

Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування

СОРБЦІЯ ІОНІВ ХРОМУ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

© Гумницький Я.М., Сидорчук О.В., 2013

Вивчено адсорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів Cr (VI). З'ясовано, що ізотерма адсорбції має s-подібний вигляд і належить до ізотерми II типу. Встановлено, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару, адсорбція продовжується і далі. Це приводить до появи димолекулярного шару.

Ключові слова: адсорбція, клиноптилоліт, сорбційна ємність, хром.

The adsorption properties of Transcarpathian clinoptilolite regarding Cr (VI) ions is studied. It was found that the adsorption isotherm has s-like form and belongs to the isotherm of type II. It is established that the adsorption proceeds further after the formation of monomolecular adsorption layer. It leads to the creation of dimolecular layer.

Key words: adsorption, clinoptilolite, sorption capacity, chrome.

Постановка проблеми. Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів довкілля [1]. У поверхневій природній водойми (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить така велика кількість іонів важких металів (ІВМ), що вони стають істотною перешкодою у життєдіяльності мікробіонтів.

Хромування поверхонь металевих виробів широко застосовується на сучасних гальванічних виробництвах. Електроліти, які використовуються під час хромування, через певний час роботи забруднюються катіонами заліза та іншими домішками і це вимагає їх часткової або повної заміни. Велика кількість вод, що містять розчинні сполуки хрому, утворюється під час промивання деталей після електролітичних ванн. Значні кількості можуть надходити у водойми 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.

Для очищення виробничих стічних вод усе частіше застосовують природні цеоліти різних родовищ [2], які добре зарекомендували себе як іонообмінні матеріали та сорбенти.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Природним цеолітам, на відміну від типових іонообмінників, поряд з іонообмінними властивостями притаманний ситовий ефект, що дає підстави для розроблення селективних методик щодо їх концентрування, які можна використовувати для очищення природних і стічних вод, утилізації різноманітних відходів, розділення та визначення токсичних речовин. Зокрема з'ясовано, що природні цеоліти – це ефективні адсорбенти важких металів, наприклад, іонів хрому.

Сполуки Cr (VI) у підвищених кількостях мають канцерогенні властивості.

У річкових незабруднених і слабо забруднених водах вміст хрому коливається від кількох десятків часток мікрограма у літрі до кількох мікрограмів у літрі, у забруднених водоймах він досягає кілька десятків і сотень мікрограмів на літр. Середня концентрація у морських водах – 0,05 мкг/дм³, в підземних водах – знаходиться у межах n·10 – n·102 мкг/дм³.

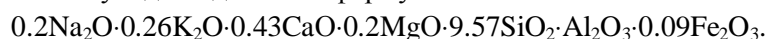
Вміст у водоймах санітарно-побутового використання не повинен перевищувати ГДК для Cr (VI) 0,05 мг/дм³. ГДК у воді водойми, яка використовується у рибогосподарських цілях, для Cr (VI) – 0,001 мг/дм³.

Клиноптилоліт належить до групи цеолітів, які є мікропористими алюмосилікатними мінералами, що переважно використовуються як адсорбенти. Структура клиноптилоліту шарувата (листоподібна). Залишаючись справжнім каркасним силікатом, де кожен грам кисню зв'язаний з іоном кремнію чи алюмінію (у співвідношенні [(Al+Si)/O = 1/2]), він має листоподібну структурну організацію. Листи пов'язані один з одним кількома зв'язками, які доволі широко відділені один від одного. Вони містять відкриті кільця почергово із вісьмома та десятьма сторонами. Ці кільця складаються у стоси, одне на друге, від листа до листа, формуючи канали крізь кристалічну структуру [3].

Характерною особливістю цеолітів є однорідна структура міжкристалічного пористого простору з вікнами точно визначеного розміру. Наприклад, діаметр каналів для клиноптилоліту дорівнює 0,38±0,62 нм, а вільний внутрішньо-кристалічний 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 як хімічне сито, дозволяючи одним іонам проходити наскрізь, в той самий час блокуючи інші.

Хімічний склад цеоліту (мас. ч.): SiO₂ – 70.21; Al₂O₃ – 12.27; Fe₂O₃ – 1.2; FeO – 0.55; TiO₂ – 0.14; MnO – 0.073; K₂O – 3.05; Na₂O – 1.77; CaO + MgO – 10.604.

Склад клиноптилоліту відповідає такій формулі:



Питома поверхня клиноптилоліту, визначена за водою, становить 59 м²/г.

Структура клиноптилоліту ніколи не руйнується під надвисоким тиском. Щоб її зруйнувати потрібні температури, за яких плавиться скло. А також не може бути змінена хімічними способами, за винятком надзвичайно їдких (каустичних) або кислих умов [4].

Мета роботи – вивчити адсорбційні властивості природного закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів хрому у водних розчинах.

Методика визначення ізотерми. Визначення сорбційної здатності клиноптилоліту проводили за статичних умов за температури 20±1 °С. Модельний розчин готували на дистильованій воді, змінюючи концентрацію Cr (VI) від 0,005 до 5 г/дм³. У конічну колбу поміщали ~ 1 г підготовленого адсорбенту і 200 мл розчину K₂Cr₂O₇. Приготовлені розчини перемішували, а потім залишали у стані спокою, повторюючи такі операції через кожні 12 год. Через 48 год від початку експерименту відбирали пробу та визначали концентрацію Cr (VI) у розчині (С).

Для визначення хрому застосовували колориметричний метод з дифенілкарбазидом. Оскільки вміст хрому у розчинах знаходився у великій кількості, проби попередньо розбавляли.

Концентрації хрому визначали за загальноприйнятими методиками [5].

Питому адсорбційну здатність a (г/г_{адс}) розраховували за формулою (1):

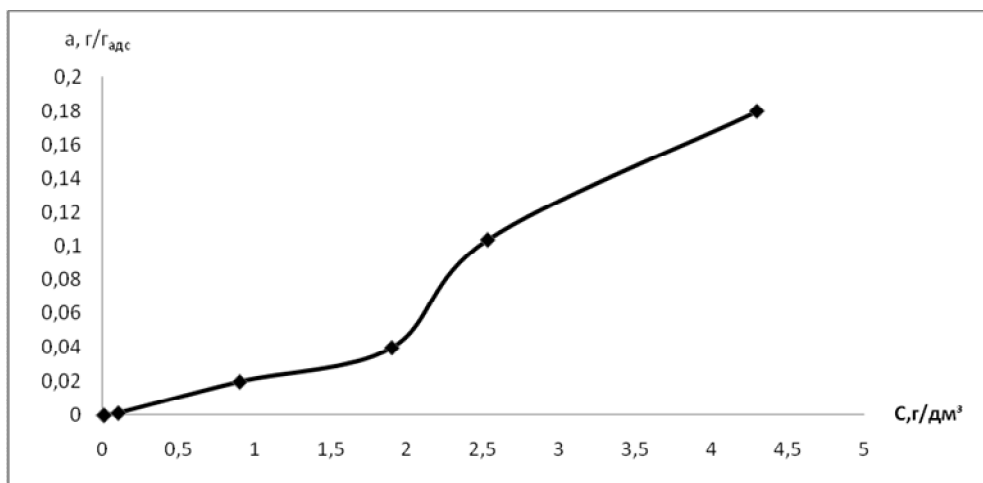
$$a = \frac{C_0 - C}{m} * W, \quad (1)$$

де C_0 – початкова концентрація іонів Cr (VI) у розчині, г/дм³; C – концентрація іонів Cr (VI) у розчині після контакту з клиноптилолітом, г/дм³; W – об'єм розчину, дм³; m – наважка клиноптилоліту, г.

За отриманими результатами будували залежність – ізотерму сорбції $a = f(c)$, яку показано на рисунку.

Отримані залежності свідчать про високу поглинальну здатність щодо іонів хрому.

За характером кривої ізотерму, на нашу думку, можна зарахувати до ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми II типу (згідно з класифікацією ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера [6]). Такий вигляд ізотерми свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується.



Ізотерма адсорбції Cr (VI) на вихідному адсорбенті

Утворення мономолекулярного шару (ділянка, де $C < 1,9$ г/дм³) не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію. Зв'язування адсорбтиву адсорбентом продовжується і далі, що приводить до появи наступних адсорбційних шарів.

Під час контакту клиноптилоліту з водним розчином іонів хрому відбувається процес іонного обміну між катіоном K^+ , який знаходиться у водному розчині, та лужноземельними та земельними катіонами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Наявність цих катіонів в розчині підтверджена проведеним якісним аналізом.

Висновки. Адсорбційні властивості, які були вивчені, стосовно закарпатського клиноптилоліту до іонів хрому дають змогу говорити про ефективне його використання для очищення води від цих іонів. Ідентифіковано процес іонного обміну з лужними та лужноземельними металами, який відбувається під час контакту клиноптилоліту з водним розчином іонів хрому. Підтверджено утворення полімолекулярних адсорбційних шарів.

1. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита и К. Рочестера.* – М.: Мир, 1986. – 488 с. 2. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.* – К.: Наук. думка, 1975. – 351 с. 3. *Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York, USA, 1974.* – 784 p. 4. *Scott M., Kathleen A., Prabir K. Handbook of zeolite science and technology, eds. CRC Press, 2003, p.* 5. *Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1973. – 376 с. 6. *Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.* – 2-е изд. / пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 306 с.