

УДК 541.183:628.515

## СОРБЦІЙНО-СЕЛЕКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ЦЕОЛІТІВ ЩОДО ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ

© 2003 А.П. Красноп'єрова, Л. Т. Лебедєва, О.Ю. Лонін, О. Ю. Ситнік, Г. Д. Юхно

Досліджено сорбційно-селективну здатність природного цеоліту кліноптилоліту та синтетичних цеолітів - еріоніту,  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$  відносно важких металів - свинцю, міді, кадмію та ртуті в залежності від концентрації, pH розчину та температури. Встановлені ряди сорбційної здатності цеолітів у відношенні до катіонів важких металів: для висококремнеземних -  $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ; для низькокремнеземних -  $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd}$ . Виявлено, що досліджені сорбенти мають високу поглинальну здатність щодо важких металів при низьких концентраціях їх в розчинах та низьких значеннях pH і можуть бути використані для очищення води від цих металів.

Одна з актуальних проблем сучасної хімії води – пошук засобів очищення питних та технічних вод від токсичних металів. Найбільш доцільний шлях рішення цієї проблеми – використання сорбентів, зокрема природних (глинисті мінерали, цеоліти, карбонатвмісткі породи та ін.), які мають низьку собівартість, і запаси яких в Україні практично безмежні. В останні роки поряд з природними використовуються також синтетичні цеоліти, які завдяки високій однорідності і чистоті більше ніж природні відповідають вимогам технологій і являються високоякісними та порівняно дешевими сорбентами. До того ж їхня об’ємна ємність набагато більша ніж природних [1, 2]. Попередні дослідження показали [3-7], що природні та деякі синтетичні цеоліти мають високі сорбційно-селективні властивості відносно радіонуклідів цезію-137 та стронцію-90. Даних про сорбційні властивості цеолітів відносно іонів металів значно менше, тому метою даної роботи являлось порівняне вивчення сорбційно – селективних властивостей природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища та синтетичних цеолітів: еріоніту,  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$  по відношенню до іонів токсичних металів- свинцю, міді, кадмію та ртуті в залежності від концентрації розчину, pH та температури.

### Експериментальна частина

Сорбційну здатність кліноптилоліту і синтетичних цеолітів еріоніту,  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$  щодо важких металів  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$  досліджували методом обмеженого об’єму (статичної сорбції) при  $\text{pH}=2$  та  $\text{pH}=5$  і температурах 293,15 та 308,15 К. За цих умов наважки сорбентів (0,05 г) активно перемішували за допомогою магнітної мішалки з  $10 \text{ см}^3$  розчинів солей металів до досягнення термодинамічної рівноваги. Відношення рідкої фази до твердої ( $\text{p:t}=1:200$ ).

Контроль кислотності розчинів здійснювали за допомогою pH –метра і регулювали шляхом додавання розчинів  $\text{HNO}_3$  або  $\text{NaOH}$ .

Модельні розчини з концентраціями 0,005 моль/ л, 0,01 моль/ л та 0,02 моль/ л готували із солей  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

З метою визначення часу необхідного для досягнення термодинамічної рівноваги, була вивчена кінетика іонного обміну на досліджуваних цеолітах. Кінетичні криві отримані методом послідовного визначення концентрації металу в інтервалі часу від 0 до  $\tau_\infty$ , де  $\tau_\infty$  – час встановлення рівноваги між розчином і цеолітом, і виміром концентрації метала у розчині.

Концентрацію міді та ртуті в розчинах визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКС.

Вимір аналітичного сигналу міді проводили в полум'ї ацетилен-повітря при довжині хвилі  $\lambda=324,7$  нм, ширині щілин монохроматора - 0,1 нм, струмі лампи - 2 мА. Максимальна відносна похибка визначення міді методом атомно-абсорбційної спектроскопії при довірчій імовірності 0,95 і кількості рівнобіжних вимірювань 6 складає 0,9%.

Концентрацію ртуті в досліджуваних розчинах визначали методом безполум'яної атомізації за допомогою ртутної приставки ПР-115. Вимір аналітичного сигналу ртуті проводили при довжині хвилі  $\lambda=253,7$  нм, ширині шілини монохроматора - 0,1 нм, струмі лампи - 5 мА. Максимальна відносна похибка визначення ртуті методом атомно-абсорбційної спектроскопії при довірчій імовірності 0,95 і кількості рівнобіжних вимірювань склала 3%.

Концентрацію свинцю і кадмію визначали за допомогою радіонуклідного рентгенофлуоресцентного аналізу (РРФА) з використанням радіонуклідного рентгенофлуоресцентного спектрометра з кремній-літієвим детектором і ізотопним збудженням

Похибка визначення концентрації свинцю і кадмію становила не більше  $\pm 10\%$  в залежності від вмісту елементу, який визначався.

### Результати та їх обговорення

Кількісні характеристики взаємодії сорбентів з важкими металами визначали по коефіцієнтам розподілу ( $K_d, \text{см}^3/\text{г}$ ),

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p \cdot m}$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – початкова та рівноважна концентрація розчину, мг/мл;  $V$  – загальний об'єм, мл;  $m$  – маса сорбенту, г.

Значення  $K_d$  в діапазоні  $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4$  розраховували з відносною похибкою 2-5 %, а значення  $K_d$  в діапазоні менше  $10^2$  – з похибкою 10 %.

Аналіз експериментально одержаних кінетичних кривих обміну (рис. 1, 2) іонів металів на цеолітах показав, що рівновага між рідкою та твердою фазами досягається вже через 2-6 годин і залежить від селективності цеоліту, температури і фізико-хімічних характеристик іонів.

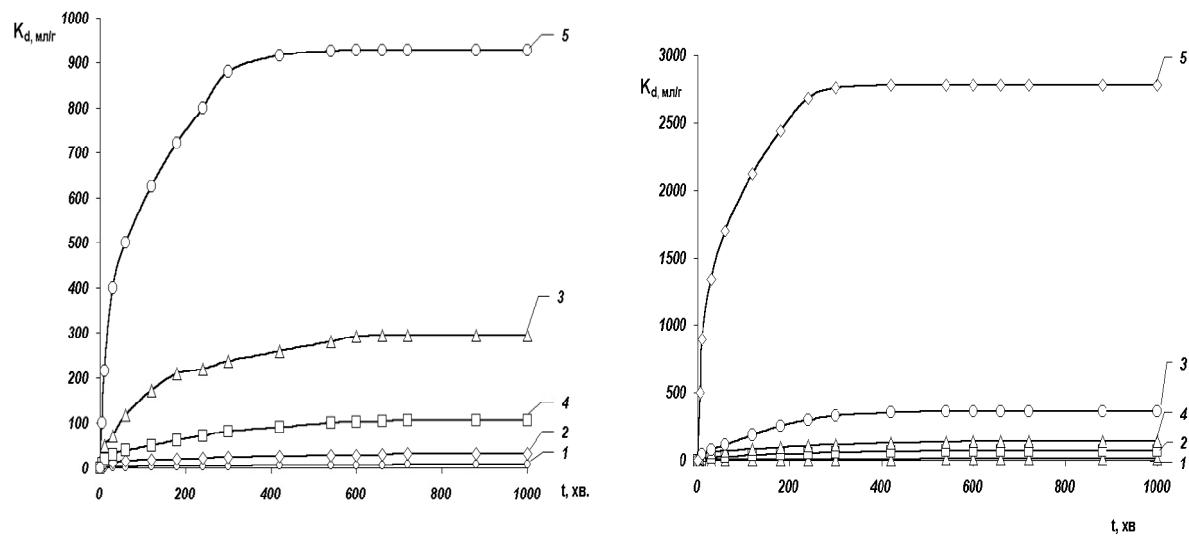


Рис.1. Кінетичні криві сорбції Cd (а) і Cu( б) на природних і синтетичних цеолітах при pH=2 при 293,15 K: 1—кліноптилоліт, 2—еріоніт, 3—NaX, 4—NaY, 5—NaA.

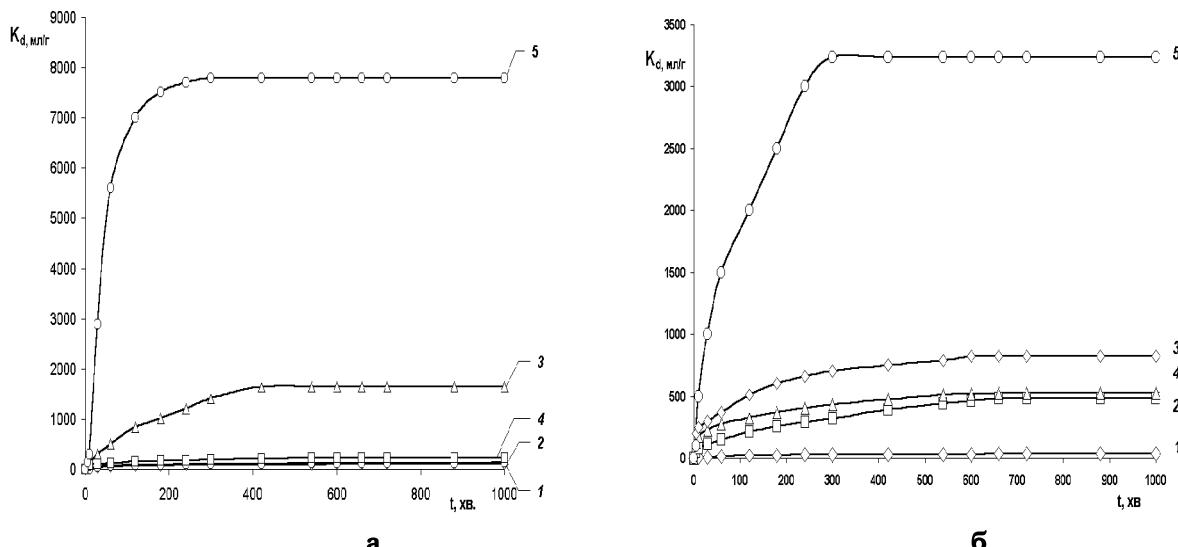


Рис.2. Кінетичні криві сорбції Pb(a) та Hg(б) при pH=2 і 293,15 К на цеолітах:  
1—кліноптилоліт, 2—еріоніт; 3—NaX, 4—NaY, 5—NaA.

Як видно з рис.1-2 процес іонного обміну складається з двох стадій - швидкої і повільної. Згідно [8] при даних умовах швидкість обміну для всіх пар іонів, що обмінюються, контролюється внутрішньо дифузійним механізмом. Крім того, швидкість обміну при низькому вмісту протиіона в твердій фазі значно вища ніж при високому, що може бути пояснено значно вищою швидкістю обміну по зовнішньо дифузійному механізму. Внесок кожної стадії залежить від особливостей структури цеолітів і фізико - хімічних характеристик іонів, що обмінюються. Аналіз кінетичних кривих показує, що швидкість обміну іонів досліджених металів на цеолітах змінюється в ряду:  $\text{NaA} > \text{NaX} > \text{NaY} >$  еріоніт  $>$  кліноптилоліт.

Значення коефіцієнтів розподілу ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/ г) важких металів на цеолітах, які приведені в таблицях 1,3,4, дозволяють провести зіставлення сорбційно-селективних властивостей цеолітів і виявити особливості їх взаємодії з іонами металів  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

Сорбційна здатність цеолітів залежить від цілого ряду факторів, таких як структура цеоліту, концентрація розчину, pH, температура, природа та фізико-хімічні властивості іонів енергія гідратації, заряд, радіус іона. Згідно [8-12] для всіх двовалентних катіонів при даних фізико-хімічних умовах спостерігаються дві характерні закономірності. По-перше, чим менше радіус двовалентного катіону і відповідно вище його гідратаційна здібність, іонний потенціал і відношення заряду до координаційного числа, тим менше його ємність. По-друге, сума обмінних катіонів, яка визначена по даним фізико-хімічного аналізу, виявляється нижче максимальної об'ємної ємності цих цеолітів, тобто має місце дефіцит катіонів у твердій фазі.

У випадку досліджених металів зміна селективності цеолітів залежить в більшому ступені від електронної конфігурації (табл.2) і не завжди узгоджується з порядком зменшення розміру іонів і збільшення енергії гідратації.

Згідно одержаних даних (табл.3) ступінь обміну іонів важких металів на цеолітах у значній мірі залежить від температури і збільшується з її зростанням.

Такий характер залежності сорбції від температури для різних металів визначається фізико-хімічними характеристиками сорбованих іонів (табл.3) та структурними властивостями цеолітів.

Сорбційно-селективні властивості природних та синтетичних цеолітів щодо важких металів у рідких середовищах

**Таблиця 1.** Вплив концентрації розчину на коефіцієнти розподілу ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) на цеолітах (р:t=1:200; фракція 0,25–0,4 мм; T=293,15 К, pH=2)

C, моль/ дм <sup>3</sup>	Цеоліт	Cu	Pb	Hg	Cd
		$K_d$			
0,005	Кліноптилоліт	104±10	127±6.3	145±7	97±9,7
	Еріоніт	1021±51	1640±83	1121±56	510±25,5
	NaY	1601±80	2940±145	2673±133	672±33
	NaX	3025±16	5351±272	5906±295	1910±95
	NaA	9230±46	13921±38	13230±65	8450±42 2
0,01	Кліноптилоліт	8,1±0.8	23±2.3	34.5±3.4	7.6±0.7
	Еріоніт	74.5±7.4	132±7	482±24	32.5±3.2
	NaY	140±7	234±12	522±26	105±10.5
	NaX	367±18	1640±80	822±41	294±15
	NaA	2780±140	7810±150	3240±64	928±46
0,02	Кліноптилоліт	2.5±0.2	10.2±1.0	16.4±0.6	3.7±0.3
	Еріоніт	15.5±1.5	52.4±5.2	142±7	7.3±0.7
	NaY	74.8±7.5	84.6±8.5	97±9	51.5±0.5
	NaX	122±6	132±13	251±12	76.1±7.6
	NaA	151±7	251±12	520±26	97.2±9.7

Дані по обміну двохзарядних катіонів на цеолітах в залежності від концентрації іонів відносно малочисельні [3,8,9,12]. Загальні закономірності при цьому в основному такі ж, як і для однозарядних іонів: обмінна ємність цеолітів суттєво залежить від концентрації розчину і зростає з її зменшенням (табл.3). Зменшення кількості поглинутих іонів зростом концентрації розчину свідчить про те, що реакції іонного обміну на досліджуваних цеолітах підкоряються закону діючих мас. Крім того, отримані результати свідчать про те, що за реальними умовами неможливо досягти таких високих ступенів очищення, які звичайно отримуються на дистильованій воді.

**Таблиця 2.** Іонні радіуси [13], електронна конфігурація та термодинамічні характеристики гідратації іонів Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>[14]

Іон	Електронна конфігурація	Іонний радіус, нм	-ΔH <sup>0</sup> <sub>гідр.</sub> кДж/ моль	-ΔS <sup>0</sup> <sub>гідр.</sub> кДж/ (моль·К)	-ΔG <sup>0</sup> <sub>гідр.</sub> кДж/ моль
Pb <sup>2+</sup>	6p <sup>2</sup>	0.132	1514	125	1477
Hg <sup>2+</sup>	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	0.110	1853	171	1803
Cd <sup>2+</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	0.103	1836	201	1778
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	0.080	2129	247	2054

Вірогідно, при нагріванні відбувається значний перерозподіл катіонів по їх кристалографічних позиціях і спостерігається міграція іонів у структурі цеоліту. Згідно таблиці 1 вивчені іони важких металів являються сильно гідратованими. Зростання температури призводить до зменшення розміру гідратованих іонів металів за рахунок дегідратації, що сприяє повноті іонного обміну.

Крім того, при нагріванні іони, що знаходяться у великих порожнинах, утрачають гідратні оболонки і локалізуються на стінках порожнин, що додатково полегшує їхню участю у іонному обміні.

Сорбційні властивості цеолітів відносно важких металів, суттєво залежать від кислотності розчину.

**Таблиця 3.** Вплив температури на коефіцієнти розподілу ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/ г) на цеолітах (фракція 0,25–0,4 мм; pH=2), C = 0,01 моль/ дм<sup>3</sup>

Цеоліт	Cu		Pb		Hg		Cd	
	293,15	328,15	293,15	328,15	293,15	328,15	293,15	328,15
	$K_d$							
Кліноптилоліт	8,1 ± 0.8	11.2 ± 1.1	23 ± 2.3	127 ± 6	34.5 ± 3.	235 ± 13	7.6 ± 0.7	31.5 ± 3.1
Еріоніт	74.5 ± 7.4	84 ± 8.4	132 ± 7	153 ± 7	482 ± 24	769 ± 36	32 ± 3.2	68.2 ± 6.8
NaY	140 ± 7	290 ± 15	234 ± 12	480 ± 24	522 ± 26	959 ± 48	105 ± 8	110 ± 11
NaX	367 ± 18	527 ± 26	1640 ± 80	1860 ± 93	822 ± 41	1526 ± 75	294 ± 15	352 ± 17
NaA	2780 ± 140	5098 ± 251	7810 ± 150	9240 ± 462	3240 ± 64	4945 ± 245	928 ± 46	1530 ± 76

**Таблиця 4.** Вплив pH на коефіцієнти розподілу ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/ г) на цеолітах (р:т=1:200; фракція 0,25–0,4 мм; T=293,15 K, pH=2)

Цеоліт	Cu		Pb		Hg		Cd	
	2	5	2	5	2	5	2	5
	$K_d$							
$C = 0,005$ моль/ дм <sup>3</sup>								
Кліноптилоліт	104 ± 10	31 ± 3.1	127 ± 6.3	317 ± 15.9	145 ± 3	K	97 ± 9,7	102 ± 5.1
Еріоніт	1021 ± 51	3190 ± 159	1640 ± 83	7953 ± 159	2120 ± 106	K	510 ± 25,5	1504 ± 75
NaY	1601 ± 80	6210 ± 124	2940 ± 145	12540 ± 250	3900 ± 195	K	672 ± 33	2074 ±
NaX	3025 ± 16	8320 ± 166	5351 ± 272	17191 ± 344	5670 ± 283	K	1910 ± 95	6080 ± 304
NaA	9230 ± 46	12820 ± 256	13921 ± 38	47365 ± 947	12900 ± 2 58	K	8450 ± 422	11840 ± 240
$C = 0,01$ моль/ дм <sup>3</sup>								
Кліноптилоліт	8,1 ± 0.8	13 ± 1.3	23 ± 2.3	105 ± 5.2	34.5 ± 3.4	K	7.6 ± 0.7	15 ± 1.5
Еріоніт	74.5 ± 7.4	185 ± 18	132 ± 7	220 ± 11	482 ± 24	K	32.5 ± 3.2	68 ± 6.8
NaY	140 ± 7	395 ± 18	234 ± 12	2578 ± 129	822 ± 41	K	294 ± 15	356 ± 17.8
NaX	367 ± 18	838 ± 42	1640 ± 80	3486 ± 174	522 ± 26	K	105 ± 10,5	154 ± 8
NaA	2780 ± 140	3520 ± 174	7810 ± 150	9980 ± 208	3240 ± 64	K	928 ± 46	3562 ± 178

K- сусpenзія

Отримані дані про значення  $K_d$  важких металів на цеолітах в залежності від pH розчину (табл.4) показують, що сорбція іонів важких металів у дослідженому інтервалі pH зростом pH збільшується. Така залежність сорбції від pH розчину свідчить про те, що цеоліти являються слабокислотними іонообмінниками і сорбція важких металів на цеолітах відбувається по іонообмінному механізму. Одержані дані про сорбцію важких металів на цеолітах свідчать, що у поводженні цеолітів при іонному обміні спостерігаються істотні розходження. Аналіз літературних даних [8-12] показав, що селективність і термодинамічні константи цеолітів в значній мірі залежать від співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі цеоліту. Так при обміні катіонів на висококремнеземних цеолітах (кліноптилоліт, еріоніт і цеоліт Y) найбільш важливим фактором є взаємодія обмінюваних іонів з решіткою, а в низькокремнеземних цеолітах, каркас яких містить велику кількість атомів

## Сорбційно-селективні властивості природних та синтетичних цеолітів щодо важких металів у рідких середовищах

алюмінію, процес обміну визначається зміною ступеня гідратації великих порожнин. Зіставлення одержаних даних (табл.1,3,4) дозволило запропонувати ряд селективності цеолітів по відношенню до катіонів важких металів:



Цей ряд добре корелює з величинами відношення  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , згідно з якими низькокремнеземні цеоліти мають значно вищу сорбційно-селективну здатність ніж висококремнеземні. На основі аналізу одержаних даних (табл.1,3,4) можна запропонувати слідуючі ряди сорбційної здатності цеолітів у відношенні до катіонів важких металів:

- а) для висококремнеземних-  $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ;
- б) для низькокремнеземних-  $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd}$ .

Узагальнюючи одержані результати можна зробити висновок про те, що досліджені сорбенти мають високу поглинальну здатність щодо важких металів при низьких рівноважних концентраціях їх в розчинах і низьких значеннях pH і можуть бути використані для очищення води від цих металів.

### Література

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита М.: Мир. 1976. 606с.
2. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.; Атомиздат. 1974. 360 с
3. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. К.: Наукова думка. 1981. 208с.
4. Зайцев Б.Г., Кулаков С. И., Челищев Н. Н. Использование клиноптилолита для очистки малоактивных вод АЭС // Waste management research abstracts. Vienna. IAEA, 1984. – N 15. – Р. 294.
5. Краснопьрова А. П., Лонін О. Ю., Чуєшов В. І., Рибачук Д. В., Чуєшов О. В. Вісник фармації, 1995. – № 3-4. – С. 45-48.
6. Красноперова А. П., Лонін А. Ю., Юхно Г. Д., Лебедева Л. Т., Далецкая Н.В. Вісник Харківського національного університету. Хімія. 2001. № 532. Вип. 7(30). С.145–148.
7. Красноперова А. П., Юхно Г. Д., Лебедева Л. Т., Далецкая Н. В., Лонін А. Ю. Вісник Харківського національного університету. Хімія.2002. №549. Вип.8(31).С.119-125.
8. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов.// Ионный обмен М.: Наука. 1981. С.45-63
9. Челищев Н.Ф. Беренштейн Б.Г., Володин В. Ф. Цеолиты-новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176с.
10. Пионтковская М. А. Физико-химические, адсорбционные и катализические свойства модифицированных фожазитов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 204 с.
11. Barrer R. M. // Brit. Chem. Eng., 1959. - V.4. - № 5. - Р. 267 – 279.
12. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф. Геохимия, 1976. – № 12. – С. 1805-1813.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Наука, 1979 – 480 с.
14. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М.: Мир,1968. 344с.

Поступила в редакцию 10 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). A. P. Krasnopyrova, L. T. Lebedeva, A. Y. Lonin, O.Y. Sytnik, G. D. Yuhno. Sorption-selective properties of natural and synthetic zeolite with respect to heavy metals in liquid medium.

The sorption-selectivity properties of natural zeolite, clinoptilolite, and synthetic zeolite, erionyte,  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$ , with respect to heavy metals (lead, copper, cadmium and mercury) are studied depending on concentration, pH and temperature. Sorption rows were found to be  $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$  for high-silica-containing zeolites and  $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd}$  for low-silica-containing zeolites. It is shown that the studied sorbents have high sorption ability at low metal ion concentrations and at low pH. Thus, the studied sorbents may be suggested for water-purification by elimination of heavy metals from water.