)$ по уравнению (7), приводит к физически бессмысленным значениям ($h > 100\%$). Полученные результаты обобщены на рис. 2. Причем, в отличие от $\Delta pH_{гидр}$, изменение pH растворов в результате гидролиза катионов тяжелых металлов в том же интервале их концентраций составляет порядка более трех единиц. Следовательно, C_{H^+} меняется на три порядка, а величина $d pH / d \lg C_{Me^{z+}} = -1$.

Повышение водородного показателя растворов в результате снижения C_{Me} вследствие их сорбции способствует достижению $pH_{гидр}$ и уменьшает возможный интервал pH проведения сорбционного процесса (рис. 2).

Важно было выяснить, как связана концентрация ионов тяжелых металлов, оставшихся в растворах элюата после завершения сорбции, с величинами коэффициентов извлечения ρ и каково превышение фактической концентрации $C_{Me^{z+}}$ по отношению к величине ПДК_{в.х.} ($K_{прев}$). Значение ρ оценивалось как отношение разности исходной и фактической (сниженной в результате сорбции) концентрации к ее начальному значению. Величину $K_{прев}$ находили из соотношения:

$$K_{прев} = \frac{C_{Me^{z+}}^{факт.}}{ПДК_{в.х.}}$$

Соответствующие результаты приведены в табл. 1.

Анализ результатов табл. 1 показывает, что катионы $Cd(II)$ и $Fe(II)$ находятся в растворах преимущественно в негидролизованной форме. Это же характерно для $C_{факт} \geq 10^{-4}$ моль/л катионов $Cu(II)$ и $Pb(II)$. Но со снижением содержания этих катионов их концентрации в негидролизованной (Cu^{2+} , Pb^{2+}) и гидролизованной формах ($[CuOH]^+$, $[PbOH]^+$) становятся соизмеримыми.

Для $Cd(II)$ и $Pb(II)$ достижение даже величин ρ , равных 99,9 %, не ведет к выполнению неравенства $C_{факт}(Me(II)) \leq ПДК_{в.х.}$. Поэтому здесь требования подходов аналитической химии и охраны окружающей среды расходятся в качественных и количественных оценках чистоты воды. Особенно в случае $Cd(II)$ требуется еще более чем 2-кратное разведение растворов для достижения ПДК_{в.х.}. Кроме того, следует отметить, что сорбционная очистка водных растворов от катионов тяжелых металлов в присутствии негидролизующегося аниона протекает с повышением $pH_{гидр}$ во времени и подобным же изменением водородного показателя жидкой фазы. Поддержание постоянства pH очищаемой воды может быть достигнуто только извлечением катионов $Me(II)$ из буферных растворов. Однако такой подход требует значительных дополнительных расходов при очистке сточных вод и нетехнологичен, а в случае питьевых вод вообще недопустим.

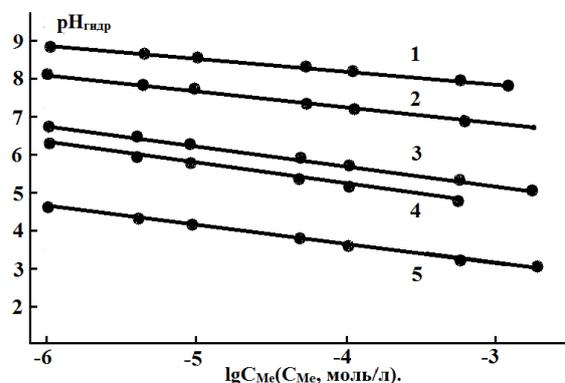


Рис. 2. Влияние гидролиза катионов ряда металлов по первой ступени на величину pH растворов солей с негидролизующимся анионом: 1 – $Cd(II)$; 2 – $Fe(II)$; 3 – $Cu(II)$; 4 – $Pb(II)$; 5 – $Fe(III)$ и $Bi(III)$

Связь величин h , ρ , и $K_{\text{прев}}$ с фактическими концентрациями ионов тяжелых металлов (Me(II)) в растворах на соответствующих этапах сорбции

| Величина | Природа катиона | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | Cd(II) | | | Fe(II) | | | Cu(II) | | | Pb(II) | | |
| | C_1^* | C_2 | C_3 | C_1 | C_2 | C_3 | C_1 | C_2 | C_3 | C_1 | C_2 | C_3 |
| h , % | 0,014 | 0,044 | 0,44 | 0,09 | 0,28 | 0,88 | 1,8 | 5,7 | 18,2 | 5,7 | 18,2 | 57,4 |
| ρ , % | 88,8 | 98,9 | 99,9 | 94,4 | 99,4 | 99,9 | 93,7 | 99,4 | 99,9 | 79,2 | 98,0 | 99,9 |
| $K_{\text{прев. раз}}$ | 2250 | 225 | 22,5 | 55,9 | 5,59 | 0,56 | 64 | 6,4 | 0,64 | 207 | 20,7 | 2,07 |

Примечание: * – C_1 , C_2 , C_3 – концентрации ионов Me(II) в растворах, моль/л, равные соответственно 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} моль/л.

ВЫВОДЫ

Сорбционная очистка сточных и питьевых вод протекает в условиях систематического повышения $\text{pH}_{\text{гидр}}$ и водородного показателя среды. Поддержание исходной величины pH среды либо технологически нецелесообразно, либо вообще недопустимо.

Глубина очистки сточных вод определяется не остаточной концентрацией ионов Me(II) или Me(III), а их ПДК_в. Это особенно важно иметь в виду в случае высокотоксичных катионов металлов типа Cd(II) или Pb(II) (вещества 1-го класса опасности).

Верхняя граница pH очищаемых сред определяется величиной $\text{pH}_{\text{гидр}}$, однако негативного влияния образования осадков малорастворимых или практически нерастворимых продуктов можно избежать в условиях достаточно глубокой сорбции катионов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды М.: Химия, 1989. 512 с.
2. Меньшиков В.В., Шварев А.А. Опасные химические объекты и техногенный риск. М.: Изд-во МГУ, 2003. 265 с.
3. Вигдорович В.И., Габелко Н.В. Техногенные системы и экологический риск. Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2005. 251 с.
4. Вигдорович В.И., Габелко Н.В. Основы промышленной экологии. Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2005. 253 с.
5. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Заратина И.В. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов. М.: КАРТЭК, 2008. 216 с.

6. Патент С2 RU № 2397959. 2008 г.
7. Патент С1 RU № 2328341. 2007 г.
8. Авторское свидетельство СССР № 706335, кл. С02Г1/28. 1979 г.
9. Патент А1 RU № 94028859. 1994 г.
10. Вредные вещества в промышленности / под ред. Н.В. Лазарева. Ч. 1. Неорганические и элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1972. 624 с.
11. Мартин Р. Бионеорганическая химия токсичных ионов металлов // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. 368 с.
12. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: МЕДИКОР, 1995. 220 с.
13. Рабинович В.А., Захавин Э.Я. Краткий справочник химика. Л.: Химия, 1977. 376 с.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
15. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Москва; Ленинград: Химия, 1964. Т. 3. 1006 с.
16. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

Поступила в редакцию 23 ноября 2012 г.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Protasov A.S. PECULIARITIES OF SORPTION PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS FROM HEAVY METALS CATHIONS. STATEMENT 1. ENVIRONMENTS WITH NON-HYDROLYZING ANION

Change of hydrate formation pH and effect of aqueous solutions acidification observing in the process of absorption of undergoing to hydrolysis heavy metal cathions are considered.

Key words: sorption; purification; heavy metals; hydrolysis; hydrogen index; extraction coefficient.