

# ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.18.045:546.426

Брик М. Т., Алпатова А. Л., Нігматуллін Р. Р.

## ВПЛИВ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН НА ЗАТРИМКУ БАГАТОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИМИ МЕМБРАНАМИ

*Показано, що гумінові кислоти можуть бути ефективно використані для видалення іонів металів із водних розчинів. Коефіцієнт затримки металів збільшується зі збільшенням рН. Затримка металів ультрафільтраційними мембранами пояснюється утворенням гетерополярних комплексів різного фазово-дисперсного стану між молекулами гумінових кислот та йонами металів. Встановлено, що оптимальне концентраційне співвідношення  $Me^{2+}$  — гумінової кислоти = 1:2. Введення в систему двовалентних аніонів ( $SO_4^{2-}$ ) зменшує коефіцієнт затримки металів.*

Останнім часом мембранні технології набувають все більшого поширення як у промисловості, так і для аналітичних цілей. У зв'язку з цим з'являється необхідність розвитку нових та вдосконалення вже існуючих методів мембранного розділення розчинів.

Одним із перспективних методів, на думку авторів, є метод комплексоутворення — ультрафільтрації в розчині, який підлягає розділенню (КУУФ). Суть цього методу полягає у взаємодії низькомолекулярних часток (йонів, неорганічних та органічних молекул, поверхнево-активних речовин) та високомолекулярних синтетичних чи природних сполук зі збільшенням розміру утворених часток, що може супроводжуватися зміною фазово-дисперсного стану розчину [1].

Для реагентних баромембранних процесів важливим з прикладної точки зору є дослідження процесів комплексоутворення в природних водах між йонами металів і природними поліелектролітами аніонної природи (гумінові (ГК) та фульвокислоти). Застосування сучасних фізико-хімічних методів (комплексонометричне титрування, флуоресценція, лігандний обмін, йонний обмін, гель-хроматографія, спектрометрія, діаліз) [2, 3, 4] дало можливість встановити, що метали можуть існувати в природних водах у вигляді йонів різного ступеня гідратації, неорганічних або органічних комплек-

сів, хелатів, а також у вигляді форм, сорбованих або осаджених на колоїдних частках. Беручи до уваги, що здатність йонів металів до комплексоутворення залежить від ряду параметрів (концентрації металів і лігандів, рН йонної сили) [4,5], то з'являється можливість видалення металів із природних вод за допомогою методів ультра- та нанофільтрації. Разом з тим зазначається [5], що в чистих природних водах вміст розчинених важких металів менший за ті мінімальні концентрації, за яких відбувається їх комплексоутворення з природними органічними речовинами, розчиненими у воді. Тому концентрування й виділення комплексів розчинена органічна речовина — метал за допомогою мембранних методів і їх аналітичне визначення з використанням чутливих методів аналізу може бути одним зі способів біотестування чистоти природних вод.

Природні (лігнін, ГК та фульвокислоти) й техногенні сполуки на їхній основі (наприклад, лігносульфонати), що утворені в результаті переробки й використання природних матеріалів (торфу, деревини, вугілля), потрапляючи в промислові стічні води є з одного боку небезпечними забруднювачами води, а з іншого — можуть бути використані як комплексоутворювачі для видалення важких металів з інших стічних вод [6, 7, 8].

Враховуючи вищезгадане, у даній роботі було проведено дослідження деяких фізико-хімічних аспектів (концентрації органічного ліганду та йонів металів, об'ємного потоку, рН та йонної сили розчину) процесів, що відбуваються в розчині та на поверхні мембрани при утворенні комплексів металів з молекулами ГК та їх наступним фільтруванням крізь ультрафільтраційні мембрани.

### Прилади й матеріали

Експерименти проводились на стандартній чарунці ФМ-02-200 за робочого тиску  $P = 0,1$  мПа з використанням промислових ацетатцелюлозних мембран типу УАМ-300 (виробництва ЗАО "Владипор", м. Володимир, Росія) з межею молекулярно-масової затримки 30 000 Da.

Як модельні, були використані розчини ГК (фірма "Aldrich") концентрацією 30 та 60 мг/дм<sup>3</sup>. Для видалення зв'язаного заліза та зниження рівня зольності ГК були розчинені в дейонізованій воді та осаджені 0,1 М НСl, яку давали краплями. Після декантації надосадочної рідини осаджені ГК промивали дейонізованою водою до нейтральної реакції суспендування у дейонізованій воді та фільтруванням через мембранний фільтр МФА-МА № 4 (виробництва "Владипор" м. Володимир, Росія, середній розмір пор 0,4 мкм).

Задані робочі концентрації ГК готували розведенням розчину більшої концентрації (2 г/дм<sup>3</sup>).

Експерименти проводили таким чином: готували серію розчинів, до складу яких входили: ГК (30 мг/дм<sup>3</sup>), досліджуваній метал у відповідній концентрації (5, 10, 15, 20, 30 мг/дм<sup>3</sup>), встановлювали необхідне рН (за допомогою 0,1 М NaOH чи НСl) та йонну силу (0,1 М розчинами NaCl або Na<sub>2</sub>S0<sub>4</sub>), ретельно перемішували і залишали на 12 годин для досягнення рівноваги в системі ГК — метал. Після цього розчини фільтрували через ультрафільтраційні мембрани.

Концентрацію металів у розчинах визначали за стандартними фотометричною та атомно-адсорбційною методиками. Концентрацію ГК визначали на фотокалориметрі КФК — 2 МП за довжини хвилі  $\lambda = 315$  нм.

Коефіцієнт затримки металів розраховували за формулою:

$$R, \% = (1 - M\phi^{2+} / M\epsilon^{2+}) 100 \%,$$

де індекси  $\phi$  та  $\epsilon$  — відповідно концентрація металу у фільтраті та вихідному розчині.

### Результати й обговорення

*Залежність коефіцієнта затримки металів від рН.*

Як було показано раніше [9], при зростанні рН розчину з 4,6 до 7 відбувається підвищення коефіцієнта затримки розчину ГК (з 98,5 % до 99,5 % відповідно). Залежність коефіцієнта затримки ГК

від рН обумовлено конформаційними змінами, що відбуваються в молекулі ГК, а також внеском електрохімічного механізму затримки. При низьких рН молекули ГК компактні, вони згорнуті у шільний клубок внаслідок зменшення внутрішньоланцюгового електростатичного відштовхування при пригніченні дисоціації йоногенних груп, на відміну од високих рН, коли молекули ГК розгорнуті у просторі. Зменшення молекулярних розмірів ГК та пригнічення електрохімічного механізму затримки в кислому середовищі погіршує їх затримку. При високих рН молекули ГК мають "лінійну" стрейчеву структуру, що сприяє зростанню затримки [10]. Однак, коефіцієнт затримки у будь-якому випадку залишається досить великим. Така ж тенденція зберігається і в присутності йонів металів. Дані таблиці 1 свідчать про те, що утворення комплексів ГК — метал майже не впливає на коефіцієнт затримки ГК.

Як відомо [11], в сильнокислих середовищах (рН < 5) метали існують у незв'язаному стані у вигляді вільних йонів, їхні розміри набагато менше від розмірів пор мембран, і вони вільно проникають крізь пори мембрани у фільтрат. Водночас як згадувалось вище, при низьких рН функціональні групи молекул ГК, що відповідають за утворення зв'язків з йонами металів (карбоксільні, фенольні, карбонільні та ін.) недисоційовані і не мають змоги взаємодіяти з металами. При підвищенні рН картина кардинально змінюється (табл. 1). Як видно з рис. 1, у випадку чистих розчинів металів коефіцієнт затримки підвищується лише на кілька відсотків, що можна пояснити формуванням нерозчинених гідроксоаквакомплексів і лужних солей важких металів та їх можливому осадженню на поверхню мембрани. При збільшенні рН вміст ГК забезпечує майже в 2,5 рази більшу затримку йонів Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> та Co<sup>2+</sup> на мембрані, ніж при ультрафільтрації розчинів, що містять тільки чисті солі цих металів.

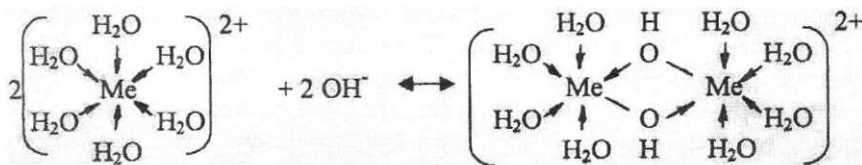
Підвищення коефіцієнта затримки металів є наслідком реакції комплексоутворення між йонами металів та молекулами ГК. Функціональні групи ГК починають дисоціювати, негативний електричний заряд ГК сприяє накопиченню протийонів та зменшує концентрацію ко-йонів, впливаючи таким чином на повне зв'язування йонів металу функціональними групами.

**Таблиця 1. Коефіцієнт затримки ГК (R, %) в чистому вигляді та в присутності йонів Си<sup>2+</sup>.**

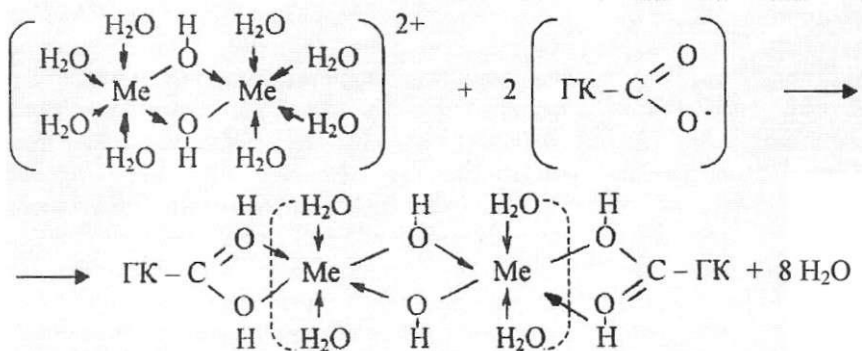
Концентрація ГК — 30 мг/дм<sup>3</sup>, Си<sup>2+</sup>-йонів — 10 мг/дм<sup>3</sup>, фоновий електроліт — 0,01М NaCl.

Тип розчину	рН = 5	рН = 7
Чисті ГК	98,5	99,5
ГК + Си <sup>2+</sup>	98,2	99,3

При збільшенні рН формуються гідроксоаквакомплекси металів:



В присутності ГК за рахунок міжлігандного обміну відбувається заміна карбоксильними групами ГК лігандів зовнішньої та внутрішньої координаційних сфер гідроксоаквакомплексів з утворенням гетерополіядерних комплексів (ГПЯК):



Згідно з наведеною схемою зменшення концентрації металів у фільтраті при збільшенні рН пояснюється переведенням все більшої кількості металів у гідроксоаквакомплекси, які при взаємодії з ГК переходять у ГПЯК, що затримуються мембраною. Дальше підвищення рН розчину, який підлягає ультрафільтрації з 7 до 9, не впливає на ефективність затримки йонів металів.

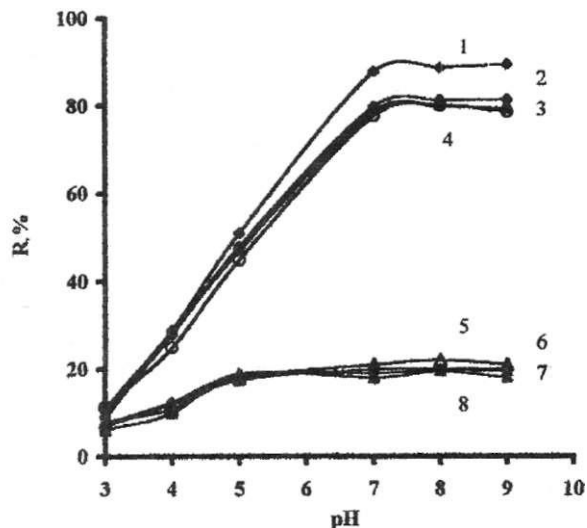


Рис. 1. Вплив рН розчину на коефіцієнт затримки металів R, % для комплексів метал-ГК: 1 — РЬ<sup>2+</sup>, 2 — Си<sup>2+</sup>, 3 — Ni<sup>2+</sup>, 4 — Со<sup>2+</sup> та чистих розчинів металів: 5 — РЬ<sup>2+</sup>, 6 — Си<sup>2+</sup>, 7 — Ni<sup>2+</sup>, 8 — Со<sup>2+</sup>.

Концентрація ГК — 30 мг/дм<sup>3</sup>, початкова концентрація кожного металу — 20 мг/дм<sup>3</sup>, фоновий електродит — 0,0 1М NaCl.

Те, що затримання металів у присутності ГК відбувається за рахунок утворення комплексів

ГК—метал, а не звичайного випадання гідроксидів в осад, підтверджується і висновками інших авторів. Так, у [12] стверджується, що затримання йонів металів не супроводжується осадженням гідроксидів навіть при рН 11. Експериментально доведено, що селективність (коефіцієнт затримки) по металах у випадку наших ГК зростає в ряду  $R_{Pb^{2+}} > R_{Cu^{2+}} > R_{Ni^{2+}} > R_{Co^{2+}}$  (рис. 1).

Значення констант стійкості комплексів для РЬ<sup>2+</sup>, Си<sup>2+</sup>, Со<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup>-йонів з ГК зростає зі збільшенням рН розчину. Незважаючи на те, що константа стійкості для РЬ<sup>2+</sup>-йонів менша, ніж для Си<sup>2+</sup>-йонів (табл. 2), затримання йонів РЬ<sup>2+</sup> мембраною ефективніше у порівнянні з Си<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> та Со<sup>2+</sup>-йонами. Це свідчить

про більшу спорідненість функціональних груп ГК до йонів РЬ<sup>2+</sup>. Здатність йонів металів до комплексоутворення залежить від розміру останніх. Йони металів однакового заряду з більшим йонним радіусом схильні до найефективнішої взаємодії з органічними сполуками, зокрема, з ГК [13]. Тому,

Таблиця 2. Константи стійкості комплексів ГК—метал [17] та йонні радіуси металів [18].

Метал I	Йонний радіус, А	Lg k, рН 5	Lg k, рН 7	lg k, рН 9
РЬ <sup>2+</sup>	1,21	6,13	—	8,7
Сu <sup>2+</sup>	0,96	8,69	12,33	9,7
Ni <sup>2+</sup>	0,69	4,14	9,6	—
Со <sup>2+</sup>	0,72	3,69	—	—
Cr <sup>3+</sup>	0,64	6,8	—	---

Таблиця 3. Коефіцієнт затримки металів при їх вилученні з багатокомпонентного розчину.

Концентрація ГК — 30 мг/дм<sup>3</sup>, концентрація кожного металу — 5 мг/дм<sup>3</sup>; рН=7, фоновий електродит—0,0 1М NaCl.

Метал	Cr <sup>3+</sup>	РЬ <sup>2+</sup>	Сu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Коефіцієнт затримки, R%	97,8	92,5	76,0	73,6

незважаючи на менше значення константи стійкості, йони  $Pb^{2+}$  утворюють стійкіші структури з функціональними групами ГК за рахунок більшого радіусу йонів (табл. 2). Більший коефіцієнт затримки йонів  $Cu^{2+}$  порівняно з  $Ni^{2+}$  та  $Co^{2+}$  можна пояснити утворенням стійкіших комплексів міді, ніж нікелю. Так, значення  $pK$  для йонів  $Cu^{2+}$  майже вдвічі більше у порівнянні з  $pK$  для  $Ni^{2+}$  (табл. 2). Зважаючи на те, що йонні радіуси  $Ni^{2+}$  та  $Co^{2+}$  близькі, йони  $Ni^{2+}$  більше затримуються за рахунок більшої константи стійкості комплексу  $GK-Ni^{2+}$ , ніж  $GK-Co^{2+}$ .

Якщо метал вилучається із суміші металів, то коефіцієнт затримки зростає в ряду  $R_{Cl^{3+}} > R_{Pb^{2+}} > R_{Cu^{2+}} > R_{Ni^{2+}}$  (табл. 2). Вірогідно, що між йонами відбувається змагання за координаційні місця молекул ГК. і передусім, комплекси утворюються з тривалентним металом (у даному разі з  $Cr^{3+}$ ). Хоча в атома  $Cr^{5+}$  найменший йонний радіус, але константа стійкості комплексу  $GK-Cr^{3+}$  вища за константу стійкості комплексу  $GK-Me^{2+}$ .

*Вплив співвідношення  $GK-Me$  ( $\beta$ ) на коефіцієнт затримки металів та об'ємний потік.*

Як видно з рис. 2 (крива 1), ефективність видалення металів із розчину з ростом  $\beta$  збільшується лише до певного моменту і потім виходить на плато, тобто збільшення концентрації ГК вже не впливає на коефіцієнт затримки міді.

Встановлено, що оптимальне співвідношення ГК та йонів складає  $GK-Cu^{2+} = 2:1$ . Такий результат можна пояснити будовою та реакційною здатністю "елементарного ланцюга" даних ГК, а також масою йона  $Cu^{2+}$ . Подібні залежності спостерігаються і для інших двовалентних йонів.

При  $\beta$ , менших за 3, відбувається зміна фазово-дисперсного стану розчину, тобто перехід комплексів із внутрімолекулярних у міжмолекулярні. Збільшення кількості металу сприяє утворенню агрегатів  $GK$ —метал та прояву явища концентрацій-

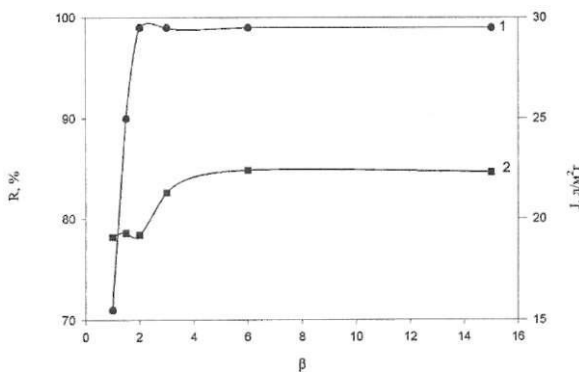


Рис. 2 Коефіцієнт затримки йонів  $Cu^{2+}$  (крива 1) та об'ємний потік (крива 2) при різних значеннях  $\beta$  при ультрафільтрації розчинів ГК концентрації 30 мг/дм<sup>3</sup> і  $pH = 7$ . Об'ємний потік по розчину ГК без металів — 18,8 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> год. Фоновий електроліт —  $O,01M NaCl$ .

НОІ поляризації — гелеутворення внаслідок погіршення обрєнено-дифузійного переносу [14], що зменшує продуктивність процесу (рис. 2, крива 2). При великих  $\beta$ , коли комплекси розчинні, об'ємний потік майже не відрізняється від об'ємного потоку по чистих ГК ( $J = 18,8$  л/м<sup>2</sup> год).

*Вплив фонового електроліту на коефіцієнт затримки металів.*

Відомо, що йонна сила розчину впливає на ефективність зв'язування розчиненої речовини (у даному разі йонів металів) та полімерного ліганда через електростатичне відштовхування [15, 16]. Збільшення концентрації фонового електроліту (тобто йонної сили) веде до стиснення подвійного електричного шару і, таким чином, вірогідність взаємодії ліганда і металу різко зменшується. В результаті цього все більше незв'язаних йонів металів проходить крізь пори мембрани і коефіцієнт затримки падає.

Проведені дослідження показали, що введення в систему розчину  $NaCl$  (електроліту типу 1—1) майже не впливає на затримку йонів (рис. 3, криві 1, 2), тоді як зі збільшенням концентрації  $Na_2SO_4$  (електроліту типу 1—2) коефіцієнт затримки значно зменшується (рис. 3, криві 3, 4). За однакових концентрацій солей затримка комплексів  $GK$ —метал за наявності однозарядних йонів більше, ніж двозарядних. Таку поведінку системи можна пояснити ефектом стискування подвійного електричного шару. У відповідності з правилом Шульца-Гарді, двозарядні йони діють на подвійний електричний шар сильніше, ніж однозарядні. Конформація сполук, що утворюються з двозарядними аніонами відрізняється щільнішою упаковкою, і, відповідно, ефективний радіус затримуваних частинок змен-

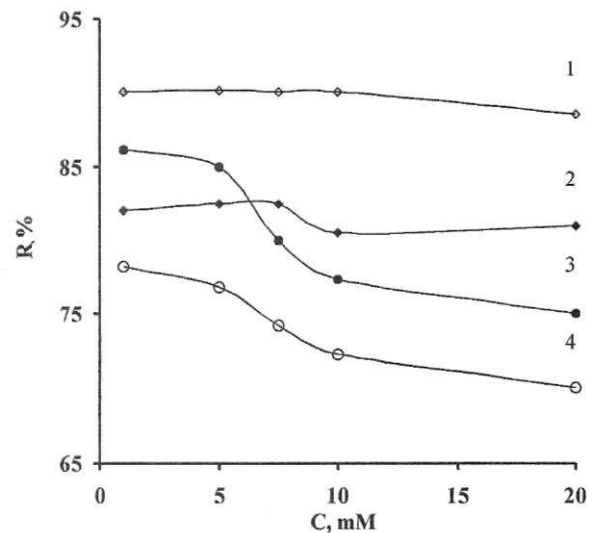


Рис. 3 Вплив концентрації фонового електроліту  $C$ , мМ (криві 1, 2 —  $NaCl$ , криві 3, 4 —  $Na_2SO_4$ ) на коефіцієнт затримки металів  $R, \%$  (криві 1, 3 —  $Pb^{2+}$ , криві 2, 4 —  $Cu^{2+}$ ).

шується, що призводить до падіння коефіцієнта затримки.

### Висновки

Показано, що ГК можуть бути ефективно використані для видалення йонів металів із водних розчинів. Коефіцієнт затримки металів збільшується зі збільшенням рН.

1. Брик М., Кочкодан В. Реагентные баромембранные методы // Химия и технология воды.— 1997.— 19. № 1.— С. 19—46.
2. Campbell G., Tessier J. II Prog. Int. Symp. "Complexat. Trace Met. Natur. Waters".— Textel.— 1983,— P. 67—81.
3. Hart B., Jones M. II Prog. Int. Symp. "Complexat. Trace Met. Natur. Waters".— Textel.— 1983 — P. 201—211.
4. Biffle J., Tessier O., Haerdi O. II Prog. Int. Symp. "Complexat. Trace Met. Natur. Waters".— Textel.— 1983 — P. 301—316.
5. Frimmel F., Immerz O., Niedermann O. II Prog. Int. Symp. "Complexat. Trace Met. Natur. Waters".— Textel.— 1983.— P. 329—343.
6. Pahlman E., Khalqfalia S. II Rept. Invest. Bur. Mines US Dep. Inter — 1988.— № 9200,— P. 1—9.
7. Новикова Л. Н., Кравец Н. А., Артинов Н. Б. и др. // Деп. в ВИНТИ. № 3151-В Иркутск, 1988.— 33 с.
8. Tiravanti G., Macchi G., Marani D. et al. // Heavy Metals Environ. Int. Conf—Athens, 1985.—P. 631—633.
9. Брик М., Алатова А., Нігматулін Р. Зміна розділювальних характеристик ультрафільтраційних мембран при їх контакті з водними розчинами гумінових кислот // Доповіді Національної академії наук України.— У друці.
10. Hong S., Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes // J. Membrane Sci.— 1997.— 132,—P. 159—181.
11. Брик М., Алатова А., Нігматулін Р. Комплексоутворення — ультрафільтрація водних та водно — сольових розчинів гумінових речовин // Наукові записки НаУКМА.— 9.— 1999.—С. 409—411.
12. Martell, A. The chemistry of metal chelates in plant nutrition // Soil Sci — 1957 — 84.— P. 13—26.
13. Rashid, A. Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals//Soil Sci.—1971 — 111,№ 5,—P. 298—306.
14. Yaroshchuk A. E II Advances in Colloid and Interface Sci.— 1995,—60.—P. 1—93.
15. Volchek K., Krentsel E., Zhilin Yu. et al. Polymer binding/ ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals // J. Membr. Sci.— 2000.— 165, № 2 — P. 253.
16. Juang R., Chen M. Retention of cooper-EDTA chelates from dilute aqueous solutions by a polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process // J. Membr. Sci.— 1996 — 119.— P. 25.
17. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере ПБЛ: Наука, 1993.—305 с.
18. Горюновский И. Т. Краткий справочник по химии // К. Наук. Думка, 1997.—829 с.

*Bryk M., Alpatova A., Nigmatullin R.*

## INFLUENCE OF THE HUMIC SUBSTANCES ON THE MULTIMETALS REJECTION BY ULTRAFILTRATION MEMBRANES

*It was shown that HA may be used effectively for extraction of metal ions from water solution. Rejection coefficient increases with increase of pH. Rejection of metals by ultrafiltration membranes is explained by formation of different phase-dispersive complexes between HA molecules and metal ions. It was found that optimal concentration ratio of HA to metals equals 2.*