

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И “БАЛЛАСТНЫЕ ИОНЫ”

© 2022 г. В. Ф. Громов¹, М. И. Иким^{1*}, Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021;
после доработки 14.07.2021;
принята в печать 20.07.2021

Изучена очистка водных растворов, содержащих наряду с солями тяжелых металлов (свинец и медь) соли натрия и кальция. Показано, что очистка с использованием катионообменной смолы марки АК-2 приводит к удалению из раствора только солей натрия и кальция. Очистка с помощью сорбентов на основе краун-эфиров также не дает полного удаления ионов тяжелых металлов из растворов. Практически полное удаление всех солей из растворов достигается при использовании двухстадийной очистки: сначала растворы пропускают через смолу марки АК-2 и затем обрабатывают их сорбентами на основе краун-эфиров.

Ключевые слова: краун-эфиры, сорбент, тяжелые металлы, селективность.

DOI: 10.31857/S0207401X22010058

Очистка промывных и сточных вод, содержащих следы тяжелых и радиоактивных металлов, представляет собой серьезную проблему. Многочисленные исследования (см., например, работы [1–4]) показали, что использование полимерных и минеральных сорбентов, содержащих краун-эфиры, позволяет практически полностью удалить соли тяжелых и радиоактивных металлов из водных растворов. Однако в реальных условиях необходимо проводить очистку растворов, содержащих помимо радиоактивных солей или солей тяжелых металлов также и “балластные” ионы, такие, например, как натрий, кальций и т.п. Важно при этом, что концентрация “балластных” ионов в растворе может на несколько порядков превышать концентрацию солей тяжелых металлов. Наличие “балластных” ионов может сильно затормозить скорость адсорбции катионов тяжелых металлов на поверхности сорбента и тем самым уменьшить концентрацию сорбированных катионов, а следовательно, приводит к значительному снижению эффективности сорбента.

В связи с этим основной задачей при разработке эффективных методов очистки вод, загрязненных катионами различных металлов, является создание селективных сорбирующих систем, способных извлекать катионы “вредных” тяжелых металлов и радиоактивных элементов в присутствии “балластных” ионов (таких, например, как

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и др.), не оказывающих вредного влияния на окружающую среду. Одним из оптимальных методов комплексной очистки сточных вод, содержащих как соли тяжелых или радиоактивных металлов, так и “балластные” ионы, может быть технологическая схема, включающая стадию очистки растворов от “балластных” ионов с помощью ионообменных смол и последующую обработку с помощью краун-эфиров. Важно отметить, что такая схема позволит не только очистить водные растворы от присутствующих в них ионов металлов, но также и утилизировать выделяемые из раствора соли тяжелых или радиоактивных металлов.

Для удаления из промывных и сточных вод радиоактивных производств катионов кальция и натрия в работе была использована катионообменная смола марки АК-2, содержащая функциональную группу $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{SO}_3\text{Na}$, присоединенную к бензольному кольцу. Выбор сульфокатионита АК-2 обусловлен тем, что сорбция ионов на таком катионите не зависит от pH раствора, протекает за счет ионного обмена без образования комплексов и полностью обратима.

Сточные воды, содержащие радиоактивные примеси, имеют высокие значения pH: 7.0–12.0. Сорбция ионов кальция и натрия на катионитах КУ-2 максимальна при pH = 7.5, в то время как сорбция тяжелых и редкоземельных металлов – в

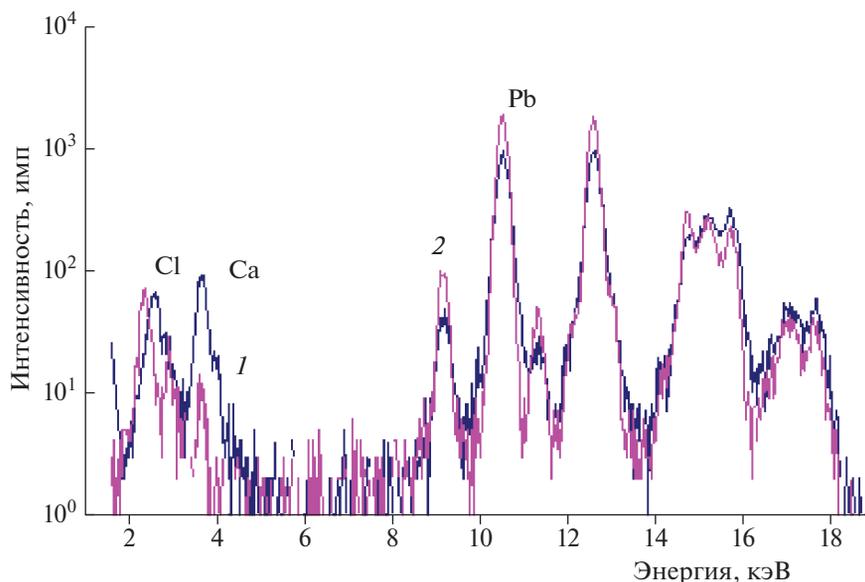


Рис. 1. Спектры флуоресцентного излучения химических элементов образцов, полученных из растворов, содержащих соли свинца и кальция, до и после выдержки над ионообменной смолой марки АК-2: 1 – исходный раствор, 2 – после двухчасовой выдержки.

интервале рН от 1 до 4. Таким образом, использование катионита АК-2 как в H^+ -, так и в Na^+ -форме создает условия преимущественной сорбции “балластных” ионов. Обменная емкость по натрию катионита АК-2 составляет приблизительно 4.9–5.2 мг-экв/г.

Очистку растворов, содержащих соли натрия или кальция, а также малые концентрации солей меди или свинца, в данной работе проводили по двухстадийной схеме. На первой стадии предварительной очистки воду, содержащую “балласт-

ные” ионы кальция и натрия, а также катионы Cu^{2+} или Pb^{2+} , подавали на колонку с водород-катионитовым фильтром. После обработки катионитовым раствором пропускали через слой сорбента, содержащего соответствующий краун-эфир. Выбор используемого в качестве сорбента краун-эфира обусловлен размером иона тяжелого металла. Размер полости краун-эфира должен соответствовать размеру иона извлекаемого металла. Так, для извлечения иона свинца (ионный диаметр – 2.4 Å) был использован сорбент на основе краун-эфира 18-краун-6 (размер полости – около 3 Å), в то время как для извлечения ионов меди (1.44 Å) большей эффективностью обладает сорбент, содержащий краун-эфир 15-краун-5 (диаметр полости – около 2 Å). Сорбенты получали путем радиационной полимеризации акриламида в присутствии соответствующих краун-эфиров [5].

Для сравнения была изучена также одностадийная схема очистки, не включающая предварительную стадию обработки раствора на катионите АК-2. Для исследования в работе использовали растворы, содержащие катионы свинца в количестве $7.1 \cdot 10^{-4}$ и $6.7 \cdot 10^{-4}$ г/г или меди – $6.8 \cdot 10^{-4}$ и $6.5 \cdot 10^{-4}$ г/г, а также “балластные” соли (1% NaCl и 0.2% $CaCl_2$).

После выдержки растворов со свинцом в течение 2 ч в колонке с сорбентом на основе эфира 18-краун-6 концентрация свинца практически не изменилась и составила $4.6 \cdot 10^{-4}$ г/г, а после трех часовой выдержки – $4.3 \cdot 10^{-4}$ г/г. Такой же эффект наблюдался и при обработке раствора, содержащего соль меди. Концентрация меди в рас-

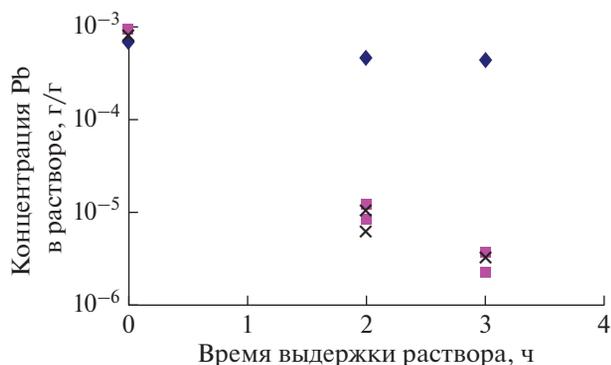


Рис. 2. Влияние обработки водных растворов солей свинца сорбентом на основе краун-эфира 18-краун-6 на концентрацию этих солей в очищенных растворах. Обработку растворов проводили после предварительной очистки исходных растворов на катионите АК-2: \blacklozenge – без выдержки, \blacksquare – предварительная выдержка в смоле в течение 2 ч, \times – предварительная выдержка в смоле в течение 3 ч.

творях после их выдержки в течение 2 ч в колонке с сорбентом на основе эфира 15-краун-5 составила $3.5 \cdot 10^{-4}$ г/г, после трех часовой выдержки — $3.3 \cdot 10^{-4}$ г/г. Концентрация “балластных” солей в растворе также существенно не изменилась. Этот результат отличается от полученных нами ранее данных, согласно которым обработка водных растворов свинца и меди краун-эфирами 18-краун-6 и 15-краун-5, соответственно, приводила к уменьшению концентрации солей в растворе на 2–3 порядка [5, 6]. Таким образом, наличие в растворе “балластных” солей существенно снижает эффективность извлечения свинца и меди из растворов с помощью сорбентов на основе краун-эфиров.

Другая картина наблюдалась при использовании двухстадийного процесса очистки. На первом этапе исходные растворы выдерживали в течение 2 и 3 ч над ионообменной смолой марки АК-2. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры характеристического излучения элементов, полученные при измерениях исходных растворов, содержащих соли свинца и кальция, до и после их выдержки над ионообменной смолой.

Из рис. 1 следует, что в спектрах проб, полученных после выдержки растворов над ионообменной смолой в течение 2 ч, пики хлора и кальция отсутствуют, в то же время интенсивность пика флуоресценции свинца практически не изменилась. Аналогичный результат получен и при пропускании водных растворов, содержащих помимо “балластных” ионов катионы меди.

На второй стадии растворы, полученные после двух- и трехчасовой обработки ионообменной смолой, выдерживали в течение 2 и 3 ч в колонках с сорбентами на основе краун-эфиров 15-краун-5 и 18-краун-6. На рис. 2 представлены результаты измерений концентрации свинца в растворах до и

после их двухэтапной очистки, в которой на второй стадии использовали сорбент на основе эфира 18-краун-6. Для сравнения здесь же приведены данные, полученные при одноэтапной очистке (без предварительно выдержки исходных растворов над смолой АК-2). Аналогичная обработка растворов, содержащих катионы меди, на сорбенте, основанном на эфире 15-краун-5, привела к понижению их концентрации почти на 3 порядка.

Таким образом, полученные результаты указывают на значительно более высокую эффективность двухэтапной очистки растворов от тяжелых металлов в присутствии “балластных” солей. После трехчасовой выдержки растворов, предварительно обработанных катионитом АК-2, над сорбентами на основе соответствующих краун-эфиров, концентрация меди составила $1.8 \cdot 10^{-6}$ г/г (что показывает уменьшение по сравнению с исходным раствором в 380 раз), а свинца — $3.4 \cdot 10^{-6}$ г/г (уменьшение в 200 раз).

Работа выполнена за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-25038_мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nogami M., Haratani T., Tachibana Y. et al. // J. Radioanalyt. Nuclear Chem.* 2015. V. 303. P. 1549.
2. *Wu S.-C., Sun C.-Y. // Chinese Chem. Lett.* 2013. V. 24. № 7. P. 633.
3. *Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol.* 2020. V. 328. P. 52.
4. *Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 1. С. 55.
5. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Иким М. И. и др. // Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 5. С. 59.
6. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Иким М.И. и др. // Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 11. С. 67.