

# Ocena możliwości zastosowania szkieł wodnych sodowych do usuwania najbardziej toksycznych metali: Pb, Hg, Cd z zanieczyszczonych ekosystemów wodnych

Wiesław KOŹLAK – Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Instytut Chemii, Politechnika Warszawska, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 6, 452-461

## Wprowadzenie

Metale są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie, gdzie występują w postaci rud, ponieważ stan energetyczny ich związków jest niższy, niż czystych pierwiastków. Dlatego też metale w postaci pierwiastkowej ulegają łatwo korozji, a więc wracają do niższego stanu energetycznego. W stanie wolnym występują tylko nieliczne metale, takie jak: platyna (Pt), złoto (Au), srebro (Ag), rtęć (Hg), miedź (Cu), a czasem żelazo (Fe). Szerokie ich zastosowanie powoduje, że są one równocześnie powszechnym źródłem zanieczyszczenia ekosystemu, stąd ważną sprawą jest znajomość właściwości toksycznych [1] oraz metod unieszkodliwienia [2].

Metale w postaci czystych pierwiastków raczej nie wywierają działania trującego na organizm, ponieważ są praktycznie nierozpuszczalne. Jedynie ich pary mogą łatwo wnikać do organizmu człowieka przez drogi oddechowe i skórę i dlatego łatwo parująca rtęć metaliczna jest trucizną.

Najsilniejsze właściwości toksyczne mają nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące, ponieważ dzięki temu łatwo przenikają przez błony komórkowe i łożysko, dostając się do narządów i gruczołów wewnętrznych oraz płodu. Mogą one bowiem powodować denaturację białek w roztworach rozcieńczonych (np. białka krwi, białka ran, błony śluzowej), a w roztworach stężonych łączą się z białkiem i przenikają w głąb zaatakowanej tkanki wywołując działanie żrące. Przy czym każdy z metali odznacza się powinowactwem do pewnych tkanek, gruczołów lub narządów [1, 3÷8].

Ponadto kationy mogą wiązać się z grupami tiolowymi –SH lub karboksylowymi –COOH enzymów lub aminokwasów, powodując zmiany w metabolizmie organizmu.

Również toksyczne są związki metaloorganiczne, które m.in. wywołują objawy alergii.

Niektóre metale są rakotwórcze. Do nich należy m.in.: Cr, Ni, Co, As, Hg, Pb, Cd oraz radioizotopy [6].

Metale mogą wywoływać zatrucia ostre, od razu widoczne, oraz zatrucia przewlekłe. Zatrucia ostre powodują takie metale jak Bi, As, Zn, Cd, Cu, Hg. Natomiast zatrucia przewlekłe mogą wywoływać m.in.: As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Tl, Fe i Ag. Zatrucia przewlekłe, występujące dłuższy czas w formie utajonej, są nader niebezpieczne zwłaszcza, jeżeli wywołują zmiany mutagenne lub uszkodzają mózg. Należą do nich m.in. zatrucia ołowiem Pb i rtęcią Hg. Zatrucia przewlekłe są bardzo trudne do rozpoznania, a często i do leczenia [1, 4, 6].

Do najbardziej toksycznych metali ciężkich należy ołów, rtęć i kadm. Są to pierwiastki wybitnie kancerogenne, które występując w środowisku w dawkach wyższych niż NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) powodują powstawanie nowotworów. Ponadto rtęć i ołów uszkodzają centralny układ nerwowy, a kadm jest przyczyną nadciśnienia – choroby, na którą zapada ok. 20% dorosłej populacji państw cywilizowanych. Pb, Cd powodują duże spustoszenie w społeczeństwie ludzkim [1].

Celem publikacji jest prezentacja właściwości najbardziej toksycz-

nych metali, ich zastosowania oraz wpływu na środowisko. Podjęto próbę wskazania metody badawczej dla ograniczenia zawartości Pb, Hg i Cd w mediach i środowisku.

## Właściwości, zastosowanie i wpływ Pb, Hg i Cd na organizmy oraz środowisko

Ołów jest miękkim szarym metalem rozpuszczalnym w stężonym  $\text{HNO}_3$ , w  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na gorąco oraz w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w obecności tlenu, a nierozpuszczalnym w wodzie. Jest odporny na korozję, ponieważ w wilgotnym powietrzu pokrywa się warstewką wodorotlenku i węglanu.

Ołów to pierwiastek bardzo toksyczny. Wchłaniany jest przez skórę i drogi oddechowe. W organizmie łączy się z grupami tiolowymi (–SH) białek oraz utrudnia wbudowanie żelaza w hemoglobinę, blokując syntezę odpowiednich enzymów. Uszkadza ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy, w tym większym stopniu, im organizm jest młodszy. Ponadto ołów wyraźnie skraca życie i jest najprawdopodobniej również przyczyną śmiertelności na choroby serca. Badania na szczurach wykazały, że ołów skraca długość ich życia o 1/3, czyli o 30% [1].

Objawy zatrucia ołowiem to nadmierna pobudliwość, agresja, bóle głowy, bezsenność, zmniejszenie zainteresowania, osłabienie pamięci, zaburzenia psychiczne lub umysłowe. Szczególnie narażeni na zatrucie Pb są ludzie zatrudnieni przy produkcji ołowiu, ołowianych akumulatorów, rur, pocisków, stopów, farb olejnych oraz mieszkający w pobliżu (do 0,3 km) autostrad. Ogólnie rzecz biorąc istnieje korelacja między zawartością Pb w powietrzu, glebie i wodzie a uprzemysłowieniem okolicy. Ponadto jest to takie zatrucie powietrza, które rozszerza się w całym ekosystemie Ziemi. I dlatego produkowana jest benzyna bezolowiowa [1, 10÷12].

Ołów, obok Hg i Cd, jest najgroźniejszą trucizną wprowadzaną do środowiska człowieka. Działa toksycznie na wszystkie organizmy żywe. Na przykład upadek Cesarstwa Rzymskiego był częściowo przypisywany przewlekłym zatruciom ołowiem, wywołanym stosowaniem rur ołowianych w wodociągach. A ponieważ system wodociągów był używany wyłącznie przez ludzi bogatych, był on przyczyną dziesiątkowania arystokracji. Ostatnio ołów zaatakowano jako substancję zanieczyszczającą środowisko ze względu na wydzielanie go w samochodowych gazach spalinowych. Całkowite zatrucie człowieka następuje wprawdzie po dość dużych dawkach, lecz niebezpieczeństwo zwiększa się z tego względu, że ołów ma skłonność do gromadzenia się w ciele człowieka [3].

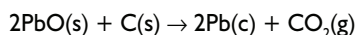
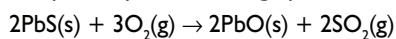
Należy także zauważyć, że zbiorniki paliwowe samolotów ulegają silnej korozji spowodowanej przez drobnoustroje, ponieważ paliwo silników samolotowych nie zawiera tetraetylu ołowiu. Stąd wniossek, że Pb jest toksyczny także i dla drobnoustrojów [1].

Zatrucie ołowiem powoduje ponadto wzrost poziomu Ca w organizmie i zmniejszenie poziomu Mg. Zatem niedobór Mg w organizmie sprzyja silniejszemu zatruciu ołowiem, a nadmiar wapnia nieco hamuje zatrucie Pb. Wzmoczoną podażą Mg można więc zmniejszyć toksyczność Pb i ułatwić jego eliminację z ustroju. Ponadto jony  $\text{Mg}^{2+}$  również

zmniejszając hemolizę wywołaną Pb. Pewną ochroną organizmu jest spożywanie wód bogatych w  $\text{CaCO}_3$ . Badania wskazały, że picie tych wód zmniejsza odkładanie się ołowiu w układzie kostnym aż o 50% [6].

Możliwe jest też leczenie zatruc ołowiem i usuwanie go z organizmu za pomocą substancji rozpuszczającej związku Pb, lecz jest to kuracja niebezpieczna i ok. 2/3 dzieci z uszkodzeniem mózgu poddanych tej kuracji umiera [1].

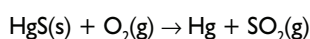
Ołów występuje głównie jako minerał Galena ( $\text{PbS}$ ). Wolny metal otrzymuje się przez prażenie rudy siarczkowej na powietrzu aż do całkowitej przemiany w tlenek, który następnie redukuje się węglem w piecu podobnym do wielkiego pieca, lecz o mniejszych wymiarach.



Ołów surowy może zawierać takie zanieczyszczenia, jak antymon, miedź i srebro. Na ogół srebro odzyskuje się przez ekstrakcję stopionym cynkiem. Jeśli jest wymagany ołów o dużej czystości, można go rafinować w procesie elektrolitycznym analogicznym do procesu stosowanego dla miedzi. Ołów czysty jest miękkim metalem o niskiej temperaturze topnienia, a jego świeży przekrój ma srebrzysty połysk szybko matowiejący na powietrzu i przechodzący w niebieskoszary. Matowienie jest wynikiem powstawania na powierzchni warstewki tlenków i węglanów. Ołów znajduje zastosowanie przede wszystkim do produkcji akumulatorów ołowiowych, jako składnik stopów, jako metal czcionkowy i lut oraz do produkcji bieli ołowianej (uwodniony zasadowy węglan ołowiu). Biel ołowiana ma znakomite właściwości adhezyjne i kryjące, tak więc pomimo swojej toksyczności, jest nadal szeroko stosowana [9 ÷ 14].

Rtęć jest jedynym ciekłym metalem w temperaturze pokojowej. Srebrzysta, reaguje ze stężonym  $\text{HNO}_3$  dając w niskiej temperaturze  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , a temperaturze wrzenia  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  i tlenki azotu. Reaguje także z kwasem siarkowym (VI). Z metalami, zwłaszcza I i II grupy, tworzy amalgamaty. Dla organizmu człowieka jest to metal bardzo toksyczny – do organizmu dostaje się przez skórę, drogą oddechową i pokarmową [1].

Jedynym pospolitym minerałem rtęci jest cynober ( $\text{HgS}$ ), z którego otrzymuje się ten pierwiastek w stanie wolnym przez prażenie na powietrzu.



Rtęć jest cieczą w zwykłej temperaturze, a jej symbol to podkreśla, ponieważ pochodzi od łacińskiego słowa *hydrargyrum*, oznaczającego ciekłe srebro. Ciecz ta nie jest bardzo lotna, lecz para jej jest bardzo trująca, dlatego też należy unikać dłuższego kontaktu z ciekłą rtęcią.

Rtęć ciekła ma silny połysk metaliczny, lecz nie jest bardzo typowym metalem, gdyż odznacza się dużym oporem elektrycznym w porównaniu z innymi metalami przejściowymi. Jednak w pewnych przypadkach, np. przy wytwarzaniu styków elektrycznych, ruchliwość rtęci stanowi tak wielką zaletę, że przewyższa jej słabą przewodność. Ponadto ze względu na odporność rtęci na utlenianie, stosunkowo dużą gęstość oraz równomierne rozszerzanie się ze wzrostem temperatury jest ona stosowana w barometrach i termometrach [10 ÷ 12].

Ciekła rtęć rozpuszcza wiele metali, zwłaszcza bardziej miękkich, jak miedź, srebro, złoto i pierwiastki alkaliczne. Powstające stopy nazywa się amalgamatami. Prawdopodobnie charakterystyczną ich cechą jest obniżona aktywność metalu rozpuszczonego w rtęci. Na przykład aktywność sodu w amalgamacie sodowym jest tak mała, że amalgamat ten można przechowywać w wodzie, przy czym następuje jedynie słabe wydzielanie się wodoru.

Na katodzie  $\text{Na}^+$  redukuje się do  $\text{Na}^0$ , który rozpuszcza się w rtęci z wytworzeniem amalgamatu sodowego. Wytworzony amalgamat przelewa się przez syfon do naczynia żelaznego zawierającego wodę. Uwolnienie wodoru na powierzchni żelaza, w odróżnieniu od rtęci, zachodzi dość gwałtownie; tak więc amalgamat sodowy szybko reaguje

z wodą, tworząc wodny roztwór  $\text{NaOH}$  i zregenerowaną rtęć. W zasadzie nie ma strat rtęci. Jednak rtęć odpadowa w wielu przypadkach była po prostu wmywana i gromadziła się na dnie rzek i jezior. Jeżeli nie podejmie się środków zmierzających do oczyszczania, bakterie anaerobowe w szlamach będą współdziałać z rtęcią i wytwarzać dimetylortęć pochłanianą w łańcuchu pokarmowym. Okrzemki morskie ze związkami rtęci zaadsorbowanymi na ich powierzchni są zjadane przez wyższe organizmy, z kolei ryby żywią się tymi organizmami, a ludzie jedzą ryby i tak kończy się łańcuch pokarmowy. W każdym etapie zwiększa się stężenie zanieczyszczeń rtęcią [3 ÷ 6].

Innymi źródłami skażenia rtęcią są: przemysł celulozowo-papierniczy, pralnie, zaprawy nasion w rolnictwie, spalanie węgla. W przemyśle papierniczym octan fenylortęciowy  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$  znajduje zastosowanie w procesie produkcyjnym. W Stanach Zjednoczonych praktykę tę zarzucono ze względu na rządowe zarządzenie zabraniające stosowania octanu fenylortęciowego do produkcji papieru, który mógłby mieć kontakt z żywnością. Jeżeli bezpieczne użytkowanie papieru nie może być zagwarantowane, należy zaniechać stosowania octanu fenylortęciowego. Pralnie, zwłaszcza te, które piorą wyroby płócienne, stosują czasem octan fenylortęciowy do maglowania. Zaprawianie ziaren rtęcią, pomimo zakazu handlu międzystanowego w Stanach Zjednoczonych, jest jednak kontynuowane, co było przyczyną tragedii. W kilku przypadkach ziarno przeznaczone do wysiewu, zaprawione rtęcią i zabarwione na czerwono dla zwrócenia uwagi na niebezpieczeństwo normalnego stosowania, płukano w celu usunięcia barwnika i stosowano do karmienia zwierząt, a w końcu i ludzi zatrutym rtęcią mięsem chorych zwierząt, które pospiesznie kierowano do uboju [4, 6, 8].

Węgiel zawiera ok. 1 ppm Hg. Światowe spalanie węgla wynosi ok.  $5 \cdot 10^9$  t/rok, co oznacza ok. 5000 t Hg przekazanych do atmosfery. To unoszące się w powietrzu zanieczyszczenie nieco wyjaśnia, dlaczego ryby żyjące w zamkniętych jeziorach górskich wykazują czasem zadziwiająco dużą zawartość Hg. Ryby wydalają rtęć bardzo wolno. Okres połowicznego zaniku rtęci w rybach umieszczonych w świeżej wodzie wynosi ok. 200 dni, podczas gdy u ludzi – ok. 70 dni.

Chociaż natura próbowała ukryć rtęć w postaci bardzo mało rozpuszczalnego  $\text{HgS}$ , jednak człowiek otworzył puszkę Pandory przez wyodrębnienie metalu i spalanie paliw kopalnych. Do niedawna przypuszczano, że ponieważ rtęć elementarna jest raczej obojętna i w końcu przechodzi w nierozpuszczalny siarczek, nie czyni więc wielkiej szkody. Obecnie wiemy jednak, że zagrożenie środowiska przez rtęć jest bardzo rozległe.

Rtęć metaliczna nie jest bardzo toksyczna. Jednak para rtęci jest niebezpieczna, zwłaszcza po długim działaniu. Żółta siarka, którą spotyka się czasem rozsypaną w laboratoriach, gdzie może być rozlana rtęć, stwarza możliwość przemiany rtęci w  $\text{HgS}$ , a tym samym chroni przed gromadzeniem się nawet niewielkich ilości pary.

Nieorganiczne związki rtęci po rozpuszczeniu są umiarkowanie toksyczne. Na przykład chlorek rtęci (II) zażyty doustnie powoduje uszkodzenia przewodu pokarmowego i nerek. Związki organiczne, a zwłaszcza dimetylortęć  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , są szczególnie toksyczne i ich ciągłe stosowanie jako fungicydów, środków przeciwśluzowych, środków do zwalczania mącznika zbożowego oraz sprayów antybakteryjnych stwarza ciągłe zagrożenie dla środowiska.

Najbardziej znany przypadek skażenia środowiska rtęcią zanotowano w Japonii jako chorobę Minamata. Minamata jest małą osadą rybacką na południowo-zachodnim wybrzeżu Kiusin. W 1953 r. pojawiła się tam dziwna choroba charakteryzująca się postępującym bólem rąk i twarzy, kurzą ślepotą, zawrotami głowy, zakłóceniami równowagi, rozstrojem nerwowym i prowadząca w końcu do śmierci. Specjaliści łączyli te dwa objawy ze spożywaniem ryb i analizując osady wodny w porcie powiązali to z pobliską fabryką, w której stosowano  $\text{HgCl}_2$ , jako katalizator do produkcji polichlorku winylu – pospolitego tworzywa sztucznego. Uważano, że przyczyną była dimetylortęć  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

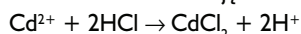
zgrupowana w tkankach ryb i wytworzona przez działanie bakterii w szlamach ścieków zawierających rtęć [1].

Skąd pochodzi większość skażeń rtęcią wywołanych przez człowieka? Na to pytanie trudno jest dać odpowiedź, ponieważ zależy to od ilości rtęci i określonego sposobu obchodzenia się z nią i przedostawania się jej do środowiska. Największym użytkownikiem rtęci w Stanach Zjednoczonych jest przemysł chloru. Stosuje się bowiem katody rtęciowe w procesie elektrochemicznego rozkładu wodnego roztworu chlorku sodowego [3].

Kadm jest metalem miękkim, srebrzystobiałym, odpornym na działanie powietrza (pokrywa się ochronną warstwą tlenku), o słabszym przewodnictwie elektrycznym od cynku. Przy ogrzaniu do temperatury wrzenia wydziela żółtobrazowe pary. Ogrzany w powietrzu pali się dając brązowe pary CdO. Łatwo reaguje z kwasami. Jest bardzo toksyczny i rakotwórczy, unieczynnia enzymy łącząc się z grupami –SH i powoduje spustoszenie organizmu, a więc odwapnienie i deformację kości, zanik mięśni (choroba Itai-itai), zanik węchu, impotencję, nadciśnienie oraz nowotwory, zwłaszcza gruczołów rozrodczych. W moczu pojawia się dopiero po uszkodzeniu nerek, np. po tygodniu od zarażenia, tj. od momentu wprowadzenia do organizmu. Wraz z uszkodzeniem nerek wzrasta ilość Cd w moczu [1].

Objawy zatrucia kadmem mogą się pojawić po kilku latach. Oto one: drapanie i suchość w gardle, ból i ucisk w klatce piersiowej, duszność, sinica, niewydolność krążenia i oddychania, niekiedy nudności i wymioty oraz ból głowy. Zatrucie kadmem przypomina zatrucie tlenkami azotu.

Kadm dostaje się do organizmu drogą oddechową i pokarmową. Zatrucie przez przewód pokarmowy spowodowane jest często pożywieniem z zamrażalnika o ściankach kadmowych. W soku żołądkowym Cd wchodzi w reakcję z kwasem solnym dając CdCl<sub>2</sub>:



Chlorek kadmu powoduje ostre stany zapalne przewodu pokarmowego i nekrozę śluzówki [1].

Pod względem właściwości kadm jest podobny do cynku, tak więc te dwa pierwiastki z reguły występują razem. Głównym źródłem kadmu jest pył kominowy powstający podczas oczyszczania cynku przez destylację. Kadm bardziej lotny od cynku, odparowuje pierwszy i gromadzi się w pierwszych frakcjach destylatu. Głównym zastosowaniem kadmu jest pokrywanie innych metali, np. stali. Stanowi on szczególnie dobrą powłokę ochronną w środowisku alkalicznym, gdyż w przeciwieństwie do cynku nie jest on amfoteryczny i nie rozpuszcza się w zasadach. Innym ważnym zastosowaniem kadmu jest wytwarzanie niskotopliwych stopów, jak metal Wooda (temperatura topnienia 70°C), stosowanych w instalacjach przeciwpożarowych [10÷12].

Chociaż kadm jest dość rzadkim pierwiastkiem, to jednak zaliczono go do substancji poważnie zanieczyszczających środowisko. Najbardziej znany przykład skażeń kadmem pochodzi z Japonii w postaci choroby Itai-itai (ang. *ouch-ouch*). Objawami są bóle w kościach i stawach, kaczkowy chód spowodowany zniekształceniem kości, a w stanach późniejszych – podatność na złożone złamania. Zanieczyszczenie wody, żywności i powietrza przyczynia się do skażenia

naturalnego środowiska człowieka. Kadm kumuluje się w wątrobie oraz nerkach i w sposób widoczny wpływa na pozbawienie aktywności enzymów zawierających siarkę. Wydalanie z moczem i przez przewód trawienny jest bardzo powolne, co sprawia, że kadm stwarza bardzo poważne niebezpieczeństwo. Ostatnio dym tytoniowy jest uważany za czynnik zawierający kadm – szkodliwy zarówno dla palaczy, jak i niepalących. Wysokie ciśnienie krwi i niektóre choroby przewlekłe, jak bronchit i rozedma płuc, mogą mieć związek z powolnym zatruciem się niewielkimi dawkami kadmu [3, 15÷17].

### Informacje o oddziaływaniu krzemianów sodowych z elektrolitami nieorganicznymi

W literaturze niewiele jest prac poświęconych warunkom powstawania i właściwościom związków krzemianu z kationami metali. Pierwsze wzmianki zawarte są w pracy Funka i Thilo [18] i dotyczą powstawania kłaczkowatego, bezpostaciowego osadu Ca(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> w wyniku reakcji 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu NaH<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> z roztworem chlorku wapnia.

Na podstawie wyników badań nad otrzymywaniem krzemianów srebra wykazano [19], że w rozcieńczonych roztworach krzemianów powstają osady, w których krzemian jest monomerym (H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>1-</sup>). Przy wyższych stężeniach krzemianu w roztworze występują polianiony krzemianowe. Wzrost ilości polianionów w wyniku reakcji kondensacji wywołanej dodatkiem soli [20, 21] prowadzi do wytrącania się osadów (krzemianów srebra lub wapnia). W osadach tych nie można jednak stwierdzić obecności polianionów, a to uniemożliwia określenie charakteru połączenia „krzemian – Ca<sup>2+</sup>, Ag<sup>1+</sup>”.

W toku dalszych prac, zwłaszcza przy użyciu metod spektroskopowych m.in. spektroskopii <sup>29</sup>SiNMR stwierdzono, że w określeniu oddziaływań krzemianów z kationami metali należy brać pod uwagę masy molowe kationów. Wykazano, że możliwość tworzenia się par „krzemian – M<sup>1+</sup>” zmniejsza się wraz ze wzrostem masy molowej jonów M<sup>1+</sup>. Kondensacja krzemianu, spowodowana osłabieniem elektrostatycznego odpychania pomiędzy anionami, sprzyja z kolei grupowaniu się w pary kationów metali alkalicznych, które utrudniają tworzenie się w kolejności od Na do Cs [22, 23].

Wykazano również odmienny wpływ kationów i anionów na zmiany stałej szybkości procesu depolimeryzacji polianionów krzemianowych. I tak, obniżenie wartości stałej szybkości tego procesu ma miejsce przy wzrastającej aktywności kationów w kolejności:

Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Jako sole zastosowano chlorki wymienionych metali [24].

Na podstawie analizy oddziaływania różnych form krzemianowych z wybranymi jonami cztero- i trójwartościowymi np. Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> zaproponowano wykorzystanie wodnego roztworu krzemianu w ochronie antykorozyjnej [25].

Dotychczasowe badania oddziaływań szkieł wodnych z wybranymi elektrolitami nieorganicznymi upoważniły autorów do stwierdzenia, że wprowadzenie jonów metali czy też różnorodnych elektrolitów do roztworów szkieł wodnych wywołuje szereg procesów zmieniających właściwości a niekiedy także strukturę roztworów krzemianów [21, 26÷29].

Tablica I

Skład chemiczny i wzór badanych szkieł wodnych

Rodzaj szkła wodnego	Zawartość Na <sub>2</sub> O, % wag.	Zawartość SiO <sub>2</sub> , % wag.	Moduł krzemianowy (M <sub>i</sub> )	Wzór krzemianu Na <sub>2</sub> O·M <sub>i</sub> SiO <sub>2</sub>
1	9,2	29,1	3,264	Na <sub>2</sub> O·3,264 SiO <sub>2</sub>
2	9,6	120	12,112	Na <sub>2</sub> O·12,112 SiO <sub>2</sub>
3	9,1	29,0	3,289	Na <sub>2</sub> O·3,289 SiO <sub>2</sub>
4	9,8	31,0	3,264	Na <sub>2</sub> O·3,264 SiO <sub>2</sub>
5	7,0	22,0	3,243	Na <sub>2</sub> O·3,243 SiO <sub>2</sub>
6	8,5	27,2	3,302	Na <sub>2</sub> O·3,302 SiO <sub>2</sub>
7	8,5	28,1	3,412	Na <sub>2</sub> O·3,412 SiO <sub>2</sub>

W ostatnich pracach autora tej publikacji zwrócono uwagę na badania układów „szkło wodne sodowe – wybrane sole m.in. pierwiastków II grupy oraz żelaza (II, III) [19÷21]. Zupełny jest brak w literaturze prac poświęconych solom pierwiastków dodatkowych.

Pierwsze próby badań w tym kierunku [34, 35] wskazują na konieczność kontynuacji takich badań bowiem, mimo niedostatecznego stopnia poznania tworzenia się krzemianów różnych metali, jest wysoce prawdopodobne, że dalsze prace nad oddziaływaniem szkieł wodnych z solami wybranych metali stworzą możliwości ich stosowania w nowych dziedzinach przemysłu, gospodarki, np. w oczyszczaniu ścieków przemysłowych i komunalnych.

### Część doświadczalna

Badaniami objęto szkła wodne sodowe produkcji szwedzkich zakładów Eka-Chemicals w Bohus Div PK Sektor CS, o składzie chemicznym podanym w tablicy 1.

Zakres badań obejmował fabryczne roztwory stężone. Spośród soli wybrano wyłącznie azotany:  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$  i  $Cd(NO_3)_2$ , ponieważ charakteryzują się one dobrą rozpuszczalnością. Ich zestawienie podano w tablicy 2.

Tablica 2

Zestawienie wybranych do badań soli

Sól	M, g/mol	Odważka, g	Stężenie soli (kationu), mmol/dm <sup>3</sup>
$Pb(NO_3)_2$	331,20	2,65	16
$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	342,32	5,48	16
$Cd(NO_3)_2 \cdot H_2O$	308,49	4,94	16

Przedmiotem badań były układy:

- szkło wodne sodowe –  $Pb(NO_3)_2$ ,
- szkło wodne sodowe –  $Hg(NO_3)_2$ ,
- szkło wodne sodowe –  $Cd(NO_3)_2$

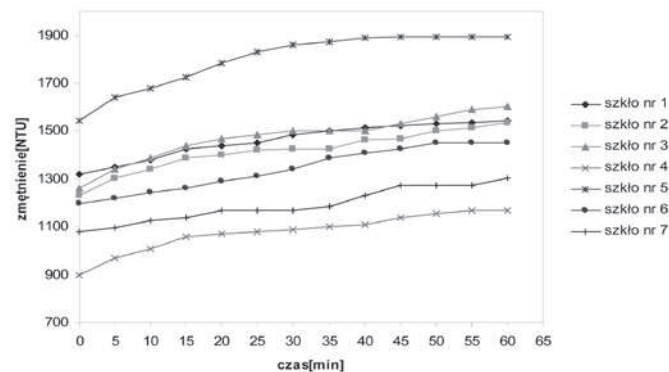
Spośród wielu metod znajdujących zastosowanie w badaniach właściwości fizykochemicznych, struktury szkieł wodnych i ich roztworów wodnych oraz układów zawierających krzemiany metali alkalicznych [13÷17, 30÷37] najwłaściwszą wydaje się metoda turbidymetryczna [9, 30÷35]. Polega ona na otrzymaniu rozpuszczalnego, koloidalnego krzemianu badanej soli w wyniku reakcji rozpuszczalnych form krzemianowych z badaną solą oraz na pomiarze natężenia promieniowania rozproszonego przez utworzony krzemian badanej soli. Zdolność do powstawania krzemianu badanej soli i charakter zmian natężenia rozproszonego promieniowania zależą od składu roztworu krzemianu i  $M_r$ . Duży wpływ na przebieg reakcji ma obecność zanieczyszczeń tj. obcych jonów, wprowadzonych technologicznie podczas otrzymywania szkła wodnego. Metoda ta oparta jest na pomiarze zmętnienia badanego układu w funkcji czasu. Mętność m.in. szkła wodnego związana jest bezpośrednio z teorią rozpraszania światła. Ta optyczna właściwość roztworu, definiowana jako mętność (zmętnienie) jest wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy natężeniem światła i cząsteczkami rozproszonymi w roztworze.

### Opis wykonywanych pomiarów

Do 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej dodano 0,3 cm<sup>3</sup> szkła wodnego i mieszano w ciągu 2 min (mieszadło magnetyczne). Do tak otrzymanego roztworu po upływie 15 min wprowadzono – energicznie mieszając przez 0,5 min – 33,3 cm<sup>3</sup> roztworu badanej soli o stężeniu równym 16 mmol/dm<sup>3</sup>. Po szybkim napełnieniu kuwety (uprzednio dokładnie wytartej w celu usunięcia z jej powierzchni plam i odcisków palców) pomiary rozpraszania promieniowania dla długości fali 455 nm prowadzono w ciągu 30 min. Dla każdego rodzaju krzemianu ostateczny wynik był średnią uzyskaną w wyniku trzech pomiarów.

### Wyniki badań i ich omówienie

Pomiary zmętnienia dla badanych układów przedstawiono na rysunkach 1 ÷ 4.

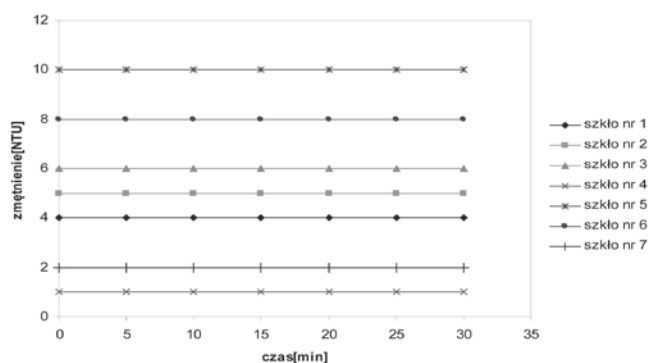


Rys. 1. Wykres zależności zmętnienia od czasu w układach „szkło wodne sodowe –  $Pb(NO_3)_2$ ”

We wszystkich badanych układach uzyskano różne wartości zmętnienia; najwyższe dla szkła wodnego nr 5, a najniższe dla szkieł wodnych – nr 4 i 7.

Charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest podobny i obserwuje się przyrost zmętnienia w czasie.

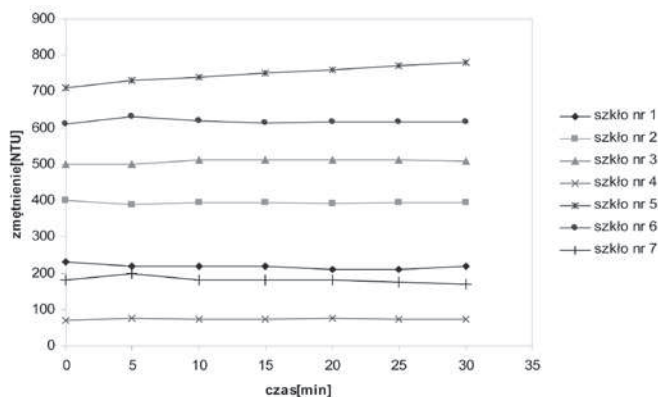
Należy zaznaczyć, że w przypadku tworzenia się koloidalnego krzemianu ołowiu uzyskano ok. 2÷9-krotne wyższe wartości zmętnienia i 700 razy wyższe w porównaniu z koloidalnymi krzemianami odpowiednio kadmu i rtęci.



Rys. 2. Wykres zależności zmętnienia od czasu w układach „szkło wodne sodowe –  $Hg(NO_3)_2$ ”

Niezależnie od rodzaju badanego krzemianu obecność soli rtęci(II) wywiera nieznaczny wpływ na zmętnienie i we wszystkich badanych układach z azotanem rtęci (II) wartości zmętnienia wynoszą 5-10 NTU (rys. 2) (praktycznie w granicach błęd pomiaru).

Podobne wyniki uzyskano we wcześniejszych pracach badając układy „szkło wodne sodowe – sole magnezu” [36] i „szkło wodne sodowe – sole manganu (II)” [33]. Można stąd wnioskować, że koloidalne krzemiany rtęci, podobnie jak magnezu i manganu, praktycznie nie tworzą się.



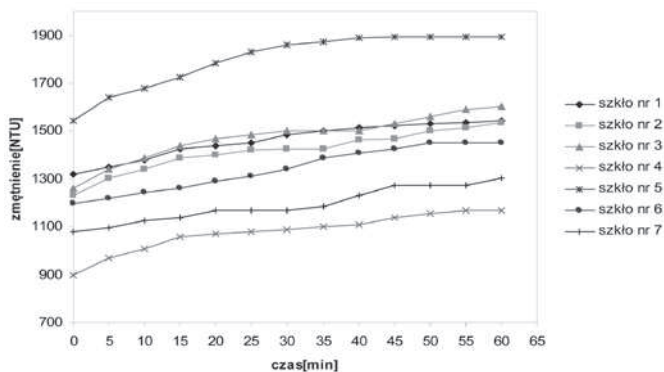
Rys. 3. Wykres zależności zmętnienia od czasu w układach „szkło wodne sodowe –  $Cd(NO_3)_2$ ”

Podobnie jak w przypadku  $Pb(NO_3)_2$  zmętnienie zależy od rodzaju szkła wodnego. Uzyskano różne wartości: najwyższe dla szkła wodnego nr 5 (powyżej 700 NTU) oraz szkła wodnego nr 6 (ok. 600 NTU), a najniższe dla szkła wodnego nr 4 (<100 NTU). Charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest podobny i nie obserwuje się znaczących przyrostów zmętnienia w czasie. Krzemiany kadmu powstają natychmiast, tj. w początkowej fazie pomiaru.

## Wnioski

Wyniki badań prowadzą do następujących wniosków:

1. Dodatek soli ołowiu i kadmu do szkła wodnego powoduje wytrącanie się koloidalnych krzemianów, które powstają natychmiast, tj. w początkowej fazie pomiaru, bez dalszego przyrostu zmętnienia w czasie w przypadku soli kadmu.
2. Dodatek soli rtęci (II) do szkła wodnego nie prowadzi do wytrącenia się koloidalnych krzemianów. Podobne efekty uzyskano wcześniej [31, 33] w przypadku soli magnezu i manganu.
3. Rodzaj krzemianu, skład molekularny jego roztworów wodnych wpływają w sposób istotny na tworzenie się koloidalnych krzemianów ołowiu i kadmu.
4. Uwzględniając toksyczność metali Pb, Hg i Cd i ich soli, szkła wodne sodowe mogą być zastosowane do usuwania jonów ołowiu i kadmu z mediów m.in. ścieków przemysłowych i komunalnych.



Rys. 4. Porównanie wartości zmętnienia (przykładowo) w układach „szkło wodne sodowe nr 5 – wybrane sole”

## Podsumowanie

W dotychczasowych badaniach nad oddziaływaniem różnomodulowych szkieł wodnych z solami wybranych metali, m.in. II grupy, żelaza i manganu zwrócono uwagę, że w większości przypadków tworzą się koloidalne krzemiany tych metali.

Przedstawione wyniki w tej pracy powinny pobudzić do dalszych badań, szczególnie rozszerzając je na sole dodatkowych pierwiastków. Mogą one stworzyć możliwości znacznie szerszej aplikacji szkieł wodnych, m.in. w rozwiązywaniu problemów z zakresu ochrony środowiska, zwłaszcza, że wykazano [37], iż szkła wodne są przyjazne środowisku przyrodniczemu.

Szerokie zastosowanie metali i ich związków powoduje zanieczyszczenia ekosystemu i dlatego muszą istnieć skuteczne metody ich usuwania z mediów, w których są niepożądane.

## Literatura

1. Skinder N. W.: *Chemia a ochrona środowiska*. WSiP Warszawa 1995.
2. Koźlak W., Kopacki S., Wróbel T.: *Materiały XXVI Międzynarodowego Sympozjum im. B. Krzysztofika, Aqua 2006*. Płock 2006.
3. Dutkiewicz T.: *Chemia toksykologiczna*. PZWL Warszawa 1974.
4. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*. Wyd. Geol. Warszawa 1979.
5. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.: *Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady Warszawa 1976.
6. Piotrowski J.: *Podstawy toksykologii*. WNT Warszawa 2008.
7. Manahan S.E.: *Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*. PWN Warszawa 2006.

8. Stasiak J., Stasiak K.: *Problemy środowiska przyrodniczego*. PWN Warszawa 1983.
9. Koźlak W.: *Materiały XLIX Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem*. Gdańsk 2006, S8, P-55.
10. Sienko M.J., Plane R.A.: *Chemia. Podstawy i zastosowania*. WNT Warszawa 1992.
11. Bielański A.: *Chemia ogólna i nieorganiczna*. PWN Warszawa 1976.
12. Lee J.D.: *Zwięzła chemia nieorganiczna*. PWN Warszawa 1994.
13. Koźlak W.: *Annals Pol. Chem. Soc.* 2007 (Gdańsk 18-22.IX.2006).
14. Koźlak W., Lewandowska U.: *Materiały XXVIII Międzynarodowego Sympozjum im. B. Krzysztofika, Aqua 2008*. Płock 2008.
15. Koźlak W.: *Materiały 50 Jubileuszowego Zjazdu PTChem i SITPChem, 11<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and the Environment ICCE-DCE'2007*. Toruń 2007, PS2-6.
16. Koźlak W.: *Materiały Central European Conference ECOpole'07*. Jamrozowa Polana, 2007, 18-20 X.
17. Koźlak W.: *Ecol. Chem. Eng.* 2008, **15**(7) 665-673.
18. Funk H., Thilo E.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1955, **278**, 237.
19. Thilo E., Wodtcke F., Funk H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1955, **278**, 225.
20. Iler R. K.: *The Chemistry of Silica*, Ed. J. Wiley, New York 1979.
21. Koźlak W., Pysiak J.: *Chem. Stos.* 1988, **32**, 121.
22. Kinrade S., Pole D.: *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 4558.
23. Yang J., McCormick V.: *Gov. Rep. Announce* 1993, **93**,21.
24. Dietzel M., Usdowski E.: *Colloid Polym. Sci.* 1995, **273**, 590.
25. Cole I.S., Fullston D., Furman S.A., Huster T., Harvey A.K.N., Chan F.K.W., Sherman N.: *PCT Int. Appl. WO 2004 053 194*.
26. Mehos G.J., Tu H.: *PCT Int. Appl. WO 2004 064 257*.
27. Takeda S.: *Wada R., Tari I., J.Cer. Soc. Jpn.* 2000, **108**, 144.
28. Pysiak J., Koźlak W., Dunikowska-Gawrońska M.: *Materiały II Międzynarodowej Konferencji „Metody fizykochemiczne oczyszczania wody i ścieków”*. Lublin 1979.
29. Balashova S.Yu., Baranova G.I., Belyustin A.A., Glebovskij D.N., Ivonovskaja I.S.: *Glass Phys. Chem.* 200, **26**, 499.
30. Koźlak W.: *Chemik* 2006, **49**, 337.
31. Koźlak W.: *Chemik* 2008, **51**, 29.
32. Koźlak W.: *Annals Pol. Chem.* 2004, **3**, 252.
33. Koźlak W.: *Ochrona przed korozją* 2007, **2**, 45.
34. Koźlak W.: *Pol. J. Appl. Chem.* 2008, **52** (3-4), 139.
35. Koźlak W.: *Ecol. Chem.Eng.* 2007, **14** (7), 733; 2008, **15** (8), 743;2009, **16** (1-2),121.
36. Koźlak W.: *Pol. J. Appl. Chem.* 2007, **51** (1-2), 11.
37. Koźlak W.: *Aura* 2007, **7**, 20; *Problemy Ekologii* 2008, **12** (1), 43; *Annals Pol. Chem. Soc.* 2007, s. 280; *Aura* 2010, **1**, 26.

Dr Wiesław KOŹLAK ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 1971 r. Pracę doktorską obronił w Politechnice Warszawskiej w 1980 r. Pracuje w Instytucie Chemii, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej. Specjalność – chemia nieorganiczna.

PRENUMERATA 2010



2010 PRENUMERATA