

В.М. Рогов, А.Я. Регуш\*, І.А. Тихонова\*\*

Науково-виробнича екологічна група "Потенціал",

\*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,

\*\*Національний університет "Львівська політехніка"

## ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ СТІЧНИХ ВОД ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

© Рогов В.М., Регуш А.Я., Тихонова І.А., 2009

Наведено результати експериментальних досліджень адсорбції іонів важких металів (ІВМ) за їх одночасної присутності в стічних водах на природному клиноптилоліті Сокирницького родовища. Проаналізовано особливості поглинання ІВМ з модельних розчинів, що містять їх суміші, за різних вихідних значень рН. Результати досліджень можуть бути використані під час проектування устаткування адсорбційних технологій очищення металовмісних промислових стічних вод.

The results of the experimental researches of heavy metals' ions adsorption on natural clinoptilolites are presented in this article. The model solutions with ions' mixtures are investigated by means of treatment of natural clinoptilolites of the Sokyryntsa deposit. The quantity appropriateness of adsorption process is ascertained.

**Постановка проблеми.** У поверхневі природні водойми (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить така велика кількість іонів важких металів (ІВМ), що вони стають істотною перешкодою в життєдіяльності мікробіонтів. Незважаючи на те, що скорочення промислового виробництва призвело до зменшення антропогенного тиску на водні екосистеми, і концентрації ІВМ у воді більшості водних об'єктів продовжують зменшуватися, ситуація із забрудненням довкілля цими іонами є складною. У 2007 р. спостереження за станом забруднення поверхневих вод за гідрохімічними показниками проводились в Україні на 151 водному об'єкті (в тому числі на 127 річках). Високе забруднення було зафіксоване на 70 водних об'єктах. Частота випадків високого забруднення води іонами важких металів становила: сполуки міді – 31 випадок, сполуки заліза загального – 23, сполуки цинку – 10 [1]. Виробничі стічні води являють собою багатокомпонентні системи. На прикладі гальванічних виробництв можна показати, що їх стічні води містять, крім широкого спектра ІВМ і мінеральних солей, ще й залишки багатьох органічних сполук, таких як блискоутворювальні добавки, інгібітори корозії, поверхнево-активні речовини тощо. Отже, очищення металовмісних виробничих стічних вод являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання.

Для очищення виробничих стічних вод усе частіше застосовують природні сорбенти, зокрема цеоліти. Рациональний підбір або спеціальне модифікування природних мінералів з метою їх ефективного застосування як сорбентів, фільтрувальних та іонообмінних матеріалів ґрунтується на понятті про ліофільність дисперсних матеріалів, запропонованому українськими вченими [2]. Кристалохімічний принцип вибірковості природних цеолітів до катіонів крупних розмірів був обґрунтований Ю.І. Тарасевичем і його школою. Цеолітова складова природних мінералів забезпечує крупнопористішу структуру порівняно з активованим вугіллям. Присутність цеолітових складових сприяє розрихленню структурного каркаса і утворенню транспортних пор, що призводить до значного посилення сорбційної активності матеріалу.

Найпоширенішим представником цеолітів є клиноптилоліт (група гейландиту). В Україні відкрите одне із найпотужніших у світі клиноптилолітових родовищ – Сокирницьке (Закарпатська область). Для успішного застосування Сокирницького клиноптилоліту в процесах очищення стічних вод необхідно визначити низку його сорбційних властивостей щодо ІВМ – необхідну дозу клиноптилоліту, оптимальне значення активної реакції середовища рН, потрібну тривалість обробки стічних вод в апаратах.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт, різних родовищ добре зарекомендували себе як іонообмінні матеріали та сорбенти для очищення природних і стічних вод. Клиноптилоліт застосовують для дезактивації радіоактивних стічних вод від  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{144}\text{Pr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  (при цьому обмінна місткість клиноптилоліту в 30 разів вища за іонообмінні смоли) [4]. Він з успіхом використовується для видалення з розчинів катіонів різноманітних металів, проявляючи високу сорбційну активність і селективність поглинання [5], а також як додатковий реагент для інтенсифікації процесу коагулювання [6]. Дані, отримані Н.Ф. Челіщевим зі співробітниками і узагальнені в роботах [7, 8], свідчать про те, що клиноптилоліт виявляє достатньо сильну спорідненість до іонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , що дає змогу застосовувати його для видалення цих іонів зі стічних та природних вод. Розроблено адсорбційну технологію очищення виробничих стічних вод від фторид-аніонів на основі східно-сибірського клиноптилоліту, модифікованого кальційвмісними реагентами [9].

Сокирницький клиноптилоліт, на думку Ю.І. Тарасовича [3], належить до кальцієвого типу з таким складом обмінного комплексу, в мг-екв/г:  $\text{K}^+$  – 0,02;  $\text{Na}^+$  – 0,13;  $\text{Ca}^{2+}$  – 1,08. Теоретичне значення обмінної місткості повітряно-сухого взірця сокирницького клиноптилоліту у перерахунку на тетраедричний алюміній становить 1,23 мг-екв/г.

Природний клиноптилоліт Сокирницького родовища, в аспекті очищення ним виробничих стічних вод, фактично не досліджений. Сьогодні доведена можливість його використання для очищення хромовмісних стоків поліграфічного виробництва (при цьому необхідна попередня кислотна та лігносульфонатна обробка породи) [10] та розроблена технологія очищення природної води від сполук амонію [11]. Запропоновано технології адсорбційного очищення мідьвмісних гальваностоків в апаратах з мішалками [12], а також природних підземних вод з наднормативними концентраціями фторид-аніонів у напірних фільтрах [13]. Для кондиціонування фторовмісних підземних вод запропоновано піддавати сокирницький клиноптилоліт модифікуванню солями алюмінію. Зазначені дослідження підтвердили іонообмінний механізм поглинання іонів міді та комплексний (адсорбційно-іонообмінний) механізм поглинання іонів амонію.

У [14] досліджували здатність українського та словацького клиноптилоліту адсорбувати іони міді, кадмію та свинцю за статичних умов з їх індивідуальних розчинів. Показано, що максимальна поглинальна здатність за іонами міді та свинцю відповідає рН 5,0 та фракційному складу клиноптилоліту 1,0 – 1,5 мм.

Отже, брак теоретичних та експериментальних даних не дає можливості узагальнити закономірності поглинання ІВМ природним клиноптилолітом. Проведення експериментальних досліджень процесу доочищення металовмісних промислових стічних вод природним клиноптилолітом за різних співвідношень концентрацій ІВМ у них потребує значних затрат часу. Але лише після цього можна сформулювати рекомендації щодо розрахунку устаткування адсорбційної технології доочищення стічних вод від ІВМ. А вже розроблення ефективної адсорбційної технології очищення та доочищення виробничих стічних вод від ІВМ не може бути вирішена чистим конструюванням.

**Завдання дослідження.** Мета роботи – встановити особливості поглинання сокирницьким клиноптилолітом ІВМ за їх сумісної присутності у промислових стічних водах за статичних умов. Досліджували промислові стічні води гальванічних виробництв, попередньо очищені реагентним методом або електрокоагуляцією з подальшим фільтруванням. Такі очищені виробничі стічні води містять низькі концентрації ІВМ, але потребують доочищення (глибокого очищення) перед їх скиданням у поверхневі природні водойми.

Експерименти проводили з модельними розчинами сумішей ІВМ (імітатами виробничих стічних вод) за різних вихідних значень рН, вилучаючи ІВМ клиноптилолітовим борошном. У [15, 16] ми навели результати експериментальних досліджень адсорбції ІВМ з їх індивідуальних розчинів природним клиноптилолітом. Там же представлено ізотерми адсорбції іонів міді, цинку, хрому, заліза та нікелю, а також експериментально доведений іонообмінний механізм поглинання. Ці результати необхідно доповнити значеннями питомої адсорбції ІВМ за їх сумісної присутності у модельних розчинах, і на основі отриманих даних узагальнити уявлення про адсорбцію ІВМ природним клиноптилолітом.

## Методика проведення досліджень

### Методика визначення вибіркості поглинання іонів важких металів клиноптилолітом з модельного розчину їх суміші

Визначення вибіркості поглинання ІВМ клиноптилолітом з розчину їх суміші проводили за статичних умов у реакторі об'ємом 2 дм<sup>3</sup>. Розчин суміші ІВМ готували на дистильованій воді з концентраціями, у мг/дм<sup>3</sup>: Zn(II) – 1,05; Ni(II) – 0,95; Cu(II) – 1,1; Fe<sub>зар</sub> – 0,88; Cr(III) – 0,97; Cr(VI) – 0,7. Об'єм розчину приймали 1,2 дм<sup>3</sup>, наважка клиноптилолітового борошна – 6 г. Реактор інтенсивно струшували протягом 0,5 год, а потім залишали у стані спокою. Через 1,5 год після початку експерименту з реактора відбирали пробу об'ємом 50 мл та відфільтровували за допомогою фільтрувального паперу “синя стрічка”. У фільтраті визначали залишкову концентрацію іона металу ( $C_p$ ), яку вважали рівноважною. Заміряли  $pH$  вихідного розчину та фільтрату.

### Методика визначення поглинальної здатності клиноптилоліту та впливу на неї $pH$

Модельний розчин готували за рекомендаціями [17] з такими концентраціями іонів, у мг/дм<sup>3</sup>: Zn(II) – 0,8; Ni(II) – 0,75; Cu(II) – 0,8; Fe<sub>зар</sub> – 1,0; Cr(III) – 0,3; Cr(VI) – 0,1. Фоновий солеміст моделювали солями KNO<sub>3</sub>, KCl та NaCl, він становив близько 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Органічні домішки були представлені сульфанолам НП-3 з концентрацією орієнтовно 1 мг/дм<sup>3</sup>. Об'єм модельного розчину приймали 0,5 дм<sup>3</sup>, наважку клиноптилолітового борошна – 3 г. Реактор інтенсивно струшували протягом 0,5 год і залишали в стані спокою. Через 1,5 год після початку експерименту з реактора відбирали пробу об'ємом 50 мл та відфільтровували за допомогою фільтрувального паперу “синя стрічка”. У фільтраті визначали залишкову концентрацію іона металу ( $C_p$ ), яку вважали рівноважною. Заміряли  $pH$  вихідного розчину та фільтрату.

Для визначення впливу  $pH$  на здатність поглинати клиноптилолітом іони важких металів модельний розчин, згідно з рекомендаціями [18], підлужували розчином 5н. КОН до досягнення нейтрального та лужного середовища. Об'єм модельного розчину приймали 0,5 дм<sup>3</sup>, наважку клиноптилолітового борошна – 3 г. Реактор інтенсивно струшували протягом 0,5 год. Після 1 год відстоювання з реактора відбирали пробу об'ємом 50 мл та відфільтровували за допомогою фільтрувального паперу “синя стрічка”. У фільтраті визначали залишкову концентрацію іона металу ( $C_p$ ), яку вважали рівноважною. Заміряли  $pH$  вихідного розчину та фільтрату.

Концентрації ІВМ визначали за загальноприйнятими методиками [18].

Питому адсорбцію  $a$  (мг/г) розраховували за формулою

$$a = \frac{(C_o - C_p)W}{m},$$

де  $C_o$  – концентрація іона в досліджуваному розчині, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  – рівноважна концентрація цього ж іона в розчині після контакту з клиноптилолітом, мг/дм<sup>3</sup>;  $W$  – об'єм розчину, л;  $m$  – наважка клиноптилоліту, г.

### Отримані результати досліджень та їх обговорення

Наведені в [15] ізотерми адсорбції іонів заліза загального, цинку, міді, нікелю та хрому (III) з достатньою точністю апроксимуються рівняннями Фрейндліха (табл. 1).

Зауважимо, що поглинання іонів Cr(VI) природним клиноптилолітом за цих умов фактично не відбувається. Цей факт можна пояснити тим, що клиноптилоліт є катіонообмінником, а в діапазоні  $pH$  5,25 – 5,15 іони Cr(VI) знаходяться у вигляді аніона  $HCrO_4^-$  [19], а відтак не здатні обмінюватись з рухливими катіонами клиноптилоліту.

## Рівняння ізотерм адсорбції ІВМ на природному клиноптилоліті

№ з/п	ІВМ	Діапазон рівноважних концентрацій $C_p$ , мг/дм <sup>3</sup>	Діапазон рівноважних активних реакцій $pH_p$	Рівняння ізотерми $a = f(C_p)$ , мг/г	Коефіцієнт кореляції $r$	№ формули [15]
1	2	3	4	5	6	7
1	Cr(III)	0,008 – 6,06	7,60 – 6,80	$a = 2,646C_p^{0,305}$	0,926	1
2	Fe <sub>(зар)</sub>	0,25 – 5,54	7,00 – 5,05	$a = 0,564C_p^{0,606}$	0,990	2
3	Ni(II)	0 – 4,75	6,40 – 6,30	$a = 0,523C_p^{0,488}$	0,997	3
4	Cu(II)	0,2 – 6,25	6,30 – 5,70	$a = 0,503C_p^{0,748}$	0,997	4
5	Zn(II)	0,23 – 4,21	6,75 – 6,40	$a = 0,381C_p^{0,857}$	0,991	5
6	Cr(VI)	0,11 – 4,88	5,25 – 5,15	$a = 0,027C_p^{0,915}$	0,980	6

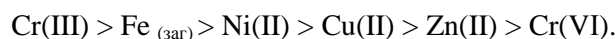
Аналіз даних табл. 1 дає змогу зробити висновок, що питома адсорбція  $a$  ІВМ на природному клиноптилоліті зростає зі зменшенням їх атомної маси (табл. 2).

## Порівняльна характеристика поглинальної здатності ІВМ природним клиноптилолітом

№ з/п	ІВМ	Атомна маса	Радіус іона, м·10 <sup>10</sup>	Питома адсорбція ІВМ $a$ , мг/г за рівноважних концентрацій $C_p$ , мг/дм <sup>3</sup>			
				0,2	0,5	0,7	1,0
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Cr(III)	52,0	0,64	1,620	2,14	2,370	2,646
2	Fe <sub>зар</sub>	55,85	0,8	0,213	0,371	0,454	0,564
3	Ni(II)	58,70	0,74	0,238	0,373	0,439	0,523
4	Cu(II)	63,55	0,8	0,151	0,300	0,385	0,503
5	Zn(II)	65,38	0,83	0,100	0,210	0,281	0,381
6	Cr(VI)	52,0	0,35	–	–	–	0,027

Дані, наведені у табл. 2, підтверджують загальновідоме правило – поглинання катіонів на природних сорбентах за інших однакових умов залежить від їх валентності. Тобто, чим вища валентність, тим легше й повніше вони поглинаються і затримуються породою. Так, питома адсорбція Cr(III) є більшою порівняно з Fe<sub>зар</sub>, Ni(II), Cu(II), Zn(II). Проте, якщо катіони мають однакову валентність, їх поглинання зростає з ростом атомної маси та зменшенням радіуса іона. У нашому випадку зі зростанням атомної маси двовалентних важких металів їх питома адсорбція на клиноптилоліті зменшується. При цьому найменшим є радіус іона Ni(II), а найбільшим – Zn(II) [19].

Оскільки у попередньо очищених стічних водах гальванічних виробництв містяться ІВМ у концентраціях близько 1 мг/дм<sup>3</sup>, то на основі розрахунків, наведених в табл. 2, можна запропонувати такий ряд ефективності поглинання ІВМ природним клиноптилолітом:



Результати експериментальних досліджень вибіркової адсорбції ІВМ з їх суміші за вихідного значення  $pH_{\text{вих}} 4,55$  на природному клиноптилоліті подано в табл. 3 (рівноважне значення  $pH_p 5,55$ ). При цьому відсоток зменшення концентрації іону  $a$  визначали за формулою

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} 100, \quad \%,$$

а частку (у відсотках) використання адсорбційної місткості клиноптилоліту  $\gamma$ :

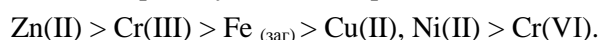
$$\gamma = \frac{a_c \cdot 100}{a}, \quad \%,$$

де  $a_c$  – питома адсорбція іона з розчину суміші іонів, мг/дм<sup>3</sup>.

## Вибіркова адсорбція ІВМ на природному клиноптилоліті

ІВМ	Відсоток зменшення концентрації іона $a$ , %	Експериментальне значення питомої адсорбції $a_c$ з суміші ІВМ, мг/г	Питома адсорбція $a$ за формулами табл. 1, мг/г	Відсоток використання адсорбційної місткості $\gamma$ , %
1	2	3	4	5
Cr(III)	80,41	0,156	1,54	10,13
Fe <sub>заг</sub>	73,86	0,130	0,23	56,52
Ni(II)	52,63	0,100	0,313	31,95
Cu(II)	52,73	0,116	0,26	44,62
Zn(II)	89,52	0,188	0,06	313,33
Cr(VI)	7,69	0,012	–	–

Аналіз результатів дослідження вибіркості поглинання ІВМ з їх суміші природним клиноптилолітом дає можливість запропонувати такий ряд селективності поглинання ІВМ:



Варто відзначити, що іони Fe<sub>(заг)</sub>, Ni(II), Cu(II) та Cr(III) адсорбуються з суміші менше, ніж з розчину індивідуального іона, як це стверджує правило витіснення Фрейндліха-Мазіуса (компоненти з суміші адсорбуються менше, ніж кожен компонент окремо [20]). Проте, проти правила, питома адсорбція іонів Zn(II) з цієї суміші зростає втричі порівняно з адсорбцією з розчину індивідуального іона.

Результати експериментальних досліджень адсорбції ІВМ з модельних розчинів на природному клиноптилоліті за різних вихідних значень  $pH_{\text{вих}}$  наведено у табл. 4–6.

Таблиця 4

Адсорбція ІВМ на природному клиноптилоліті з модельного розчину за  $pH_{\text{вих}} 4,45$  ( $pH_p 5,5$ )

ІВМ	Відсоток зменшення концентрації іона $a$ , %	Експериментальне значення питомої адсорбції $a_c$ з суміші ІВМ, мг/г	Питома адсорбція $a$ за формулами табл. 1, мг/г	Відсоток використання адсорбційної місткості $\gamma$ , %
1	2	3	4	5
Cr(III)	95,96	0,083	0,814	10,2
Fe <sub>заг</sub>	99,83	0,19	0,013	1461,54
Ni(II)	69,23	0,075	0,238	31,51
Cu(II)	88,51	0,128	0,09	142,22
Zn(II)	25,33	0,03	0,236	12,71
Cr(VI)	93,73	0,013	–	–

Таблиця 5

Адсорбція ІВМ на природному клиноптилоліті з модельного розчину за  $pH_{\text{вих}} 6,2$  ( $pH_p 7,8$ )

ІВМ	Відсоток зменшення концентрації іона $a$ , %	Експериментальне значення питомої адсорбції $a_c$ із суміші ІВМ, мг/г	Питома адсорбція $a$ за формулами табл. 1, мг/г	Відсоток використання адсорбційної місткості $\gamma$ , %
1	2	3	4	5
Cr(III)	–	–	–	–
Fe <sub>заг</sub>	8,7	0,017	0,581	3,0
Ni(II)	47,69	0,052	0,309	16,83
Cu(II)	–	–	–	–
Zn(II)	65,33	0,082	0,12	68,33
Cr(VI)	100	0,013	–	–

**Адсорбція ІВМ на природному клиноптилоліті з модельного розчину  
за  $pH_{вих}$  10,5 ( $pH_p$  10,8)**

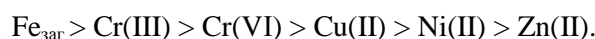
ІВМ	Відсоток зменшення концентрації іона $\alpha$ , %	Експериментальне значення питомої адсорбції $a_c$ із суміші ІВМ, мг/г	Питома адсорбція $a$ за формулами табл. 1, мг/г	Відсоток використання адсорбційної місткості $\gamma$ , %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Cr(III)	–	–	–	–
Fe <sub>заг</sub>	–	–	–	–
Ni(II)	84,62	0,092	0,17	54,12
Cu(II)	–	–	–	–
Zn(II)	38,67	0,048	0,196	24,49
Cr(VI)	100	0,013	–	–

Аналіз даних табл. 5, 6 свідчить про те, що в нейтральному та слабколужному середовищі адсорбція іонів Cr(III), Cu(II) не відбувається. Адсорбція іонів Fe<sub>заг</sub> із нейтрального середовища характеризується малими значеннями питомої адсорбції, а в слабколужному середовищі адсорбція не відбувається зовсім. Адсорбція іонів Zn(II) в нейтральному середовищі відбувається ефективніше, ніж в слабкокислому.

У нейтральному та слабколужному середовищі проходить повне видалення іонів Cr(VI). Ймовірно, що під час проведення експериментів іон Cr(VI) відновлюється до Cr(III).

Збільшення концентрації ІВМ після контакту із клиноптилолітом може бути результатом того, що у відібраних для аналізу пробах містились пластівці їх гідроксидів.

На підставі аналізу отриманих результатів можна запропонувати такий ряд селективності поглинання ІВМ зі слабкокислому розчинів:



У цьому випадку іони Ni(II), Zn(II) та Cr(III) адсорбуються менше, ніж поодинокі іони окремо. Питома адсорбція іонів Cu(II), Fe<sub>заг</sub> та Cr(VI) є більшою, ніж їх адсорбція з індивідуальних розчинів. Правило витіснення Фрейндліха-Мазіуса не справджується і в цьому випадку.

Модельні розчини, які імітували виробничі стічні води гальванічних виробництв, з нейтральною та слабколужною реакцією отримували шляхом підлогування вихідного модельного розчину з  $pH_{вих}$  4,45 – розчином 5н. КОН. При цьому утворювались видимі пластівці гідроксидів ІВМ. Під час і після контакту з клиноптилолітом пластівці зберігались.

Для пояснення отриманих результатів наведемо форми адсорбованих ІВМ на природному клиноптилоліті залежно від величини  $pH_{вих}$  [21] (табл. 7–9).

Таблиця 7

**Характеристика адсорбції ІВМ з модельного розчину за  $pH_{вих}$  4,45**

№ з/п	ІВМ	Форма гідросокомплексу ІВМ	Відсоток форми у розчині, %	Відсоток зменшення концентрації іона $\alpha$ , %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
1	Cr(III)	–	–	96
2	Fe <sub>заг</sub>	Fe <sup>2+</sup>	100	100
3	Ni(II)	–	–	69
4	Cu(II)	–	–	89
5	Zn(II)	Zn <sup>2+</sup>	100	25
6	Cr(VI)	HCrO <sub>4</sub> <sup>–</sup>	100	94

Характеристика адсорбції ІВМ з модельного розчину за  $pH_{вих} 6,2$ 

№ з/п	ІВМ	Форма гідроксикомплексу ІВМ	Відсоток форми у розчині, %	Відсоток зменшення концентрації іона $\alpha$ , %
1	2	3	4	5
1	Cr(III)	-	-	0
2	Fe <sub>зар</sub>	Fe <sup>2+</sup> /FeOH <sup>+</sup>	80/30	9
3	Ni(II)	-	-	48
4	Cu(II)	-	-	0
5	Zn(II)	Zn <sup>2+</sup> /ZnOH <sup>+</sup>	95/5	65
6	Cr(VI)	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	60/40	100

Таблиця 9

Характеристика адсорбції ІВМ з модельного розчину за  $pH_{вих} 10,5$ 

№ з/п	ІВМ	Форма гідроксикомплексу ІВМ	Відсоток форми у розчині, %	Відсоток зменшення концентрації іона $\alpha$ , %
1	2	3	4	5
1	Cr(III)	-	-	0
2	Fe <sub>зар</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	100	0
3	Ni(II)	-	-	85
4	Cu(II)	-	-	0
5	Zn(II)	Zn(OH) <sub>2</sub> /Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	60/40	39
6	Cr(VI)	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100	100

Аналіз даних табл. 7–9 показує, що на природному клиноптилоліті з попередньо очищених виробничих стічних за статичних умов ІВМ сорбуються у формі Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Частка цих іонів є максимальною у слабкокислому середовищі. У цьому випадку акваіони Me<sup>n+</sup> можуть ефективно обмінюватись з рухливими катіонами клиноптилоліту.

Зі збільшенням  $pH$  частка іонних гідроксикомплексів збільшується. Іони металів у формі Me(OH)<sup>(n-1)+</sup> мають значно більший радіус гідратованого іона, і, як наслідок, недостатньо ефективно проникають у пори клиноптилоліту. Це призводить до сповільнення внутрішньодифузійної стадії процесу адсорбції.

Дані табл. 8, 9 підтверджують цю гіпотезу. У нейтральному та слабколужному середовищі з появою гідроксильних форм адсорбція іонів Fe<sub>зар</sub> різко зменшується, а адсорбція Cr(III) та Cu(II) відсутня. Адсорбція іонів Ni(II) зменшується на 20 % у нейтральному середовищі, але на стільки ж зростає у слабколужному середовищі.

Адсорбція іонів Zn(II) з появою гідроксильних форм збільшується до 65 % і стає максимальною у нейтральному середовищі. Із появою 60 % гідроксиду адсорбція Zn(II) на стільки ж зменшується, тоді як адсорбція акваіонів Zn<sup>2+</sup> із суміші ІВМ становить 90 %. Отже, наявність фонового вмісту солей та органічних домішок перешкоджає адсорбції іонів Zn<sup>2+</sup>.

Після контакту з клиноптилолітом модельного розчину суміші іонів у ньому не було виявлено іонів Cr(VI). Оскільки попередніми дослідженнями [15] була встановлена відсутність адсорбції іонів Cr(VI) у широкому діапазоні концентрацій та  $pH$ , можна припустити, що у слабкокислому середовищі відбувається відновлення форми HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> до Cr<sup>3+</sup>.

**Висновки:** 1. Досліджено адсорбцію ІВМ з модельних розчинів, які містили їх суміші, на природному клиноптилоліті Сокирницького родовища за різних вихідних значень  $pH_{вих}$ . Показано, що найефективнішою є адсорбція за  $pH_{вих}$  4,45, тобто в слабкокислому середовищі. У нейтральному та слабколужному середовищі адсорбція ІВМ із модельних розчинів не відбувається. Винятком є адсорбція іонів Zn(II), які максимально адсорбуються на клиноптилоліті у нейтральному середовищі.

2. На основі теорії гідролізу катіонів металів пояснено особливості адсорбції ІВМ з розчинів їх сумішей на природному клиноптилоліті. Показано, що вирішальний вплив на адсорбцію ІВМ має активна реакція середовища  $pH$ , від якої залежить іонна форма важкого металу та її відсоток. Зроблено висновок, що з попередньо очищених виробничих стічних вод за статичних умов ІВМ адсорбуються у формі акваіонів  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , частка яких максимальна у слабкокислому середовищі.

1. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2007 році.  
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 351 с. 3. Тарасович Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж. (НРБ), Киров Г.Н. (НРБ), Минчев Х.И. (НРБ), Полякова И.Г., Бадеха Л.И. Ионнообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 4. – С. 132–140.  
4. Кузнецов Ю.И., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы дезактивации воды. – М.: Атомиздат, 1968. – 318 с. 5. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 223 с. 6. Остапенко В.Т., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А., Кравченко Т.Б. Применение порошкообразного клиноптилолита при коагулировании поверхностных вод // Водоснабжение и сан. техника. – 1994. – № 5 – С. 29–31. 7. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Смола В.И. Использование природных цеолитов для извлечения кислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов. – М.: ВИЭМС, 1977. – 53 с. 8. Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. – М.: Наука, 1973. – 204 с. 9. Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами / С.Б. Леонов, Т.Т. Мартынова, А.С. Черняк, В.М. Салов. – Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 1994. – 52 с. 10. Адсорбційне очищення хромовмісних стоків в поліграфії / Р. Баранська, Л. Гудзовська, Р. Мервинський, Ю. Ротер // Українсько-Польська науково-технічна конференція “Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стічних вод”. – Львів. – 1996. – С. 379–384. 11. Мацієвська О.О. Використання цеолітів карпатських родовищ у процесах очищення питної води від амонійного азоту: Дисертація... канд. тех. наук. – Ів.-Франківськ, 1998. 12. Одноріг З.С. Сорбція іонів міді хімічно модифікованим природним клиноптилолітом: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Львів, 2002. 13. Матвієнко О.М. Знефторювання природних вод фільтруванням крізь модифіковані завантаження: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – К., 2005. 14. Jolanta Warchol. Usuwanie jonow metaliw ciezkich z zastosowaniem zeolitow naturalnych: Збірник матеріалів VI Міжнародної наукової конференції “Актуальні проблеми будівництва та інженерії доквілля, Львів-Кошице-Жешув”, 12–15 вересня 2001 р. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”. – С. 90–95. 15. Рогов В.М., Регуш А.Я. Адсорбція іонів важких металів на штучних та природних сорбентах // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Теплоенергетика. Інженерія доквілля. Автоматизація”. – 2001. – № 432. – С. 68–71. 16. Рогов В.М., Регуш А.Я. Використання активованого вугілля та природного цеоліту в процесах очищення води від іонів важких металів // Вісник Українського державного університету водного господарства та природокористування. – Ч. 4: Збірник наукових праць. – Вип. 5(18). – Рівне, 2002. – С. 166–172. 17. Регуш А.Я., Тихонова І.А. До моделювання якісного та кількісного складу стічних вод гальванічних виробництв // Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Теплоенергетика. Інженерія доквілля. Автоматизація”. – 1999. – №378. – С. 36–40. 18. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973.– 376 с. 19. Справочник химика. – 2-е изд., перераб. и доп. Т. II / Под ред. Б.П. Никольского. – М. – Л.: Химия, 1964. – 1167 с. 20. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с. 21. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.