



УДК 541.183/49 + 502.55 (204)

Моделирование сорбции катионов тяжелых металлов гидроксидами в присутствии ЭДТА

Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И.

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 14.02.2013 г.

Аннотация

Представлены результаты моделирования равновесий в нескольких гетерогенных системах: катион металла (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II))–ЭДТА–сорбент (гидроксиды Fe(III), Al (III), Mn(IV)). Показано, что конкурирующие реакции комплексообразования металлов с ЭДТА в растворах приводят к значительному уменьшению сорбции всех металлов. Установлено влияние на степень десорбции ряда факторов (природа сорбента и металла, кислотность среды, концентрация ЭДТА). Проанализирована возможность ремобилизации тяжелых металлов под действием ЭДТА в природных и техногенных системах и процессах.

Ключевые слова: сорбция, моделирование, тяжелые металлы, ЭДТА, ремобилизация

Theoretical modeling of equilibria in several heterogeneous systems: metal cation (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II))–EDTA–sorbent (hydroxides of Fe(III), Al (III), Mn(IV)) has been performed. Competitive solution reactions of metal-EDTA complex formation lead to essential decrease in sorption of all metals. The degree of desorption was influenced by the number of factors (the nature of metal and sorbent, solution acidity, EDTA concentration). The ability of EDTA-induced heavy metals remobilization in natural and technical systems and processes has been analyzed.

Keywords: sorption, modeling, heavy metals, EDTA, remobilization

Введение

Миграционная способность металлов в окружающей среде во многом контролируется их адсорбцией почвой, грунтами, донными отложениями, осадками сточных вод и пр. Природные сорбенты по химическому составу являются сложными поликомпонентными системами, включающими глинистые минералы, оксиды и гидроксиды Fe, Al, Mn, гумусовые вещества и пр. На распределение металлов между жидкой и твердой фазами значительное влияние оказывают процессы комплексообразования металлов с неорганическими и органическими лигандами природного и антропогенного происхождения. Среди синтетических веществ с сильными комплексообразующими свойствами в первую очередь следует выделить комплексоны, в частности, ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), которая занимает среди комплексонов первое место по объемам производства и содержанию в окружающей среде [1,2]. Проводимые экспериментальные исследования по сорбционно-десорбционным процессам с участием ЭДТА в модельных и природных системах показывают, что

под действием ЭДТА происходит значительное снижение адсорбции многих тяжелых металлов [1-4]. Эффективная ремобилизация тяжелых металлов под действием ЭДТА имеет как отрицательные (увеличение содержания тяжелых металлов в природных водах), так и положительные последствия (увеличение биодоступности металлов, возможность использования ЭДТА для демеетализации загрязненных почв). Помимо экспериментальных работ в этом направлении, большое значение имеет теоретическое моделирование гомо- и гетерогенных равновесий в системе катион металл–ЭДТА–сорбент [5-7]. В настоящей работе на основе известных сорбционных характеристик металлов и их комплексонатов, констант протолитических равновесий, констант устойчивости комплексонатов, растворимости и пр. было детально проанализировано поведение нескольких наиболее распространенных в окружающей среде катионов тяжелых металлов (Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) в системе сорбент–водный раствор ЭДТА. В качестве твердых фаз были выбраны гидроксиды Fe(III), Al (III), Mn(IV), с которыми связана значительная доля сорбционной емкости природных осадков. Анализ полученных результатов позволяет в определенной мере прогнозировать воздействие ЭДТА на тяжелые металлы, сорбированные почвой и другими природными и техногенными седиментами.

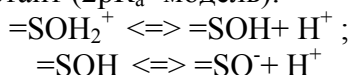
Эксперимент

Моделирование равновесий в гетерогенных системах катион металла–ЭДТА–сорбент было проведено с использованием компьютерной программы Visual MINTEQ (A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems), версия 3.0 [8]. Эта программа позволяет проводить расчеты различных равновесий на основе теории поверхностного комплексообразования (The Surface Complexation Theory) с использованием собственной базы данных, которая при необходимости может быть изменена или дополнена. Реакции, протекающие на поверхности, рассматриваются так же, как и равновесия в растворах, но с учетом электростатического фактора. Условные константы равновесий поверхностных реакций зависят от потенциала поверхности:

$$K_{app} = K_{int} \exp(-F\Delta z\psi_0/RT) \text{ или } \ln K_{app} = \ln K_{int} - F\Delta z\psi_0/RT,$$

где K_{app} - условная (кажущаяся) константа; K_{int} - истинная (не зависящая от потенциала) константа; Δz - изменение заряда поверхности в ходе реакции.

При рассмотрении равновесий поверхностных реакций возможно использование различных моделей двойного электрического слоя, которые отличаются друг от друга по форме учета электростатического фактора. Нами была использована диффузионная модель двойного электрического слоя (diffuse double-layer model, DDL) Гюи-Чапмена, которая часто применяется для описания протолитических и сорбционных свойств гидроксидов. Кислотно-основные свойства поверхностных OH-групп гидроксидов (=SOH) учитывались с использованием метода двух констант (2pK_a-модель):



В модели DDL поверхностный заряд определяется как:

$$\sigma_0 = F/C_S S ([SOH_2^+] - [SO^-]),$$

где σ_0 - заряд поверхности; C_S - концентрация сорбента; S - удельная поверхность сорбента. Взаимосвязь заряда и поверхностного потенциала в модели DDL описывается уравнением:

$$\sigma_0 = 0,1174I^{1/2} \sinh(zF\psi_0/2RT),$$

где I- ионная сила раствора; sinh- гиперболический синус.

В настоящей работе в качестве модельных сорбентов были рассмотрены несколько гидроксидов: гидратированный оксид железа (III) (гидроксид Fe), гидратированный оксид алюминия (III) (гидроксид Al) и гидратированный оксид марганца (IV) (гидроксид Mn)-которые имитируют свойства аморфных форм гидроксидов этих металлов, содержащихся в природных осадках. Значения некоторых термодинамических констант равновесий (I=0, $\psi_0=0$) представлены в Таблице.

Таблица. Константы некоторых равновесий, используемые в расчетах (I=0, t=25°C)

Равновесие	Константа равновесия (lgK)
$=\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons =\text{SOH} + \text{H}^+$	-7.29 (Гидроксид Fe) -7.17 (Гидроксид Al)
$=\text{SOH} \rightleftharpoons =\text{SO}^- + \text{H}^+$	-8.93 (Гидроксид Fe) -11.18 (Гидроксид Al) -2.35 и -6.06 (Гидроксид Mn)
$=\text{SOH} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons =\text{SOCu}^+ + \text{H}^+$	2.89 и 0.6 (Гидроксид Fe) 0.25 (Гидроксид Al) 0.85 и -0.96 (Гидроксид Mn)
$=\text{SOH} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons =\text{SOPb}^+ + \text{H}^+$	4.65 и 0.3 (Гидроксид Fe) 0.37 (Гидроксид Al) 3.35(Гидроксид Mn)
$=\text{SOH} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons =\text{SOZn}^+ + \text{H}^+$	0.99 и -2.9(Гидроксид Fe) -0.96 (Гидроксид Al) -0.01(Гидроксид Mn)
$=\text{SOH} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons =\text{SOCd}^+ + \text{H}^+$	0.47 и 0.3 (Гидроксид Fe) -2.73 (Гидроксид Al) -2.38 и -3.50 (Гидроксид Mn)
$=\text{X}-\text{OH} + \text{L}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{X}-\text{L}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ (L ⁴⁻ - Edta ⁴⁻)	14.99 (Гидроксид Fe)
$=\text{X}-\text{OH} + \text{CuL}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{X}-\text{LCu}^- + \text{H}_2\text{O}$	11.31(Гидроксид Fe)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$ $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$ $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	-8.00 (Раствор) -7.60 -9.00 -10.00
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{CuL}^{2-}$ $\text{Pb}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{PbL}^{2-}$ $\text{Zn}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{ZnL}^{2-}$ $\text{Cd}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{CdL}^{2-}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{FeL}^-$ $\text{Al}^{3+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{AlL}^-$	20.50 (Раствор) 19.80 18.00 18.20 27.70 19.10

Используемые в программе константы протолитических и сорбционных равновесий для гидроксидов Fe, Al и Mn были взяты из литературных источников,

обобщивших результаты многочисленных исследований [8]. При расчетах всех других гомогенных равновесий, в том числе и с участием ЭДТА, была использована база данных [9]. Константы образования поверхностных комплексов с участием ЭДТА и ее комплексов были заимствованы из работ [5,6]. Зависимость коэффициентов активности ионов в водной фазе от ионной силы раствора учитывалась по уравнению Дэвиса. Расчеты были проведены для следующих условий: 1. Концентрация сорбентов 10 г/дм^3 (концентрация сорбционных центров 4-23 ммоль/дм³); 2. Концентрации металлов 10 мкмоль/дм^3 и ЭДТА $10\text{-}1000 \text{ мкмоль/дм}^3$. 3. Постоянная ионная сила раствора ($I=0,01$) и температура 25°C .

Равновесия в системе катион металла–сорбент. Одним из основных факторов, определяющих степень сорбции катионов, является кислотность среды. Для примера на рис.1 приведены рассчитанные кривые сорбции катионов Cu(II) на различных гидроксидах. Согласно модели поверхностного комплексообразования, сорбция катионов металлов гидроксидами Fe, Mn и Al происходит в результате образования монодентатных внутрисферных комплексов (специфическая адсорбция): $\text{SOH} + \text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{SOMe}^+ + \text{H}^+$. Резкий рост сорбции наблюдается в узком диапазоне pH, составляющем приблизительно две единицы. Значение pH, соответствующее 50% адсорбции (pH_{50}), характеризует устойчивость сорбированного состояния и часто используется в литературе. Для катионов Cu(II) прочность поверхностных комплексов уменьшается в ряду сорбентов следующим образом: гидроксид Mn ($\text{pH}_{50}=1,0$) > гидроксид Fe ($\text{pH}_{50}=4,0$) > гидроксид Al ($\text{pH}_{50}=5,2$).

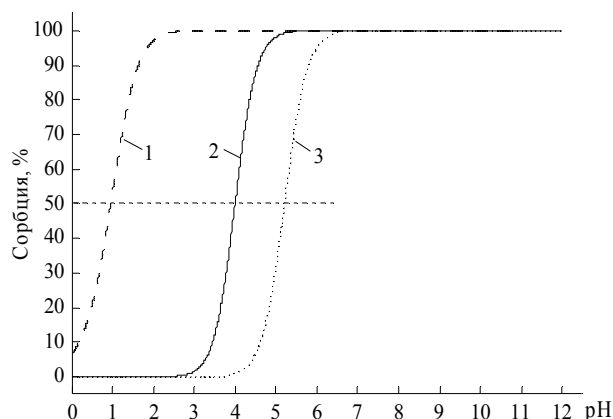


Рис. 1. Зависимость сорбции катионов Cu(II) различными сорбентами от кислотности среды. Гидроксидами Mn (1) Fe (2), Al(3);
 $C_{\text{Cu(II)}}=C_{\text{ЭДТА}}= 10 \text{ мкмоль/дм}^3$; $C_{\text{сорбент}}= 10 \text{ г/дм}^3$

Сопоставление адсорбционной способности изучаемых двухзарядных металлов, основанное на величине pH_{50} , показывает, что разница в значениях pH_{50} на одном сорбенте может быть значительна (2-3 единицы pH) (рис.2). Устойчивость SOMe^+ на всех сорбентах изменяется одинаковым образом: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$. Характер изменения констант устойчивости поверхностных комплексов SOMe^+ для изучаемых металлов коррелирует с константами гидролиза Me^{2+} в растворах ($\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MeOH}^+ + \text{H}^+$) (Таблица), что представляется логичным, т. к. оба процесса сводятся к образованию связи O-Me.

Сорбция всех металлов возрастает с увеличением кислотности поверхностных OH-групп сорбентов (Таблица). Наиболее сильная сорбция

наблюдается для гидроксида Mn, который связывает все катионы уже в сильнокислой среде при $pH=0-3$. Поверхность этого сорбента заряжена отрицательно во всем интервале pH , в отличие от гидроксидов Fe и Al, для которых изоэлектрическая точка находится при $pH_{ИЭТ}=8,1$ и $pH_{ИЭТ}=9,2$, соответственно. Наличие положительного поверхностного заряда снижает сорбцию металлов гидроксидами Fe и Al, смещая значения pH_{50} в умеренно кислую и нейтральную область (рис.2), причем сорбция всех металлов протекает несколько лучше на гидроксиде Fe по сравнению с гидроксидом Al (рис.2). Таким образом, проведенные расчеты показывают, что в области $5 < pH < 8$ (кислотность большинства систем) при контакте со всеми вышеперечисленными компонентами почв и др. осадков катионы Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) находятся в адсорбированном состоянии.

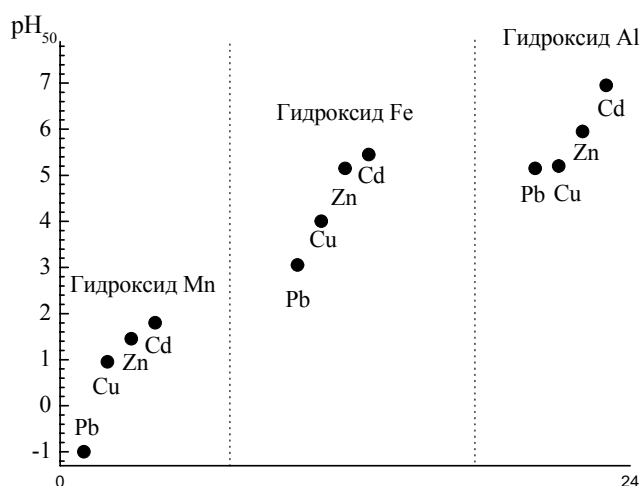


Рис. 2. Значения pH_{50} сорбции металлов различными сорбентами
 $C_{Me(II)} = 10$ мкмоль/дм³; $C_{сорбент} = 10$ г/дм³.

Равновесия в системе катион металла–ЭДТА–сорбент. Далее нами было исследовано влияние ЭДТА на гетерогенное равновесие в системе Cu(II)–гидроксид Fe (Al, Mn). Оказалось, что в присутствии эквимольного количества ЭДТА наблюдается уменьшение сорбции меди на всех рассматриваемых поверхностях. Десорбирующее действие ЭДТА (рассчитанное как разность между сорбцией в отсутствие и присутствии ЭДТА) на катионы Cu(II) представлено на рис. 3. Причиной влияния ЭДТА на связывание металлов с поверхностью гидроксидов является различие в сорбционной способности свободного (гидратированного) и закомплексованного катиона. В общем случае взаимодействие комплексного соединения MeL с сорбентом может происходить с образованием внутрисферных или внешнесферных поверхностных комплексов. Внутрисферное комплексообразование приводит к образованию ковалентной связи по двум возможным механизмам. Комплекс типа А (тройной комплекс поверхность–металл–лиганд) образуется, если координационная сфера металла не до конца насыщена лигандом: $=SOH + MeL \rightleftharpoons =SO-MeL + H^+$. Комплекс типа В (тройной комплекс поверхность–лиганд–металл) образуется, если лиганд имеет свободные от связывания с металлом функциональные группы (группу): $=SOH + MeL \rightleftharpoons =S-LMe + OH^-$. Считают, что сорбции комплексонатов с участием ЭДТА и двухзарядных катионов металлов состава MeL^{2-} на поверхности образуются тройные комплексы типа В, т.к. гексадентатная координация ЭДТА в комплексонатах MeL^{2-} приводит к насыщению координационной сферы металлов и препятствует образованию

комплексов типа А, так что связывание комплексоната с поверхностью осуществляется за счет одной из -COOH групп ЭДТА [5, 6]. В целом, комплексы Zn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Co(II) с ЭДТА сорбируются на поверхности гидроксидов значительно слабее, чем свободные катионы металла (Таблица). Образование в растворе устойчивых плохо сорбирующихся комплексонатов металлов с ЭДТА является конкурирующим по отношению к сорбции металлов процессом, приводящим к снижению степени сорбции металла.

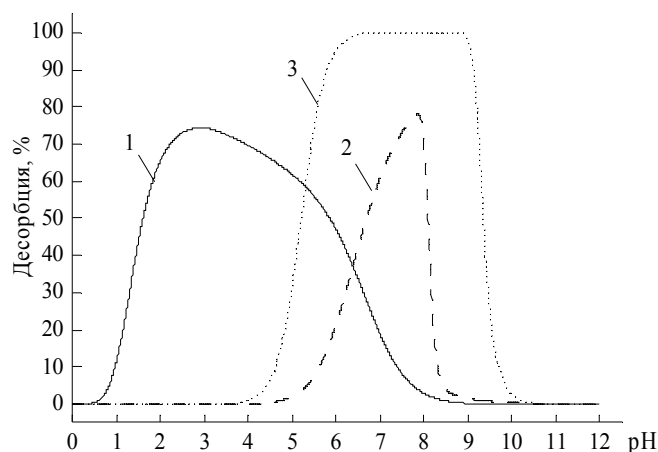


Рис. 3. Зависимость степени десорбции катионов Cu(II) под действием ЭДТА с поверхности различных гидроксидов. Гидроксиды Mn (1) Fe (2), Al(3); $C_{Cu(II)} = C_{ЭДТА} = 10$ мкмоль/дм³; $C_{сорбент} = 10$ г/дм³.

Эффективность десорбирующего действия ЭДТА на катионы других металлов зависит от соотношения констант устойчивости их комплексонатов и поверхностных комплексов (Таблица). Наименьшая устойчивость сорбционных комплексов всех металлов на поверхности гидроксида Al приводит к тому, что также как и для катионов Cu(II), в, в присутствии эквимольного количества ЭДТА при $5 < pH < 10$ происходит 100% десорбция катионов Pb(II), Cd(II), Zn(II) (рис.4). Десорбция Pb(II) под действием эквимольного количества ЭДТА с поверхности гидроксидов Fe и Mn очень незначительна, что связано с наибольшей устойчивостью сорбционных комплексов $=SOPb^+$ в ряду рассматриваемых металлов (рис.2). Причиной снижения ремобилизирующего действия ЭДТА в отношении катионов Cd(II) и Zn(II), сорбированных гидроксидом Mn, является меньшая устойчивость их комплексонатов (Таблица).

Рассчитанные диаграммы распределения ЭДТА в системе Cu(II)-сорбент (рис. 5) показывают, что для всех систем уменьшение сорбции меди в присутствии ЭДТА связано главным образом с образованием в растворе среднего комплексоната $CuEdta^{2-}$ и в меньшей степени других (CuH_2Edta , $CuHEdta^-$, $Cu(OH)Edta^{3-}$). Для гидроксида Fe наблюдается ярко выраженный максимум десорбирующего действия ЭДТА при $pH = 8$ ввиду конкурирующего связывания ЭДТА в прочные комплексонаты с катионами Fe(III) ($FeHEdta^-$ и $FeEdta^-$ в кислой среде и $Fe(OH)Edta^{2-}$ в щелочной) за счет растворения твердой фазы сорбента.

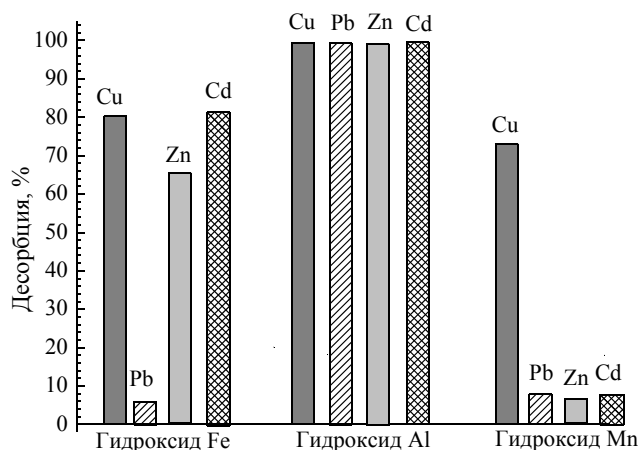


Рис. 4. Максимальная степень десорбция катионов металлов под действием ЭДТА с поверхности различных гидроксидов.
 $C_{Me(II)} = C_{ЭДТА} = 10 \text{ мкмоль/дм}^3$, $C_{сорбент} = 10 \text{ г/дм}^3$.

Напротив, с поверхности гидроксида алюминия эффективная десорбция меди наблюдается в широком интервале pH ($5 < \text{pH} < 10$) (рис.3). Это объясняется меньшей прочностью $=\text{AlO}^+\text{Cu}^+$ по сравнению с $=\text{FeO}^+\text{Cu}^+$, а также незначительным связыванием ЭДТА в комплексы с Al (III) (рис.5) вследствие меньшей устойчивости комплексоната $\text{Al}(\text{EDTA})^-$, по сравнению с $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$. Десорбция меди с поверхности гидроксида Mn под действием ЭДТА происходит в наиболее кислой среде при $2 < \text{pH} < 6$ (рис.3). В этом случае катионы Mn(IV), входящие в состав сорбента, не образуют комплексов с ЭДТА и не препятствуют образованию комплексонатов Cu(II). В целом, ремобилизирующее воздействие ЭДТА изменяется в ряду рассматриваемых сорбентов и металлов следующим образом: гидроксид Al > гидроксид Fe > гидроксид Mn и Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Pb(II).

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать некоторые выводы о степени ремобилизации тяжелых металлов под действием ЭДТА в практически значимых природных и техногенных системах и процессах. Прежде всего, это касается оценки экологического риска, связанного с попаданием в окружающую среду ЭДТА (около 150 тыс.т./год в мире) [1, 2]. Результаты настоящей работы показывают, что при контакте с водной фазой, содержащей ЭДТА, сорбированные почвенными (гидр)оксидами катионы Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) могут частично или полностью переходить в раствор, что приводит к увеличению их миграционной подвижности и биодоступности. Результаты проведенного нами моделирования позволяют сделать некоторые выводы по оптимизации процесса десорбции с использованием ЭДТА фракции тяжелых металлов, связанной с гидроксидами Fe, Mn, Al. Оптимальная кислотность среды для десорбции тяжелых металлов с применением ЭДТА для индивидуальных сорбентов составляет: $\text{pH}_{\text{опт}} = 7-8$ (гидроксид Fe), $\text{pH}_{\text{опт}} = 5-10$ (гидроксид Al), $\text{pH}_{\text{опт}} = 3-6$ (гидроксид Mn). Для десорбции тяжелых металлов, связанных с гидроксидом Al, достаточно эквимольного по отношению к ним количества ЭДТА.

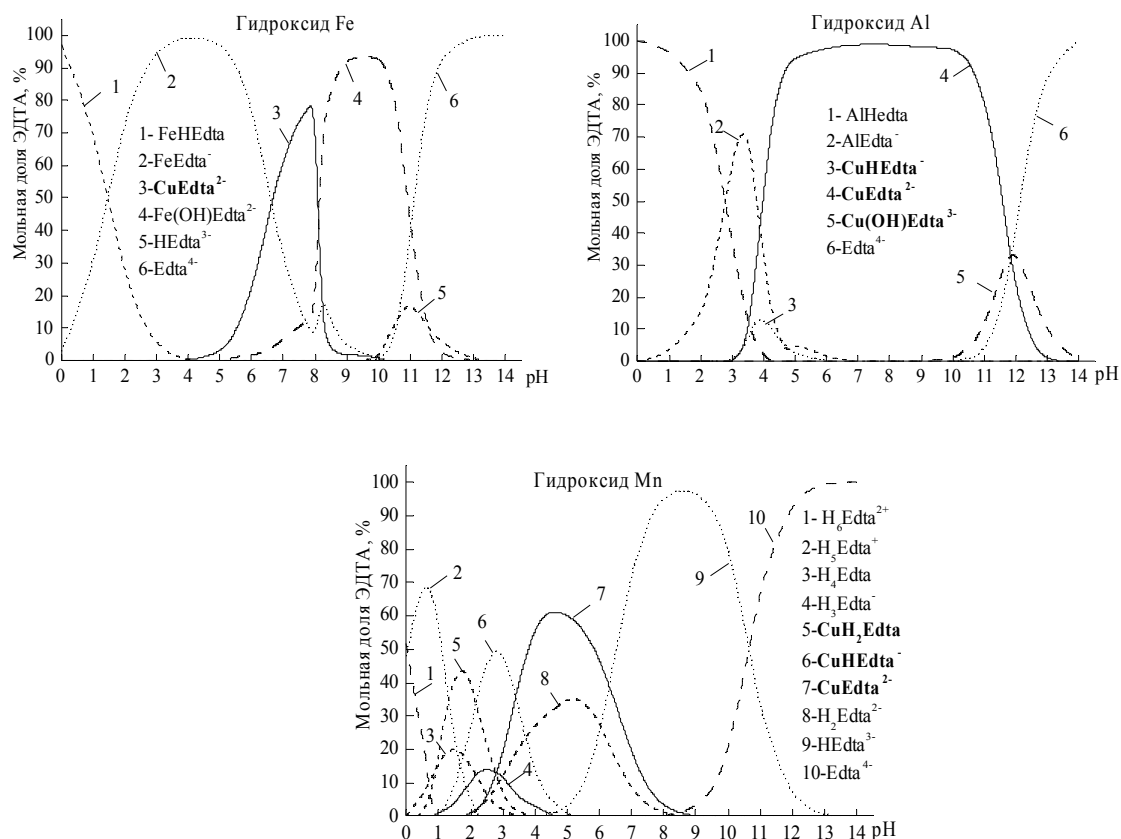


Рис. 5. Диаграммы мольного распределения ЭДТА в системе Cu(II)–ЭДТА–сорбент. $C_{Cu(II)}=C_{ЭДТА}=10$ мкмоль/дм³

Однако для эффективной десорбции рассматриваемых тяжелых металлов с поверхности гидроксидов Fe и Mn необходим 10-100 кратный избыток комплексона. В целом, моделирование равновесий позволяет достаточно уверенно прогнозировать влияние ЭДТА на сорбционное поведение металлов в различных природных и искусственных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 12-03-31656 мол_а.

Список литературы

1. Nowack B. Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelatin Agents// Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. № 19. P. 4009-4015.
2. Knepper T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment// Trends Anal. Chem. 2003. V.22. № 10. P. 708-724.
3. Leštan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review // Environ. Pollut. 2008.V. 153, № 1. P.3-13.
4. Dermont G., Bergeron M., Mercier G. et all. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications// J. Hazard Mater. 2008. V.152, № 1. P.1-31.

5. Nowack B., Lutzenkirchen J., Behra P. et al. Modelling the Adsorption of Metal-EDTA Complexes onto Oxides// Environ. Sci. Technol. 1996. V.30. № 7. P. 2397-2405.
 6. Nowack B., Sigg L. Adsorption of EDTA and metal-EDTA Complexes onto Goethite// J. Colloid Interf. Sci. 1996. V.177, № 1. P.106-129.
 7. Крощаева Т.Н., Корнев В.И. Моделирование ремобилизации тяжелых металлов под действием ЭДТА// Вода: химия и экология. 2012. № 5. С. 92-98.
 8. <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>
 9. NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes.
-

Крощаева Татьяна Николаевна - к.х.н, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Дидик Марина Владимировна - к.х.н, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Корнев Виктор Иванович - д.х.н, профессор, кафедра неорганической и аналитической химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Kropacheva Tatyana N. - candidate of science (chemistry), associated professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk, e-mail: krop@uni.udm.ru

Didik Marina V. - candidate of science (chemistry), associated professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk

Kornev Viktor I. - doctor of science (chemistry), professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk