

О. В. Милянник, О. М. Шквірко, Я. М. Гумницький  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра екології та збалансованого природокористування

## СТАТИКА ПОГЛИНАННЯ ДВОХ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

© Милянник О. В., Шквірко О. М., Гумницький Я. М., 2016

Важкі метали є особливо небезпечними для водного середовища, і очищення стічних вод від цих металів є обов'язковим перед їх скиданням до природних водойм. Літературні джерела свідчать про дослідження адсорбції окремих компонентів важких металів. Досліджено одночасну сорбцію двох компонентів, один із яких знаходиться у катіонній формі (купрум), а інший – в аніонній формі (хром). Експериментально досліджено статистику одночасного поглинання іонів важких металів: купруму та хрому із розчинів природним цеолітом Сокириницького родовища, основою якого є клиноптилоліт. Показано, що поглинання катіону купруму відбувається значно інтенсивніше за поглинання хрому в аніонній формі.

Ключові слова: важкі метали, мідь, хром, цеоліт, адсорбція.

O. V. Mylyanyk, O. M. Shkvirko, Ya. M. Humnytskyi

## STATIC OF ABSORPTION OF TWO IONS OF HEAVY METALS BY NATURAL ZEOLITE

© Mylyanyk O. V., Shkvirko O. M., Humnytskyi Ya. M., 2016

Heavy metals are particularly dangerous for the aquatic environment and sewage from these metals is required prior to discharge to natural waters. Literary sources indicate adsorption studies of individual components of heavy metals. Research simultaneous sorption of two components, one of which is in the form of cation (Cu), and the other is presented in the form of anion (Cr). Experimentally studied statics simultaneous absorption of heavy metals: copper and chromium from solutions, natural zeolite deposits Sokyrnytsky, which is based clinoptilolite. It is shown that the adsorption of copper cations is much harder for the adsorption of chromium in anionic form.

Key words: heavy metals, copper, chromium, zeolite, adsorption.

**Постановка проблеми.** Сучасні промислові підприємства споживають значну кількість води, яка після її використання містить різні речовини у різних кількостях, які є шкідливими для водного середовища. Концентрація забруднювачів у воді залежить від застосовуваних технологій та методів очищення стічних вод. У різних країнах встановлено різні нормативні показники щодо концентрації забруднювальних речовин. У країнах Євросоюзу гранично допустимі концентрації (ГДК) встановлено для 64 речовин, у США ця величина нормує понад 120 компонентів. Серед забруднювачів води особливо небезпечними речовинами є важкі метали, що мають здатність до розкладання, забезпечуючи самоочищення води.

Забруднюють воду важкими металами підприємства кольорової та металургійної промисловості, виробництва електронної промисловості, гальванічні виробництва, легка промисловість та інші. До особливо небезпечних важких металів належать сполуки міді та хрому. В Україні ГДК для міді згідно із загальносанітарним лімітуючим показником шкідливості становить 1,0 мг/г, для хрому тривалентного 0,5 мг/г, для хрому шестивалентного 0,1 мг/г. У водоймах рибогосподарського призначення ГДК шкідливих речовин є значно нижчими. Наприклад, ГДК міді становить 0,001 мг/г [1].

Хоча купрум не є найнебезпечнішим токсином (друга група токсичності), і швидкість його поглинання, утримання та виведення не призводять до підвищеного вмісту купруму в організмі,

проте при хворобах, що спричиняють порушення цього механізму, наслідком тривалої адсорбції купруму може стати цироз печінки. Зафіксовані гострі отруєння людей при вживанні з питною водою купруму при дозі 0,14 мг/кг і вище. Цей метал токсичний для більшості прісноводних безхребетних.

Хромування поверхонь металевих виробів широко застосовується на сучасних гальванічних виробництвах. Електроліти, що використовуються для хромування, через певний час роботи забруднюються катіонами заліза та іншими домішками, що вимагає їх часткової або повної заміни. Велика кількість вод, що містять розчинні сполуки хрому, утворюється при промиванні деталей після електролітичних ванн. Значні кількості можуть надходити до водойм зі стічними водами фарбувальних цехів текстильних підприємств, шкіряних заводів і підприємств хімічної промисловості. Скидати такі води та відпрацьовані електроліти без очищення у відкриті водоймища заборонено. Отже, вилучення сполук хрому являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання.

У багатьох випадках шкідливі речовини присутні у стічній воді не окремо, а у суміші з іншими компонентами, тому важливо дослідити очищення таких вод від усіх компонентів-забруднювачів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Очищувати стічні води від важких металів можна багатьма методами, серед яких виділяють хімічне осадження, електролітичне виділення важкого металу, адсорбцію, іонний обмін, рідинну екстракцію, мембранні технології та інші [2]. Серед існуючих методів очищення перспективним є сорбційний метод (адсорбція та іонний обмін), який дає змогу регенерувати сорбент та одержувати важкий метал у концентрованому вигляді [3]. Серед великої кількості твердих сорбентів значну увагу звертають на природні цеоліти, що через особливості своєї кристалічної структури являють собою тривимірне “сито”, причому цеоліт володіє високими адсорбційними та іонообмінними властивостями. У літературі наведено дані щодо поглинання важких металів природним цеолітом, узагальнення яких виконано у [4]. Наведені літературні джерела свідчать про дослідження поглинання окремих компонентів. Ми досліджували сорбцію іонів з купруму та хрому на природних цеолітах. Визначено статичну активність окремо для купруму та хрому [5, 6] залежно від концентрації цих компонентів у розчині. Визначенням кінетичних параметрів встановлено область адсорбції та визначено коефіцієнти масовіддачі внутрішньої дифузії [7–9]. Цеоліт із адсорбованими іонами важких металів виявляє також сорбційні властивості, особливо відносно аніонів, і це дає можливість послідовно проводити сорбцію інших забрудників стічних вод [9, 10].

**Мета роботи** полягає у дослідженні одночасного поглинання двох важких металів, один з яких знаходиться у катіонній формі, а інший – в аніонній, та визначенні статичної активності цих компонентів на природному цеоліті.

**Експериментальні дослідження та їх аналіз.** Адсорбцію проводили на природному цеоліті Сокириницького родовища, основною складовою якого є клиноптилоліт. Адсорбент є мікропористим алюмосилікатним мінералом з шаруватою (листоподібною) структурою. Хімічний склад цеоліту (мас. ч.):  $\text{SiO}_2$  – 70.21;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12.27;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1.2;  $\text{FeO}$  – 0.55;  $\text{TiO}_2$  – 0.14;  $\text{MnO}$  – 0.073;  $\text{K}_2\text{O}$  – 3.05;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1.77;  $\text{CaO} + \text{MgO}$  – 10.604. Питома поверхня клиноптилоліту, визначена за водою, становить  $59 \text{ м}^2/\text{г}$  [7].

Структура клиноптилоліту ніколи не руйнується під надвисоким тиском (щоб йому зруйнуватися, необхідно досягти температур, за яких плавиться скло), а також не може бути змінена хімічно, за винятком надзвичайно їдких (каустичних) або кислих умов.

Характерною особливістю цеолітів є однорідна структура міжкристалічного пористого простору з вікнами точно визначеного розміру. Діаметр каналів для клиноптилоліту становить 0,38–0,62 нм. Цей розмір визначає розмір молекул чи іонів, що можуть пройти крізь ці канали. Склад клиноптилоліту відповідає формулі:



Нами визначено фракційний склад природного цеоліту, що використовувався в експериментальних дослідженнях. Природний цеоліт розділили на 4 фракції: 1 фракція –  $d_3 < 0,5$  мм; 2 фракція –  $d_3 = 0,5-1$  мм; 3 фракція –  $d_3 = 1-2$  мм; 4 фракція –  $d_3 > 2$  мм.

Наважка цеоліту становила 600 г. Після розсіювання по фракціях отримано маса клиноптилоліту з діаметром зерен:

- понад 2 мм – 296,24 г;
- від 1 до 2 мм – 233,89 г;
- від 0,5 до 1 мм – 39,8 г;
- менше 0,5 – 30,07 г.

У відсотковому співвідношенні  $m_k$  з  $d_3 > 2$  мм становить 49,373 %;  $m_k$  з  $d_3 = 1-2$  мм – 38,982 %;  $m_k$  з  $d_3 = 0,5-1$  мм – 6,633 % і  $m_k$  з  $d_3 < 0,5$  мм – 5,012 %.

Досліджували статичну активність за температури 20 °С. Приготовляли наважки купруму (II) сульфату та калію біхромату так, щоб масові кількості купруму та хрому були однакові. Проби солей розчиняли у дистильованій воді. З одержаного концентрованого розчину шляхом розбавлення приготували 6 розчинів різних концентрацій об'ємом по 100 мл кожний. До кожної проби засипали по ~2 г природного цеоліту Сокирницького родовища. Колби закривали корками та вміщували у термостат. Через певні проміжки часу вміст колб перемішували для інтенсифікації поглинання та вирівнювання концентрацій. Після встановлення стану рівноваги (3 доби) розчин відфільтровували, а цеоліт висушували до постійної ваги. Наявність у розчині двох металів значно утруднює їх аналіз, тому аналізувалась тверда фаза – цеоліт з адсорбованими важкими металами.

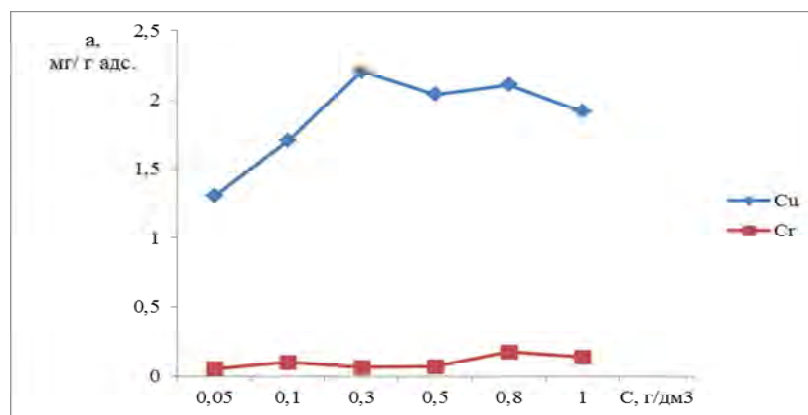
Аналіз твердої фази проводили на енергодисперсному рентгенофлуорисцентному аналізаторі "EXPERT 3L", що призначений для визначення масової частки елементів з атомним номером від 12 (магній) до 92 (уран). Аналізатор є універсальним прямопоказуючим приладом, який оперативно без зміни калібрування і переналаджування визначає масові частки хімічних елементів у зразках невідомого складу і довільної форми. Аналізатор виконує кількісний аналіз на присутність хімічних елементів із діапазону визначення у зразках порошків, розчинів, шламів, продуктів харчування, фарб, нафтопродуктів, мінералів, ґрунтів тощо. Принцип дії РФА полягає у збудженні атомів об'єкта контролю зовнішнім джерелом іонізуючого випромінювання та подальшої реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання атомів.

За результатами аналізу одержано залежність сорбційної здатності природного цеоліту щодо одночасного поглинання іонів купруму та хрому, які перебували у розчині у різних іонних формах: купрум у катіонній формі  $Cu^{3+}$  та хром в аніонній  $Cr_2O_7^{2-}$ .

Характер ізотерми адсорбції купруму на природному цеоліті під час сумісної адсорбції з хромом в аніонній формі свідчить, що статистику процесу (рівновага адсорбції) можна описати ізотермою Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{bc}{1 + bc} \quad (1)$$

Рис. 1. Ізотерми адсорбції іонів  $Cu^{3+}$  та  $Cr_2O_7^{2-}$  на природному цеоліті за температури 20 °С ( $a$  – адсорбційна здатність цеоліту;  $C$  – концентрація металів у розчині)



Представлення ізотерми у вигляді:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{va_{\infty}} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{a_{\infty}} \quad (2)$$

та побудова графічної залежності у координатах  $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  дає можливість визначити параметри  $a_{\infty}$  та  $v$  і описати ізотерму адсорбції рівнянням (1).

На рис.2 наведено цю залежність, яка дала можливість встановити:

$$a_{\infty} = 2,38; v = 0,039,$$

а рівняння ізотерми має вигляд

$$a = 2,38 \cdot \frac{0,039 \cdot c}{1 + 0,039 \cdot c} \quad (3)$$

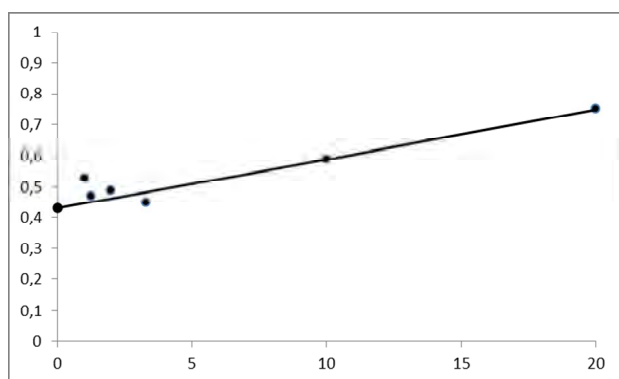


Рис. 2. Залежність  $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$

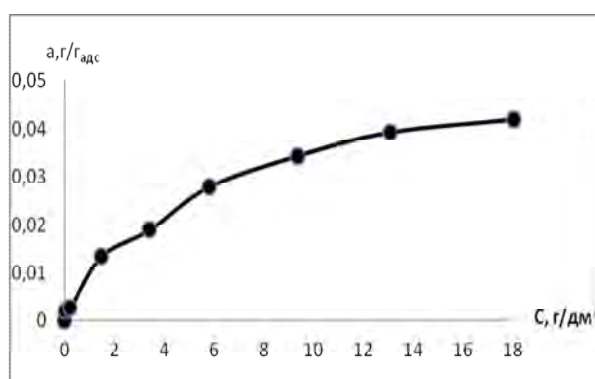


Рис. 3. Ізотерма сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  на природному цеоліті

Характер наведених ізотерм вказує на різний характер сорбції іонів  $\text{Cu}^{3+}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  на природному цеоліті. За характером кривою ізотерми адсорбції іонів  $\text{Cu}^{3+}$  можна віднести до ізотерми першого типу (згідно із класифікацією ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга і Теллера). Поглинання іонів купруму ґрунтується на іонному обміні, протиіонами є катіони лужних металів. Отримані нами раніше залежності свідчать про високу селективність щодо іонів купруму в області низьких концентрацій. До  $0,01 \text{ г/дм}^3$  мінерал сорбує практично всі іони купруму із модельних розчинів, що свідчить про його хемосорбцію. Згідно з нашими уявленнями, може утворюватись комплексна сіль  $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{M}_2$  – лужні метали (Na, K), які присутні у структурі клиноптилоліту [5].

Порівняння ізотерм адсорбції іонів купруму на природному цеоліті (рис. 3) з даними, одержаними під час адсорбції двох іонів, вказує на те, що адсорбція одного компонента відбувається з більшою статичною ефективністю за адсорбцію у присутності двох компонентів. Цю різницю у поглинанні можна пояснити тим, що великі молекули біхромату калію сорбуються на зовнішній поверхні зерен адсорбенту, блокуючи доступ до внутрішньої структури цеоліту. Концентрація в діапазоні  $0,01\text{--}12 \text{ г/дм}^3$  є перехідною областю, де відбуваються реакції іонного обміну між іонами  $\text{Cu}^{2+}$  та іонами  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ . Отримані дані свідчать про неповний перебіг іонообмінної реакції, тобто вказані іони частково утворили комплексні сполуки з іонами  $\text{Cu}^{2+}$ , а інша частина знаходиться у стані рівноваги з іонами  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ , що перейшли у розчин. Під час адсорбції двох іонів для системи цеоліт – купрум не спостерігається хімічна взаємодія іону купруму з цеолітом (клиноптилолітом).

Сорбція аніону  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  може відбуватися за механізмом адсорбції. Низькі значення сорбційної здатності цього аніону можна пояснити його значними розмірами, які співрозмірні з каналами цеоліту. Поглинання іонів  $\text{Cu}^{3+}$  спричиняє звуження цеолітових каналів, тому транспортування аніонів стає утрудненим, і їхня концентрація всередині цеолітів є низькою. Другою причиною низької сорбційної здатності аніону може бути той факт, що структурний каркас цеоліту збудований з кислотних оксидів силіцію та алюмінію, які більшою мірою проявляють сорбційну здатність до катіонів.

**Висновок.** Досліджено сумісне поглинання іонів купруму та хрому на природному цеоліті та визначено його адсорбційну здатність під час їхнього сумісного поглинання. Встановлено значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної форми хрому.

1. Запольський А. К. *Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник*. – К.: Вища школа. – 2005. – 671 с. 2. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / за ред. проф. Запольського А. К.* – К.: Лібра – 2000. – с. 552. 3. Petrus R. *Wymiana masy w układzie ciało stałe – ciecz/ – Podrecznik akademicki.* / R. Petrus, G. A. Aksielrud, J. M. Gumnicki, W. Piatkowski // *Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej.* – Rzeszow, 1998. – 365 s. 4. Petrus R., Warchol J.: *Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu – kinoptylolitu.* *CHEM. INZ. EKOL.*, 7, 327–37, 2000. 5. Гумницький Я.М., Сидорчук О.В. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним клиноптилолітом // *зб. наук. Праць “Вісник ЛДУ БЖД” “Техногенна та екологічна безпека”*. – Львів, 2013. – № 7. – С. 235–241. 6. Гумницький Я. М., Сидорчук О. В. Сорбція іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом // *Вісн. Нац. Ун-ту “Львівська політехніка”*: “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2013. – № 761. – С. 303–305. 7. Гумницький Я. М., Сидорчук О. В. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції купруму природним цеолітом // *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. – 2013. – Т. 1, № 43. – С. 77–80. 8. Сидорчук О. В., Гумницький Я. М. Зовнішньодифузійна область абсорбції важких металів зі стічних вод // *Восточно-Европейський журнал передових технологій*. – 4/10 (64) 2013. – С. 19–22. 9. Сидорчук О. В., Мацуська О. В., Сабадаш В. В., Гумницький Я. М. Паралельно-последовні процеси адсорбції фосфатів природними сорбентами // *Восточно-Европейський журнал передових технологій* – 6/6 (72) 2014. – С. 56–60. 10. Сидорчук О. В. Технологічна схема очищення стічних вод від фосфатів модифікованими цеолітами типу Z-Cu<sup>2+</sup> // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*: “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. – № 787. – С. 297–300.