

СОРБЦІЯ ІОНІВ КУПРУМУ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів Cu^{2+} . Максимальна адсорбційна ємність становить 40 мг/г_{ад.}. Ідентифіковано 2 процеси, які відбуваються під час контакту клиноптилоліту з водним розчином іонів купруму: 1) хемосорбція до концентрації іонів Cu^{2+} у розчині 0,01 г/дм³ та 2) іонний обмін з лужними та лужноземельними металами. Встановлено зміну значення pH вихідного розчину на 0,31 одиницю в лужну область, що пов'язано із переходом лужних та лужноземельних металів. Встановлено, що основну частину клиноптилоліту становили дві фракції з діаметром зерен більше 2 мм та 1-2 мм і незначну кількість – фракції з діаметром зерен 0,5-1 і менше 0,5 мм. З'ясовано, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно іонів Cu^{2+} збільшується зі зменшенням розміру зерен сорбенту.

Ключові слова: адсорбція, клиноптилоліт, сорбційна ємність, іонний обмін, купрум, іони.

Вступ

Важкі метали є небезпечними забрудниками з токсичними властивостями. Забруднення водою їхніми солями є актуальною проблемою сьогодення. Для очищення виробничих стічних вод усе частіше застосовують природні цеоліти різних родовищ [1], які добре зарекомендували себе як іонообмінні матеріали та сорбенти.

Природні цеоліти виявляють високу адсорбційну здатність при низькій концентрації речовини, яка адсорбується [2]. Використання таких сорбентів зумовлене достатньо високою їхньою ємністю, вибірковістю, катіонообмінними властивостями, порівняно низькою вартістю і доступністю (іноді як місцевого матеріалу).

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Останніми роками особливість природних цеолітів до поглинання різних компонентів використовують для очищення природних і стічних вод, утилізації різноманітних відходів, розроблення селективних методик концентрування, розділення та визначення токсичних речовин. Зокрема з'ясовано, що природні цеоліти ефективні адсорбенти важких металів [3-7], наприклад, іонів купруму.

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 викликають порушення цього механізму, тривала адсорбція купруму може викликати 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 прісних безхребетних [8].

Купрум є малотоксичний для людини, не має кумулятивних властивостей. Канцерогенні і мутагенні властивості не встановлені. Слабка токсичність купруму пояснюється його проміжним положенням між м'якими і сильними кислотами за характером утворення зв'язків.

Вміст Cu^{2+} в природних прісних водах коливається від 2 до 30 мкг/дм³, в морських водах – від 0,5 до 3,5 мкг/дм³. Підвищені концентрації міді (до декількох грамів у літрі) характерні для кислих гірничих вод.

У природних водах найчастіше зустрічаються сполуки Cu (II). Зі сполук Cu (I) найпоширеніші важкорозчинні у воді Cu_2O , Cu_2S , CuCl . При наявності у водному середовищі лігандів поряд з рівновагою дисоціації гідроксиду необхідно враховувати утворення різних комплексних форм, що перебувають у рівновазі з акваіонами металу.

Існуючі допустимі концентрації шкідливих речовин у воді водних об'єктів, обмежують вміст купруму для водоймищ господарсько-питного водопостачання на рівні 0,1 г/м³, а для водоймищ рибогосподарського призначення – 0,005 г/м³ [9].

Слід відмітити, що під час міграції згідно з трофічними ланцюгами іони купруму потрапляють в рослинні і тваринні організми, а після їх відмирання і розкладу – знову у воду, що в цілому сприяє підтриманню певного рівня концентрації іонів Cu^{2+} у воді. Таким чином, на сьогодні досить гостро стоїть проблема створення ефективних методів очищення води від іонів купруму, одним з яких є використання адсорбції.

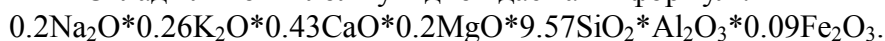
Особливості структури цеолітів

Клиноптилоліт відноситься до групи цеолітів, які є мікропористими алюмосилікатними мінералами, що зазвичай використовують як адсорбенти [10,11]. Структура клиноптилоліту шарувата (листоподібна). Залишаючись справжнім каркасним силікатом, де кожен іон кисню зв'язаний з іоном кремнію чи алюмінію (у співвідношенні $[(\text{Al}+\text{Si})/\text{O} = 1/2]$), він має листоподібну структурну організацію. Листи зв'язані один з одним кількома зв'язками, які досить широко відділені один від одного. Листи містять відкриті кільця почергово із вісьмома та десятима сторонами. Ці кільця складаються у стоси одне на інше від листа до листа, формуючи канали крізь кристалічну структуру [11].

Характерною особливістю цеолітів є однорідна структура міжкристалічного пористого простору з вікнами точно визначеного розміру. Наприклад, діаметр каналів для клиноптилоліту дорівнює $0,38 \pm 0,62$ нм, а вільний внутрішньокристалічний об'єм сорбенту становить 0,34 від загального об'єму цеоліту. Розмір каналів визначає розмір молекул чи іонів, що можуть пройти крізь ці канали, тому цеоліт може поводитись, ніби хімічне сито, дозволяючи одним іонам проходити наскрізь, в той же час блокуючи інші.

Хімічний склад цеоліту (мас. ч.): $\text{SiO}_2 - 70.21$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12.27$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1.2$; $\text{FeO} - 0.55$; $\text{TiO}_2 - 0.14$; $\text{MnO} - 0.073$; $\text{K}_2\text{O} - 3.05$; $\text{Na}_2\text{O} - 1.77$; $\text{CaO} + \text{MgO} - 10.604$.

Склад клиноптилоліту відповідає такій формулі:



Питома поверхня клиноптилоліту, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [7].

Структура клиноптилоліту ніколи не руйнується під надвисоким тиском, щоб зруйнуватися, потребує температур, за яких плавиться скло, і не може бути нічим зміненою хімічно, за винятком надзвичайно їдких (каустичних) або кислих умов [12].

Фракційний розподіл клиноптилоліту

Для процесу розсіювання були взяті сита з діаметром отворів 0,5 мм, 1мм і 2 мм. Таким чином клиноптилоліт розділили на 4 фракції: 1фракція – $d_3 < 0,5 \text{ мм}$; 2фракція – $d_3 = 0,5-1 \text{ мм}$; 3фракція – $d_3 = 1-2 \text{ мм}$; 4фракція – $d_3 > 2 \text{ мм}$.

Наважка цеоліту становила 600г. Після розсіювання по фракціях отримано:

- маса клиноптилоліту з діаметром зерен більше 2мм становить 296,24 г;
- маса клиноптилоліту з діаметром зерен від 1 до 2мм – 233,89г;
- маса клиноптилоліту з діаметром зерен від 0,5 до 1мм – 39,8г;
- маса клиноптилоліту з діаметром зерен менше 0,5 – 30,07г.

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

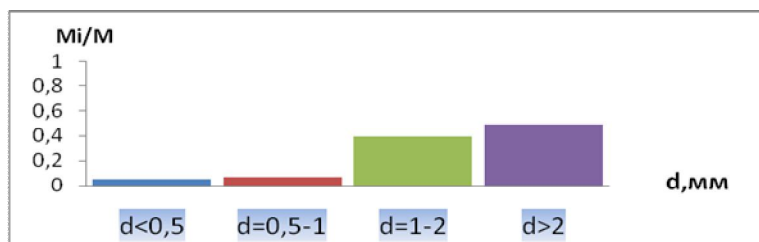


Рис. 1. Діаграма розподілу клиноптилоліту за фракціями

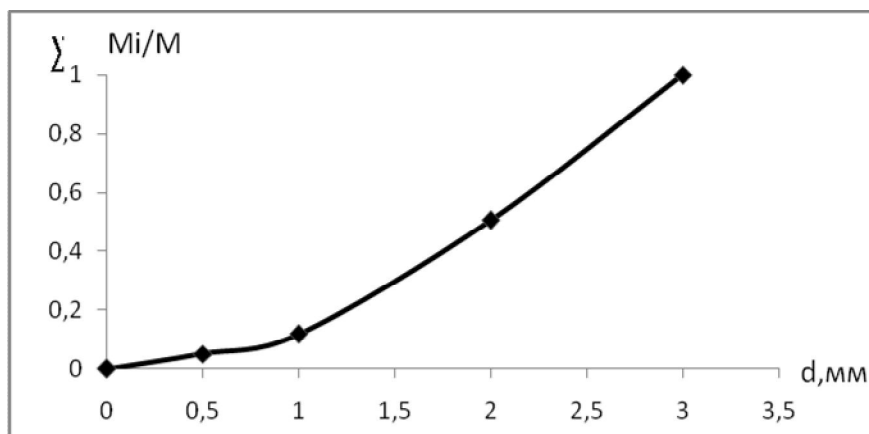


Рис. 2. Сумарний фракційний розподіл клиноптилоліту

Методика визначення ізотерми

Визначення сорбційної здатності клиноптилоліту проводили за статичних умов при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Модельний розчин готували на дистильованій воді, змінюючи концентрацію $\text{Cu}(\text{II})$ від 0,01 до 20 г/дм^3 . Одночасно за допомогою рН-метра було виміряно значення рН вихідного розчину, що становило 2,56. У кінчну колбу вміщували $\sim 1 \text{ г}$ підготованого адсорбенту і 250 мл розчину солі $\text{Cu}(\text{II})$. Приготовані розчини перемішували, а потім залишали у стані спокою, повторюючи такі операції через кожних 12 год. Через 48 год від початку експерименту відбирали пробу та визначали концентрацію Cu^{2+} у розчині (C).

Питому адсорбційну здатність a ($\text{г/г}_{\text{адс}}$) розраховували за формулою (1):

$$a = \frac{[(C)_0 - C] \cdot W}{m} \quad (1)$$

де C_0 – початкова концентрація іонів Cu^{2+} в розчині, г/дм^3 ; C – концентрація іонів Cu^{2+} в розчині після контакту з клиноптилолітом, г/дм^3 ; W – об'єм розчину, дм^3 ; m – наважка клиноптилоліту, г.

За отриманими результатами будували залежність - ізотерму сорбції $a = f(c)$, яка представлена на рис. 3.

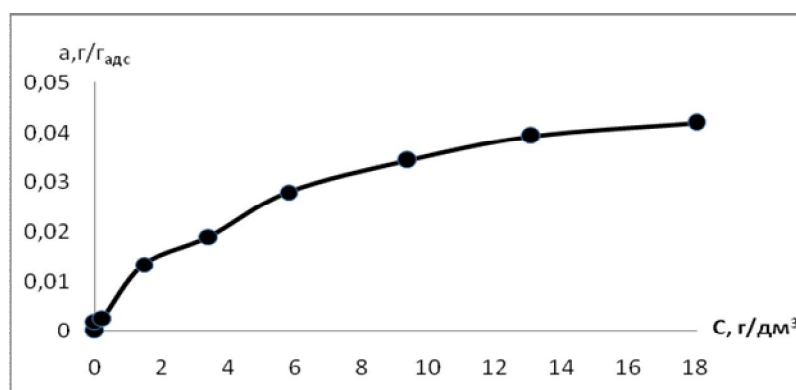


Рис. 3. Ізотерма адсорбції Cu^{2+} на вихідному адсорбенті

Отримані 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 представленнями, може утворюватись комплексна сіль $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, де M_2 – лужні метали (Na, K), які присутні у структурі клиноптилоліту [13].

Концентрація в діапазоні 0,01 - 12 г/дм³ є перехідною областю, де відбуваються реакції іонного обміну між іонами Cu²⁺ та іонами Na⁺ і K⁺. Наприклад, за концентрації Cu²⁺ 3 г/дм³ в розчині знаходяться іони Na⁺ з $C_{Na^+} = 9,7$ мг/дм³ та іони K⁺ з $C_{K^+} = 2,7$ мг/дм³. В перерахунку на оксидну форму кількість Na₂O і K₂O становить 0,006537 і 0,001626 мг, відповідно. Отримані дані свідчать про неповний перебіг іонообмінної реакції, тобто вказані іони частково утворили комплексні сполуки з іонами Cu²⁺, а інша частина знаходиться у стані рівноваги з іонами Na⁺ і K⁺, що перейшли у розчин.

На ділянці, де $C > 4$ г/дм³ адсорбційна здатність зростає завдяки іонному обміну з лужноземельними катіонами Ca²⁺ та Mg²⁺. Наявність цих катіонів в розчині підтверджена проведенням якісним аналізом.

При цьому значення рН модельного розчину зміщується в лужну область в порівнянні з вихідним розчином на 0,31 одиницю, що пов'язано із переходом у розчин іонів лужних і лужноземельних металів.

Перенесення речовини в пористому тілі значною мірою залежить від внутрішньої будови пор сорбенту. Хоча теоретично клиноптилоліт відноситься до каркасного типу цеолітів із рівномірною будовою ґратки, проте насправді, безумовно, пори тіла можуть утворювати дещо неправильну, хаотичну систему. Крім того, мінерал містить до 30% домішок, які також утруднюють процес іонного обміну. Крутизна ізотерм характеризує розмір мікропор сорбентів. Якщо сорбент має розвинену систему мікропор та ультрамікропор, то ізотермі характерна більш крута форма. Пологість лінії свідчить про те, що ізотерма належить перехідно-пористому або макропористому сорбенту.

За характером кривою ізотерми, на нашу думку, можна віднести до ізотерми І типу (згідно з класифікацією ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера [14]). Це підтверджується з даними, наведеними в літературних джерелах, присвячених дослідженням іонного обміну на йонообмінних смолах, природних пористих сорбентах різного гатунку. Ізотерму І типу добре описує рівняння Ленгмюра:

$$a^* = a_{\infty} \cdot \frac{bC}{1 + bC}, \quad (2)$$

де a_{∞} – гранична кількість поглинутої речовини адсорбентом, мг/г_{адс}; a^* – кількість поглинутої речовини адсорбентом мг/г_{адс}; b – константа; C – концентрація забруднювальної речовини, г/дм³.

Для знаходження константи b використовуємо лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{a^*} = \frac{1}{a_{\infty} b} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{a_{\infty}} \quad (3)$$

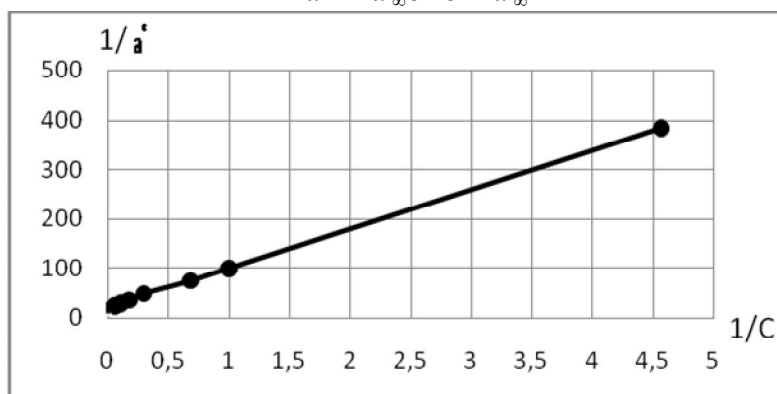


Рис. 4. Лінійна форма ізотерми адсорбції Ленгмюра

$$\frac{1}{a_{\infty}} = 23,81; \quad a_{\infty} = 0,042 \text{ г/Г}_{\text{адс}};$$

Із рис. 2 знаходимо $\text{tg } \beta = 79,848$. Звідси $b = \frac{1}{a_{\infty} \cdot \text{tg } \beta} = 0,298$

Розрахована величина адсорбції за формулою Ленгмюра становить

$$a^* = 0,035 \text{ г/Г}_{\text{адс}}. \quad a^* = 0,035 \frac{0,0298C}{1 + 0,0298C}$$

У зернах цеоліту спостерігається 2 фази: 1) адсорбційна – утворення, які зародилися з атомами, що входять в каркас кристалічної решітки; 2) об'ємна фаза – утворення, які знаходяться в об'ємі порового простору.

Проведені дослідження процесу сорбції на зернах цеоліту різного діаметра показали, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно іонів Cu^{2+} збільшується зі зменшенням розміру зерен сорбенту (рис.5), що пояснюється збільшенням зовнішньої поверхні адсорбенту для частинок меншого діаметра.

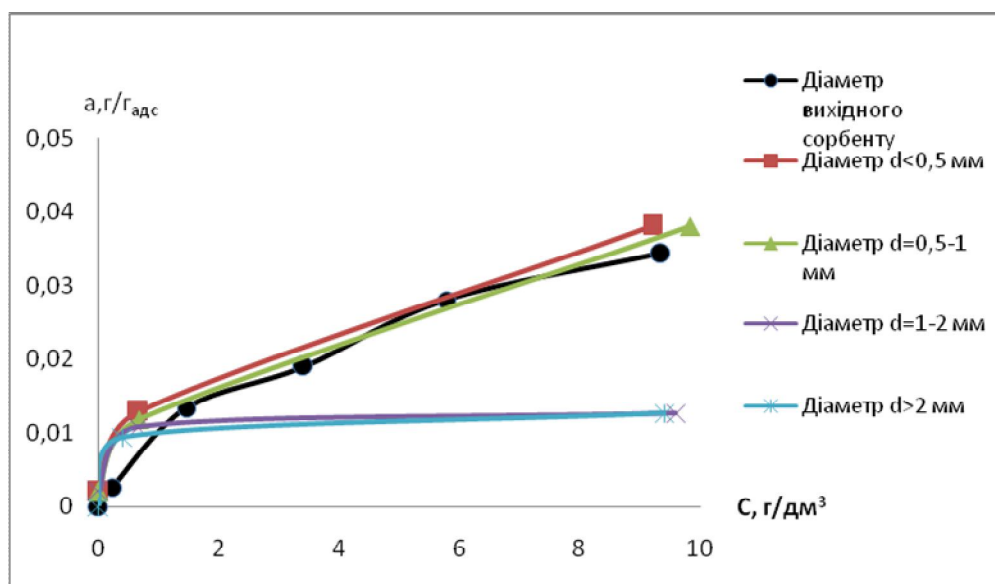


Рис. 5. Зміна залежності сорбційної здатності клиноптилоліту від його розмірів

Висновок

Адсорбційні властивості, які були вивчені, по відношенню закарпатського клиноптилоліту до іонів купруму дають змогу стверджувати про ефективне його використання для очищення води від даних іонів. Доказано процес хемосорбції та іонного обміну між зернами цеоліту та іонами Cu^{2+} . Зображуючи експериментальні дані графічно у вигляді залежності, знайдено значення коефіцієнта $b = 0,298$. З'ясовано, що найбільша адсорбційна ємність припадає на найдрібнішу фракцію.

Література:

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 351 с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М., 1985.

3. **Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century:** In Book of Proceedings-Stud. Surf. Sci. Catal., Vol.135 / Ed. by A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J. Vadrine. Amsterdam; London; New York; Oxford; Paris; Shannon; Tokyo, 2001.

4. **Gomonay V.,** Golub N., Gomonay P., Szekeresh K. Preventing from ingress of radionuclides, heavy metals and other dangerous mutagenic factors into human and animal organisms // Book of Proceedings of the International Regional Seminar “Environment Protection: Modern Studies in Ecology and Microbiology”. Uzhgorod, 1997. Vol.2. P.90-96.

5. **Zorpas A.A.,** Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I., Loizidou M. Heavy metals uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost // Bioresource Technol. 2000. Vol.72. P.113-119.

6. **Vasylechko V.O.,** Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Lebedynets L.O., Oliyarnyk O.Ya. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite // Adsorp. Sci. Technol. 2000. Vol.18. No 7. P.621-630.

7. **Vasylechko V.O.,** Gryshchouk G.V., Lebedynets L.O., Kuz'ma Yu.B., Vasylechko L.O., Zakordonskiy V.P. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // Adsorp. Sci. Technol. 1999. Vol.17. No 2. P.125-134.

8. **Микитюк О.М.** Екологія людини / О.М. Микитюк, О.З. Злотін, В.М. Бровдій. – Х.: ХДПУ “ОВС”, 2000. – 207с.

9. **Інженернагеологія. Ч. 1.** Навчальний посібник / І.І. Ваганов, І.В. Маєвська, М.М. Попович. – В.: ВДТУ, 1997. – 101с.

10. **Kuliyeva T. Z.,** Lebedeva N. N., Orbuh V. I., SultanovCh.A. Natural zeolite — clinoptilolite identification // Fizika. — 2009. — 1 3. — P. 43–45.

11. **Breck D. W.,** Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York, USA, 1974. — 784 p.

12. **Scott M.,** Kathleen A., Prabir K., Handbook of zeolite science and technology, eds. CRC Press, 2003, p. 16.

13. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т. 2. М., “Химия”, 1973. – 688 с.

14. **Грег С.,** Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с., ил.

О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький

СОРБЦИЯ ИОНОВ КУПРУМУ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЕСТЕСТВЕННЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Изучены сорбционные свойства закарпатского клиноптилолита относительно ионов Cu^{2+} . Максимальная адсорбционная емкость составляет 40 мг/г_{адс}. Идентифицированы 2 процесса, которые происходят во время контакта клиноптилолита с водным раствором ионов купрума: 1) хемосорбция к концентрации ионов Cu^{2+} в растворе 0,01г/дм³ и 2) ионный обмен со щелочными и щелочноземельными металлами. Установлено, что изменение значения рН исходного раствора на 0,31 единицу в щелочную область, что связано с переходом щелочных и щелочноземельных металлов. Определено, что основную часть клиноптилолита составляли две фракции с диаметром зерен больше 2мм и 1-2мм и незначительное количество фракции с диаметром зерен 0,5-1 и меньше 0,5мм. Определено, что сорбционная емкость клиноптилолита относительно ионов Cu^{2+} увеличивается с уменьшением размера зерен.

Ключевые слова: адсорбция, клиноптилоліт, сорбционная емкость, ионный обмен, купрум, ионы.

**THE SORPTION OF COPPER IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS
BY NATURAL CLINOPTILOLITE**

It has been studied the sorption properties of the Transcarpathian clinoptilolite regarding Cu^{2+} ions. The maximum adsorption capacity is 40 mg/gr_{ads}. It has been identified two processes that occur during the contact between clinoptilolite and an aqueous solution of copper ions: 1) chemisorption to the Cu^{2+} ion concentration in the solution of 0.01 g/dm³ 2) ion exchange with alkali and alkaline earth metals. It is established the changing of pH value of the initial solution for 0.31 unit in the alkaline zone due to the transition of alkali and alkaline earth metals. It was determined that the bulk of clinoptilolite consists of two fractions with grains over 2 mm and 1-2 mm in diameter and small number of fractions with grains 0.5-1 mm and less than 0.5 in diameter. It was found that the capacity of absorption of clinoptilolite referring to Cu^{2+} ions increases with the size of sorbent grains decreasing.

Keywords: adsorption, clinoptilolite, sorption capacity, ionic exchange, copper, ions.

