

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Исследована экстракция ионов тяжелых металлов из водных растворов в двухфазной системе изоамиловый спирт-водный раствор-гуминовые кислоты. Определены оптимальные параметры среды, при которых происходит максимальное извлечение ионов металлов. Показано, что при последующей реэкстракции органической фазы хлороводородной кислотой концентрацией 2 моль/л в водный раствор переходит до 98 % ионов металла. Изучение процессов комплексообразования при металл-гуматном взаимодействии расчетными методами (Асмуса и сдвига равновесия) показало, что происходит образование комплексов состава $[Me(II)]:[МСЦ]=1:1$, где МСЦ – металлсвязывающие центры в гуминовой кислоте.



Введение

Каждый год в окружающую среду поступает большое количество тяжелых металлов (ТМ). Основными источниками попадания этих элементов в окружающую среду являются промышленные сточные воды, которые несмотря на применение различных методов очистки содержат довольно высокие концентрации металлов, а также бытовые стоки, дым и пыль с промышленных предприятий [1]. Поэтому поиск новых эффективных и экономичных способов очистки окружающей среды от ТМ остается актуальным.

В настоящее время существуют различные методы очистки водных объектов от ТМ. Одним из наиболее доступных является экстракция, основные преимущества которой – эффективность концентрирования, скорость и простота исполнения. При этом выбор реагента и разбавителя определяют избирательность экстракционного процесса [2].

В данной работе проведены исследования процесса экстракции и реэкстракции ионов ТМ в двухфазной четырехкомпонентной системе: водный раствор ионов ТМ-изоамиловый спирт-гуминовые кислоты.

А.В. Жданова*,
магистр химического факультета, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

Е.А. Вялых,
аспирант химического факультета, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

Известно, что гуминовые кислоты (ГК) обладают хорошими сорбционными способностями по отношению к ТМ. Так, в работе [3] исследованы сорбционные свойства ГК в отношении ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} в водных растворах и показано, что сорбционная емкость ГК (Q_{max} , мг/г ГК) может достигать 14,0, 12,4 и 38,4 для ионов меди, никеля и свинца, соответственно. В то же время, для таких широко применяемых сорбентов, как активированный уголь, природный цеолит, шлак сорбционная емкость равна 20 мг $Cr(VI)$ /г (для активированного угля), 6,74 мг Cu /г (для природного цеолита) и 26,21–88,50 мг Cu /г (для шлака) [4]. Проблема применения ГК как сорбентов связана с последующим процессом их регенерации. Как правило, при изучении детоксикации почвы ГК от ТМ отмечается способность этих соединений переводить ионы металлов из растворенной формы в связанную, что снижает их подвижность и доступность для растений [5, 6]. При исследовании применения ГК и сорбентов на их основе рассматривают-

* Адрес для корреспонденции: flo0306@yandex.ru

ся, как правило, только вопросы процессов сорбции [7].

Метод, используемый для очистки ГК от ионов металлов, основан на процессах с применением ионообменных смол. В лабораторных условиях для исследовательских целей, как правило, применяют диализ и ультрафильтрацию.

Целью данной работы была разработка доступного и эффективного метода извлечения ионов ТМ из водных растворов ГК, растворенными в изоамиловом спирте.

Материалы и методы исследования

ГК были получены щелочной экстракцией из термически обработанного растительного опада [8] с последующим кислотным осаждением, отделением осадка, его высушиванием и измельчением. Полученный аморфный темноокрашенный порошок применяли для приготовления растворов.

Растворы ионов металлов. Для исследования были выбраны четыре соли ионов никеля, кобальта, цинка, меди – $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, из которых готовили растворы с концентрацией 0,1 моль/л. Точную концентрацию полученных растворов определяли титриметрически 0,025 моль/л раствором ЭДТА в присутствии индикаторов: мурексида для Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и эриохрома черного Т для Zn(II) [9].

Проведение экстракции и реэкстракции. В делительную воронку приливали 10 мл изоамилового спирта, добавляли 1 мл 0,1 %-го раствора ГК (они переходили в органическую фазу, которая приобретала коричневую окраску), затем вводили дозатором 2 мл 0,1 моль/л соли (CoSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4), различное количество 5 % раствора аммиака для создания pH от 5 до 10, доводили водой объем водной фазы до 10 мл, добавляли 1 г KCl и встряхивали в течение 5 мин. Для установления процента экстракции определяли содержание ионов металла в водной фазе комплексонометрически [9]. Для проведения реэкстракции органической фазы к 10 мл экстракта приливали 10 мл 2 моль/л HCl и встряхивали в течение 5 мин. Реэкстракт количественно переносили в колбу для титрования, нейтрализовали раствором 10 %-го аммиака и определяли содержание ионов металла в реэкстракте по вышеуказанному методу.

Концентрацию хлороводородной кислоты для проведения реэкстракции подбирали опытным путем. Для этого органическую фазу с наибольшим содержанием ионов

М.И. Дётев,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

С.А. Иларионов,
доктор биологических наук, профессор кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВПО Пермский государственный национальный исследовательский университет

металлов обрабатывали HCl различных концентраций (0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 моль/л) и определяли количество ионов металла, перешедшее в реэкстракт из органической фазы. Степень извлечения рассчитывали по формуле

$$R, \% = \frac{C_0 V_0}{C_0 V_0 + C_B V_B} * 100,$$

где C_0 и C_B – количество вещества в органической и водной фазах, V_0 и V_B – объем органической и водной фазы; коэффициент распределения (D) вычисляли по формуле $D = C_0 / C_B$ для каждого иона металла при различных pH.

Строили графики зависимостей $D - \text{pH}$ и по ним находили оптимальное значение pH для каждого иона металла.

Определение состава экстрагируемых соединений.

Метод Асмуса. В делительные воронки помещали по 2 мл 0,1 моль/л растворов солей металлов, 5%-ый раствор аммиака для создания определенного значения pH (при котором степень извлечения конкретного металла гуминовыми кислотами максимальна), 1 г хлористого калия и приливали дистиллированную воду до 10 мл. Экстракцию проводили в течение 5 мин органической фазой (10 мл), содержащей 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0 мл ГК в изоамиловом спирте. После расслоения фаз определяли содержание ионов металлов в органической фазе. По полученным данным строили зависимости $1/V_R^n - 1/D$, где V_R – объем ГК в изоамиловом спирте; n – стехиометрическое отношение компонентов в составе комплекса $[\text{Me(II)}]:[\text{ГК}]$, D – коэффициент распределения. В случае прямой зависимости n – искомый коэффициент.

Метод сдвига равновесия основан на определении соотношения реагента и иона металла при постоянной концентрации последнего



и возрастающей концентрации реагента. В каждом случае определяли концентрацию ионов металла в органической фазе и строили графики зависимости в координатах $\lg D_{Me} - \lg C_R$. Угловым коэффициентом этой зависимости принимали равным стехиометрическому соотношению R:Me в извлекаемом комплексе. Для определения концентрации реагента (ГК) использовали среднюю молекулярную массу, равную 73 кДа [8].

Результаты и их обсуждение

Проведение процесса экстракции связано с переходом растворенных веществ из одной фазы в другую. Для извлечения ионов ТМ из водного раствора в органическую фазу было необходимо подобрать органический разбавитель, способный хорошо растворять ГК, и хорошо расслаиваться при смешении с водным раствором. Опытным путем установлено, что этим требованиям удовлетворяет изоамиловый спирт.

Экстракция

ГК в изоамиловом спирте извлекают ионы ТМ из водных растворов в широком интервале рН, что можно наблюдать качественно, если исходные водные растворы солей металлов окрашены, как например, у кобальта или меди (рис. 1)

На основе экспериментальных и расчетных данных были получены зависимости коэффициентов распределения Co, Cu, Ni, Zn от равновесного значения рН (рис. 2) при постоянной концентрации ГК в изоамиловом спирте.

Из рис. 2 видно, что для рассмотренных ионов металлов интенсивность пиков различна и максимальное значение достигается при разных значениях рН. Так, для Co максимум извлечения наблюдается при рН 8,6

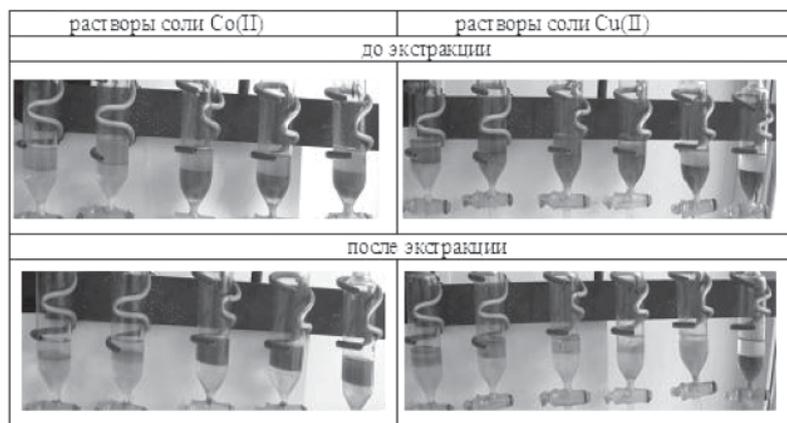


Рис.1. Экстракция растворов меди и кобальта (слева – направо рН увеличивается).

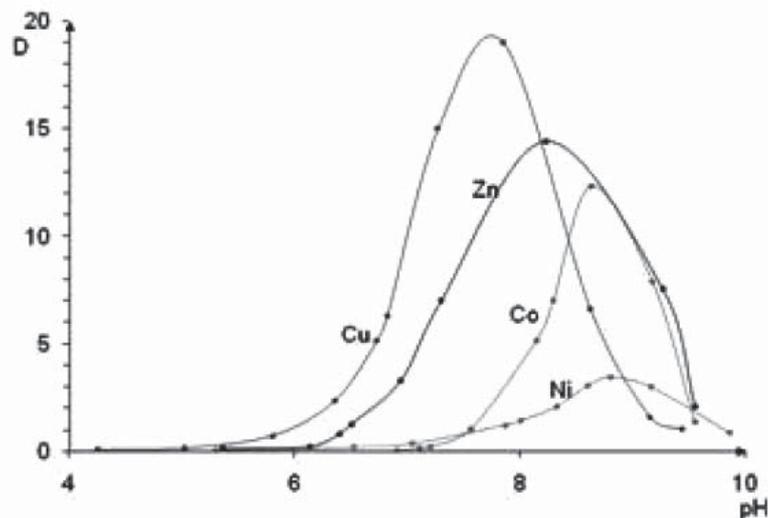


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения для Co, Cu, Ni и Zn от $pH_{равн.}$ ($C_{Me} = 0,1M$, $C_{ГВ} = 0,1\%$).

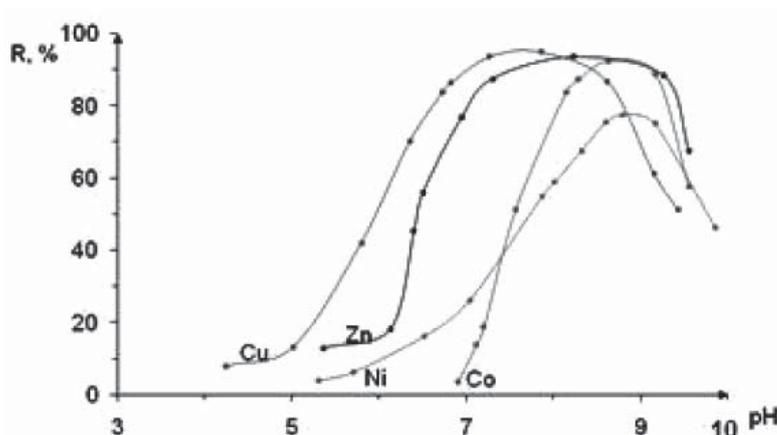
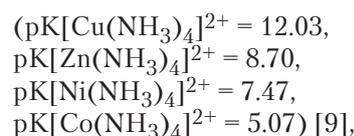


Рис.3. Зависимости степени извлечения тяжелых металлов от рН раствора ($C_{Me} = 0,1 M$, $C_{ГВ} = 0,1\%$).

($R=92,5\%$), для Cu при рН 7,8 ($R=95\%$), для Ni при рН 8,8 ($R=77,5\%$), в случае Zn при рН 8,2 ($R=93,5\%$). При указанных значениях рН наблюдается максимальная степень извлечения ионов металлов слабыми растворами (0,1%) ГК в изоамиловом спирте (рис. 3) Из рис. 1 и 2 следует, что ионы меди (II), кобальта (II) и никеля (II), образуя прочные аммиакаты, имеют соответствующую для них интенсивную окраску. Окраска водных растворов указанных аммиакатов сохраняется и в экстракте изоамилового спирта. Медь, имея самую высокую константу устойчивости аммиаката



обладает максимальной экстрагируемостью раствором ГК в изоамиловом спирте. Далее по прочности водных растворов аммиакатов

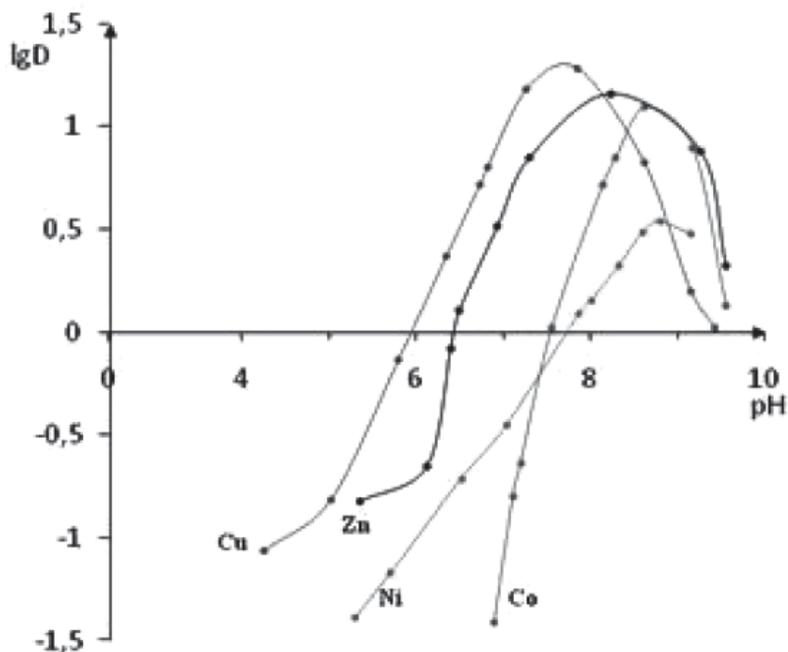


Рис. 4. Графики зависимостей $\lg D = f(\text{pH})$.

расположены ионы цинка, никеля и кобальта. Этот ряд практически сохраняется и в случае экстракции указанных растворов ГК в изоамиловый спирт. Небольшое отклонение наблюдается у ионов кобальта и никеля, что связано, по-видимому, с природой ионов металла и его координационным числом. Из приведенных данных можно предположить также, что молекулы аммиака входят во внутреннюю координационную сферу извлекаемых комплексов.

Таким образом, ГК эффективно извлекают ионы ТМ в щелочной области pH. В кислой и сильнощелочных областях ионы ТМ извлекаются ГК гораздо хуже (рис. 2 и 3). Возможно, это связано с тем, что в кислых средах ГК выпадают в осадок, в том числе за счет перехода карбоксильных и гидроксиль-

ных групп в протонированную форму и, как следствие, снижения их поверхностного заряда, и ассоциации. В результате большое количество координационных центров ГК для связывания с ионами металлов становится недоступным. В сильно щелочных средах, наоборот, происходит практически полная ионизации карбоксильных, хинонных и гидроксильных групп, что приводит к образованию ионных, а не координационных связей с катионами, при этом ГК из органической фазы переходят в водный раствор.

В случае равных объемов фаз при коэффициенте распределения $D=1$ половина ионов металла из водного раствора переходит в органический растворитель, соответствующая этому величина pH является pH полуэкстракции. pH полуэкстракции ($\text{pH}_{1/2}$) соответствует пересечению зависимости функции $\lg D = f(\text{pH})$ с осью абсцисс. Для Co, Cu, Ni и Zn графики зависимости $\lg D = f(\text{pH})$ представлены на рис. 4, из которых следует, что pH полуэкстракции для Co = 7,5; для Cu = 5,9; для Ni = 7,8; для Zn = 6,4. Таким образом, увеличение значения $\text{pH}_{1/2}$ происходит в ряду $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni}$, из которого очевидно, что медь гуминовыми кислотами извлекается лучше, чем цинк, а цинк лучше, чем кобальт и никель.

Реэкстракция

Для обратного выделения ионов тяжелых металлов из органической фазы в водную проводили реэкстракцию ионов металлов 2 моль/л раствором HCl. При данной концентрации кислоты реэкстракция катионов из органической фазы в водную максимальна, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 1.

Если рассчитать, какой процент ионов металлов из органической фазы переходит в водную от общей степени извлечения этих ионов,

Таблица 1

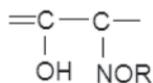
Реэкстракция ионов металлов соляной кислотой

C (HCl), моль/л	R*(Co), %	R(Cu), %	R(Ni), %	R(Zn), %
0,1	90	93,75	75	93,51
0,5	73,75	86,25	63,75	84,26
1	25	41,25	22,5	30,66
1,5	12,5	25	12,5	18,39
2	1,35	1,32	1,25	1,52
2,5	2,55	2,33	3,24	2,52
3	24	25	36	41

*R – содержание ионов металлов в органической фазе



например, при действии 1 моль/л HCl, то получим следующие результаты (%): для меди – 58,7, для цинка – 69,3, для никеля – 77,5 и для кобальта – 75. Таким образом, косвенно можно судить о прочности комплексов ГК с ионами тяжелых металлов – исследуемые катионы можно расположить в ряд по прочности: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II), т.е. из приведенных ионов металлов наиболее прочные комплексы с ГК образует медь. По-видимому, это связано с тем, что специфическими реагентами являются соединения



с группировкой атомов [10], большое количество которых содержится в ГК, в частности OH-группы и атомы азота. В связи с этим ионы меди образуют прочные ионные связи с окси-группами, вытесняя протон, и координационную связь с атомами азота. Для ионов кобальта и тем более никеля характерно наличие оксимных группировок [10], содержание которых в ГК невелико [11].

Изучение состава комплексов

Метод Асмуса. Так как молекулярную массу ГК однозначно определить достаточно сложно, следовательно, и вычислить молярную концентрацию, то для определения состава комплекса был использован графический метод Асмуса (метод прямой линии). Одно из преимуществ этого метода заключается в том, что он дает возможность определить состав комплекса в условиях, когда концентрации исходных реагирующих растворов определены неточно или неизвестны.

На основе полученных экспериментальных данных построены зависимости $1/V_R^n - 1/D$ для меди (рис. 5), никеля (рис. 6), кобальта (рис. 7) и цинка (рис. 8), из которых видно,

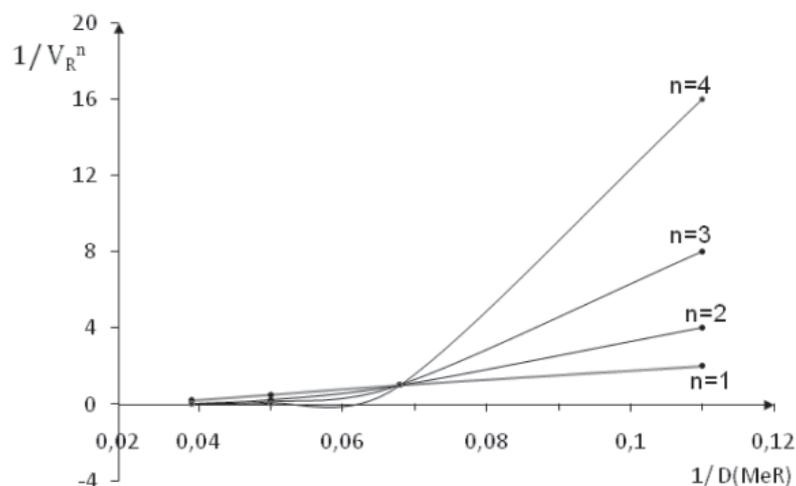


Рис. 5. Метод прямой линии для меди ($n=1$).

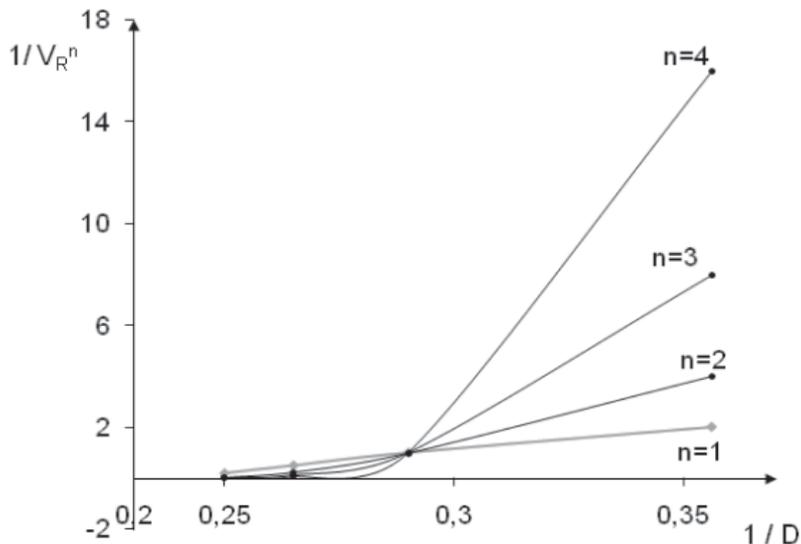


Рис. 6. Метод прямой линии для никеля ($n=1$).

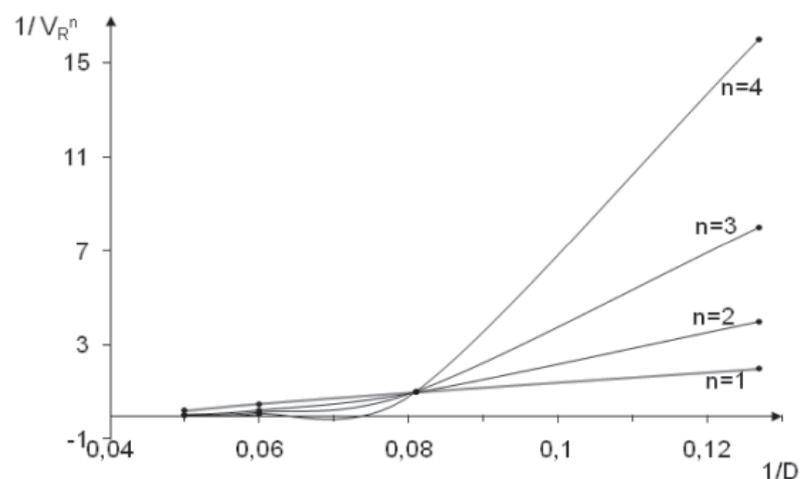


Рис. 7. Метод прямой линии для кобальта ($n=1$).

что только при $n = 1$ наблюдается прямолинейная зависимость, что характерно для всех графиков. Можно предположить, что исследуемые ионы металлов экстрагируются ГК в виде комплексов состава $[\text{Me(II)}]:[\text{МСЦ}] = 1:1$, где $[\text{МСЦ}]$ – металлсвязывающие центры в ГК.

Метод сдвига равновесия. Для подтверждения достоверности полученных результатов о составе комплексов ионов металлов с ГК были проведены расчеты для метода сдвига равновесий. В данном варианте строят график зависимости логарифма коэффициента распределения ($\lg D$) от логарифма концентрации реагента ($\lg C$). По тангенсу угла наклона определяют стехиометрический коэффициент n , который указывает на соотношение компонентов в комплексе (аналогично методу Асмуса). Основная сложность в методе – расчет концентрации реагента (ГК). Так как определить точную молекуляр-

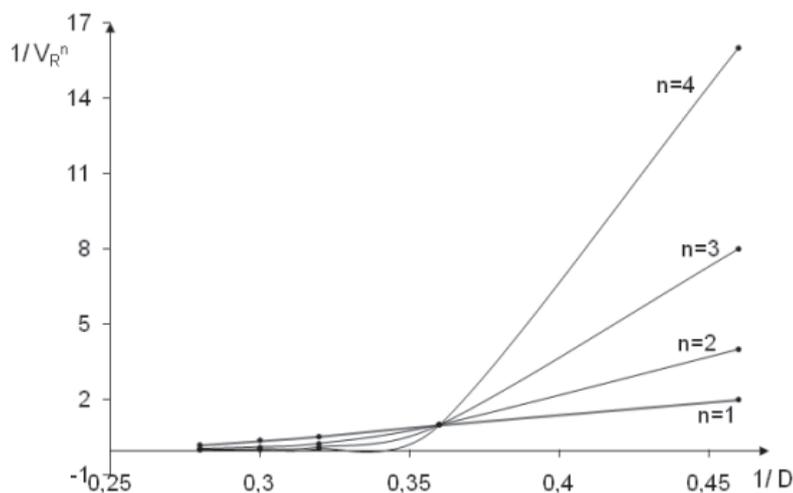


Рис. 8. Метод прямой линии для цинка ($n=1$).

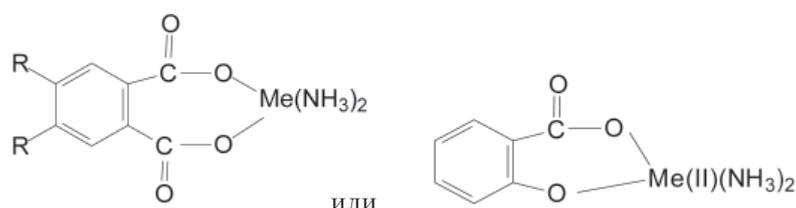
ную массу ГК довольно сложно, то для расчетов взяли среднюю молекулярную массу, которая была определена в работе [8] и приняли равной 73 кДа. Исходя из этой молекулярной массы, рассчитали концентрации ГК и получили графические зависимости для меди, кобальта, никеля и цинка (рис. 9).

Для каждой прямой был найден тангенс угла наклона. В результате мы получили:

- для Cu(II) $\text{tg}\alpha = 1,125$,
т.е. [Cu(II)]:[МСЦ] = 1:1;
- для Co(II) $\text{tg}\alpha = 0,825$,
т.е. [Co(II)]:[МСЦ] = 1:1;
- для Ni(II) $\text{tg}\alpha = 0,81$,
т.е. [Ni(II)]:[МСЦ] = 1:1;
- для Zn $\text{tg}\alpha = 0,76$,
т.е. [Zn(II)]:[МСЦ] = 1:1.

Из приведенных расчетных данных видно, что в целом результаты двух методов сходны. Однако во втором случае получились более заниженные значения, что можно объяснить применением в расчетах среднего значения ММ гуминовых кислот.

Согласно литературным данным [12], в металл-гуматном взаимодействии определяющую роль играют карбоксильные группы, входящие в состав двух основных типов связывающих центров: салицилатных и фталатных. Поэтому можно считать, что в органическую фазу экстрагируются комплексы ГК с ионами металлов следующего состава: $\text{RMe}(\text{NH}_3)_2$, где R – металлсвязывающий центр ГК:



Если предположить, что у рассматриваемых катионов в комплексах с ГК координационное число 4 (исходя из окраски органической фазы), то два координационных места будет занимать ГК, а другие два – две молекулы аммиака. Гипотетические структуры комплексов представлены выше.

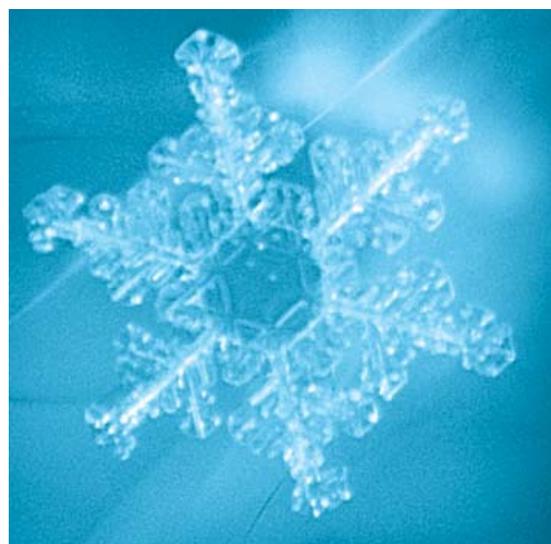
Заключение

Результаты данной работы свидетельствуют о возможности использования метода жидкостной экстракции, с применением в качестве экстрагента гуминовых кислот, растворенных в изоамиловом спирте, для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов. При этом процент извлечения последних может достигать более 95%. Проведение последующего процесса реэкстракции органической фазы 2 моль/л HCl позволяет регенерировать экстрагент на 98%.

Графическими методами установлено, что ионы металлов экстрагируются гуминовыми кислотами в виде комплексов состава [Me(II)]:[МСЦ]=1:1 с координационным числом 4.

Литература

1. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал. Биология. 1998. № 5. Электронный ресурс: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/542.html>.
2. Дёгтев М.И. Экстракция в аналитической химии // Учеб. пособие по спецкурсу. Пермь: ПГУ, 2007. 135 с.
3. Orlov D.S. Soil Organic Matter and Protective Functions of Humic Substances in the Biosphere. A Critical Review and Prospects /





D.S. Orlov, L.K. Sadovnikova // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. NATO Science Series IV: Earth and Environmental Sciences. 2005. P. 37-52.

4. Chen Q. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite / Chen Q., Hills C. D., Yuan M., Liu H., Tyrer M. // J. of Hazardous Materials. 2008. № 153. P. 775-783.

5. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II). Дисс. ... к-та хим. наук. М., 1998. 184 с.

Ключевые слова:

экстракция,
реэкстракция,
гуминовые кислоты,
тяжелые металлы

6. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.

7. Sõukand Ü. Selection of adsorbents for treatment of leachate: batch studies of simultaneous adsorption of heavy metals / Sõukand Ü., Kängsepp P., Kakum R., Tenno T., Mathiason L., Hogland W. // J. Mater Cycles Waste Manag. 2010. № 12. P. 57-65.

8. Вялых Е.А. Получение гумусоподобных веществ из растительного опада / Е.А. Вялых, С.А. Иларионов // Изв.высших учебных заведений. Серии «Химия и химическая технология». 2010. № 7. С. 46-48.

9. Шванцербах Г. Комплексонометрическое титрование / Шванцербах Г., Флашка Г. М.: Химия, 1970. 360 с.

10. Дегтев М.И. Органические реагенты и их комплексные соединения в аналитической химии // Учеб. пособие. Пермь: ПГУ. 2007. 198 с.

11. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 332 с.

12. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дисс. к-та хим. наук. М., 1997. 138 с.



A.V. Zhdanova, E.A. Vyalikh, M.I. Degtev, S.A. Ilarionov

HEAVY METAL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY HUMIC ACIDS

Extraction of heavy metal ions from aqueous solutions in two-phase system isoamyl alcohol -water solution of humic acid has been investigated. The optimal parameters of the medium at which the maximum extraction of metal ions have been determined. The subsequent

reextraction of organic phase by hydrochloric acid of 2 mol/l was shown to transfer up to 98% of the metal ions into water solution. The study of complex formation with the metal-humate interactions by calculation methods (Asmus and straight lines) showed

that the formation of complexes $[Me(II)]:[MBC]=1:1$, where the MBC – metal bounding centers in humic acid.

Key words: extraction, reextraction, humic acids, heavy metals