

СТАТИКА АДСОРБЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

Вивчено процес одночасної адсорбції катіонів купруму та хрому на поверхні та в об'ємі цеоліту у статичних умовах. Досліджено хімічний склад поверхні та внутрішнього простору цеоліту рентгенофлюоресцентним методом. У ході експериментального дослідження виявлено зменшення вмісту кальцію, магнію, заліза та рідкоземельних металів на поверхні та в об'ємі сорбенту. Встановлено, що у процесі адсорбції в цеолітовому каркасі зменшується також кількість обмінних катіонів та алюмінію. Встановлено закономірність зміни кількості поглинутих катіонів купруму та хрому цеолітом від їх концентрації у вихідному розчині. Порівнюючи концентрацію іонів купруму та хрому в умовах експериментів, виявлено, що концентрація хрому в зразках була нижчою за концентрацію іонів купруму на всіх етапах досліджень. Це легко пояснити значенням очікуваного рН для початку осадження іонів купруму та хрому на поверхні сорбенту. Встановлено, що незважаючи на те, що купрум у вихідному розчині двовалентний, а хром тривалентний, відбувається селективне вилучення купруму із двокомпонентного розчину. Встановлено імовірність одночасного перебігу в системі адсорбент-адсорбат таких хімічних реакцій: осадження – розчинення забруднювальних речовин у формі важкорозчинних осадів (гідроксиди, солі, комплексні сполуки), обмінна і необмінна сорбція-десорбція на активній поверхні сорбенту.

Ключові слова: купрум; хром; важкі метали; адсорбція; цеоліт.

Вступ. Важкі метали вважають небезпечними забруднювачами внаслідок їх токсичності навіть за низьких концентрацій та нездатності до біодеградації (Wang, & Peng, 2010; Gu, & Evans, 2008). Підвищення рівня важких металів у природних водоймах становить серйозну загрозу для всіх живих організмів, зокрема і людини (Zhao, & Song, 2011, Warchol, Matlok et al., 2012). Важливо, щоб концентрація важких металів у стічних водах перед скиданням у водойми не перевищувала ГДК. Найпоширенішими способами, доступними для зниження концентрації важких металів, є хімічне осадження, іонний обмін, адсорбція і зворотний осмос. У літературних джерелах міститься інформація щодо адсорбції іонів важких металів, зокрема Cu (II), Zn (II), Mn (IV) і хрому (VI) з водного розчину на природних та синтетичних цеолітах. За оптимальних умов адсорбційна здатність зменшувалися в такому порядку Cu (II) > Zn (II) > Mn (IV), > Cr іони (VI). Залежно від концентрації іонів важких металів у розчині змінюється їх концентрація на поверхні сорбенту (Lee et al., 2007; Taiwo & Chinyere, 2016). У літературних джерелах наголошено на вплив низки факторів на статистику процесу адсорбції, зокрема: рН, розміру фракції сорбенту, температури (He et al., 2016; Al-Qunaibit, Mekhemer & Zaghoul, 2005), проте не зазначено причин різної сорбційної здатності цеолітів, синтетичних сорбентів (Alvarez, Blanco, & Granda, 2006; Alvarez-Ayuso, Garcia-Sanchez, & Querol, 2007), та алюмінію оксиду (Baran, Bicak, Baysal, & Onal, 2007; Kurniawan et al., 2006) щодо купруму та хрому за їх одночасної присутності у розчині. У наших працях опубліковано результати дослідження сорбції купруму та хрому в статичних умовах (Mylyanyk, Shkvirko & Gumnyuk, 2016b; Sydoruk & Gumnyuk, 2013). Встановлено, що внаслідок адсорбції поверхня зерен цеоліту насичується купрумом до 45 %, а хромом – до 2,5 % (Sabadash, Gumnytsky, Mylyanyk & Romaniuk, 2017; Mylyanyk, Shkvirko & Gumnyuk, 2016a).

Мета дослідження – встановити хімічний склад внутрішнього об'єму цеоліту та з'ясувати закономірності зменшення поглинальної цеоліту щодо катіонів хрому в присутності купруму.

Матеріали і методи дослідження. Для проведення дослідження зміни хімічного складу цеоліту після адсорбції важких металів з рідкої фази використовували природний цеоліт – клиноптилоліт Сокирницького родовища. Модельний розчин містив масові кількості іонів купруму та хрому у співвідношенні 1:1. Концентрація кожного іона в досліджуваних розчинах становила 0,01; 0,2; 0,4; 0,6 та 1 г/дм³.

До вмісту кожної із проб додавали наважку цеоліту, перемішували і герметично закривали. Процес адсорбції проводили упродовж 48 год у термостаті за температури 20^{±0,5}°C. Після завершення процесу розчин відфільтровували, а цеоліт висушували до постійної маси. Кількість поглинутих іонів купруму і хрому визначали за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора "EXPERT 3L". За значеннями енергії ліній характеристичного рентгенівського випромінювання від об'єкта ідентифікувати наявні елементи та визначали кількісний вміст цих елементів у досліджуваних зразках.

Результати дослідження. Аналіз хімічного складу природного та відпрацьованого цеоліту здійснювали на рентгенофлуорисцентному аналізаторі. Досліджуваний цеоліт – кальцій – клиноптилоліт Сокирницького родовища. Отримані дані щодо кількості поглинутих іонів важких металів наведено в табл. Елементний склад поверхні цеоліту наведено на рис. 1 і 2.

Результати, представлені на рис. 1, свідчать про значну спорідненість цеоліту до іонів купруму порівняно з іонами хрому (III). Для з'ясування хімічного складу зразків сорбенту після адсорбції іонів купруму повторно аналізували тонко подрібнені зразки цеоліту рентгенофлуорисцентним методом (див. табл.). Згідно з цими даними, кількості поглинутих іонів купруму та хрому залежать від концентрації вихідного розчину. Одночас-

Цитування за ДСТУ: Сабадаш В. В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом / В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, О. В. Милянник, О. В. Люта // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – Вип. 27(3). – С. 117–120

Citation APA: Sabadash, V. V., Gumnytsky, Ya. M., Mylyanyk, O. V., & Lyuta, O. V. (2017). Static Adsorption of Heavy Metals by Natural Zeolite. *Scientific Bulletin of UNFU*, 27(3), 117–120. Retrieved from: <http://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/365>

но спостерігається зменшення вмісту алюмінію та обмінних катіонів у цеолітовому каркасі.

Аналізуючи результати експериментального дослідження, бачимо, що іони купруму значно краще поглинаються сорбентом порівняно з іонами хрому. Незважаючи на однакову концентрацію іонів хрому та купруму у розчині, відбувається селективне вилучення Cu^{2+} . Як

видно з результатів, представлених у табл., концентрація купруму на поверхні сорбенту зростає від 0,628 % масових за концентрації 0,01 г/дм³ до 47,380 % масових за концентрації 1 г/дм³. Концентрація іонів хрому на поверхні сорбенту після адсорбції мало залежить від збільшення концентрації Cr^{3+} у вихідному розчині.

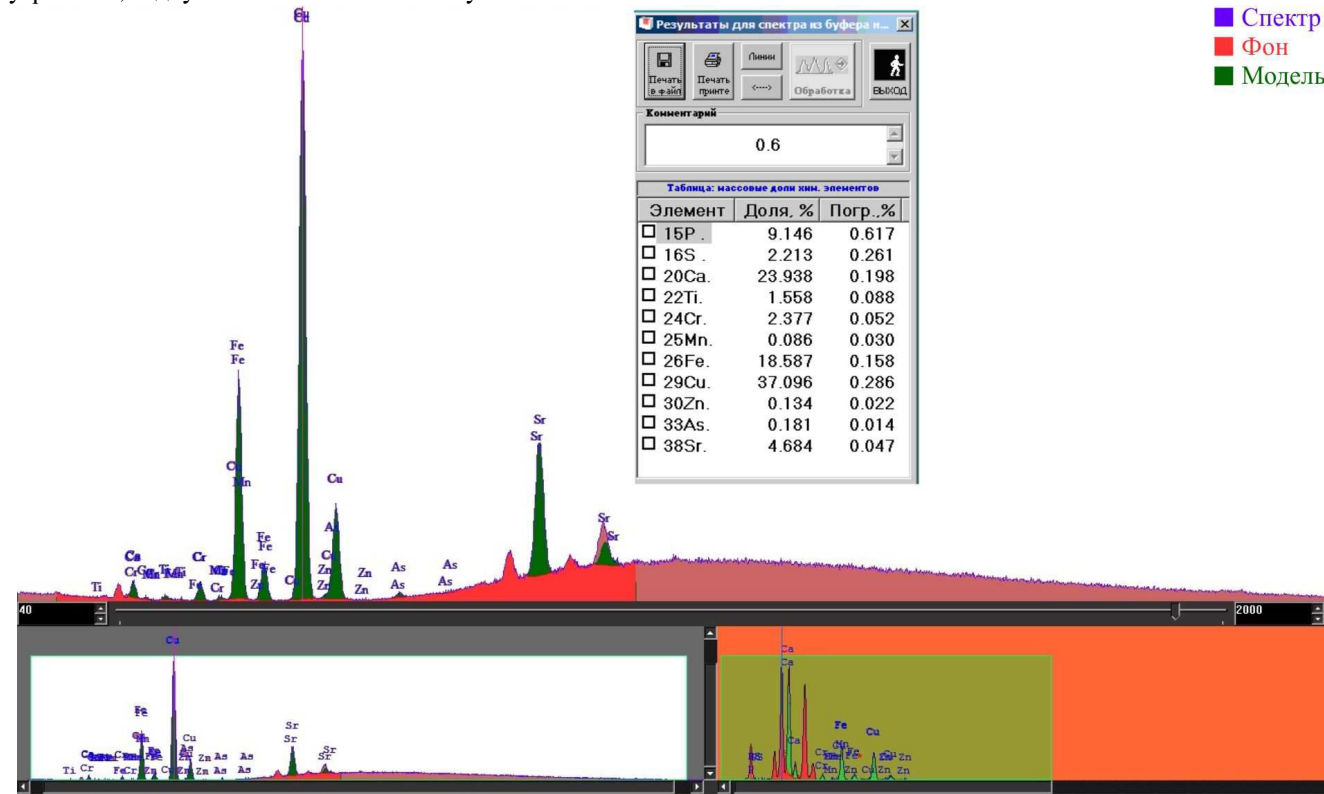


Рис. 1. Спектр поверхні цеоліту після адсорбції іонів Cr^{3+} та Cu^{2+} з розчину за $\text{C}_{\text{поч}}=0,6 \text{ кг/дм}^3$

Табл. Елементний склад природного цеоліту та після адсорбції іонів купруму та хрому з досліджуваних розчинів

Елемент С, кг/дм ³	Вміст хімічних елементів у цеоліті, %					
	природний цеоліт	0,01	0,2	0,4	0,6	1,0
11Na	0,781	—	—	—	—	1,328
12Mg	1,329	—	—	—	—	1,715
13Al	6,873	6,255	6,101	6,244	5,861	6,633
14Si	63,207	63,876	61,2	61,939	61,358	59,912
16S	0,389	0,164	0,433	0,209	0,411	—
16S	—	—	—	—	—	—
19K	9,238	9,538	8,694	8,813	8,503	7,804
20Ca	11,438	11,759	10,522	10,429	10,04	9,195
21Sc	—	0,089	0,1	—	—	0,09
22Ti	0,572	0,596	0,579	0,604	0,624	0,458
23V	—	0,049	0,037	—	—	—
24Cr	—	0,494	0,672	0,583	0,606	0,52
25Mn	0,075	0,125	0,08	0,031	0,111	0,095
26Fe	5,475	5,787	6,405	5,139	5,405	4,809
29Cu	0,004	0,658	4,694	5,495	6,207	6,071
30Zn	0,025	0,023	0,02	0,017	0,025	0,027
31Ga	0,008	—	—	—	—	—
32Ge	—	—	—	0,006	—	0,015
33As	—	—	0,01	—	—	—
37Rb	0,067	0,075	0,069	0,076	0,079	0,056
38Sr	0,188	0,182	0,177	0,198	0,204	0,181
39Y	0,011	0,014	0,009	0,013	0,011	0,019
40Zr	0,044	0,045	0,044	0,055	0,05	0,04
41Nb	0,005	0,007	0,014	0,01	—	0,01

42Mo	—	—	0,006	—	—	—
44Ru	—	0,008	—	—	—	0,01
46Pd	0,007	—	—	—	—	—
47Ag	—	—	—	—	—	0,039
48Cd	—	0,016	—	—	0,022	—
50Sn	—	0,02	—	—	0,028	0,02
51Sb	—	—	0,024	—	—	—
52Te	0,033	—	—	—	—	0,059
53I	—	0,032	—	—	—	0,067
56Ba	0,216	0,171	—	—	0,256	0,801
58Ce	—	—	—	—	0,174	—
73Ta	—	—	0,1	—	—	—
79Au	—	—	0,009	0,112	—	—
82Pb	0,015	0,018	—	0,026	0,026	0,027

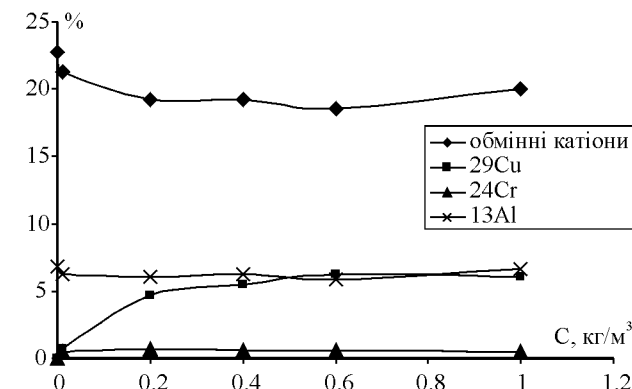


Рис. 2. Зміна хімічного складу цеоліту після адсорбції іонів Cr^{3+} та Cu^{2+} у статичних умовах

Обговорення отриманих результатів. Аналіз зразків цеоліту після адсорбції показав, що до його складу входить 0,04 % купруму. Значна кількість іонів купруму та хрому адсорбується на поверхні сорбенту. Як видно з рис. 1, після адсорбції з розчину за концентрації іонів купруму та хрому 0,6 г/дм³ на поверхню цеоліту 37,9 % складається з купруму та на 29,9 % – з кальцію. В об'ємі цеоліту вміст цих елементів у рази нижчий (див. табл.). Порівнюючи вміст поглинутих важких металів на поверхні та в об'ємі цеоліту можна зробити висновки про зовнішньодифузійний механізм адсорбції. Кальцій, очевидно, за механізмом іонного обміну на іони гідрогену, вивільнюється з цеолітового каркасу і осаджується на поверхні у вигляді кальцію сульфату. У попередніх дослідженнях також підтверджено краще поглинання алюмосилкатами іонів купруму, ніж хрому (Taiwo & Chinyere, 2016; Sabadash, Gumnitsky, Mylyanyk & Romaniuk, 2017). Аналіз зразків природного цеоліту та після адсорбції показав, що до його складу входить 0,04 % купруму. Це може бути також причиною кращої адсорбції купруму, бо згідно із законом Панета – Фаянса – Хана насамперед сорбуються ті іони, що містяться у кристалічній структурі сорбенту. Атомні радіуси за Гольдшмітом та Полінгом $R_{Cr} = 0,35...0,52$ Е, $R_{Cu} = 0,98$ Е, за Беловим і Бокієм $R_{Cr(3+)} = 0,64$ Е, $R_{Cu(2+)} = 0,8$ Е (Sabadash, Gumnitsky, Mylyanyk & Romaniuk, 2017). Отже, незважаючи на те, що заряд іону хрому є вищим, перераховані вище фактори є причиною високої спорідненості досліджуваного цеоліту до іонів купруму. Крім цього, це підтверджено попередніми дослідженнями (Taiwo & Chinyere, 2016; Sabadash, Gumnitsky, Mylyanyk & Romaniuk, 2017).

Висновки. Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгенофлюоресцентним методом після поглинання важких металів з модельного розчину, що містить іони Cu^{2+} та Cr^{3+} . Досліджено хімічний склад поверхні цеоліту та внутрішньої частини зерен цеоліту. Встановлено, що на селективність вилучення металів, крім радіуса елемента та розчинності його гідроксидів, має вплив наявність його у кристалічній ґратці сорбенту.

Перелік використаних джерел

Al-Qunaibit, M. H., Mekhemer, W. K., & Zaghoul, A. A. (2005). The adsorption of Cu (II) ions on bentonite-a kinetic study. *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 316–321. doi:10.1016/j.jcis.2004.09.022

- Alvarez, P., Blanco, C., & Granda, M. (2006). The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. *Hazard. Mater.*, 144, 400–405. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.052
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., & Querol, X. (2007). Adsorption of Cr (VI) from synthetic solutions and electroplating waste waters on amorphous aluminium oxide. *Hazard. Mater.*, 142, 191–198. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.08.004
- Baran, A., Bicak, E., Baysal, S. H., & Onal, S. (2007). Comparative studies on the adsorption of Cr (VI) ions on to various sorbents. *Bioresour. Technol.*, 98: 661–665. doi:10.1016/j.biortech.2006.02.020
- Gu, X., & Evans, L. J. (2008). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 267–269. doi:10.1016/j.gca.2007.09.032
- He, K., Chen, Y., Tang, Z. et al. (2016). *Environ Sci Pollut Res*, 23, 2778. doi:10.1007/s11356-015-5422-6
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.*, 118, 83–98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015
- Lee, I. H., Kuan, Y. C., & Hcern, J. M. J. (2007). *Chinese Inst. Chem. Eng.*, 38, 71–73. doi:10.1016/j.jcice.2006.11.001
- Mylyanyk, O. V., Shkvirko, O. M., & Gumnyckyj, Ya. M. (2016a). Ochyshhennja stichnyh vod vid ioniv vazhkyh metaliv. *Zahyst navkolyshnogo seredovyshcha. energooshadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannja: Praci 4-go Mizhnarodnogo kongresu* (pp. 127–128), 21-23 veresnja 2016 r., m. Lviv. [in Ukrainian].
- Mylyanyk, O. V., Shkvirko, O. M., & Gumnyckyj, Ya. M. (2016b). Statyka poglynannja dvoih ioniv vazhkyh metaliv pryrodnym ceolitom. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politehnika"*, 841 (series Himija, tehnologija rehovyn ta ih zastosuvannja), 634, 330–334. [in Ukrainian].
- Sabadash, V., Gumnitsky, Y., Mylyanyk, A., & Romaniuk, L. (2017). Sumisna sorbtsiya kationiv kuprumu ta khromu dla ochyshscennja stichnykh vod. *Naukovyy visnyk NLTU Ukrainy*, 27(1), 129–132. [in Ukrainian].
- Sydorchuk, O. V., & Gumnyckyj, Ya. M. (2013). Sorbcija ioniv kuprumu iz vodnyh rozchyniv pryrodnym klynoptylolitom. *Visnyk Lvivskogo derzhavnogo universytetu bezpeky zhyttjedijalnosti*, 7, 235–241. [in Ukrainian].
- Taiwo, A. F., & Chinyere, N. J. (2016). Sorption Characteristics for Multiple Adsorption of Heavy Metal Ions Using Activated Carbon from Nigerian Bamboo. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 39–48. doi:10.4236/msce.2016.44005
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). *Chem. Eng. J.*, 156, 11–14. doi:10.1016/j.cej.2009.10.029
- Warchol, J., Matlok, M. et al. (2012). *Mikropor. Mesp. Mater.*, 153, 63–65. doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.045
- Zhao, X., & Song L. et al. (2011). *J. Molec. Struct.*, 986, 68–72. doi:10.1016/j.molstruc.2010.11.049

В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, О. В. Мьялик, О. В. Люта

СТАТИКА АДСОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ

Изучен процесс одновременной адсорбции катионов меди и хрома на поверхности и в объеме цеолита в статических условиях. Исследован химический состав поверхности и внутреннего пространства цеолита рентгенофлюоресцентным методом. В ходе экспериментальных исследований выявлено уменьшение содержания кальция, магния, железа и редкоземельных металлов на поверхности и в объеме сорбента. Установлено, что в процессе адсорбции в цеолитовом каркасе уменьшается также количество обменных катионов и алюминия. Установлена закономерность изменения количества поглощенных катионов меди и хрома цеолитом от их концентрации в исходном растворе. Сравнивая концентрацию ионов меди и хрома в условиях экспериментов видим, что концентрация хрома в образцах была ниже концентрации ионов меди на всех этапах исследований. Это легко объясняется значением ожидаемого рН для начала осаждения ионов меди и хрома на поверхности сорбента. Установлено, что несмотря на то, что медь в исходном растворе двухвалентная, а хром трехвалентен, происходит селективное удаление меди с двухкомпонентного раствора. Установлена возможность одновременного протекания в системе адсорбент-адсорбат следующих химических реакций: осаждение – растворение загрязняющих веществ в форме труднорастворимых осадков (гидроксиды, соли, комплексные соединения), обменная и необменная сорбция-десорбция на активной поверхности сорбента.

Ключевые слова: меди; хром; тяжелые металлы; адсорбция; цеолит.

STATIC ADSORPTION OF HEAVY METALS BY NATURAL ZEOLITE

Heavy metals are considered dangerous pollutants because of their toxicity, even at low concentrations and inability to biodegradation. Increased level of heavy metals in natural waterpools poses a serious threat to all living organisms, including humans. Therefore, the aim of this work is to study the simultaneous adsorption of copper and chromium cations on the surface and in the zeolite volume under static conditions. The chemical composition of the surface and internal space of the zeolite was studied by the X-ray fluorescent method. In the course of experimental studies, a decrease in the content of calcium, magnesium, iron and rare earth metals on the surface and in the volume of the sorbent was revealed. We have revealed that during the adsorption process in the zeolite framework, the amount of exchangeable cations and aluminum also decreases. The regularity of the change in the amount of absorbed copper and chromium cations by a zeolite from their concentration in the initial solution was defined. Comparing the concentration of copper and chromium ions under experimental conditions, we see that the concentration of chromium in the samples was lower than the concentration of copper ions at all stages of the study. This is easily explained by the value of the expected pH for the initiation of precipitation of copper and chromium ions on the surface of the sorbent. We have studied that in spite of the fact that copper in the initial solution is bivalent and chromium is trivalent, selective removal of copper from a two-component solution takes place. We have evaluated the possibility of the following chemical reactions in the adsorbent-adsorbate system at the same time: precipitation – dissolution of contaminants in the form of sparingly soluble precipitates (hydroxides, salts, complex compounds), exchange and non-exchange sorption-desorption on the active surface of the sorbent.

Keywords: copper; chrome; heavy metals; adsorption; zeolite.

Інформація про авторів:

Сабадаш Віра Василівна, канд. техн. наук, доцент, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.

Email: virasabadash@gmail.com

Гумницький Ярослав Михайлович, д-р техн. наук, професор, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна. **Email:** jgumnytsky@ukr.net

Милян Оксана Вікторівна, аспірант, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.

Email: sidorchuk.o@gmail.com

Люта Оксана Володимирівна, канд. техн. наук, ст. викладач, Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна. **Email:** oksana.lyuta@gmail.com