

УДК 543.544:541.183

**МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФИТОМАТЕРИАЛАХ**

*доктор хим. наук, профессор С.А. МЕЧКОВСКИЙ, Е.В. МОЛОТОК,
канд. хим. наук, доцент П.А. ГАЛУШКОВ*

Изучено межфазное распределение ионов тяжелых металлов (железа (III), кобальта (II), меди (II) и никеля (II)) в статических условиях на фитоматериалах, модифицированных путем сульфирования и фосфорилирования в системе водный раствор – сорбент. Составлены сорбционные ряды и рассчитаны коэффициенты распределения ионов металлов в зависимости от концентрации в равновесном растворе.

Исследованиями последних лет установлено [1], что природным материалам можно придавать контролируемые сорбционные свойства посредством модификации их различными реагентами. В качестве источников сырья для получения дешевых сорбентов могут служить, наряду с ископаемыми углями [2], отходы сельского хозяйства [3, 4], в частности, плодовые косточки, скорлупа различных орехов и костный уголь. В сравнении с искусственными полимерами и природными углями сырье на основе отходов сельского хозяйства относится к быстровозобновляемым источникам и является экологически более чистым. К тому же его доступность, а также малое содержание минеральных примесей и развитая структура получаемых сорбентов [5] делают природные материалы одними из перспективных для производства дешевых углеродных сорбентов.

В работе изучено межфазное распределение ионов тяжелых металлов в статическом режиме в системе водный раствор – модифицированный фитосорбент. Модифицированные фитосорбенты получали сульфированием и фосфорилированием сосновой коры, сосновых и еловых шишек.

Установлено минимально необходимое время для достижения равновесия межфазного распределения металла. С этой целью снимались кинетические кривые, представляющие собой графики зависимости величины сорбции от времени контакта раствора с сорбентом. В качестве примера на рис. 1 приведены кинетические кривые для сорбции ионов Cu^{2+} сульфированной кострой при различных размерах частиц сорбента. Как следует из приведенных данных, насыщение сорбента на 60 – 80 % (степень насыщения увеличивается с уменьшением размера частиц) достигается за 1 час после приведения сорбента в контакт с раствором. За 10 часов степень насыщения составляет 90 – 99 %. Полное насыщение достигается в течение суток. С целью гарантирования достижения равновесия исследуемые системы, которые рассматриваются ниже, выдерживались 2 суток.

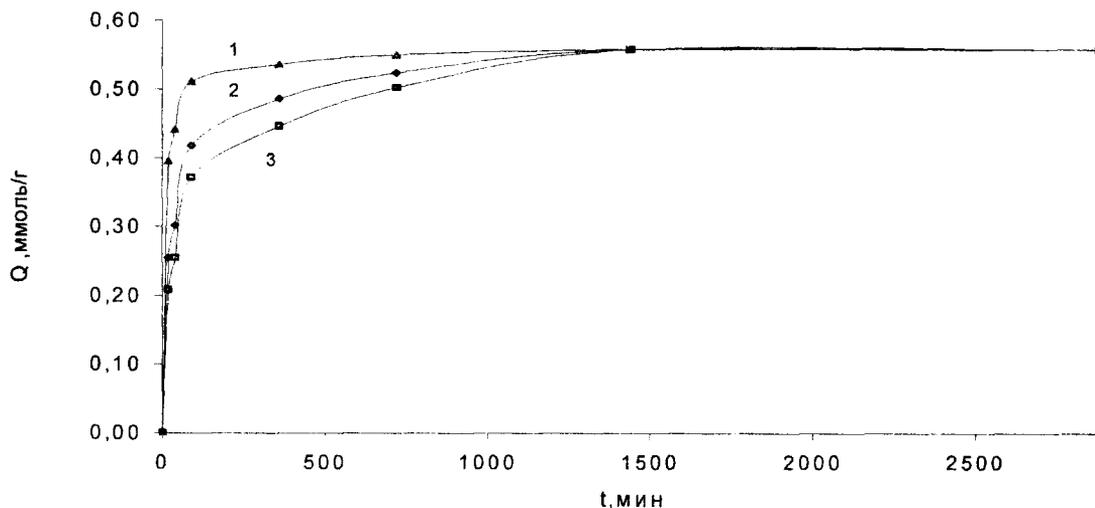


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции меди (II) сульфированной кострой при размерах частиц: 1 – меньше 0,2 мм; 2 – 0,2 – 0,5 мм; 3 – 0,5 – 1 мм

На рис. 2 – 3 приведены примеры изотерм сорбции ионов железа (III), кобальта (II), меди (II) и никеля (II) фитоматериалами, модифицированными путем сульфирования и фосфорилирования. Общей чертой для изученных систем является исключительно высокая сорбция ионов железа (III) в сравнении с другими ионами металлов.

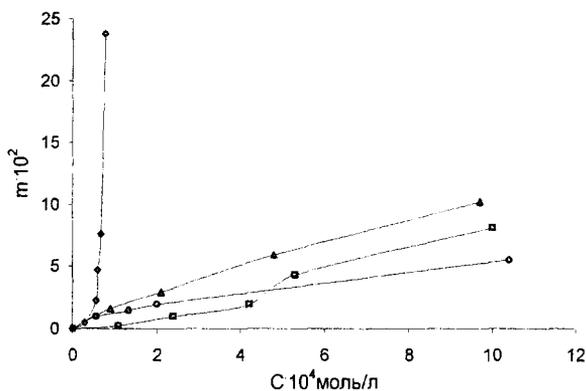


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов металлов сульфированной сосновой корой (СКС): \diamond – Fe (III); \circ – Co (II); \square – Cu (II); Δ – Ni (II)

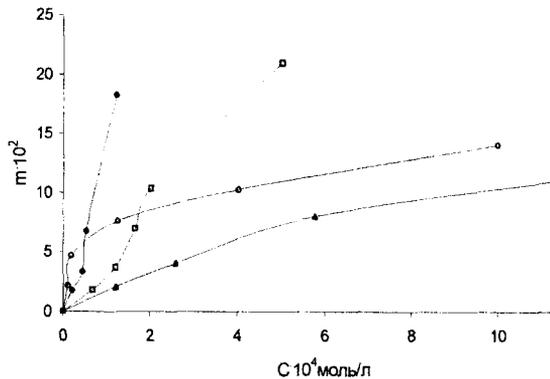


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов металлов сульфированными сосновыми шишками (ШСС): \diamond – Fe (III); \circ – Co (II); \square – Cu (II); Δ – Ni (II)

По ходу изотерм сорбции могут быть составлены сорбционные ряды, которые для ряда сорбентов отчасти изменяются при изменении концентрации металла в растворе (табл. 1).

Таблица 1

Сорбционные ряды ионов металлов

Сорбент	Интервал концентраций, моль/л	Ряд сорбируемости
сосновая кора сульфированная (СКС)	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$Fe^{3+} \gg Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$
	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$Fe^{3+} \gg Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$
сосновая кора фосфорилированная (СКФ)	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$Ni^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$
	$1 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	$Fe^{3+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$
	$1,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$Fe^{3+} \gg Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$
шишки сосновые сульфированные (ШСС)	$1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$	$Co^{2+} \gg Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
	$6 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	$Fe^{3+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
	$1,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$
шишки сосновые фосфорилированные (ШСФ)	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	$Fe^{3+} \gg Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$
шишки еловые сульфированные (ШЕС)	$3 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-4}$	$Co^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
	$1,4 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-4}$	$Fe^{3+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
	$3,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$
шишки еловые фосфорилированные (ШЕФ)	$6 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$Fe^{3+} > Cu^{2+} \approx Co^{2+} \approx Ni^{2+}$
	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$Fe^{3+} \gg Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$

Наряду с очевидной преимущественной сорбцией железа (III) прослеживается относительно низкая сорбция никеля (II). Обращение рядов сорбции с изменением концентрации указывает на сложный характер факторов, определяющих энергетическое состояние ионов как в фазе сорбента, так и в растворе.

На основании полученных результатов рассчитаны коэффициенты межфазного распределения ионов металлов в зависимости от концентрации в равновесном растворе. Примеры концентрационной зависимости коэффициентов распределения приведены на рис. 4. С еще большей выразительностью (в сравнении с изотермами сорбции) на этих графиках проявляется контрастность поведения ионов железа (III) по отношению к двузрядным ионам металлов. Интенсивное возрастание коэффициентов распределения Fe^{3+} с увеличением концентрации во внешнем растворе наблюдается для всех изученных систем.

Отличительной особенностью катионов Fe^{3+} является их четко выраженная жесткость (по Льюису – Пирсону) и связанное с этим высокое сродство с кислородсодержащими функциональными группами, в том числе и фенольными группами сорбентов. Этим групп, как следует из данных рК-спектров, в изучаемых сорбентах содержится достаточно много. У ионов железа (III) проявляется также большое сродство к карбоксильным группам. Это следует, например, из факта очень низкой растворимости ацетата железа (III) [6].

Наблюдаемое anomalous поведение железа (III) может представлять интерес для решения вопросов прикладного характера. В первую очередь – создание предфильтров в технологических очистных (сорбционных) установках для предотвращения загрязнения основных ионообменников ионами железа (III), которые «отравляют» иониты и создают большие трудности при регенерации очистных колонн, что является одним из наиболее важных факторов, определяющих рентабельность очистных установок.

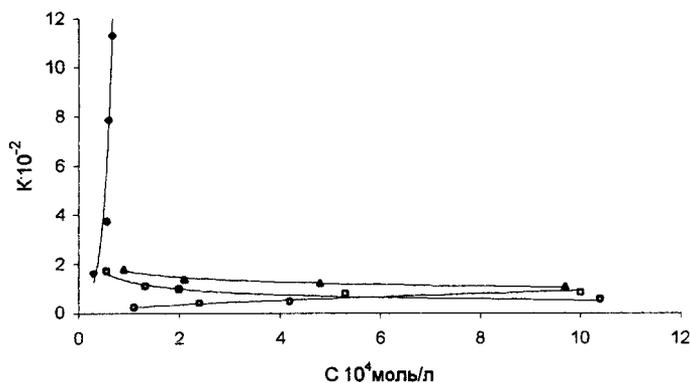


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации металла во внешнем растворе: \diamond – Fe (III); \circ – Co (II); \square – Cu (II); \triangle – Ni (II). Сорбент СКС

В связи с этим создание префильтров на основе дешевых материалов, поддающихся регенерации с малыми затратами реактивов (благодаря низкой брэнстедовской кислотности функциональных групп), могло бы повысить рентабельность установок. В аналитической химии микромасштабные предколонки могут сыграть положительную роль при их комбинировании с концентрирующими картриджами, применение которых в следовом анализе весьма перспективно как одно из наиболее эффективных средств повышения чувствительности методов измерения.

Особенности сорбционного поведения железа (III) в природных условиях крайне мало изучены. Вместе с тем эффекты этих ионов в почвообразовании, а также в функционировании почв, безусловно, велики. Так учеными из Швейцарии [7] установлено, что введение железосодержащих соединений в почву может быть эффективным средством повышения плодородия. Однако информация о механизмах наблюдаемого действия ионов железа практически отсутствует.

В сорбции ионов кобальта (II), никеля (II) и других металлов в противоположность железу (III) наблюдается возрастание коэффициентов распределения с уменьшением концентрации сорбируемого иона в растворе. В особенности это характерно для сорбции на сульфированной и фосфорилированной сосновой коре, сульфированных сосновых шишках, сульфированных еловых шишках.

Для меди (II) характерно промежуточное положение между железом (III), с одной стороны, и кобальтом (II), никелем (II) – с другой. Так, на сульфированной коре и сульфированных еловых шишках имеется некоторое сходство с сорбцией железа (III) – наблюдается рост, хотя и незначительный, коэффициентов распределения с увеличением концентрации раствора. На других сорбентах поведение меди более сложно.

Таким образом, ионообменники на основе фитоматериалов по комплексу сорбционных характеристик не уступают искусственным. Разрабатываемые новые направления модификации исходного природного сырья, являющегося, как правило, отходом промышленного производства, совмещаясь с природной средой, открывают широкие возможности придания ионообменникам заданных емкостных и селективных свойств, обеспечивающих успешную реализацию разнообразных задач по детоксикации загрязненных природных жидких и пористых сред, а также производственных отходов. Главные преимущества новых типов ионообменников – их дешевизна, доступность, естественная воспроизводимость сырья, совместимость с природной средой, возможность вторичного использования в качестве топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей. // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702 – 712.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
3. Абрамов М.В., Тюлина Р.М., Ярославцев В.Т. Углеродный сорбент на основе льняной костры // Журн. прикл. хим. – 1994. – Т. 67, № 5. – С. 867 – 870.
4. Сорбина Т.В. Разработка технологии активных углей из гуза-паи (отхода хлопчатника): Автореф. ... канд. дис. – М., 1993. – 15 с.
5. Багреев А.А., Брошник А.П., Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А. Активный уголь на основе скорлупы грецких орехов // Журн. прикл. хим. – 1999. – Т. 72, № 6. – С. 942 – 946.
6. Заневская Ю.В. Аффинно-хроматографические накопительные системы в исследовании природных объектов: Автореф. дис... канд. хим. наук: 20.00.02 / Белорусский гос. ун-т. – Мн., 1999. – С. 24.
7. Bures G., Bartl L. Magnetisierbare Stoffe zur Reeinflussung von Bodeneigenschaften. Пат. 684089 Швейцария, МКИ⁵ С 01 G 49/02, С 01 G 57/00. Опубл. 15.07.94.