

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГИДРОГЕЛЯМИ

Г.Н. Никовская, Н.В. Годинчук, Ю.М. Самченко

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко
НАН Украины, г. Киев

Поступила 07.02.2011 г.

Представлены результаты удаления тяжелых металлов меди (II) и железа (III) из индивидуальных, смешанных растворов и природной воды путем сорбции гидрогелями. Используются сополимерные акриловые гидрогели и агар-агар. Установлено, что сорбция тяжелых металлов происходит синхронно с набуханием гидрогелей. Степень их удаления (до 99% из индивидуальных растворов с концентрацией 2 мМ, до 95% из природной воды) и прочность удерживания максимальны у сополимера акриламида и акриловой кислоты.

Ключевые слова: десорбция, сополимерные гидрогели, сорбция, тяжелые металлы.

Введение. Для удаления тяжелых металлов (ТМ) из воды широко используют методы, основанные на сорбции этих металлов различными материалами, которые должны быть не токсичны, прочно их связывать, легко отделяться от очищенной воды. В последнее десятилетие разработаны и активно изучаются полиэлектролитные гели, которые при набухании могут сорбировать разнообразные вещества из внешней среды, а при изменении условий инкубации обратимо изменять свой объем (коллапсировать), отдавая ранее сорбированные вещества во внешнюю среду [1 – 3]. Такие обратимые фазовые переходы гидрогелей из набухшего состояния в сколлапсированное и обратно позволяют использовать их для адресной доставки лекарственных средств и создания биосовместимых материалов в медицине, для стабилизации наночастиц металлов в органическом катализе, очистки жидкостей и газов от различных загрязняющих веществ, удерживания влаги в почвах для растениеводства, иммобилизации ферментов для биотехнологий [1 – 6] и др.

Вышеизложенное свидетельствует о целесообразности и перспективности использования гидрогелей для извлечения ТМ из водных растворов. Однако в современной литературе этот вопрос освещен недостаточно. Можно упомянуть лишь несколько работ, связанных с удалением ТМ

с помощью гидрогелей. Так, в [7] была показана возможность эффективной сорбции катионов меди, свинца, ртути, кальция, уранила с образованием хелатных соединений с синтетическим гидрогелем на основе акрилата сахарозы. Сополимерный гидрогель акриламида (АА) и акриловой кислоты (АК), предназначенный для очистки радиоактивных сточных вод, эффективно сорбировал катионы Cs^+ , Sr^{2+} , Eu^{3+} , что обусловлено их сродством к карбоксильной группе гидрогеля [8, 9]. Для избирательной сорбции ионов стронция в присутствии бария был использован принцип узнавания и связывания ионов металлов методом внедрения в гелевую структуру и последующего удаления шаблонного макрокомплекса диакрилата стронция [10]. Связывание иона стронция происходило с высокой скоростью (в течение 5 мин) и селективностью, достигая 50 – 60% от исходного при сорбционной емкости до 3 мг-экв/г сорбента. Сополимерные акриловые гидрогели могут быть использованы также для очистки сточных вод от красителей [11 – 13].

Цель данной работы – изучение сорбционного метода удаления тяжелых металлов (на примере меди и железа в форме катионов и наноразмерных отрицательно заряженных гуминовых комплексов) из водных растворов сополимерными гидрогелями на основе акриловых мономеров.

Методика эксперимента. Тест-объектами исследования служили сополимерные акриловые гидрогели на основе мономеров акрилового ряда, синтезированные по методике, детально описанной в [4]. Использовали следующие гели: АА-АН (62,5:37,5) – сополимерный гель акриламида и акрилонитрила; ПААГ – гомополиакриламидный гель; АА-АК – сополимерный гель акриламида и акриловой кислоты (50:50). Концентрация сшивающего агента, в качестве которого использовали N,N' -метилен-бис-акриламид, составляла 0,654%. Гелеобразование осуществляли в водной среде при комнатной температуре и инициировали посредством окислительно-восстановительной системы персульфат калия – метабисульфит натрия. Гранулы гидрогелей с размером частиц ~ 1 мм отмывали от остаточных мономеров и высушивали в вакууме. Кроме того, был испытан природный гидрогель агар-агар в виде пластинок ($l = 2 - 5$ мм, $d = 0,1 - 0,2$ мм).

В качестве модельных тяжелых металлов выбраны ионы меди и железа в виде сульфатов ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации "х.ч"), а также отрицательно заряженные гуминовые комплексы меди и железа, полученные при соотношении $Me : ГК$ 1 : 6 и продолжительности контакта двое суток. Адсорбцию и десорбцию соединений ТМ изучали при перемешивании их на круговой качалке (228 об./мин) в течение одного часа.

Исходную C_0 и остаточную концентрации $C_{ост}$ металлов после отделения носителя с сорбированным металлом от раствора и концентрацию

десорбированного металла определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. При изучении десорбции ТМ гранулы гидрогеля с сорбированным металлом отделяли от сорбционного раствора (фильтрованием через широкопористый бумажный фильтр или четыре слоя марли, центрифугированием), заливали аликвотой дистиллированной воды, выдерживали в течение одних суток, декантировали жидкую фазу и определяли содержание в ней десорбированных ТМ (C_d). Степень адсорбции (A , %), десорбции (D , %) и удельную адсорбцию (a , мг/г) металлов рассчитывали по следующим формулам:

$$A = (C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot 100 / C_0;$$

$$D = C_d \cdot 100 / C_0 - C_{\text{ост}};$$

$$a = C_0 - C_{\text{ост}} / m,$$

где m – масса сухого геля, г/дм³.

Набухание гидрогелей в водных растворах изучали волнометрическим методом при пассивном контакте (без перемешивания) [14, 15]. Степень набухания (Q) определяли по формуле

$$Q = V \cdot g / m_0,$$

где m_0 – масса исходного гидрогеля, г/дм³; V – объем поглощенной жидкости, см³; g – ее плотность, г/см³.

Для сопоставления количества карбоксильных групп в гидрогелях, легкодоступных для взаимодействия с соединениями тяжелых металлов, применяли, в соответствии с [16], метод прямого титрования одинаковых навесок размолотых в порошок гелей, суспендированных в аликвотах дистиллированной воды, 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

Результаты и их обсуждение. Используемые в данной работе полимерные гели, содержащие активные карбоксильные группы, являются слабыми катионитами, способными сорбировать катионы тяжелых металлов по ионообменному механизму. В природных водных системах ТМ могут находиться как в виде катионов, так и в виде разнообразных комплексов, из которых наиболее распространены гуминовые и фульвиновые. Данных о взаимодействии этих отрицательно заряженных наночастиц с гидрогелями, обладающими размером пор ~ 10 нм [4], в литературе не имеется.

Фундаментальным свойством полимерных гидрогелей является способность к набуханию в растворителе (и поглощению компонентов ра-

створа), обуславливающая особенности их поведения в различных процессах. Набухание исследованных гидрогелей во всех изученных растворах (а также дистиллированной воде) описывается кривыми насыщения, аналогичными приведенным на рис. 1, а. Кинетика набухания гелей в растворе сульфата меди (2 мМ) была сопоставлена с кинетикой сорбции ионов металла (рис. 1, б). Процессы поглощения жидкой фазы гидрогелями (набухание) и сорбции металла наиболее быстро протекают в начальный период взаимодействия в системах гидрогели – раствор сульфата меди, а равновесные значения обоих параметров достигаются примерно за один – два часа, что указывает на синхронность данных процессов.

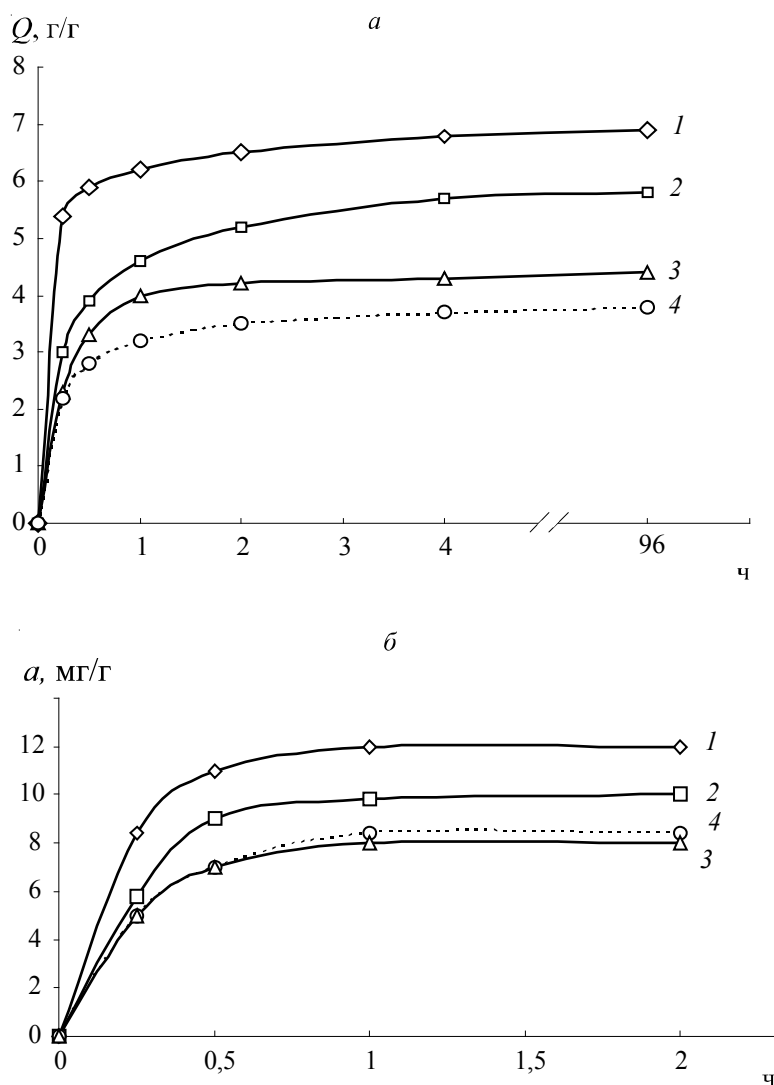


Рис. 1. Кинетика набухания гелей (а) и сорбции меди (б) полимерными гелями: 1 – АА-АК, 2 – ПААГ, 3 – АА-АН, 4 – агар-агар.

Результаты изучения адсорбции соединений ТМ гелевыми сорбентами, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что наибольшей сорбционной емкостью обладает сополимер акриламида и акриловой кислоты – АА-АК. Этот гель имеет максимальное (по сравнению с другими изученными гидрогелевыми системами) количество легкодоступных карбоксильных групп.

Таблица 1. Удельная адсорбция (a , мг/г) соединений меди и железа из индивидуальных растворов гелевыми носителями

Соединения тяжелых металлов	a , мг/г			
	АА	АА-АН	АА-АК	Агар-агар
Cu (II)	9,8	8,4	12,0	7,9
Cu Г	8,0	8,0	8,8	4,4
Fe (III)	7,7	7,2	9,3	6,9
Fe Г	8,0	6,4	7,2	6,0

Примечание. Исходные концентрации Cu^{2+} – 160, Fe^{3+} – 116, ионов металлов в составе гуматных комплексов $\text{Cu} - \Gamma$ – 120, $\text{Fe} - \Gamma$ – 110 мг/дм³ (Γ – гуматы); $m = 12,5$ г/дм³. Продолжительность контакта – одни сутки.

Методом прямого титрования установлено, что количество карбоксильных групп в гидрогелях АА-АК, АА-АН, АА, агар-агар соотносится соответственно как 20 : 3 : 2 : 2. В водных растворах происходит ионизация карбоксильных групп гидрогелей, которых больше всего у сополимера на основе АА – АК. Поэтому можно ожидать максимальную сорбционную активность по отношению к соединениям ТМ именно у данного сополимера. На рис. 2 показано, что эффективность адсорбции соединений ТМ гидрогелями соответствует ряду: $\text{Fe (III)} > \text{Cu (II)} > \text{Cu-Г} \sim \text{Fe-Г}$.

Для оценки сорбционного потенциала гидрогеля АА-АК в отношении ионов тяжелых металлов по сравнению с другими сорбентами была определена его статическая обменная емкость (СОЕ), равная 3,8 мг-экв/г, в соответствии с [17] из раствора, содержащего 20 мМ CuCl_2 и 50 мМ NaCl , при $V:m = 100$ и продолжительности контакта один час. По данным [18], СОЕ по меди составляет 7 мг-экв/г для анионообменника на основе полиакрилонитрила; 4,3 – для катионита КУ-2 [19]; 1,7 – для вермикулита [20]; 0,63 – для древесных опилок [21]. Приведенные величины СОЕ для различных сорбентов позволяют отнести гидрогель АА-АК к эффективным селективным сорбентам тяжелых металлов.

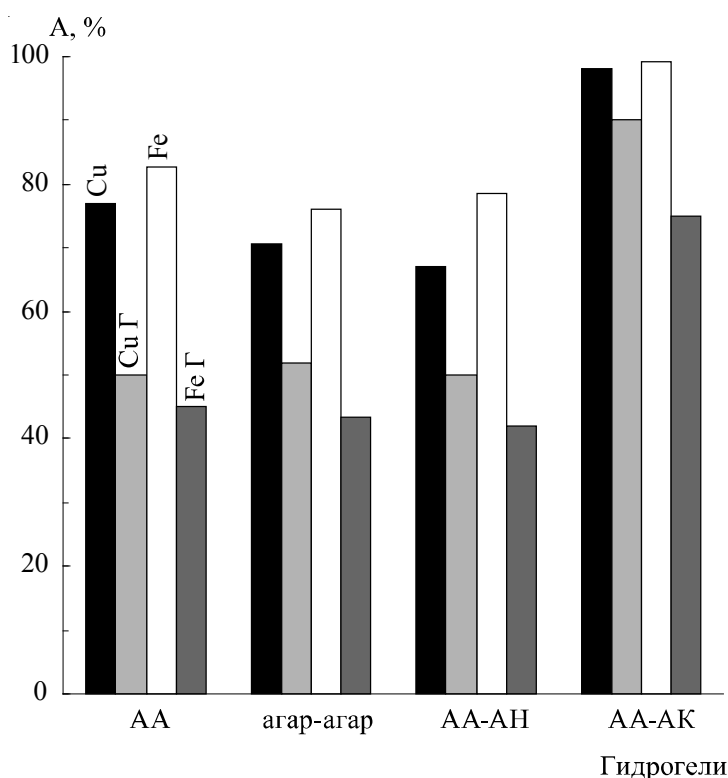


Рис. 2. Эффективность адсорбции (A, %) соединений металлов гидрогелями.

При исследовании десорбции соединений ТМ в дистиллированной воде показано (рис. 3), что наиболее прочно они удерживаются сополимерным гелем AA-AK. Необходимо подчеркнуть, что в целом отрицательно заряженные гуминовые комплексы меди и железа значительно хуже сорбируются и слабее удерживаются, чем медь и железо в форме катионов. Трехвалентный катион железа лучше сорбируется и прочнее удерживается гелевыми носителями, чем двухвалентный катион меди, в отличие от гуминового комплекса, где наблюдается противоположная закономерность – более эффективное и прочное связывание Cu – Г.

Изучена также эффективность сорбции и десорбции ионов тяжелых металлов на примере меди в зависимости от исходной степени гидратации гидрогелевых матриц полиакриламида и сополимера акриламида и акриловой кислоты. В одном случае к набухшим в определенном объеме дистиллированной воды гидрогелям прибавляли раствор соли металла такого же объема, перемешивали в течение одного часа и определяли равновесную концентрацию ТМ. Затем отделяли частицы гидрогеля центрифугированием, десорбировали ТМ дистиллированной водой и определяли концентрацию десорбированного металла. В другом случае набухание

высушенного гидрогеля происходило в растворе сульфата меди с концентрацией вдвое меньшей, чем в первом случае (для того, чтобы уравнять исходные концентрации иона металла).

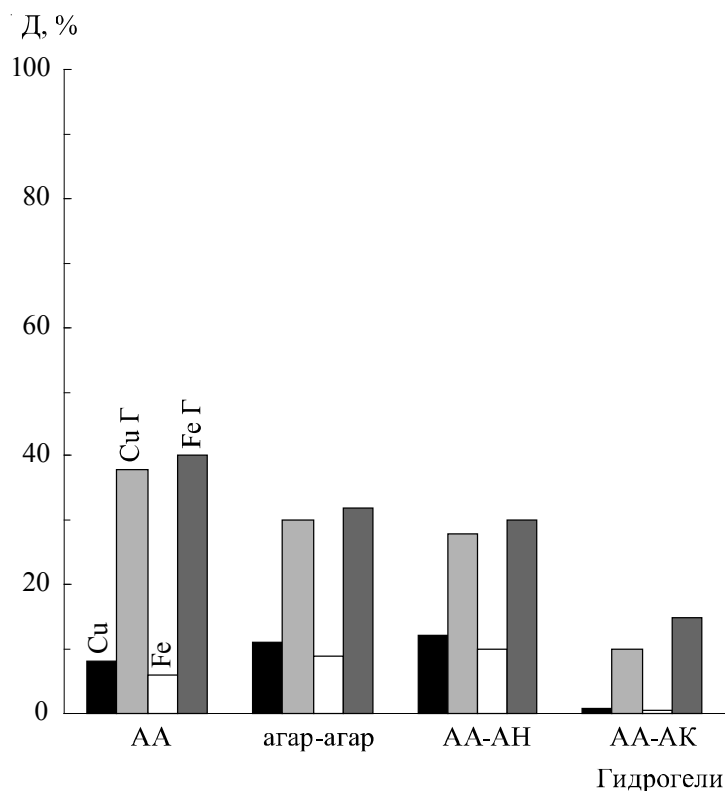


Рис. 3. Эффективность десорбции (D,%) соединений металлов с гидрогелей.

Установлено (табл. 2), что эффективность сорбции ТМ в вариантах с сухим и набухшим гидрогелями близка. Однако полученные данные по десорбции свидетельствуют, что прочность удерживания иона металла при сорбции высушенным гидрогелем значительно выше, чем при сорбции уже набухшим гидрогелем. Это значит, что набухший в дистиллированной воде гель очень прочно удерживает воду и при используемой концентрации электролит CuSO_4 не способен привести к ее вытеснению, но может лишь равномерно распределяться в гидратной сфере набухшего гидрогеля. Отметим, что в случае гидрогеля AA-AK эффективность связывания тяжелого металла существенно выше, чем геля AA.

Таблица 2. Влияние исходной степени гидратации (со)полимерных матриц на эффективность адсорбции/десорбции меди (А/Д)

Гидрогель	Параметры взаимодействия Cu (II) с гидрогелями	
	А, %	Д, %
АА-АК набухший	97,0	40,0
АА-АК сухой	98,0	1,5
ПААГ набухший	80,0	65,0
ПААГ сухой	86,0	32,0

Примечание. Исходная концентрация Cu (II) в растворе – 120 мг/дм³.

Сопоставлена сорбция металлов гидрогелем АА-АК из 1 мМ индивидуальных и смешанных растворов сульфатов железа и меди, а также природной воды с жесткостью 6 мг-экв/дм³ и суммарной концентрацией кальция и магния 120 мг/дм³ при продолжительности контакта одни сутки (табл. 3). Степень удаления ТМ из смешанных растворов (60% по меди и 98% по железу) ниже, чем из индивидуальных (до 99%). В то же время из природной воды, содержащей низкие концентрации меди и железа (0,02 – 0,03 мМ) на фоне на два порядка превосходящих концентраций катионов жесткости (Са – Mg), удалось извлечь путем сорбции гидрогелем АА-АК до 95% изученных металлов.

Сорбированные гидрогелями ионы тяжелых металлов практически полностью элюировались 0,01 М раствором HCl. Гидрогели после десорбции тяжелых металлов, отделения от жидкой фазы и высушивания на воздухе были повторно использованы для извлечения катионов меди и железа из водных растворов. При этом происходило практически полное восстановление набухаемости и сорбционной активности гидрогелей в отношении ТМ.

Таблица 3. Эффективность удаления меди и железа из смешанных и индивидуальных растворов сополимерным гидрогелем АА-АК

Раствор	Концентрация (мг/дм ³)	
	меди	железа
Индивидуальный, рН 6	65/3	58/0,5
Смешанный, рН 6	65/20	58/1
Природная вода, рН 6,6	2/0,1	1/0,05

Примечание. В числителе – исходная концентрация металла, в знаменателе – остаточная.

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали возможность эффективной сорбции соединений тяжелых металлов полимерными акриловыми гидрогелями, их многократного использования и могут быть положены в основу перспективной технологии удаления этих металлов из водных растворов. При этом наиболее эффективным сорбентом для тяжелых металлов является сополимер акриламида и акриловой кислоты.

Выводы. Итак, сорбционная активность гидрогелей относительно соединений тяжелых металлов в положительно и отрицательно заряженных формах из индивидуальных растворов выше, чем из смешанных; коррелирует с количеством карбоксильных групп в гелевых образцах и происходит синхронно с процессом набухания. Эффективность сорбции и прочность удерживания соединений тяжелых металлов в катионной форме выше, чем в анионной (гуминовые комплексы), и соответствует ряду: АА-АК > ПААГ > АА-АН ~ агар-агар.

Резюме. Викладено результати вивчення процесу видалення важких металів – міді (II) та заліза (III) із індивідуальних, змішаних розчинів та природної води шляхом сорбції гідрогелями. Були використані силікагель, співполімерні акрилові гідрогелі, агар-агар. Встановлено, що сорбція важких металів відбувається синхронно із набуханням гідрогелей. Максимальна ефективність їх видалення (до 99% з індивідуальних розчинів із концентрацією ~ 2 мМ та до 95% із природних вод) та міцність утримування виявлені у випадку співполімерів акриламід у та акрилової кислоти.

G.N.Nikovskaya, N.V. Godynchuk, Yu.M. Samchenko

HEAVY METALS REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS BY HYDROGELS

Summary

The results of studies on heavy metals removal (Cu(II), Fe (III)) from individual, mixed solutions and natural water by hydrogels sorption are presented. Acrylic hydrogels and agar-agar were used. It is established that heavy metals sorption occurred synchronously with their swelling. The efficiency of heavy metals removal (up to 90% from individual solutions with 2 mM concentration, up to 95% from natural water) and strength of their retention are maximal for copolymer of acrylamide and acrylic acid.

1. *Филиппова О.Е.* // Природа. – 2005. – №3. – С.10 – 15.
2. *Попков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. – М.: Наука, 1974. – 235 с.
3. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Физика в мире полимеров. – М.:Химия, 1989. – 250 с.
4. *Самченко Ю.М., Цирина В.В., Альтиулер М.А.* // Катализ в нефтехимии. – 2006. – №14. – С. 112 – 115.
5. *Самченко Ю.М., Полторацкая Т.П., Ульберг З.Р.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – Киев: РВВІМФ, 2007. – С. 93 – 101.
6. *Zamora M., Strumia M., Bertorello H.E.* // Eur. Polym. J. – 1996. – **32**, N1. – P. 125 – 128.
7. *Rifi E.N., Rastegar F., Brunette J.P.* // Talanta. – 1995. – **42**, N6. – P. 811 – 816.
8. *Siyam T., Abdel-Hamid M.* // Macromolecular Reports. – 1995. – **A32**, Suppl. 5/6. – P. 871 – 879.
9. *Siyam T.* // Ibid. – 1995. – **A32**, Suppl. 5/6. – P. 801 – 811.
10. *Помогайло А.О.* // Докл. РАН. – 1994. – **335**, №6. – С. 749 – 752.
11. *Karadag E., Saraydin D., Guven O.* // Water, Air and Soil Pollut. – 1998. – **106**, N3/4. – P. 369 – 378.
12. *Zhang L., Zhou Y., Wang Y.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – **81**, N5. – P. 799 – 804.
13. *Ekici S., Isikver Y., Saraydin D.* // Polymer Bull. – 2006. – **57**, N2. – P. 231 – 241.
14. *Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранов, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.* – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.
15. *Методичні вказівки до практичних занять з біолоїдної хімії для студентів хімічного факультету/ С.В. Паховчишин, І.О. Фрицький, М.Л. Малишева, І.К. Чепурна.* – К.: Вид. поліграф. центру "Київ. ун-т", 2007. – 48 с.
16. *Жиленко М.П., Панина Ю.Е., Руденко А.П.* // Вест. МГУ, Сер. Химия. – 2000. – **41**, №1. – С. 48 – 52.
17. *Валуев И.Л., Кудряшов В.К., Обыденнова И.В.* // Там же. – 2003. – **44**, № 2. – С. 149 – 152.
18. *Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П.* // Журн. аналит. химии. – 2000. – **55**, №6. – С.611 – 615.
19. *Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1960. – 355 с.
20. *Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* // Укр. хим. журн. – 1975. – **41**, №7. – С. 689 – 694.
21. *Чубарь Г.И., Стрелко В.В., Родригес де Карвальо Ж.* // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, №1. – С.43 – 48.