

Próba oceny możliwości zastosowania szkieł wodnych do usuwania metali ciężkich

Do szczególnie toksycznych metali obok ołowiu (Pb), kadmu (Cd) i rtęci (Hg) zalicza się również cynk (Zn), miedź (Cu), nikiel (Ni), kobalt (Co), glin (Al), żelazo (Fe), arsen (As), mangan (Mn) i chrom (Cr). Wywołują one ostre, od razu widoczne zatrucia, oraz zatrucia przewlekłe i dlatego należy poszukiwać skutecznych metod ich usuwania [1]. Literatura problemu koncentruje się głównie na metodach oznaczenia zawartości toksycznych metali w mediach, mniej na metodach ich unieszkodliwienia lub usuwania.

Szkieła wodne sodowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i gospodarki. Należą do masowych produktów przemysłu chemicznego, które znalazły wszechstronne zastosowanie w naszym kraju ale nie w takim stopniu jak zagraniczne [2–5]. Rozliczne zastosowania szkła wodnego, krzemianów hydratyzowanych oraz szeregu artykułów przemysłowych bazujących na krzemianach sodu, wyrażające się setkami tysięcy Mg produkcji, głównie zagranicznych, wskazują na konieczność prowadzenia systematycznych badań dla wyjaśnienia mechanizmów ich działania. Znaczniejsze spopularyzowanie tych związków może odkryć kolejne dziedziny ich zastosowania, tym bardziej, że do produkcji szkieł wodnych w każdym kraju istnieje podstawowa baza surowcowa tj. piasek (SiO_2) oraz węglan sodu (Na_2CO_3).

Spośród wielu dziedzin zastosowania [4,5] wymienia się m. in. procesy uzdatniania wód gospodarczych i przemysłowych [6–9] oraz ochronę antykorozyjną [10–14].

Nie ma w literaturze wzmianek o możliwościach wykorzystania krzemianów alkalicznych np. w oczyszczaniu ścieków przemysłowych i komunalnych z jonów toksycznych metali.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie właściwości wybranych, toksycznych metali, ich wpływu na organizmy i środowisko oraz próba oceny możliwości wykorzystania szkieł wodnych do usuwania z mediów jonów wybranych metali.

Przegląd wybranych metali, ich właściwości, wpływ na organizmy i środowisko, zastosowanie

Metale ciężkie w organizmach żywych pełnią funkcję mikroelementów, występujących w bardzo małych ilościach rzędu 10^{-2} do $10^{-11}\%$ masy ciała, czyli w tak zwanych ilościach śladowych, ściśle określonych dla danego gatunku. Jest rzeczą charakterystyczną, że zarówno niedobór, jak i nadmiar mikroelementów wpływa szkodliwie na organizmy żywe.

Cynk (Zn) stanowiący 0,008% skorupy ziemskiej zajmuje 25

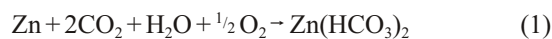
Dr W. Kozłak – Zakład Podstaw Chemii Wydziału Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, e-mail: ich@pw.plock.pl

miejsce wśród wszystkich pierwiastków pod względem rozpowszechnienia [15]. Jest ważnym mikroelementem niezbędnym do życia roślin i zwierząt. Odpowiada za prawidłowy wzrost, reprodukcję organizmów i długość życia. Ma korzystny wpływ na regenerację tkanek i gojenie się ran, utrzymuje prawidłowe stężenie witaminy A w osoczu krwi, jest aktywatorem wielu enzymów, m. in. siatkówki oka oraz regulujących metabolizm węglowodanów i białek. Cynk ponadto bierze udział w detoksykacji jonów metali ciężkich w komórce, np. Cd. Wzrost zawartości Zn wpływa na zmniejszenie pobierania Cd i Cu, a sam cynk jest w mniejszym stopniu pobierany przy nadmiarze fosforu (P) i azotu (N). Natomiast stosunek Zn do Fe dla danego gatunku jest wielkością stałą [16,17].

Akumulacja cynku zachodzi w próchnicznym poziomie gleb, w ściółce leśnej, w osadach dennych wód oraz w niektórych roślinach np. w warzywach. Dlatego środowisko wokół kopalń i hut metali kolorowych, wytwórni farb, akumulatorów, preparatów roślin, kosmetyków i leków jest niebezpieczne dla zdrowia. Wszak wykazano, że gleby zawierające więcej cynku niż 100 ppm, a wody więcej niż 15 g Zn/m^3 są toksyczne dla organizmów, przy czym wody miękkie są toksyczne dla ryb, gdy zawierają ponad 1 ppm cynku. Natomiast dla człowieka są toksyczne rośliny o koncentracji Zn przewyższającej 1000 ppm [18].

Do organizmu człowieka dostaje się Zn zarówno drogą pokarmową, jak i oddechową. Niedobór Zn powoduje upośledzenie smaku, brak łaknienia, łysienie, zaburzenie funkcji rozrodczych oraz zahamowanie wzrostu. U chorych z poalkoholową marskością wątroby, z nowotworami gruczołu krokowego, ziarnicy złośliwej i białaczkami zaobserwowano również niedobór cynku [16]. Nadmiar cynku wywołuje zaburzenia w metabolizmie, niedokrwistość oraz chlorozę roślin.

Źródłem Zn w wodzie może być korozja metali, a więc korozja rur i urządzeń cynkowych lub ocynkowanych; zwłaszcza w wodzie zawierającej dużo tlenu, wolny CO_2 oraz Cl_2 . Wtedy Zn wchodzi w następującą reakcję:



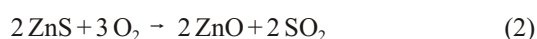
W wodzie Zn występuje wówczas jako kation Zn^{2+} , jako rozpuszczalne kompleksy organiczne lub nieorganiczne albo wreszcie jako nierozpuszczalne wodorotlenki i węglany. Dlatego średnia zawartość Zn w wodzie wynosi $0,2 \text{ g/m}^3$, w wodzie morskiej do $0,01 \text{ g/m}^3$, w wodzie z przewodów ocynkowanych do 5 g/m^3 , natomiast w wodzie przepływającej przez złoża minerałów cynkowych do 50 g/m^3 . W naczyniach cynkowych nie wolno przechowywać produktów żywnościowych z wyjątkiem zimnej wody (zaburzenia żołądkowo-jelitowe) [19].

Cynk stanowi ważny materiał użytkowy. Największe jego ilości są używane do ochronnego powlekania innych metali, przede

wszystkim różnorodnych wyrobów żelaznych (blacha, drut, rury itp.). Powłoka cynkowa chroni żelazo przed korozją zarówno wtedy, gdy jest całkowicie szczelna, jak i wtedy, gdy dozna uszkodzeń mechanicznych. W tym ostatnim przypadku w miejscu, gdzie odsłonięta powierzchnia żelaza spotyka się z roztworem wodnym, wytwarza się ogniwo galwaniczne, w którym jedną elektrodę stanowi powłoka cynkowa, drugą – powierzchnia żelaza. W ogniwie tym rozpuszczeniu ulega jak zawsze elektroda z metalu o niższym potencjale normalnym, tzn. elektroda cynkowa. Żelazo odsłonięte w rysie pozostaje natomiast nienaruszone. Powłoka cynkowa daje zatem skuteczniejszą ochronę przeciwkorozyjną żelaza niż np. powłoka niklowa.

Cynk ma duże znaczenie jako składnik licznych stopów, głównie stopów z miedzią, czyli *mosiądzów*. Stop cynku z miedzią i srebrem nosi nazwę „*nowego srebra*”. Dobre własności mechaniczne wykazuje stop cynku z zawartością kilku procentów glinu. Pewne ilości czystego cynku przeznaczają się na wyrób blachy cynkowej i tanich odlewów [20].

Cynk otrzymywany jest z rud na drodze pirometalurgicznej oraz na drodze hydrometalurgicznej. Siarczek przeprowadza się w tlenek za pomocą prażenia w strumieniu powietrza (800–950°C):

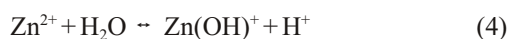


Wyprażoną rudę redukuje się następnie węglem w zamkniętych muflach szamotowych ogrzewanych do 1100–1300°C:



Cynk surowy zawiera zanieczyszczenia, głównie ołów, żelazo, kadm i z tego powodu poddaje się go jeszcze rafinacji. Jeden ze sposobów rafinowania cynku polega na przeprowadzeniu frakcjonowanej destylacji [21]. Cynk w temperaturze pokojowej jest dość kruchy, w zakresie temperatur 100–150°C daje się jednak walcować i wyciągać w druty. Powyżej 200°C staje się znowu tak kruchy, że można go sproszkować ucierając w moździerzu. Rozpuszcza się dobrze w kwasach mineralnych.

We wszystkich swych związkach cynk występuje tylko na stopniu utlenienia +2. Jon cynkowy Zn^{2+} jest bezbarwny. W roztworach wodnych słabo ulega hydroлизie:



Po dodaniu zasady z roztworów soli cynku wytrąca się biały osad wodorotlenku cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Wodorotlenek ten jest amfoteryczny, wskutek czego dalsze dodawanie zasady powoduje jego rozpuszczenie, przy czym tworzy się jon cynkanowy $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Podobnie jak inne pierwiastki przejściowe cynk ma wielką skłonność do tworzenia trwałych jonów kompleksowych. Na przykład wodorotlenek cynku łatwo rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku, tworząc tetraedryczny kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Podczas przepuszczenia siarkowodoru przez niezbyt kwaśne roztwory soli cynku strąca się biały siarczek cynku. Stosuje się go szeroko do sporządzania białego pigmentu, zwanego litoponem, który jest w przybliżeniu równomolową mieszaniną ZnS

i BaSO_4 . W przeciwieństwie do bieli ołowiowej jest on nietoksyczny. ZnS jest również stosowany do wytwarzania ekranów fluorujących, gdyż zanieczyszczony ZnS działa jako luminofor, tzn. substancja emitująca widzialne promieniowanie elektromagnetyczne pod wpływem czynnika wzbudzającego, jakim jest strumień elektronów.

Tlenek cynku jest chyba najważniejszy ze wszystkich związków cynku. Można go wytwarzać przez utlenianie par cynku w powietrzu. Tlenek cynku jest stosowany np. jako wypełniacz i przyspieszacz wulkanizacji w oponach gumowych, biały pigment, zasadniczy składnik maści oraz cement, lecz najbardziej interesujące jest jego zastosowanie jako fotoprzewodnika w kopiarach [21].

Nikiel (Ni) jest mikroelementem koniecznym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu, jest aktywatorem niektórych enzymów oraz wpływa na aktywność hormonalną. Uważano, że jest to metal toksyczny dla organizmu, obcy, wywołujący nowotwory. Jednak w roku 1970 udowodniono, że Ni jest mikroelementem, a więc pierwiastkiem nieodzownym do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Norma Ni w tkankach roślinnych waha się w granicach 3 ppm, a w zwierzęcych od 0,1 ppm do 9 ppm. Do organizmu człowieka Ni dostaje się drogą oddechową i pokarmową [16].

Niedobór Ni powoduje zwyrodnienie wątroby, zmianę pigmentacji, zniekształcenie kości (zwłaszcza nóg), obrzęk stawów, zmniejszenie i osłabienie zużycia tlenu oraz nagromadzenie tkanki tłuszczowej. Natomiast nadmiar Ni wywołuje zaburzenia w strukturze kwasów nukleinowych prowadzące do nowotworów jamy ustnej, gardzieli i płuc oraz tzw. egzemę niklową.

Ni akumuluje się m. in. w węzłach limfatycznych, w fitoplanktonie rzek i osadach dennych oraz w liściach tytoniu. Jeden papieros zawiera od 1,6 do 3,1 μg Ni [18].

Ciekawy jest fakt, że stężenie Ni wzrasta w surowicy krwi po zawale serca oraz pod wpływem wstrząsów i oparzeń, a także przy stwierdzeniu nowotworów. Również w tkance nowotworowej koncentracja niklu jest wyższa [16, 18]. Wykazano, iż istnieje korelacja między powstawaniem nowotworów jamy ustnej i jelit, a zawartością Ni w wodzie pitnej.

Zatem niepokój musi budzić stała emisja Ni do środowiska zachodząca w wyniku spalania paliw (zwłaszcza węgla i ropy naftowej), wytwarzania pyłów hutniczych i azbestowych, palenia papierosów, nieoczyszczania ścieków i szlamów z rafinerii, galvanizerni i wytwórni akumulatorów zasadowych. Dlatego w glebach i roślinach liściastych znajduje się dużo Ni.

Ponad 65% wytwarzanego niklu znajduje zastosowanie do produkcji stopów żelaza w celu zwiększenia ich wytrzymałości i odporności na korozję. Resztę niklu zużywa się do wytwarzania stopów niklowo–miedziowych, np. do bicia monet, lub też stosuje się w postaci czystego metalu. W tym ostatnim przypadku jest on stosowany do niklowania stali oraz jako katalizator reakcji uwodorniania.

Chemia związków niklu dotyczy w zasadzie jego związków na stopniu utleniania +2. W roztworze wodnym o barwie zielonej związki te występują w postaci jonów Ni^{2+} . Pod działaniem za-

sady jon nikielu wytrąca się jako jasnozielony wodorotlenek Ni(OH)₂, który przez ogrzanie można odwołać do czarnego tlenku NiO. Jony kompleksowe nikielu są odporne na utlenianie na powietrzu. Niektóre z nich są oktaedryczne, jak np. błękitny jon [Ni(NH₃)₆]²⁺, inne mogą również występować w postaci płaskiej, jak np. żółty jon [Ni(CN)₄]²⁻, jeszcze inne są tetraedryczne, jak np. niebieskozielony [NiCl₄]²⁻.

W roztworze zasadowym wodorotlenek nikielu może być utleniony za pomocą silnego środka utleniającego – chloranu (I). Produktem jest ciemno zabarwiony tlenek o nieokreślonym składzie, oznaczany różnymi wzorami: NiO₂, Ni₂O₃, lub Ni₃O₄. Bez względu na jego rzeczywisty skład jest to dobry środek utleniający, zawierający nikiel na stopniu utlenienia wyższym niż +2. Jest on również materiałem na katody w akumulatorach Edisona [21].

Nikiel w przyrodzie stanowi 0,01% skorupy ziemskiej. Tworzy samodzielne minerały: FeNiS, NiAs₂, NiAsS oraz krzemiany nikielu o strukturze pakietowej. Największe ilości tego metalu wydobywane są z rud kanadyjskich zawierających piryty magnetyczny z domieszkami pentlandytu oraz chalkopiryty CuFeS₂, przerabianych na miedź i nikiel [22].

Nikiel o dużej czystości uzyskuje się metodą karbonylową Mondy. W metodzie tej nikiel zawarty w nikielu surowym przeprowadza się działaniem CO w temp. 80°C w łatwo lotny karbonyl nikielu Ni(CO)₄, który poddaje się następnie rozkładowi na czysty nikiel i CO₂ w temp. ok. 180°C [21].

Nikiel w przeważającej części używa się jako dodatek stopowy do stali. Zarówno czysty nikiel, jak jego stop z miedzią (75% Cu, 25% Ni), znajdują zastosowanie do wyrobu drobnych monet, a także przedmiotów codziennego użytku, np. elementy grzejne w piecach i grzejniki elektryczne. Wiele stopów nikielu zalicza się do stopów, z których wyrabia się przewody elektryczne oznaczające się stosunkowo dużym oporem, używane do różnych specjalnych celów.

Powłoki niklowe o pięknym metalicznym połysku nakłada się często metodą elektrolityczną (galwaniczną) jako powłoki ochronne na powierzchnie innych metali, zwłaszcza żelaza. Powłoka taka, bardziej szlachetna od żelaza, chroni go przed korozją następującą pod wpływem wilgoci tylko wówczas, gdy jest całkowicie szczelna. W miejscach, w których uległa uszkodzeniu, zachodzi natomiast przyspieszona korozja ze względu na tworzenie się ogniwa, w którym rolę anody obejmuje odsłonięta powierzchnia żelaza.

Nikiel wykazuje silne własności katalityczne w reakcjach uwodornienia związków organicznych. Katalizatory niklowe stosuje się w procesach: uwodorniania (utwardzania) nienasyconych olejów roślinnych oraz otrzymywania cykloheksanu z benzenu, cykloheksanolu z fenolu itp. Katalizator niklowy przygotowuje się nasycając porowaty nośnik związkami nikielu, które następnie redukuje się do subtelnie rozdrobnionego metalu. Do celów katalitycznych stosuje się również tzw. nikiel Raneya, otrzymywany przez wylugowanie wodorotlenkiem sodowym stopu nikielu z glinem. W stopie tym podczas krzepnięcia wydzielają się obydwie metale jako dwie oddzielne fazy. Po rozpuszczeniu glinu w NaOH pozostaje porowaty szkielet niklowy [22].

Nikiel jest metalem srebrzystobiałym, nie ulegającym w zwykłych temperaturach działaniu powietrza i wody, czyli w tych warunkach nie ulega korozji. Ochronne powłoki niklowe nanosi się elektrolitycznie na inne metale. Jest ciągliwy i kowalny, w temperaturze pokojowej jest ferromagnetykiem. W stężonym kwasie azotowym (HNO₃) ulega pasywacji, łatwo reaguje z siarką i z chlorowcami. Rozpuszcza się w kwasach mineralnych. W związkach występuje na +2 stopniu utlenienia [22].

Kobalt. Nazwa „kobalt” odzwierciedla jego własności, gdyż pochodzi od niemieckiego wyrazu *Kobolt*, oznaczającego złośliwego chochlika. Minerały kobaltu są bardzo podobne do minerałów miedzi i czasem zdarzało się, że przez pomyłkę były traktowane jako źródło miedzi. Ponadto, ponieważ arsen występuje razem z kobaltem, nieuniknione było tworzenie się trujących oparów, co pozostawało w ścisłym związku z „czarną magią”. Ze względu na podobne kłopoty z minerałami nikielu nazywano je imieniem „starego Nika”, co według zabobonów niemieckich oznacza złośliwego diabła [16].

Kobalt, stanowiący 0,004% skorupy ziemskiej, występuje w licznych minerałach siarczkowych, arsenkowych i tlenkowych żelaza, miedzi i nikielu. Do najważniejszych minerałów, których pierwiastek ten jest głównym składnikiem, należą smaltyn CoAs₂ oraz kobaltyn CoAsS. Przeważająca część kobaltu otrzymywanego na skalę przemysłową jest wydzielana z kobaltonosnych rud miedzi i żelaza. Produktem pośrednim są tlenki kobaltu, które poddaje się redukcji węglem. Stosuje się również elektrolityczne wydzielanie kobaltu z roztworów jego soli [21].

Kobalt jest ważnym składnikiem stopowym szybko tnącej stali narzędziowej, stosuje się go również do wyrobu magnesów. Tlenek kobaltu jest używany jako niebieski pigment w przemyśle ceramicznym. Kobalt stanowi niezbędny składnik gleby i wchodzi w skład witaminy B₁₂. Sole kobaltu stosuje się w produkcji niebieskiego szkła, a sole Co z kwasami tłuszczowymi zawartymi w oleju lnianym i kwasami naftenowymi są używane jako sykatywy przyspieszające wysychanie farb olejnych [21].

Ferromagnetyzm kobaltu jest bardzo silny, większy niż w przypadku żelaza, co wyjaśnia jego szerokie zastosowanie w magnesach, zwłaszcza w takich stopach, jak alnico (Co, Ni, Al i Cu). Inne stopy, jak np. stellit (55% Co, 15% W, 25% Cr i 5% Mn) są ważne z uwagi na ich dużą twardość i odporność na korozję. Są one stosowane np. do wyrobu narzędzi szybko tnących oraz instrumentów chirurgicznych.

W związkach swych kobalt wykazuje stopnie utlenienia +2 i +3. Większość roztworów soli kobaltu (II) ma barwę różową i przypuszczalnie zawiera uwodniony jon Co(H₂O)₆²⁺. Przez dodanie zasady wytrąca się z nich ciemnoniebieski, nierozpuszczalny wodorotlenek, który w atmosferze beztlenowej może być odwodniony z utworzeniem szarobrazowego tlenku kobaltu CoO; znajduje on zastosowanie do wytwarzania niebieskich zabarwień wyrobów ceramicznych i emalierskich. Kobalt (II) tworzy wiele jonów kompleksowych, które jednak łatwo ulegają utlenianiu. Wyjątkiem jest charakterystyczny jasnoniebieski kompleks [CoCl₄]²⁻, który może być stosowany jako test na wykrywanie obecności kobaltu. Kompleks jest trwały w obecności nadmiaru jonu chlorkowego.

W przeciwieństwie do jonu prostego (II) jony kompleksowe Co (III) są bardziej odporne na redukcję. Istnieje duża liczba tych jonów kompleksowych począwszy od prostych oktaedrycznych $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ do złożonych kompleksów wielordzeniowych, w których atomy kobaltu są połączone ze sobą za pomocą wspólnych grup kompleksotwórczych. Witamina B₁₂ jest kompleksem organicznym, w którym kobalt występuje w otoczeniu zniekształconego oktaedru [21].

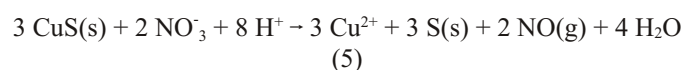
Kobalt wykazuje barwę białą. Jest ciągliwy i kowalny. Nie ulega korozji w wilgotnym powietrzu. Rozpuszcza się w kwasach mineralnych dając sole, w których kobalt ma stopień utlenienia +2. W stężonym HNO₃ ulega pasywacji. Łatwo reaguje z siarką i chlorowcami [22].

Miedź (Cu) jest czołowym pierwiastkiem znanej podgrupy metali „mennicznych”, obejmujących miedź, srebro i złoto. Znane one były już w starożytności, gdyż – w przeciwieństwie do większości uprzednio omówionych pierwiastków – znajduje się je czasem w przyrodzie w stanie niezwiązanym, czyli rodzimym. Oprócz miedzi rodzimej, której czystość dochodzi często do 99%, pierwiastek ten występuje przede wszystkim w dwóch rodzajach minerałów: w rudach siarczkowych (ok. 90% zasobów rud) i rudach tlenkowych. Najważniejszymi rudami siarczkowymi są: chalkozyn (Cu₂S), chalkopiryty, piryty miedzi (I) (Cu FeS₂); natomiast rudami tlenkowymi są: kupryt (Cu₂O) i mala-chit CuCO₃ · Cu(OH)₂ [16].

Miedź metaliczna jest kowalna, ciągliwa i bardzo dobrze przewodzi ciepło i elektryczność. Z wyjątkiem srebra, miedź odznacza się najmniejszym oporem elektrycznym spośród wszystkich metali i znajduje szerokie zastosowanie do wyrobu przewodów i łączników elektrycznych.

Pod względem chemicznym miedź jest słabszym reduktorem niż wodór i nie roztwarza się w kwasach, chyba że zawierają one aniony utleniające (np. kwas azotowy). Wystawiona na działanie powietrza powoli śniedzieje, tworząc zielony zasadowy węglan miedzi. Zielona patyna obserwowana na posągach z brązu jest zasadowym węglanem miedzi. Miedź jest ważnym składnikiem tysięcy stopów obejmujących proste mosiądze (miedź i cynk) i brązy (miedź i cyna) oraz stopy bardziej złożone i specjalne jak np. metal Monela (miedź, nikiel, żelazo i mangan) [20].

Jednym z najmniej rozpuszczalnych związków miedzi jest czarny siarczek CuS. Bardzo mały iloczyn rozpuszczalności CuS wskazuje, że nawet bardzo duże stężenie H⁺ nie może rozpuścić znacznych jego ilości. Jednak jest możliwe roztworzenie CuS przez ogrzewanie go z kwasem azotowym. Roztworzenie następuje nie dlatego, że jon H⁺ reaguje z jonem S²⁻, lecz dlatego, że jon azotanowy (V) (zwłaszcza w roztworze kwaśnym) jest bardzo dobrym utleniaczem i utlenia jon siarczkowy do wolnej siarki. Reakcja sumaryczna ma przebieg następujący:



Najbardziej znanym związkiem miedzi jest pięciowodny siarczan miedzi CuSO₄ · 5 H₂O, zwany czasem niebieskim wtriolem. Jest on szeroko stosowany jako środek bakteriobójczy i grzybobójczy, ponieważ jon miedzi działa toksycznie na niższe

organizmy. Z tego względu znajduje zastosowanie do regulacji zawartości alg (glonów) w zbiornikach wodnych oraz szczepów winnych. Pomimo tego, że ślady miedzi są niezbędne dla wszystkich organizmów, np. jako składnik metaloenzymów, jest ona bardzo toksyczna dla alg, grzybów i nasion roślin.

Analizę jakościową jonu miedzi przeprowadza się zwykle przez strącenie czarnego CuS za pomocą H₂S w roztworze kwaśnym. Strącony CuS można oddzielić od innego czarnego związku, HgS, który strąca się w tym samym czasie, przez potraktowanie obu gorącym HNO₃. CuS przechodzi do roztworu, podczas gdy HgS nie rozpuszcza się. Obecność Cu²⁺ można potwierdzić przez dodanie NH₃, wówczas występuje charakterystyczne zabarwienie niebieskie pochodzące od jonu kompleksowego $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [21].

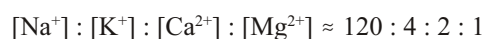
Miedź ze względu na swoje wysokie przewodnictwo elektryczne i ciepłe, a także na korzystne własności mechaniczne (znaczna wytrzymałość na rozciąganie, dobra kowalność itp.), znajduje bardzo liczne zastosowanie. Bardzo dużych ilości czystej miedzi elektrolitycznej zużywa się do wyrobu przewodów elektrycznych i kabli. Z mniej czystego metalu sporządza się części aparatury fabrycznych – kotły, aparaty destylacyjne. Blachą miedzianą kryje się niekiedy dachy. Duże znaczenie mają stopy miedzi z innymi metalami. Spośród nich należy wymienić przede wszystkim, brąz, stop miedzi z cyną, do którego często wprowadza się dla obniżenia kosztów pewne ilości cynku i ołowiu. Brązy odznaczają się wytrzymałością i twardością. Stopy te używano dawniej do odlewania luf armatnich. Odlewa się z nich dzwony i pomniki. Do wyrobu różnych części maszyn, zwłaszcza łożysk, stosuje się brązy fosforowe zawierające ślady fosforu. Wysoką odpornością mechaniczną odznaczają się brązy krzemowe zawierające od 1% do 2% Si, służące do wyrobu przewodów i kabli dla kolei elektrycznych i tramwajów. Brąz aluminiowy zawierający kilka % Al odznacza się żółtą barwą złota [20].

Niektóre związki miedzi są stosowane w rolnictwie. Ciecz bordoska (zasadowy wodorotlenek miedzi powstający z CuSO₄ i Ca(OH)₂) chroni liście ziemniaków i winorośli przed atakiem grzybów pasożytniczych (zarazą ziemniaczaną). Do tych celów stosuje się również węglan, octan i tlenochlorek miedzi. Zielen paryska jest insektycydem otrzymywanym z tlenku arsenu (III), zasadowego octanu miedzi i kwasu octowego. W krajach zachodnich zużywa się przeszło 7 mln Mg miedzi rocznie [22].

Proporcje wybranych metali w ekosystemach oraz ich NDS

Model Czarnowskiego na zdolność produkcyjną siedliska charakteryzuje znaczenie „określonych stosunków pewnych funkcji koncentracji pierwiastków chemicznych” [16].

Warto zauważyć, że także stosunek stężenia kationów w organizmach jest stały:



Wszystkie zmiany w równowadze jonowej, nadmiar lub niedomiar jakiegoś jonu, prowadzą do zaburzeń metabolizmu organizmu żywego. Wychodząc z podobnego założenia, także Chumblay zaproponował obliczanie równoważnika cynkowego (w odniesieniu do metali ciężkich) w kompoście lub osadzie. Cynk jest

metalem mniej toksycznym i jego proporcje w stosunku np. do miedzi i niklu powinny kształtować się w granicach [16]:

$$[\text{Zn}] : [\text{Cu}] : [\text{Ni}] \approx 8 : 2 : 1$$

Ale obok proporcji metali względem innych pierwiastków ekosystemu, trzeba pamiętać, że metale się kumulują (np. w środowisku wodnym kumulacja miedzi jest najwyższa: $\text{Cu} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cd}$) oraz, że dawki toksyczne metali ciężkich w odniesieniu np. do biocenozy wodnej są bardzo niskie i wynoszą około 0,1 mg/dm³ dla Cr i Zn, a 0,01 mg/dm³ dla Hg i Cd. Jednak skażenie środowiska metalami ciężkimi wciąż wzrasta i jest ono tak duże, że stanowi ponad 90% zawartości Cd, Cu, Hg, Pb i Zn w osadach rzecznych przemysłowych regionów Europy. Wzrasta również skażenie produktów spożywczych metalami ciężkimi, co jest zagrożeniem zdrowia całej populacji spożywającej niezdrową żywność. Jakkolwiek w Polsce w początku lat 80 ubiegłego wieku dopuszczalna dawka tygodniowa nie została przekroczona, to jednak zawartość Pb i Cd w żywności z roku na rok wzrasta, co powinno być kolejnym ostrzeżeniem i mobilizacją całego społeczeństwa do dbałości o czystość środowiska.

Część doświadczalna

W systematycznych badaniach nad składem chemicznym i właściwościami fizykochemicznymi roztworów wodnych krzemianów sodowych dotychczas zastosowano wiele metod i technik badawczych [3,23-25]. Wśród nich w badaniach oddziaływania krzemianów z jonami metali wykorzystano metodę turbidymetryczną [7,13,24,26]. Polega ona na otrzymaniu rozpuszczalnego, koloidalnego krzemianu badanej soli w wyniku reakcji rozpuszczalnych form krzemianowych z badaną solą oraz na pomiarze natężenia promieniowania rozpraszane przez utworzony krzemian badanej soli. Zdolność do powstawania krzemianu badanej soli i charakter zmian natężenia promieniowania rozpraszane zależą od składu molekularnego roztworu krzemianu i modułu krzemianowego. Duży wpływ na przebieg reakcji ma obecność zanieczyszczeń, tj. obcych jonów, wprowadzonych technologicznie podczas otrzymywania szkła wodnego [13,26].

Metoda ta oparta jest na pomiarach zmętnienia badanego układu w funkcji czasu. Mętność m. in. szkła wodnego związana jest bezpośrednio z teorią rozpraszania światła. Ta optyczna własność roztworu, definiowana jako mętność (zmętnienie) jest wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy natężeniem światła i cząsteczkami rozproszonymi w roztworze [13,25,26]. We wszystkich badanych układach, w których tworzą się koloidalne krzemiany charakter przebiegu tzw. krzywych zmętnienia jest ściśle związany z rodzajem szkła wodnego oraz typem powstajej soli.

Wykonanie pomiaru: do 99,7 cm³ wody destylowanej dodawano 0,3 cm³ szkła wodnego i mieszano mieszadłem magnetycznym w ciągu 2 minut. Do tak otrzymanego roztworu po upływie 15 minut wprowadzono – mieszając przez 30 sekund – 33,3 cm³ roztworu badanej soli o stężeniu równym 4 mmol/dm³. Po szybkim napełnieniu kuwety pomiary rozpraszania promieniowania, dla długości fali 455 nm, prowadzono w ciągu 20 minut. Dla każdego rodzaju krzemianu wynik jest średnią uzyskaną z trzech pomiarów.

Do pomiarów zmian zmętnienia układu wykorzystano mętnościomierz laboratoryjny firmy Hach model 2100AN, przeznaczony do pomiarów zmętnienia zgodnie z międzynarodowymi normami dotyczącymi pomiarów mętności: ISSO 7027, DIN

404 oraz NFEN 27027. Zapewnia on bezpośredni odczyt zmętnienia w jednostkach NTU (Nefelometrycznych Jednostkach Mętności), w zakresie od 0 do 10000. Działa on na zasadzie wykorzystania zależności natężenia światła rozpraszane przez próbkę od stężenia cząstek substancji rozpraszających światło zawartych w badanej próbce. Badaniem objęto szkła wodne sodowe produkcji szwedzkich zakładów Eka-Chemicals w Bohus PK Sektor CS. Ich charakterystykę przedstawiono w tabeli nr 1.

Tab 1. Skład chemiczny i wzór szwedzkich krzemianów sodowych

Rodzaj szkła Wodnego	Zawartość Na ₂ O %wag.	Zawartość SiO ₂ %wag.	Moduł krzemianowy M _k *	Wzór krzemianu Na ₂ O · 3,412 SiO ₂
1	8,5	28,1	3,412	Na ₂ O · 3,289 SiO ₂
2	9,1	29,0	3,289	Na ₂ O · 3,289 SiO ₂
3	9,8	31,0	3,264	Na ₂ O · 3,264 SiO ₂
4	7,0	22,0	3,243	Na ₂ O · 3,243 SiO ₂

$$* M_k = \frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{Na}_2\text{O}}} \times 1,032; \text{ gdzie } X_{\text{SiO}_2} \text{ i } X_{\text{Na}_2\text{O}} - \text{procent wagowy SiO}_2 \text{ i Na}_2\text{O}$$

1,032 – iloraz mas molowych obu tlenków

Tabela 2. Zestawienie wybranych do badań soli

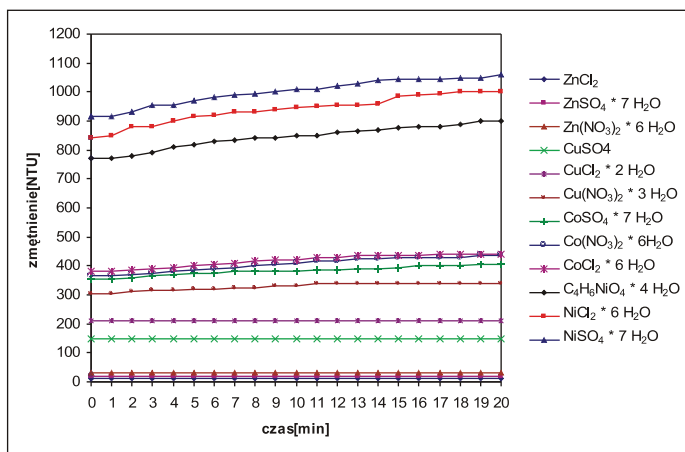
Sól	Masa molowa g/mol	Odważka g	Stężenie kationu mmol/dm ³
ZnCl ₂	136,28	0,5451	4
Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	297,47	1,190	4
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	287,43	1,150	4
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	237,62	0,950	4
C ₄ H ₆ NiO ₄ · 4 H ₂ O	248,86	0,9954	4
NiSO ₄ · 7 H ₂ O	280,378	1,123	4
CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,95	0,9518	4
CoSO ₄ · 7 H ₂ O	281,12	1,1244	4
Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,05	1,1642	4
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	170,48	0,6189	4
CuSO ₄	159,5	0,638	4
Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6	0,9664	4

Wyniki badań i ich omówienie

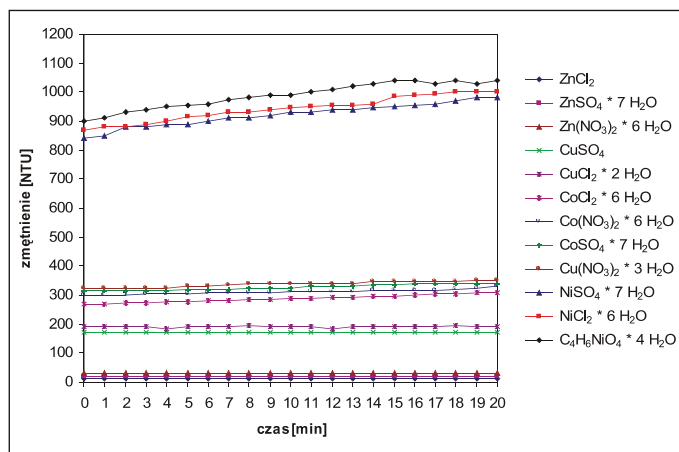
Przykładowe wyniki pomiarów zmętnienia dla badanych układów przedstawiono na rys. 1–4. Zależności te nazwano dalej – krzywymi zmętnienia.

Wpływ soli na zmętnienie szkieł wodnych

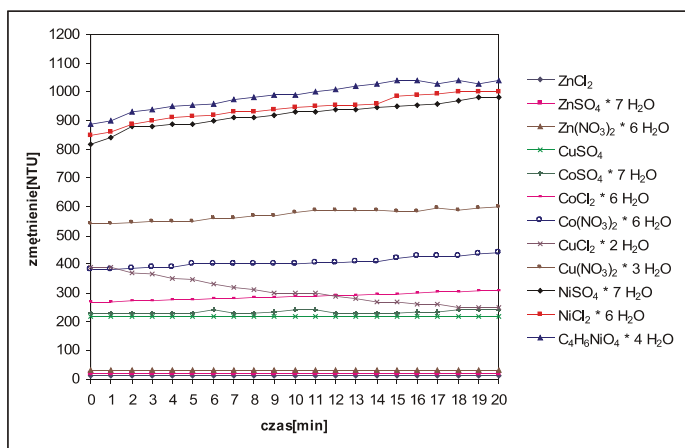
1. Sole cynku. Niezależnie od rodzaju badanego krzemianu obecność soli cynku wywiera nieznaczny wpływ na zmętnienie. Z uzyskanych wartości zmętnienia (od 10 do 20 NTU) można uznać, że pozostają one w granicach błęd pomiaru. We wcześniejszych pracach [7,12], w których badano wpływ soli manganu i magnezu na tworzenie się koloidalnych krzemianów stwierdzono, że krzemiany Mn i Mg również nie powstają. Takie samo spostrzeżenie dotyczy krzemianów cynku.



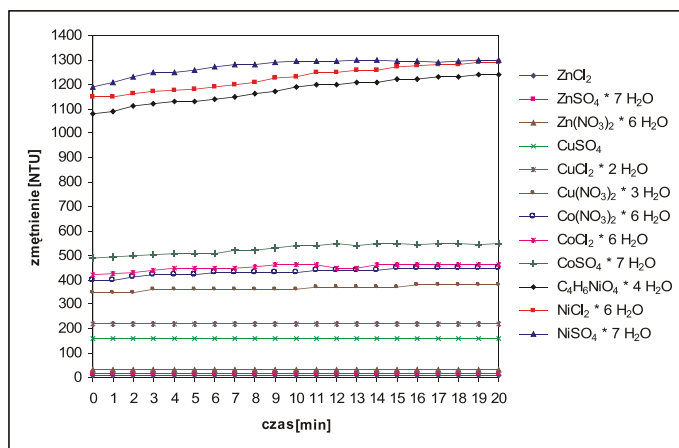
Rys. 1. Wykres zależności zmętnienia od czasu dla układów „szkło wodne nr 1 – wybrane sole”



Rys. 2. Wykres zależności zmętnienia od czasu dla układów „szkło wodne nr 2 – wybrane sole”



Rys. 3. Wykres zależności zmętnienia od czasu dla układów „szkło wodne nr 3 – wybrane sole”



Rys. 4. Wykres zależności zmętnienia od czasu dla układów „szkło wodne nr 4 – wybrane sole”

2. Sole nikielu. We wszystkich badanych układach uzyskano najwyższe wartości zmętnienia (800–1300 NTU) i zależność jest rosnąca w czasie. W przypadku szkła wodnego nr 4 uzyskano najwyższe wartości (powyżej 1200 NTU). Charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest porównywalny, praktycznie niezależny od rodzaju szkła wodnego.

3. Sole kobaltu. Sole kobaltu w odróżnieniu od soli nikielu wywołują niższe wartości zmętnień (250-550 NTU). W przypadku krzemianów nr 2 i nr 3 uzyskano wartości najniższe (250-450 NTU) natomiast w przypadku szkła nr 4 (do 550 NTU). Charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest podobny i zależność jest rosnąca analogicznie jak w przypadku soli nikielu.

4. Sole miedzi. We wszystkich badanych układach uzyskano wartości zmętnienia w zakresie od 150 do 350 NTU (z wyjątkiem szkła nr 3: 110-300 NTU). Krzemian miedzi tworzy się w początkowej fazie pomiaru i nie obserwuje się znaczącego przyrostu zmętnienia w czasie. Analogicznie jak w przypadku soli Zn, Ni i Co charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest podobny. Azotan miedzi w odróżnieniu od chlorku i siarczanu miedzi bardziej znacząco wpływa na mętność układu.

Wnioski

Podsumowując wpływ badanych soli na zmętnienie roztworów zawierających krzemiany sodowe należy stwierdzić, że charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest ściśle związany z rodzajem zastosowanej soli oraz rodzajem szkła wodnego charakteryzowanego przez moduł krzemianowy (Mk), a zatem i skład molekularny jego roztworów:

- 1) dodatek wybranych soli pierwiastków dodatkowych - z wyłączeniem soli cynku – powoduje tworzenie się koloidalnych krzemianów; w przypadku soli nikielu i kobaltu obserwuje się ich przyrost w czasie.
- 2) odmienny charakter przebiegu krzywych zmętnienia i bardzo różnorodne wartości zmętnienia wskazują, że tworzenie się koloidalnych krzemianów pierwiastków dodatkowych zależy od rodzaju kationu (soli).
- 3) szkła wodne można zastosować do usuwania jonów Ni^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} z mediów stanowiących zanieczyszczenia ekosystemu.

LITERATURA

- [1] Koźlak W.: Próba oceny możliwości zastosowania szkieł wodnych do usuwania z mediów soli najbardziej toksycznych metali, *Chemik*, (przesłano do Redakcji)
- [2] Augustyn W., Grobelny N.: Krzemian sodu niedoceniony w kraju produkt przemysłu chemicznego, *Chemik*, 10, 262, 1957
- [3] Koźlak W.: Rozprawa doktorska pt. „Studia nad niektórymi właściwościami i strukturą wodnych roztworów krzemianów technicznych”, Politechnika Warszawska, 1980
- [4] Koźlak W.: Szklą wodne sodowe, cz. I. Otrzymywanie i zastosowanie, *Wiadomości Chemiczne*, 2005, 59, 781
- [5] Koźlak W.: Szklą wodne sodowe, cz. III. Aktualna wiedza o szkle wodnym, *Wiadomości Chemiczne*, 60, (9-10), 2006
- [6] Koźlak W., Pysiak J.: Krzemiany sodowe w procesach uzdatniania wody, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1990, 64, 190
- [7] Koźlak W.: Badania turbidymetryczne układów: szkło wodne sodowe – wybrane sole pierwiastków II grupy, *Chemik* (w druku)
- [8] Nowak M., Smolarek A., Koźlak W.: Ocena możliwości zastosowania szkieł wodnych w uzdatnianiu wód komunalnych i przemysłowych, Materiały XXXIV Międzynarodowego Seminarium Kół Naukowych Cz. 2. s. 141, Uniwersytet Warmińsko–Mazurski, Olsztyn 2005
- [9] Nowak M., Smolarek A., Koźlak W.: Wykorzystanie szkieł wodnych w procesach uzdatniania wód, Materiały XXV Międzynarodowego Sympozjum Studenckich Kół Naukowych, AQUA 2005, s. 36, Politechnika Warszawska, Płock 2005
- [10] Katalog środków antykorozyjnych w układach wodnych. Silenale, Biuro Wydawnicze „Chemia”, Warszawa 1973
- [11] Jodko H.: Podstawowe wiadomości o właściwościach wielomodułowych krzemianów sodowych jako inhibitorów korozji stali w obiegach wodnych chłodniczych, IChP, Warszawa 1973
- [12] Koźlak W.: Badania porównawcze dotyczące tworzenia się koloidalnych krzemianów manganu i żelaza w aspekcie antykorozyjnego działania szkieł wodnych sodowych, *Ochrona przed korozją*, (w druku)
- [13] Koźlak W.: Badania turbidymetryczne układów: szkło wodne sodowe – wybrane sole żelaza, *Chemik*, 2006, 6, 337
- [14] Koźlak W., Pysiak J., Pysiak W.: Krzemian sodowy w antykorozyjnej ochronie stali używanych w przemysłowych instalacjach wód obiegowych i komunalnych, *Ochrona przed korozją*, 1989, 32, 225
- [15] Bielański A.: Chemia ogólna i nieorganiczna, PWN, Warszawa 1976
- [16] Skinder N.: Chemia, a ochrona środowiska, WSiP, Warszawa 1995
- [17] Harper H. A., Rodwel V. W., Mayes P. A.: Zarys chemii fizjologicznej, PZWL, Warszawa 1983
- [18] Kabata – Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1979
- [19] Rusiecki W., Kubikowski P.: Toksykologia współczesna, PZWL, Warszawa 1977
- [20] Sienko J. M., Plane R. A.: Chemia. Podstawy i zastosowanie, WNT, Warszawa 1992
- [21] Bielański A.: Chemia ogólna i nieorganiczna, PWN, Warszawa 1994
- [22] Lee J. D.: Zwięzła chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1994
- [23] Koźlak W.: Szklą wodne sodowe, cz. II. Właściwości i skład molekularny roztworów wodnych, *Wiadomości Chemiczne*, 2006, 60, 379
- [24] Koźlak W.: Badania składu molekularnego stężonych (fabrycznych) sodowych szkieł wodnych, *Przem. Chem.*, 1992, 71 (7), 279
- [25] Koźlak W.: Comparative studies on the molecular composition of technical and laboratory prepared sodium silicate solutions, *Annals Pol. Chem. Soc.*, 2004, 3 (1), 256
- [26] Koźlak W.: The turbidymetric studies on the sodium water glass – selected iron salt systems, *Annals Pol. Chem. Soc.*, 2004, 3, (1), 252

