

Белорусский государственный университет
Химический факультет
Кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий

Методические указания к лабораторной работе

**Использование реагентной ультрафильтрации для
удаления из воды тяжелых металлов**

Использование реагентной ультрафильтрации для удаления из воды тяжелых металлов

Сфера применения мембранных методов в энергетике постоянно расширяется. Это вызвано их технологическими преимуществами, экономическими причинами и соображениями экологической безопасности.

Ультрафильтрационные мембраны, в зависимости от назначения, имеют различный размер пор: от 0,01 до 0,1 мкм. Обычно номинально отсекаемая молекулярная масса (НОММ) составляет от 20 до 300 кДа.

Современные ультрафильтрационные мембраны, используемые зарубежными фирмами для водоподготовки, имеют размер пор, «отсекающий» примеси молекулярной массой от 150 до 300 кДа. В связи с этим при обработке природных вод с высокой цветностью ультрафильтрационные мембраны уменьшают цветность незначительно. Ультрафильтрационные мембраны эффективно задерживают взвешенные и коллоидные вещества, вирусы, органические загрязнения, обуславливающие цветность, но не задерживают ионы металлов.

В последние годы для расширения круга веществ, которые можно удалять из воды с помощью ультрафильтрации, применяют мицеллярно усиленную ультрафильтрацию (Micellar enhanced ultrafiltration) и реагентную ультрафильтрацию (reagent ultrafiltration). В основе обоих методов лежит принцип укрупнения задерживаемых частиц либо путем их включения в состав мицелл поверхностно-активных веществ, либо путем образования агрегата или комплекса (растворимого или нерастворимого) с органическим соединением или полимером, которое уже будет задерживаться ультрафильтрационной мембраной. В качестве веществ, способных связывать в прочные комплексы ионы металлов и органические экотоксиканты в воде, внимание исследователей все больше привлекают гуминовые кислоты как естественные детоксиканты.

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. ГВ представляют собой макрокомпоненту органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Их содержание в почвах и водах составляет 60–80 % от общего органического вещества, в торфах и углях оно колеблется от 20 до 90 %. Общепринятая классификация ГВ основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации ГВ

подразделяют на три составляющие: гумин — неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) — фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$); фульвокислоты (ФК) — фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. В качестве обобщающего названия, обозначающего как гуминовые, так и фульвокислоты, применяют термин "гумусовые кислоты". Гумусовые кислоты являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах, протекающих в экосистемах.

История изучения ГВ насчитывает уже более двухсот лет. Впервые эти вещества были выделены из торфа и описаны немецким химиком Ахардом в 1786 году. Немецкой школе исследователей принадлежит разработка первых схем выделения и классификации ГВ. Ими же был введен и сам термин — гуминовые вещества (Huminstoffe), произведенный от латинского “humus”, что в переводе на русский означает “земля” или “почва”. В исследование химических свойств ГВ наиболее весомый вклад был внесен в середине прошлого столетия шведским химиком Я. Берцелиусом и его учениками.

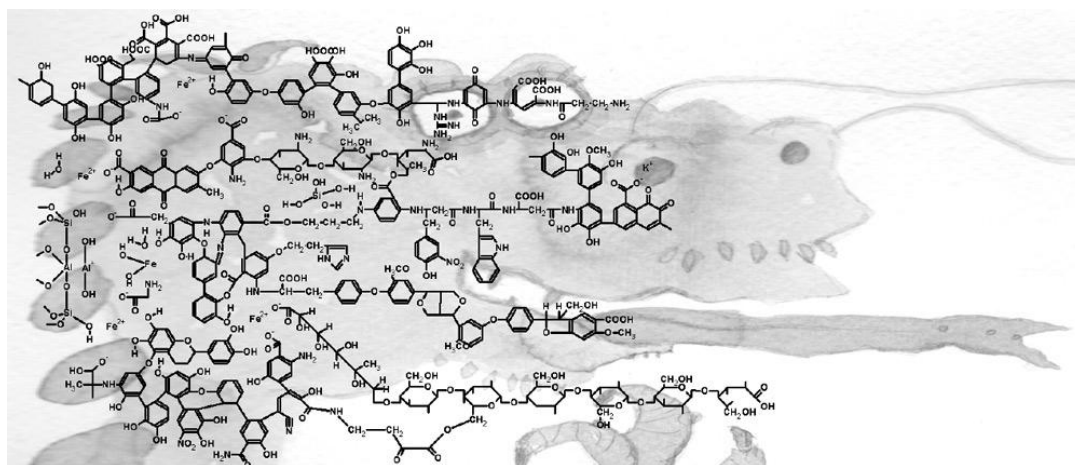


Рис.1 – Гипотетический фрагмент гумусовых кислот

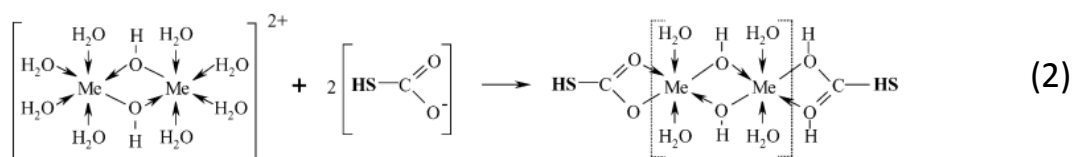
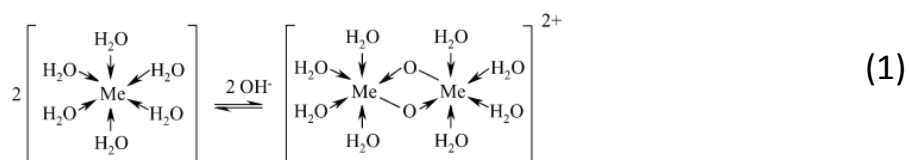
Как видно из приведенного структурного фрагмента, по своей химической природе гумусовые кислоты представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов. Указанное строение — наличие каркасной части, т.е. ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные, и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами, — является общим для ГВ всех источников происхождения. По этой причине ГВ занимают одну из самых высоких ступенек в иерархии сложности строения природных органических соединений, превосходя нефти, лигнины и угли.

В силу сложности строения, уникально широк спектр взаимодействий, в которые могут вступать ГВ и, в особенности, их наиболее реакционноспособная часть – гумусовые кислоты (ГФК). Наличие таких групп как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Так, гумусовые кислоты хорошо связывают воду, способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений. Обладая указанными свойствами, гумусовые кислоты выполняют целый набор важных биосферных функций. К их числу относятся структурирование почвы, накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах.

В двадцать первом веке, одной из основных проблем которого является химическое загрязнение окружающей среды, добавилась еще и протекторная функция. Под протекторным действием гумусовых кислот подразумевают их способность связывать в прочные комплексы как ионы металлов, так и органические экотоксиканты в загрязненных водных и почвенных средах. Экологические последствия такого связывания — изменение форм существования экотоксикантов и их миграционной способности, уменьшение биодоступности и токсичности. Последнее обстоятельство весьма важно и связано с тем, что максимальной активностью обладает свободная форма токсиканта. Связанное вещество свою токсичность теряет.

Эти же свойства ГФК позволяют расширить их применение и на промышленность, так в литературе предлагается использовать гуминовые кислоты для реагентной ультрафильтрации тяжелых металлов при водоподготовке.

Метод основан на взаимодействии гидроксоаквакомплексов тяжелых металлов(1,2) с гуминовыми кислотами с последующей ультрафильтрацией.



Цель данной работы — освоить метод реагентной ультрафильтрации и определить оптимальные условия проведения реагентной ультрафильтрации тяжелых металлов гуминовыми кислотами, которые предполагается получить самостоятельно из важнейшего природного ископаемого Республики Беларусь – торфа.

Работа организована по кооперативному принципу. Выполняется 4 студентами (2 пары, каждая из которых выполняет два из четырех предлагаемых заданий).

Порядок выполнения работы

1. Оборудование и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр Analytikjena ZEE nit 700, электроплитка, штативы, колбы на 100 и 1000 см³, круглодонная колба на 500 см³, обратный холодильник, плоскодонные колбы, химические стаканы, пипетки стеклянные на 5 см³, мерные цилиндры, дозатор, торф, гидроксид натрия, ацетат меди, нитрат свинца, нитрат кобальта, раствор соляной кислоты ($\rho=1,19$ г/см³), раствор азотной кислоты ($\rho=1,51$ г/см³).

2. Приготовление необходимых растворов

1. Раствор азотной и соляной кислот концентрацией 0,48 и 1 моль/дм³ соответственно. В мерную колбу на 100 см³ добавляют 3 см³ концентрированной азотной и 4,5 см³ концентрированной соляной кислот и доводят до метки дистиллированной водой.

2. 0,1 н раствор гидроксида натрия. Навеску 0,4 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1000 см³ в мерной колбе.

3. 0,001 н раствор гидроксида натрия. 1 см³ 0,1 н раствор гидроксида натрия вносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки.

4. Суспензия гуминовых кислот концентрацией 3 г/дм³. В мерную колбу на 100 см³ вносят 0,300 г навески предварительно полученных и высушенных гуминовых кислот и доводят до метки дистиллированной водой.

5. Растворы солей металлов с концентрацией Cu, Pb и Co 1 г/ дм³. В мерные колбы на 100 см³ вносят 0,3125 г Cu(CH₃COO)₂·H₂O, 0,1531 г Pb(NO₃)₂ и 0,4932 г Co(NO₃)₂·6H₂O и доводят дистиллированной водой до метки.

3. Получение гуминовых кислот

В реакционный сосуд, снабженный обратным холодильником и магнитной мешалкой, вносят 10 г предварительно высушенного торфа и 100 см³ раствора азотной и соляной кислот концентрацией 0,48 и 1 моль/дм³ соответственно.

Включают обогрев и перемешивание, проводят реакцию при 70°C в течение 60 мин. После остывания реакционную смесь доводят рН до 7 разбавленным раствором гидроксида натрия и отфильтровывают на бумажном фильтре под вакуумом.



Полученный осадок переносят в стакан на 1000 см³ и добавляют 400 см³ предварительно приготовленного 0,1 н гидроксида натрия, перемешивают и дают отстояться в течение часа. После щелочной экстракции гуминовых кислот р-р отфильтровывают на бумажном фильтре под вакуумом.

Гуминовые кислоты осаждают из фильтрата 10% соляной кислотой значение рН при этом должно быть в районе 1–2. Осадку гуминовой кислоты дают отстояться, надосадочную жидкость осторожно сливают, а осадок высушивают при 80° С.

После высушивания гуминовые кислоты взвешивают и определяют выход.

4. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот

Задание 1. Изучение сорбции различных металлов гуминовыми кислотами

В мерную колбу на 100 см³ вносят 1 см³ суспензии гуминовых кислот ($C = 30 \text{ мг/дм}^3$) и по 2 растворов солей металлов ($C = 20 \text{ мг/дм}^3$), 2 см³ 0,001 н гидроксида натрия (рН~9) и доводят дистиллированной водой до метки. Дают отстояться более 12 ч для установления равновесия. После чего методом ультрафильтрации (мембрана 10кDa) отделяют гуминовые кислоты и измеряют содержание металлов в фильтрате методом атомно-адсорбционной спектроскопии, для чего строят калибровки от 1 до 6 мг/дм³ для меди, от 3 до 18 мг/дм³ для кобальта и от 7 до 35 мг/дм³ для свинца.



Оформляют результаты в виде таблиц и графиков.

Задание 2. Изучение зависимости сорбции металлов гуминовыми кислотами от рН

3 мерные колбы на 100 см³ вносят 1 см³ суспензии гуминовых кислот (C= 30 мг/дм³), 2 см³ раствора ацетата меди (C= 20 мг/дм³). В две колбы добавляют 1 и 2 см³ 0,001 н гидроксида натрия (pH~7 и pH~9 соответственно) и все 3 колбы доводят до метки дистиллированной водой. При этом pH в третьей колбе соответствует дистиллированной воде и равен примерно 5. Контроль pH осуществляют при помощи лакмусовой бумажки. Дают отстояться более 12 ч для установления равновесия. После чего методом ультрафильтрации (мембрана 10 кДа) отделяют гуминовые кислоты и измеряют содержание металлов в фильтрате методом атомно-адсорбционной спектроскопии, для чего строят калибровку от 1 до 6 мг/дм³ для меди. Оформляют результаты в виде таблиц и графиков.

Задание 3. Изучение зависимости сорбции металлов от концентрации гуминовых кислот.

В 4 мерные колбы на 100 см³ вносят 0,2; 0,5; 0,8 и 1 см³ суспензии гуминовых кислот (C= 6, 15,24 и 30 мг/дм³), 2 см³ раствора ацетата меди (C= 20 мг/дм³) и 2 см³ 0,01 н гидроксида натрия (pH~9) и все 4 колбы доводят до метки дистиллированной водой. Дают отстояться более 12 ч для установления равновесия. После чего методом ультрафильтрации (мембрана 10 кДа) отделяют гуминовые кислоты и измеряют содержание металлов в фильтрате методом атомно-адсорбционной спектроскопии, для чего строят калибровку от 1 до 6 мг/л для меди. Оформляют результаты в виде таблиц и графиков.

Задание 4. Изучение зависимости степени извлечения металлов от размера пор мембраны.

3 мерные колбы на 100 см³ вносят 1 см³ суспензии гуминовых кислот (C= 30 мг/дм³), 2 см³ раствора ацетата меди (C= 20 мг/дм³) и 2 см³ 0,001 н гидроксида натрия (pH~9) и все 3 колбы доводят до метки дистиллированной водой. Контроль pH осуществляют при помощи лакмусовой бумажки. Дают отстояться более 12 ч для установления равновесия. После чего методом ультрафильтрации с использованием мембран 1, 10, 30 кДа отделяют гуминовые кислоты и измеряют содержание металлов в фильтрате методом атомно-адсорбционной спектроскопии, для чего строят калибровку от 1 до 6 мг/дм³ для меди. Также в процессе фильтрации определяют расход фильтрата (см³/мин), для чего используют мерный цилиндр и секундомер. Оформляют результаты в виде таблиц и графиков.

Вопросы и задания для контроля усвоения знаний

1. Дайте определение термину «гуминовые вещества».
2. На чем основан метод выделения гуминовых кислот из торфа? Из чего еще можно получить гуминовые кислоты?
3. На основании результатов работы 2-х пар и их коллективного анализа сделайте выводы об оптимальных условиях проведения реагентной ультрафильтрации тяжелых металлов гуминовыми кислотами. Подготовьте презентацию полученных результатов и доклад для обсуждения на семинаре.

Литература

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам/ Г.С. Фомин. – М.: "Протектор", 2010. – 1008 с.
2. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации/ Д. С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1990 – 325 с.
3. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества/ А.И. Горовая. – Киев: Наук. думка, 1995. – 304 с.
4. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. – М.: Наука, 1993. – 238 с.
5. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metalremoving in the hybrid complexation–ultrafiltration process/ A. Alpatova [et. al.] // Separation and Purification Technology. 2004. № 40. – P. 155–162.