

**В.В. Гончарук, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко,  
А.А. Боголепов, В.Я. Демченко**

## **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ**

*Исследовано применение монтмориллонита, модифицированного полиэтиленимином, для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Установлено, что такой композиционный сорбент достаточно перспективен для очистки сточных вод с  $pH > 3$ . Адсорбционная способность модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам двухвалентных металлов возрастает в ряду:  $Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) \geq Zn(II) > Co(II) \geq Cd(II)$ .*

**Ключевые слова:** монтмориллонит, модифицированный ПЭИ, очистка воды, тяжелые металлы.

**Введение.** Загрязнение вод ионами тяжелых металлов является следствием функционирования многих предприятий, в частности горнодобывающей промышленности и цветной металлургии. Попадание таких ионов в сточные воды происходит в процессе гальванической обработки, покрытия изделий слоями металла, травления и др.

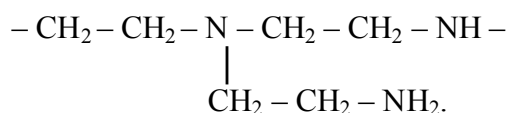
Для обеспечения в первую очередь экологической безопасности, а также в экономических целях ионы тяжелых металлов должны извлекаться из сточных вод. Основными методами очистки воды от ионов тяжелых металлов на сегодняшний день считаются ионный обмен и сорбция. Однако применение ионообменных смол зачастую приводит к неселективной сорбции ионов, поэтому предпочтение в данной отрасли отдается высокоселективным сорбентам, среди которых большое практическое значение имеют матрицы (в основном силикагель, глинистые минералы и др.), покрытые органическими и неорганическими комплексообразующими веществами [1 – 7]. Показано [7], что модифицированные полифосфатами сорбенты на основе каолинита и метакаолинита, оксигидроксида и гидроксида алюминия обладают высокими сорбционными емкостями и коэффициентами распределения по отношению к  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$  и  $Cr(III)$ . Установлен состав образующихся комплексов.

Высокая эффективность использования монтмориллонита с полиэтиленимином, сорбированным на его поверхности (Мт-ПЭИ), для извлечения ионов урана, никеля и кобальта из водных растворов рассмотрена в [8, 9].

© В.В. ГОНЧАРУК, Л.Н. ПУЗЫРНАЯ, Г.Н. ПШИНКО, А.А. БОГОЛЕПОВ, В.Я. ДЕМЧЕНКО, 2011

Цель данной работы – сравнительное исследование сорбции ионов двухвалентных металлов: Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Co(II) и Ni(II) на композиционном сорбенте Мт-ПЭИ.

**Методика эксперимента.** В работе использовали очищенный от примесей монтмориллонит Черкасского месторождения (полная обменная емкость – 0,72 мг-экв/г), соли металлов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и разветвленный ПЭИ фирмы "Fluka":



Полимер содержит три типа функциональных групп с разной основностью: первичные ( $-\text{NH}_2$ ), вторичные ( $-\text{NH}-$ ) и третичные ( $-\text{N}<$ ) аминогруппы, соотношение которых изменяется в зависимости от процесса его получения. Молекулярная масса макромолекулы ~ 2000, элементарного звена – 129 Да.

Ионную силу растворов ( $I$ ) устанавливали с помощью  $\text{NaClO}_4$ .

*Приготовление модифицированного (композиционного) сорбента Мт-ПЭИ.* Навеску пылевидного минерала (25 г) переносили в стакан и наливали 150 см<sup>3</sup> 0,05 М раствора ПЭИ. Систему перемешивали до состояния однородной суспензии, с помощью NaOH устанавливали pH 9 и встряхивали в течение 15 мин. После отстаивания сорбент отделяли декантацией и центрифугированием. Полученный образец многократно промывали дистиллированной водой для удаления слабозакрепленного ПЭИ, высушивали при 60°C и растирали до получения фракции < 0,25 мм. Концентрацию ПЭИ, оставшегося в растворе, который контактировал с монтмориллонитом, определяли спектрофотометрически в УФ-области по собственному поглощению полимера ( $\lambda = 210$  нм) и поглощению комплекса Cu(II) с ПЭИ ( $\lambda = 280$  нм) на спектрофотометре Specord UV-VIS с использованием кварцевых кювет [10]. Содержание полимера в композиционном сорбенте составляло 350,4 мг на 1 г сорбента (2,71 ммоль/г).

Сорбцию металлов изучали в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см<sup>3</sup>, навеска сорбента Мт-ПЭИ – 0,100 г, исходная концентрация металлов –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней равновесные концентрации металлов атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115-М1:  $\lambda = 324,7$  нм для Cu(II),  $\lambda = 228,8$  нм для Cd(II),  $\lambda = 283,3$  нм для Pb(II),  $\lambda = 213,9$  нм для Zn(II),  $\lambda = 240,7$  нм для Co(II) и  $\lambda = 232,0$  нм для Ni(II).

Величину сорбции ( $a_s$ , мкмоль/г), коэффициент распределения ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) и степень очистки (СО, %) рассчитывали по формулам

$$a_s = (C_0 - C_p) \frac{V}{m},$$

$$K_d = \left( \frac{C_0 - C_p}{C_p} \right) \cdot \frac{V}{m},$$

$$\text{СО} = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100,$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходные и равновесные концентрации металлов, мкмоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объём водной фазы: дм<sup>3</sup> при расчете  $a_s$  или см<sup>3</sup> при расчете  $K_d$ ;  $m$  – навеска минерала, г.

**Результаты и их обсуждение.** Влияние рН и ионной силы на сорбцию металлов. На рис. 1 показано влияние рН и ионной силы растворов на сорбцию Cu(II), Cd(II), Pb(II) и Zn(II) природным и модифицированным монтмориллонитами. Известно [11], что сорбция двухвалентных металлов природной формой монтмориллонита в интервале рН 3 – 9 протекает по двум механизмам: образование внешнесферных комплексов на базальной поверхности минерала в межслоевом пространстве за счет ионного обмена; с повышением ионной силы величина сорбции, обусловленная этим механизмом, снижается (см. рис. 1, кривые 1 – 3); образование внутрисферных комплексов на боковой поверхности минерала за счет комплексообразования с амфотерными алюминольными (силанольными) группами, не зависящее от ионной силы раствора.

Как видно из рис. 1, для всех исследованных металлов преимущественным механизмом сорбции на природной форме монтмориллонита в интервале рН 3 – 7 является ионный обмен в межслоевом пространстве, поскольку с увеличением ионной силы раствора величины сорбции уменьшаются.

Сорбция двухвалентных металлов на композиционном сорбенте практически не зависит от ионной силы раствора (см. рис. 1, кривые 4 – 6), что свидетельствует о связывании ионов металлов аминными группами ПЭИ, так как комплексообразование металлов с ПЭИ не зависит от ионной силы раствора [12]. Исключением в исследованном ряду металлов является кадмий, для которого наблюдается небольшое уменьшение показателей сорбции с ростом ионной силы раствора. По-видимому, здесь часть ионов кадмия сорбируется на композиционном сорбенте в результате ионного обмена в межслоевом пространстве монтмориллонита, однако увеличение показателей сорбции по сравнению с природной формой минерала свидетельствует о связывании части ионов металла активными

группами полимера, как было показано в работе [8], в которой аналогичная ситуация описана для кобальта.

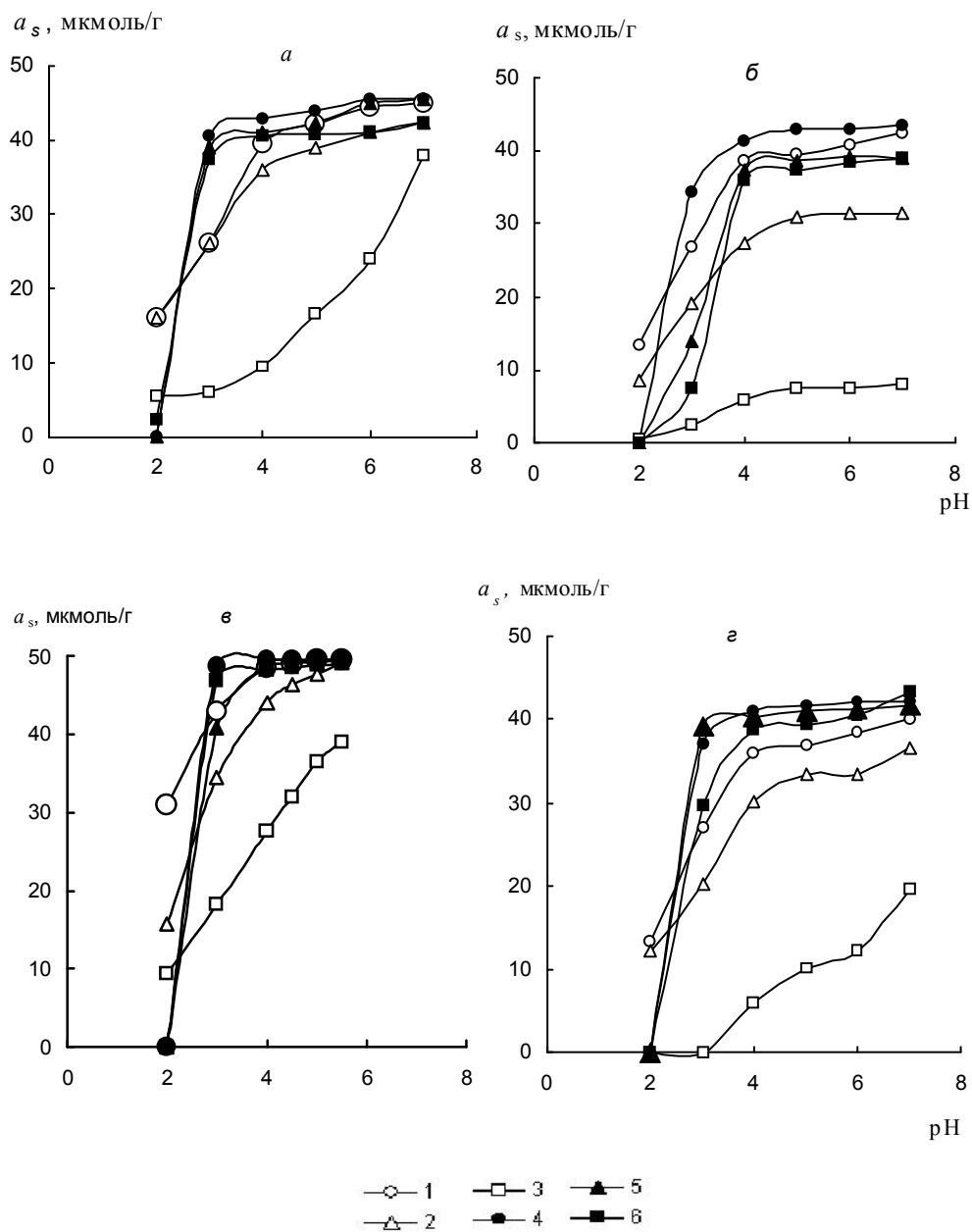


Рис.1. Зависимость величин сорбции  $\text{Cu(II)}$  (а),  $\text{Cd(II)}$  (б),  $\text{Pb(II)}$  (в) и  $\text{Zn(II)}$  (г) от pH и ионной силы раствора на природном (1–3) и модифицированном ПЭИ (4–6) монтмориллонитах. Ионная сила: 0 (1, 4), 0,01 (2, 5), 0,1 (3, 6)

Максимальная величина сорбции металлов достигается при pH 3 – 4 (соответствует равновесному значению pH 5 – 6), что соответствует значению pH начала комплексообразования металлов с ПЭИ [13 – 16]. При значении pH 2 процесс сорбции вообще не наблюдается, что позволяет проводить регенерацию сорбента, подкисляя раствор до этого значения pH (вымывание ПЭИ при этом составляет всего 0,25% [9]).

На рис.1, в показано, что свинец полностью удаляется из раствора композиционным сорбентом уже при  $pH > 3$ . Это обусловлено сильным смещением равновесного значения pH раствора после внесения в него сорбента Мт-ПЭИ, как уже отмечалось выше. При таком повышении pH происходит образование нерастворимого гидроксида свинца (значение pH начала осаждения, рассчитанное по произведению растворимости, приведенному в работе [17], составляет ~ 6), что и приводит к полному извлечению свинца из водного раствора. Для остальных металлов начало осаждения нерастворимых гидроксидов происходит при  $pH > 7$ , поэтому полного гидролиза последних не наблюдается. Для предупреждения осаждения нерастворимых гидроксидов металлов все дальнейшие эксперименты были проведены при исходном значении pH 3.

Во всех случаях более значительное увеличение показателей сорбции на композиционном сорбенте по сравнению с природной формой минерала происходит при более высоких значениях ионной силы раствора, что позволяет рекомендовать монтмориллонит, модифицированный ПЭИ, для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Это подтверждается значениями коэффициентов распределения, рассчитанных при извлечении всех исследованных металлов из растворов с величинами ионной силы, равными 0,01 и 0,1, и pH 3; 5 и 7 (табл.1).

*Таблица 1. Влияние ионной силы раствора (I) и pH на значения коэффициентов распределения металлов*

$I(\text{NaClO}_4)$	Сорбент	pH	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Co(II)	Ni(II)
			$K_d, \text{ см}^3/\text{г}$					
0,01	Мт-ПЭИ	3	1770	200	1070	1800	220	1430
		5	2830	1720	30750	2310	400	1500
		7	5060	1770	49500	2530	450	1860
	Монтмориллонит	3	540	310	1110	350	–	850
		5	2280	820	6350	1000	–	1240
		7	2830	850	28910	1400	–	1310

Продолжение таблицы 1.

0,1	Мт-ПЭИ	3	1500	90	7440	740	610	1440
		5	2200	1500	16120	1640	840	1510
		7	2830	1770	24500	3290	980	1540
	Монтмориллонит	3	70	30	290	0	–	50
		5	246	90	890	130	–	80
		7	1580	100	1770	320	–	210

*Изотермы сорбции.* Получены изотермы сорбции ионов двухвалентных металлов на модифицированной (рис. 2, а, б, кривые 2, 4, б) и природной формах монтмориллонита (кривые 1, 3, 5) при рН 3. Для некоторых металлов приведены значения, полученные в оптимальной области сорбции на природной форме монтмориллонита при рН 5,5. Проведена обработка в соответствии с уравнением Ленгмюра. Значения максимальной адсорбции ионов металлов (табл. 2) на композиционном сорбенте в 1,5 – 6 раз выше по сравнению с природной формой монтмориллонита. Наибольшее сродство модифицированный монтмориллонит проявляет по отношению к ионам Cu(II) и Pb(II).

Таблица 2. Значения максимальной сорбции металлов ( $a_{s,max}$ ), рассчитанные по уравнению Ленгмюра

Металл	Сорбент	$a_{s,max}$ , мкмоль/г
Cu(II)	Мт-ПЭИ	263,16
	Монтмориллонит	40,16
Pb(II)	Мт-ПЭИ	135,14
	Монтмориллонит	96,15
Ni(II)	Мт-ПЭИ	78,13
	Монтмориллонит	31,65
Zn(II)	Мт-ПЭИ	68,49
	Монтмориллонит	26,39
Co(II)	Мт-ПЭИ	57,14
	Монтмориллонит	43,86
Cd(II)	Мт-ПЭИ	52,36
	Монтмориллонит	26,95

Как видно из рис. 2, а, б, адсорбционная способность композиционного сорбента Мт-ПЭИ по отношению к ионам двухвалентных металлов возрастает в ряду: Cu(II)>Pb(II)>Ni(II)>Zn(II)>Co(II)>Cd(II), что практически совпадает с рядом устойчивости комплексов  $ML_2$  (Cu>Ni>Zn>Co) (где М – ион металла, L – элементарное звено ПЭИ),

приведенных в работах [14–16] ( $\lg \beta$ : Cu – 16,6; Pb – 12,53; Ni – 15,8; Co – 15,6; Cd – 7,84). Исключение составляют ионы свинца, однако теми же авторами было показано, что, в отличие от других двухвалентных металлов, свинец вследствие высоких размеров своего атома, помимо комплексов состава  $ML_2$ , способен образовывать комплексные соединения с ПЭИ состава  $M_2L_3$  ( $\lg K=23,06$ ), в которых атомы металла соединены между собой мостиковыми связями. Кроме того, сравнивать литературные данные констант устойчивости металлов с ПЭИ достаточно сложно, поскольку на их абсолютные величины могут влиять такие факторы, как структура полимера (наличие аминогрупп разной основности), его молекулярная масса и даже ионная сила раствора [16].

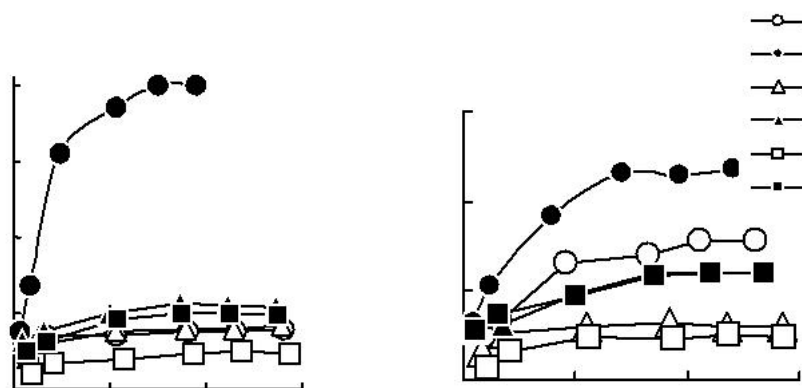


Рис. 2. Изотермы сорбции Cu(II) (1, 2), Co(II) (3, 4) и Cd(II) (5, 6) (а) и Pb(II) (1, 2), Ni(II) (3, 4) и Zn(II) (5, 6) (б) на природном (1, 3, 5) и модифицированном ПЭИ (2, 4, 6) монтмориллонитах. Ионная сила – 0,01;  $pH_0$  3

Вследствие этого сорбционная емкость композиционного сорбента по отношению к ионам Pb(II) выше, чем для Cd(II), Zn(II), Co(II) и Ni(II), несмотря на небольшую устойчивость комплексных соединений Pb(II) – ПЭИ.

*Влияние дозы сорбента.* Для оценки степени извлечения ионов двухвалентных металлов композиционным сорбентом исследовано влияние дозы сорбента (рис. 3, а, б). Как видно, при дозе сорбента 4 г/дм<sup>3</sup> степень извлечения ионов тяжелых металлов (в зависимости от их природы) из слабоминерализованной воды ( $I=0,01$ ) возрастает на 15 – 20% (в случае меди – до 45%) с использованием композиционного сорбента по сравнению с природной формой монтмориллонита.

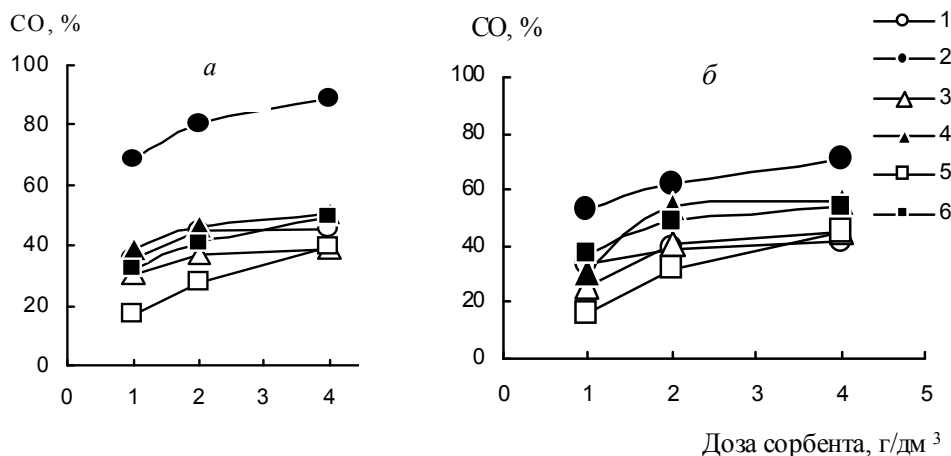


Рис. 3. Влияние дозы сорбента на степень очистки водного раствора от  $\text{Cu(II)}$  (1, 2),  $\text{Co(II)}$  (3, 4),  $\text{Cd(II)}$  (5, 6) (а) и  $\text{Pb(II)}$  (1, 2),  $\text{Ni(II)}$  (3, 4),  $\text{Zn(II)}$  (5, 6) (б) природным (1, 3, 5) и модифицированным ПЭИ (2, 4, 6) монтмориллонитами. Ионная сила – 0,01;  $\text{pH}_0$  3

**Выводы.** Таким образом, показана возможность применения монтмориллонита, модифицированного ПЭИ, для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Особенно перспективным является применение данного композиционного сорбента для очистки сточных вод с кислым и нейтральными значениями pH, в то время как природные сорбенты в таких условиях практически неэффективны. Кроме того, возможно использование композиционного сорбента с целью селективного извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$ . Оценена сорбционная емкость сорбента по отношению к исследованным металлам.

**Резюме.** Досліджено застосування монтморилоніту, модифікованого ПЕІ, для вилучення іонів важких металів із водних розчинів. Встановлено, що такий композиційний сорбент є перспективним для очистки стічних вод зі значеннями  $\text{pH} > 3$ . Адсорбційна здатність модифікованого монтморилоніту по відношенню до іонів двохвалентних металів зростає в ряду:  $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)} \geq \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} \geq \text{Cd(II)}$ .



V.V. Goncharuk, L.N. Puzyrnaia, G.N. Pshinko,  
A.A. Bogolievov, V.Ya. Demchenko

## COMPARATIVE STUDY OF HEAVY METAL IONS FROM WATER SOLUTIONS BY MONTMORILLONITE, MODIFIED POLYETHYLENIMINE

### Summary

Investigated the use of montmorillonite modified with PEI, for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions. Found that the use of such a composite sorbent is promising for the treatment wastewater, acid and neutral pH. The adsorptive capacity of the modified montmorillonite with respect to divalent metal ions increases in the series: Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) ≥ Zn(II) > Co(II) ≥ Cd(II).

1. Paiva de L.B., Morales A.R., Dnaz F.R.V. // Appl. Clay Sci. – 2008. – **42**. – P.8 – 24.
2. Liu P. // Ibid. – 2007. – **38**. – P.64 – 76.
3. Ghoul M., Bacquet M., Morcellet M. // Water Res. – 2003. – **37**. – P.729 – 734.
4. Jung Y., Kim S., Park S.-J., Kim J.M. // Colloids and Surfaces, A. – 2008. – **313/314**. – P.162 – 166.
5. Gao B., An F., Liu K. // Appl. Surface Sci. – 2006. – **253**. – P.1946 – 1952.
6. An F., Gao B. // J. Hazard. Materials. – 2007. – **145**. – P.495 – 500.
7. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Теор. и эксперим. химия. – 1999. – **35**, №3. – С.167 – 170.
8. Гончарук В.В., Пузырная Л.Н., Пишико Г.Н., Боголепов А.А., Демченко В.Я. // Химия и технология воды. – 2010. – **32**, №2. – С.125 – 134.
9. Пишико Г.Н., Пузырная Л.Н., Косоруков А.А., Гончарук В.В. // Радиохимия. – 2010. – **52**, №3. – С.247 – 253.
10. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин М.А. Полиэтиленимин. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
11. Боголепов А.А. // Радиохимия. – 2009. – **51**, № 1. – С.84–90.
12. Пишико Г.Н. // Химия и технология воды. – 2008. – **30**, № 4. – С. 358 – 365.
13. Осипова Е.А. // Соросовский образовательный журн. – 1999. – № 8. – С.40 – 47.
14. Jarvis N.V., Wagener J.M. // Talanta. – 1995. – **42**, N2. – P.219 – 226.
15. Kislenco V.N., Olynyk L. P. // J. Polym. Sci., A. – 2002. – **40**, N7. – P. 914 – 922.
16. Ruey-Shin Juang, Ming-Nan Chen // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – **35**, N6. – P. 1935 – 1943.
17. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.

Ин-т коллоид. химии  
и химии воды им. А.В.Думанского  
НАН Украины, г. Киев

Поступила 01.10.2010