

ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування,
virasabadash@gmail.com

ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КОНКУРУЮЧОЇ АДСОРБЦІЇ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.097>

У роботі подано результати експериментальних досліджень адсорбції іонів Pb (II) та Zn (II) з однокомпонентних розчинів за умови їх сумісної присутності. Встановлено, що в однокомпонентних розчинах сорбційна здатність цеоліту щодо Pb (II) становила 0,39 мг-екв/дм³ та Zn (II) 0,2 мг-екв/дм³. У двокомпонентних розчинах, що містили іони Pb (II) та Zn (II), відбувалося селективне вилучення Pb (II). Сорбційна ємність цеоліту щодо іонів Pb (II) у двокомпонентних розчинах зі збільшенням концентрації Zn (II) суттєво зменшувалася порівняно з однокомпонентними. Встановлено, що на селективність вилучення іонів важких металів з багатокомпонентних розчинів впливають: електронегативність, радіуси іонів та pH осадження відповідних гідроксидів металів.

Ключові слова: конкуруюча адсорбція, важкі метали, цеоліт, багатокомпонентні системи, рівновага.

V. V. Sabadash, J. M. Gumnitsky

Lviv Polytechnic National University,
Department of Ecology and Sustainable Environmental Management

DETERMINATION OF COMPETITIVE ADSORPTION REGULARITIES IN MULTICOMPONENT SYSTEMS

The paper presents the results of experimental studies of Pb (II) and Zn (II) ions adsorption from single-component solutions and in case of their co-presence in investigated solution. We found that in one-component solutions the sorption capability of zeolite relative to Pb (II) was 0,39 mg-eq/dm³ and Zn (II) 0.2 mg-eq/dm³. In two-component solutions which contained Pb (II) ions and Zn (II) selective extraction of Pb (II) was occurred. Sorption capacity of zeolite in relation to Pb (II) ions in binary-component solutions when Zn (II) concentration was increased was obviously clearly lower than that in the single-component solutions. The influence of electronegativity, ions radius and pH of the heavy metal hydroxide precipitation on adsorption selectivity of the zeolites in multicomponent solutions was established.

Key words: competitive adsorption, heavy metals, zeolite, multicomponent systems, equilibrium/

Вступ

Дослідження адсорбційних процесів актуальні для розділення речовин, вилучення слідових кількостей домішок та очищення

промислових відходів. Особливо важливе дослідження рівноваги адсорбції суміші іонів важких металів з подібними властивостями. У літературних джерелах наведено результати

досліджень адсорбції важких металів з однокомпонентних та багатокомпонентних розчинів [1, 2]. Вказуються результати досліджень на різноманітних сорбентах органічного, неорганічного та біологічного походження [3, 4]. Багато уваги приділено модифікації сорбентів [4, 5]. Проте більшість досліджень мали статистичний характер і ставили за мету показати сорбційну ємність певного сорбенту щодо конкретного компонента (адсорбату). У деяких публікаціях наведено коефіцієнти афінності адсорбатів щодо конкретного адсорбенту [6]. Проте існує потреба виявити закономірності адсорбції суміші компонентів. У літературі вказується на вплив заряду іонів та радіусів атомів адсорбату на його спорідненість до адсорбенту [7]. Але немає узагальнюючих даних стосовно зниження селективності сорбенту щодо катіонів металів з однаковими зарядами для бінарних та багатокомпонентних розчинів.

У попередніх публікаціях наведено результати досліджень щодо адсорбції іонів Cu (II), Cr (III) та Cr (VI) з однокомпонентних [8] та бінарних розчинів [9, 10]. Встановлено, що на селективність вилучення іонів впливав радіус атома. Незважаючи на те, що іон купруму мав найменший заряд, він проявляв найвищу спорідненість до цеоліту. Ємність сорбентів щодо кожного з компонентів багатокомпонентних розчинів була завжди меншою, ніж з однокомпонентних. За одночасної присутності компоненти конкурували за активні центри сорбенту. Дослідження сумісної адсорбції альбуміну, фосфатів та амонію супроводжувалися значним зменшенням сорбційної здатності цеоліту не тільки стосовно кожного компонента зокрема, але й у перерахунку на сумарну кількість іонів адсорбату [11].

Мета дослідження

Метою дослідження було встановлення закономірностей конкуруючої адсорбції однозарядних катіонів з бінарних розчинів.

Матеріали та методи досліджень

Експериментальні дослідження конкуруючої адсорбції Pb (II) та Zn (II) природним цеолітом з одно- та двокомпонентних розчинів проводили у статичних умовах. Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо цих

катіонів застосовували розчини Pb (NO₃)₂ та Zn (NO₃)₂ у діапазоні концентрацій 0–40 мг-екв/дм³. Для дослідження адсорбції з бінарних розчинів застосовували розчини в діапазоні концентрацій 0–40 мг-екв/дм³ кожного іона. У скляні колби поміщали по 200 см³ розчину відповідних солей або суміші іонів і додавали однакові наважки цеоліту (~2 г). Експерименти проводили за температури +20 °C та періодичного переміщування упродовж 48 год. Кількість поглинутих іонів Pb (II) визначали за допомогою іоноселективного електрода та іонміра ИМ-160. Кількість поглинутих іонів Zn (II) аналізували на фотоелектроколориметрі за допомогою індикатора ксиленолового оранжевого за відомою методикою [12, 13]. Під час дослідження адсорбції іонів плюмбуму та цинку з бінарних розчинів, що містили катіони Pb (II) та Zn (II), спочатку з дослідних зразків відбирали проби і аналізували їх на вміст іонів плюмбуму потенціометричним методом. Потім проводили осадження іонів Pb²⁺ у вигляді нерозчинного PbSO₄ (розчинність 22 г/100 мл) за допомогою 20 % H₂SO₄, оскільки іони плюмбуму заважають визначенню іонів Zn²⁺ [14]. Потім розчин фільтрували й аналізували на вміст іонів цинку.

Результати досліджень та їх обговорення

У роботі досліджено бінарну адсорбцію Pb (II) та Zn (II) на цеоліті. Порівняння даних щодо адсорбції цинку та свинцю з однокомпонентних та бінарних розчинів наведено на рис. 1.

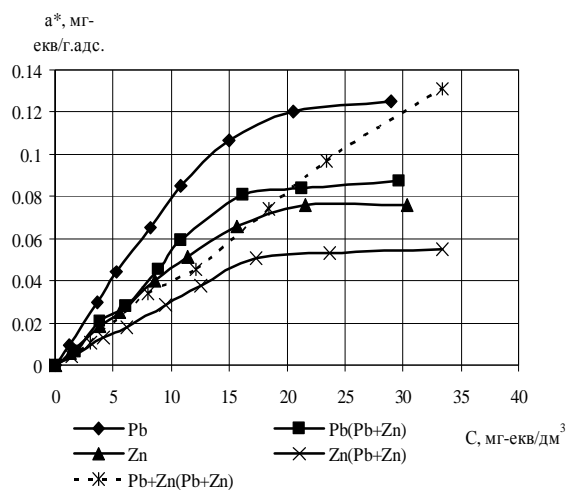


Рис. 1. Порівняння ізотерм адсорбції катіонів Pb (II) та Zn (II) природним цеолітом з одно- та двокомпонентних розчинів

З рис. 1 видно, що адсорбційна ємність цеоліту щодо іонів цинку та плюмбуму була вищою, ніж для цих металів під час їх адсорбції з бінарних розчинів. Проте адсорбційна ємність цеоліту щодо сумарного обсягу іонів цинку та плюмбуму, які вилучали з бінарного розчину, була нижчою, ніж для адсорбції плюмбуму з однокомпонентного розчину, але вищою за адсорбційну ємність цеоліту щодо іонів цинку з однокомпонентного розчину.

Адсорбційна здатність сорбентів щодо іонів металів залежить від радіуса іона та валентності металу у відповідній сполуці. Найкраще сорбуються багатозарядні іони. Якщо адсорбуються катіони однакового ступеня окиснення, то краще будуть адсорбуватися іони в порядку зростання електронегативності за Полінгом. Адсорбційні властивості цеоліту стосовно іонів Pb^{2+} та Zn^{2+} , очевидно, залежать від радіуса іона та електронегативності. Радіуси атомів: $Pb(II)$ 147 пм (120 пм) > $Zn(II)$ (1,65 пм) [15]. Таким чином, у нашому випадку значення електронегативності $Pb(II)$ (2.33) > $Zn(II)$ (1,65). Значення радіуса іона також впливає на проходження адсорбції у багатокомпонентних системах.

Результати експериментальних досліджень процесу адсорбції іонів цинку та плюмбуму з однокомпонентних та бінарних систем інтерпретували за допомогою ізотерм адсорбції Ленгмюра, представлених на рис. 2 та рис. 3.

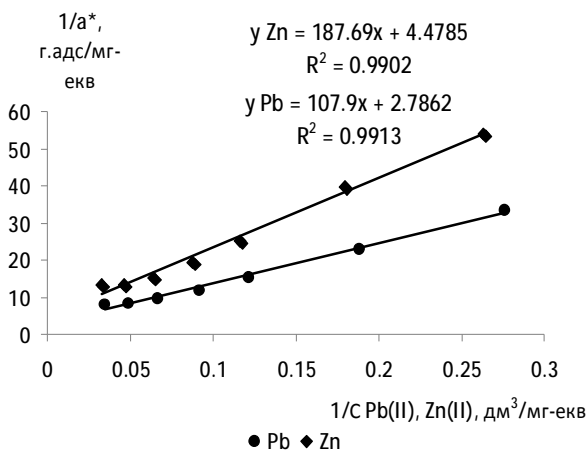


Рис. 2. Лінеаризовані ізотерми адсорбції Ленгмюра для Pb^{2+} та Zn^{2+} на природному цеоліті з однокомпонентних розчинів

Рівняння рівноваги для процесу адсорбції $Pb(II)$ з однокомпонентного розчину матиме вигляд:

$$a^*_{Pb} = 0.36 \cdot \frac{0.026C}{1 + 0.026C} \quad (1)$$

Рівняння рівноваги для $Zn(II)$ матиме вигляд:

$$a^*_{Zn} = 0.22 \cdot \frac{0.024C}{1 + 0.024C} \quad (2)$$

Отже, сорбційна ємність цеоліту щодо іонів плюмбуму становила 0,36 мг-екв/дм³, а щодо іонів цинку – 0,22 мг-екв/дм³.

На рис. 3 представлено результати інтерпретації експериментальних даних адсорбції іонів цинку та плюмбуму за їх одночасної присутності у розчині

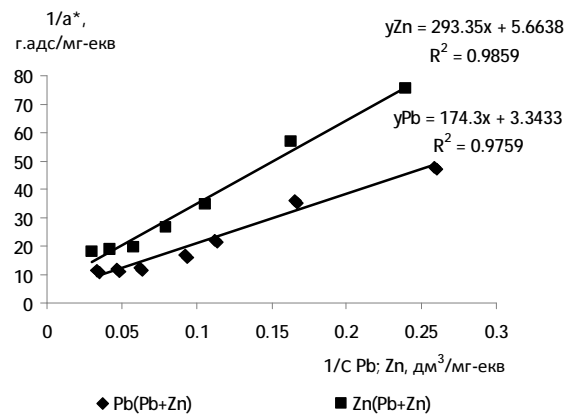


Рис. 3. Лінеаризовані ізотерми адсорбції Ленгмюра для Pb^{2+} та Zn^{2+} на природному цеоліті за їх сумісної присутності

Рівняння рівноваги для адсорбції іонів $Pb(II)$ природним цеолітом з бінарних розчинів матиме вигляд:

$$a^*_{Pb(Pb+Zn)} = 0.3 \cdot \frac{0.019C}{1 + 0.019C} \quad (3)$$

Рівняння рівноваги для адсорбції іонів $Zn(II)$ природним цеолітом з бінарних розчинів матиме вигляд:

$$a^*_{Zn(Pb+Zn)} = 0.18 \cdot \frac{0.24C}{1 + 0.24C} \quad (4)$$

Дані щодо адсорбції іонів цинку та плюмбуму з однокомпонентних та бінарних розчинів інтерпретували за допомогою наступних ізотерм Фрейндліха, представлених на рис. 4 та рис. 5.

Рівняння рівноваги для адсорбції катіонів $Pb(II)$ природним цеолітом Сокирицького

родовища з однокомпонентного розчину матиме вигляд:

$$a^*_{Pb} = 0.01 \cdot C^{0.8221} \quad (5)$$

Рівняння рівноваги адсорбції для Zn (II) з однокомпонентного розчину матиме вигляд:

$$a^*_{Zn} = 0.006 \cdot C^{0.8395} \quad (6)$$

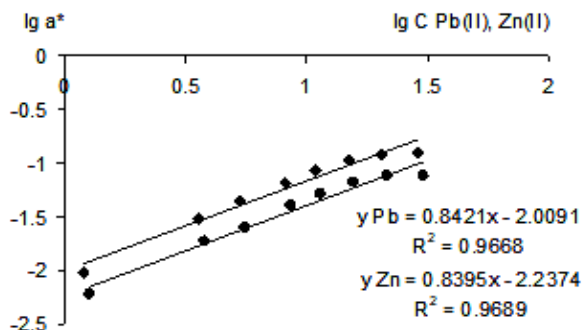


Рис. 4. Лінеаризовані ізоТЕРМИ адсорбції Фрейндліха для Pb^{2+} та Zn^{2+} на природному цеоліті з однокомпонентних розчинів

Як видно з графіка, експериментальні результати апроксимуються лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації 0,9559, що вказує на адекватність теоретичної моделі.

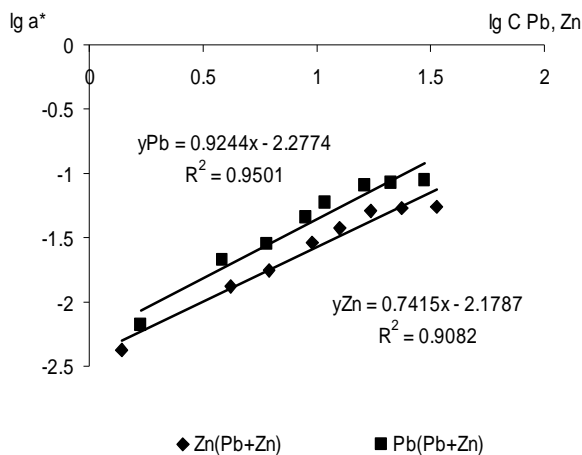


Рис. 5. Лінеаризовані ізоТЕРМИ адсорбції Фрейндліха для Pb^{2+} та Zn^{2+} на природному цеоліті за їх сумісної присутності

Рівняння рівноваги для процесу адсорбції іонів Pb (II) з бінарного розчину матиме вигляд:

$$a^*_{Pb(Pb+Zn)} = 0.006 \cdot C^{0.9244} \quad (7)$$

Рівняння рівноваги для адсорбції Zn (II) природним цеолітом з розчину, що містив іони цинку та плюмбуму, матиме вигляд:

$$a^*_{Zn(Pb+Zn)} = 0.005 \cdot C^{0.7415} \quad (8)$$

Експериментальним даним щодо сумісної адсорбції Zn (II) – Pb (II) на цеоліті найкраще відповідала ізоТЕРМА адсорбції Ленгмюра. ІзоТЕРМИ адсорбції Zn (II) і Pb (II) з однокомпонентних розчинів на цеоліті показали, що спорідненість Pb (II) до цеоліту вища, ніж Zn (II). Однак при конкурентній адсорбції спорідненість Pb (II) до цеоліту була значно вищою, ніж щодо Zn (II).

Як і для випадку адсорбції суміші іонів купруму та хрому, на адсорбційну ємність цеоліту щодо суміші катіонів свинцю та цинку впливає рН осадження гідроксидів металів.

рН початку осадження свинцю:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{[Pb^{2+}]}} \right) = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{1.4 \cdot 10^{-20}}{[Pb^{2+}]}} \right) \quad (9)$$

рН початку осадження цинку:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{[Zn^{2+}]}} \right) = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{6.86 \cdot 10^{-17}}{[Zn^{2+}]}} \right) \quad (10)$$

Згідно з рівноважними концентраціями іонів цинку та хрому за рівняннями (1) та (2) побудовано залежність рН осадження відповідного металу залежно від його концентрації у розчині. Розрахункові дані наведено на рис. 6.

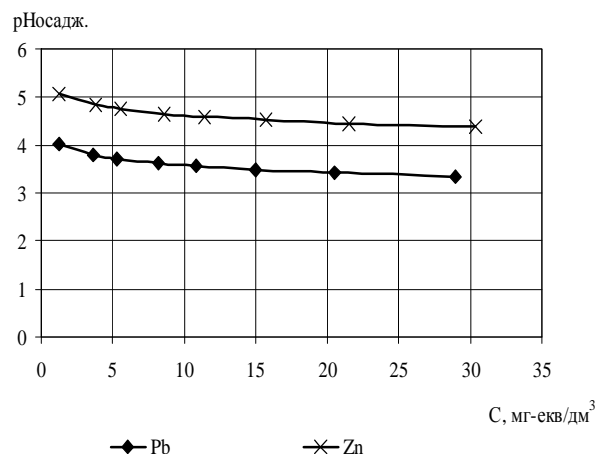


Рис. 6. Значення рН осадження катіонів Pb (II) та Zn (II) залежно від їх концентрації у розчині

З розрахункових даних видно, що за сумісної присутності у розчині свинець буде осаджуватись швидше за цинк.

Висновки

Досліджено закономірності адсорбції іонів цинку та плюмбуму з однокомпонентних

та бінарних розчинів. Встановлено, що максимальна сорбційна ємність цеоліту становила 0,39 мг-екв/дм³. Найкращу спорідненість до цеоліту проявляли іони Pb (II). У бінарних розчинах, що містили іони плюмбуму та цинку, відбувалося селективне вилучення Pb (II). Сорбційна ємність цеоліту щодо іонів Zn (II) у бінарних розчинах знижувалася до 0,18 мг-екв/дм³. Встановлено закономірності зміни сорбційної здатності цеолітів стосовно катіонів Pb (II) та Zn (II) з погляду властивостей цих металів, зокрема значень іонних радіусів та електро-негативності. Результати досліджень показали, що процеси адсорбції іонів важких металів на природних алюмосилкатах добре підпорядковуються рівнянням Фрейндліха та Ленгмюра. Згідно з одержаними графічними залежностями розраховано коефіцієнти рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра, встановлено значення граничної адсорбції.

Література

1. Dong, D., Nelson, Y. M., Lion, L. W., Shuler, M. L., & Ghiorse, W. C. (2000). Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, 34(2), 427–436.
2. Cao, Y., Xiao, W., Shen, G., Ji, G., Zhang, Y., Gao, C., & Han, L. (2019). Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb (II) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation. *Bioresource technology*, 273, 70–76.
3. Lima, J. Z., Raimondi, I. M., & Rodrigues, V. G. S. (2019). Preliminary Study of the Adsorption Capacity of Pb, Zn and Cd Through Zeolite and Organic Compost. In *IAEG/AEG Annual Meeting Proceedings*, San Francisco, California, 2018-Vol. 3 (pp. 27–33). Springer, Cham.
4. Wang, S., & Ariyanto, E. (2007). Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), 25–31.
5. Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270, 393–404.
6. Das, S., Bonn, M., & Backus, E. H. (2019). The surface affinity of cations depends on both the cations and the nature of the surface. *The Journal of chemical physics*, 150(4), 044706.
7. Srivastava, S., Agrawal, S. B., & Mondal, M. K. (2015). A review on progress of heavy metal removal using adsorbents of microbial and plant origin. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(20), 15386–15415.
8. Sabadash, V., Mylanyk, O., Matsuska, O., & Gumnitsky, J. (2017). Kinetic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 4 (11), 2017, 11(4), 459–462.
9. Сабадаш, В. В., Гумницький, Я. М., Милянник, О. В., & Романюк, Л. М. (2017). Сумісна сорбція катіонів купруму та хрому для очищення стічних вод. *Науковий вісник НЛТУ України*, 27(1).
10. Сидорчук, О. В., Мацуська, О. В., Сабадаш, В. В., & Гумницький, Я. М. (2014). Паралельно-послідовні процеси адсорбції фосфатів природними сорбентами. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, (6 (6)), 56–60.
11. Запорожец, О. А., & Цюкало, Л. Е. (2004). Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого. *Журнал аналитической химии*, 59(4), 434–439.
12. Чернова, Р. К., Козлова, Л. М., Спиридонова, Е. М., & Бурмистрова, Л. В. (2006). Сорбционно-фотометрическое и тест-определение свинца в объектах окружающей среды. *Журнал аналитической химии*, 61(8), 824–830.
13. Ахметова, Т. И. (2013). Расчетно-теоретическое обоснование повышения чувствительности определения цинка в воде комплексонометрическим титрованием. *Вестник Казанского технологического университета*, 16(12).
14. Собгайда, Н А, & Данилова, Е А. (2018). *Фотоколориметрический метод определение ионов тяжелых металлов в рас творе* (Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине “Экологический мониторинг” для студентов специальности 320700 “Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов”). Саратов.
15. Никольский, Б. П. (1966). *Справочник химика/Том 1/Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ*, лабораторная техника. Ленинград, Москва, 12.