

УДК 543.544:541.183

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЧВОЙ

А.А. ПАНКИН, В.Н. ЛИННИК, канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК
(Полоцкий государственный университет)

Исследована кинетика сорбции ионов цинка (II), меди (II), кобальта (II), свинца (II) и кадмия (II) в статическом режиме из водных растворов образцами почв. Изучено влияние концентрации и pH на скорость извлечения ионов тяжелых металлов.

Возросшая в последние годы опасность аномального поступления металлов в природную среду в результате несовершенства организации производства обуславливает необходимость новых подходов в оценке функций почв, поскольку негативное действие тяжелых металлов на растения определяется не их суммарным содержанием в почве, а концентрацией подвижных (растворимых) форм.

Одним из основных процессов, ответственных за распределение тяжелых металлов между жидкой и твердой фазами почв, является ионообменная сорбция катионов тяжелых металлов почвами. Протекание этого процесса в гетерогенной системе с развитой поверхностью межфазного контакта имеет сложный характер [1,2]. При этом отмечается зависимость от таких свойств почв, как гранулометрический и минералогические составы, содержание органического вещества и карбонатов, pH, а также от емкости поглощения, химических свойств тяжелых металлов [3, 4],

В данной работе были изучены закономерности поглощения ионов цинка (II), меди (II), кобальта (II), свинца (II) и кадмия (II) в статическом режиме двумя образцами почв: № 1 – верхний горизонт серой почвы и № 2 – песчаная почва. Навески образцов воздушно-сухой почвы массой 4 - 10 г, взвешенные с точностью $\pm 0,01$ г, заливали исследуемым раствором, содержащим определенные концентрации определяемых ионов на фоне 0,025 М ацетатного буферного раствора. Исходное значение pH устанавливали с помощью растворов NaOH и HNO_3 . Время контакта раствора с сорбентом при 25 °С и непрерывном перемешивании составляло 2, 10, 24, 72 и 240 ч. Затем раствор отфильтровывали или центрифугировали и определяли равновесное значение pH раствора с помощью универсального мономера И-130.2. Для анализа отбирали аликвоты раствора 0,5...20 мл. Начальные и равновесные концентрации ионов металлов определяли по известным методикам титриметрически или фотометрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2 [5 - 8].

Исследование проводили при значениях pH исходных растворов 4 и 5, начальных концентрациях внешних растворов – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На основании полученных данных были построены кривые динамики поглощения ионов металлов из растворов в координатах COE – статическая обменная емкость, мкмоль/г, t – время контакта образцов, ч.

Общий вид наблюдаемых зависимостей представлен на рисунке 1 для иона Pb^{2+} .

Наблюдаемые закономерности динамики поглощения ионов всех металлов хорошо описываются уравнениями вида

$$y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e,$$

коэффициент корреляции которых $R \geq 0,99$.

Как следует из полученных результатов, для образцов № 1 и № 2 характерно преимущественное поглощение ионов свинца (II) по сравнению с остальными исследуемыми металлами в условиях эксперимента.

Анализ полученных кривых показывает, что скорость поглощения различных металлов образцами из растворов меняется в течение 2 суток эксперимента, при этом с увеличением времени контакта твердой и жидкой фаз количество поглощенного металла возрастает. За 3 суток наблюдается полное насыщение образцов почв. Этот момент характеризуется наступлением равновесия в исследуемых системах образец почвы - раствор металла. При этом скорость поглощения различных металлов также отличается и со временем постепенно убывает.

Удельные скорости поглощения металлов в наблюдаемых процессах были рассчитаны путем дифференцирования уравнений, описывающих кривые динамики сорбции металлов, и интегрированием во времени.

Общий вид изменения удельных скоростей (o , мкмоль/(г · ч)) поглощения металлов во времени (t, ч) представлен на рисунке 2 для ионов Pb^{2+} .

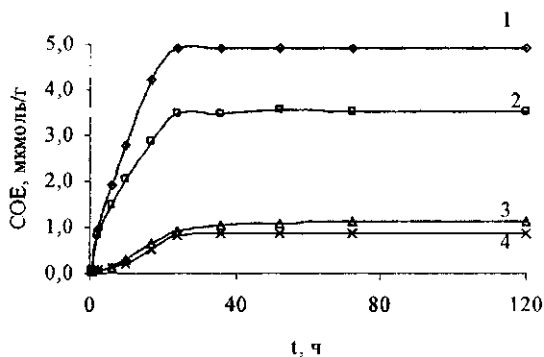


Рис. 1. Динамика поглощения свинца:
 1 – $C_0 = 0,001$ моль/л, pH = 5; 2 – $C_0 = 0,001$ моль/л, pH = 4;
 3 – $C_0 = 0,002$ моль/л, pH = 5; 4 – $C_0 = 0,002$ моль/л, pH = 4. Образец № 1

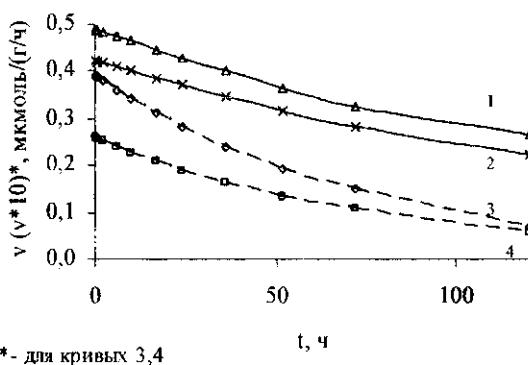


Рис. 2. Скорость поглощения свинца:
 1 – $C_0 = 0,001$ моль/л, pH = 5; 2 – $C_0 = 0,001$ моль/л, pH = 4;
 3 – $C_0 = 0,002$ моль/л, pH = 5; 4 – $C_0 = 0,002$ моль/л, pH = 4. Образец № 1

Как видно из зависимостей изменения скоростей извлечения металлов, начальный этап взаимодействия (до 2 часов) образцов почв с раствором металлов характеризуется наиболее высокой скоростью поглощения для всех металлов при всех значениях pH и начальных концентрациях. Однако наиболее высокие значения скоростей поглощения характерны для процессов извлечения ионов свинца (II) и цинка (II).

На основании сопоставления полученных значений скоростей были составлены сорбционные ряды поглощения металлов в зависимости от скорости извлечения металлов образцами почв (таблица).

Так, в течение первых двух часов контакта скорость поглощения первого иона в ряду превышает скорость извлечения второго указанного металла в 1,5...3 раза, и в 5...7 раз - последнего металла в ряду. Разница в скоростях поглощения металлов по мере приближения к равновесию практически не изменяется, однако при увеличении времени контакта до пяти суток увеличивается в 3...5 раза (по сравнению со вторым указанным металлом) и в 10... 20 раз (относительно последнего металла).

Наблюдаемые закономерности изменения скоростей поглощения ионов металлов почвами из растворов объясняются основными законами химической кинетики. Так, в начальные моменты взаимодействия на поверхности твердой фазы присутствует большое количество разнообразных вакантных сорбционных центров различной природы, активности и доступности. С увеличением же времени контакта фаз происходит постепенное их насыщение по мере связывания ионов металлов из раствора, и в результате их количество уменьшается. Таким образом, снижение скорости поглощения металлов почвами из раствора происходит вследствие уменьшения содержания ионов металлов в жидкой фазе.

На основании полученных результатов был рассчитаны доли поглощения ионов образцами почв. Отмечено, что доля поглощения ионов свинца (II) практически во всех наблюдаемых случаях превышает долю извлечения других исследуемых металлов.

Сорбционные ряды по скоростям извлечения

Образец	Начальная концентрация	pH	t, ч	Ряды по скоростям сорбируемости
№ 1	1 · 10 ⁻³	4	2	<i>Pb > Zn = Co > Cu > Cd</i>
		5	120	<i>Cu > Zn > Pb > Co > Cd</i>
	2 · 10 ⁻⁴	4	2	<i>Zn > Pb > Co > Cu > Cd</i>
		5	120	<i>Zn > Pb = Co = Cu > Cd</i>
	1 · 10 ⁻³	4	2	<i>Zn > Pb = Cu > Co > Cd</i>
		5	120	<i>Pb > Zn = Co = Cu > Cd</i>
2 · 10 ⁻⁴	4	2	<i>Zn > Pb > Cu = Co > Cd</i>	
	5	120	<i>Zn > Pb > Co > Cu > Cd</i>	
№ 2	1 · 10 ⁻³	4	2	<i>Zn > Pb = Co > Cu > Cd</i>
		5	120	<i>Zn > Pb = Co > Cu > Cd</i>
	2 · 10 ⁻⁴	4	2	<i>Zn > Pb = Co > Cu > Cd</i>
		5	120	<i>Zn > Cu > Cd >> Pb >> Co</i>
	1 · 10 ⁻³	4	2	<i>Pb = Co > Cu > Cd > Zn</i>
		5	120	<i>Pb > Co > Cu > Cd > Zn</i>
2 · 10 ⁻⁴	4	2	<i>Pb = Co = Cu > Cd > Zn</i>	
	5	120	<i>Pb > Zn = Co > Cd > Cu</i>	

Преимущественное поглощение ионов свинца происходит, скорее всего, за счет сорбции на активных центрах почвы ионов, образующихся в результате гидролиза соли данного металла, а также образования за счет их комплексообразования с органическими составляющими почвы. При этом с увеличением кислотности раствора доля поглощенного свинца (II) увеличивается.

Таким образом, в результате исследования установлено:

- скорость процесса сорбции ионов тяжелых металлов почвой с ростом концентрации металла во внешнем растворе и увеличением pH возрастает, при этом наиболее высокая скорость извлечения характерна для первых 2 часов контакта почва - раствор металла и не зависит от природы металла;
- данные образцы почв проявляют селективность к извлечению ионов свинца (II).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Разработка научных основ получения ионообменных сорбентов на основе гидролизного лигнина и исследование их эффективности для сорбционной очистки почв» (X04M-181).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пинский Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. - 1998. - № 1. - С. 1348 - 1355.
2. Пантелеева С.М. Методы микромасштабной фронтальной хроматографии в исследовании инактивации тяжелых металлов почвами: Автореф. дис...канд, хим. наук / Бел. гос. ун-т. - Мн., 2004. - 22 с.
3. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. - М.: Высшая школа, 1998. - 287 с.
4. Мотузова Г.С. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое знание, мониторинг. - М.: Эдиториал УРСС, 1999. - 168 с.
5. Азотсодержащие производные лигнина. XII. Аниониты из гидролизного лигнина / Л.Н. Можейко, М.Ф. Громова, В.Н. Сергеева, В.Р. Яуземс // Химия древесины. - 1975. - № 1. - С. 43 - 49.
6. Потапов Г.П., Федорова Э.И., Никулина Л.А. Получение модифицированного гидролизного лигнина с ионообменными свойствами // Химия древесины. - 1988. - № 5. - С. 67 - 69.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. - М.: Химия, 1974.- 336 с.
8. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. -М.: Мир, 1975.- 531 с.