

О.П. ХОХОТВА, кандидат технічних наук,

Л.І. БУТЧЕНКО, кандидат технічних наук,

О.І. ПРИСІКАЙЛО

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

## ВИЛУЧЕННЯ $\text{Cu(II)}$ КОМПОЗИЦІЙНИМ ЦЕОЛІТ-ГУМІНОВИМ СОРБЕНТОМ У ПРИСУТНОСТІ СТОРОННІХ КАТІОНІВ

*Отримано композиційний сорбент на основі цеоліту і гумінових кислот та досліджено його сорбційні властивості по відношенню до  $\text{Cu(II)}$  при вилученні з монокомпонентних модельних розчинів та в присутності  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  як сторонніх катіонів. Питома сорбція  $\text{Cu(II)}$  композиційним сорбентом становила 12,4 мг/г, що на 68% вище, ніж для вихідного необробленого цеоліту. Присутність солей натрію практично не впливала на величину залишкової концентрації міді. В присутності солей кальцію і заліза сорбція міді помітно погіршувалася. В усіх випадках використання композиційного сорбенту дозволяло досягнути нижчих залишкових концентрацій міді, порівняно з немодифікованим цеолітом.*

**Ключові слова:** композиційний сорбент, цеоліт, гумінові кислоти, важкі метали, сорбція, ізотерма.

*Получен композиционный сорбент на основе цеолита и гуминовых кислот и исследованы его сорбционные свойства по отношению к  $\text{Cu(II)}$  при извлечении из монокомпонентных модельных растворов и в присутствии  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  как посторонних катионов. Величина удельной сорбции  $\text{Cu(II)}$  композиционным сорбентом составила 12,4 мг/г, что на 68% выше, чем в случае исходного необработанного цеолита. Присутствие солей натрия практически не влияло на величину остаточной концентрации меди. В присутствии солей кальция и железа сорбция меди заметно ухудшалась. Во всех случаях использование композиционного сорбента позволяло достичь более низких остаточных концентраций меди, по сравнению с немодифицированным цеолитом.*

**Ключевые слова:** композиционный сорбент, цеолит, гуминовые кислоты, тяжелые металлы, сорбция, изотерма.

*A composite sorbent based on zeolite and humic acids was obtained, and its sorption properties with respect to  $\text{Cu(II)}$  were studied when adsorbed from monocomponent model solutions and in the presence of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . The specific sorption of  $\text{Cu(II)}$  by the composite sorbent was 12.4 mg/g, which is 68%*

*higher than in case of the original untreated zeolite. The presence of sodium salts had almost no effect on the residual copper concentration. In the presence of calcium and iron salts, the sorption of copper decreased noticeably. In all cases, the use of a composite sorbent made it possible to achieve lower residual copper concentrations, as compared to an unmodified zeolite.*

**Key words:** composite sorbent, zeolite, humic acids, heavy metals, sorption, isotherm.

**Постановка проблеми.** Не дивлячись на велику кількість наукових розробок і публікацій, присвячених процесам вилучення іонів важких металів з води, ця проблема у промисловості до цих пір не вирішена.

Так, у цехах водопідготовки підприємств теплоенергетики дуже гостро стоїть питання видалення іонів важких металів, які утворилися внаслідок корозії обладнання, виготовленого з кольорових металів, з оборотних вод. Вирішення цієї проблеми також ускладнюється наявністю значних концентрацій солей жорсткості в водах цих підприємств [1, 149].

**Аналіз попередніх досліджень.** Найбільш поширеним методом очищення таких вод на сьогоднішній день є адсорбція [2,135] через відносну простоту, незважаючи на іноді високу вартість адсорбентів. Слід зазначити також використання для адсорбції активованого вугілля [3,1131], вуглецевих нанотрубок [4,58] і магнетиту [5,896]. Однак, необхідність регенерації сорбенту (або його утилізації, в разі неможливості відновлення) становить основний і вагомий недолік цього методу.

Широкого застосування набули іонообмінні матеріали [6,484], з яких окремо слід виділити природний мінерал клиноптилоліт [7,3662] завдяки його селективності до важких металів. Проте цей метод критикують з-за утворення великих обсягів елюата і гострої проблеми його переробки.

Одним з альтернативних способів вирішення зазначеної проблеми є синтез композиційної сорбенту на основі існуючих пористих природних носіїв, обробляючи його тим чи іншим модифікатором з метою надання високого спорідненості поверхні до забруднювачів.

Гумінові кислоти представляють собою високомолекулярні, схильні до асоціації поліфункціональні природні ліганди. Наявність карбоксильних і фенольних груп в структурі гумінових кислот забезпечує утворення міцних комплексів цих кислот з іонами металів, в тому числі з іонами важких металів. В [8,52] представлена ефективність застосування гібридних матеріалів на основі гумінових кислот в якості сорбентів важких металів. Незначна кількість досліджень у цьому напрямку підтверджує актуальність і необхідність використання обраних об'єктів.

**Метою роботи** є оцінка ефективності вилучення Cu(II) з водних розчинів у відсутності інших солей та в присутності солей натрію, кальцію та заліза.

**Виклад основного матеріалу.** В дослідженнях використовували цеоліт Сокирницького родовища фракції 3-5 мм, модифікований гуміновими кислотами за методикою, описаною в [9,181].

Для побудови ізотерм готували серію розчинів з вмістом Cu(II) в діапазоні 30-1700 мг/дм<sup>3</sup>. У розчини об'ємом 100 см<sup>3</sup> поміщали наважки гумінового сорбенту 2 г і перемішували на магнітній мішалці протягом 2 год, після чого фільтрували і визначали залишковий вміст Cu(II).

У серії дослідів по визначенню впливу інших солей на процес вилучення міді з води до наважок сорбенту додавали розчини CuCl<sub>2</sub> з концентрацією по катіону 100 мг/дм<sup>3</sup>, які містили окремо солі Na<sup>+</sup> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), хлориди Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> у концентрації 20, 50, 100, 200, 500 мг/дм<sup>3</sup>. Після перемішування протягом 2 годин розчини фільтрували і аналізували рівноважну концентрацію Cu(II). Отримані результати були проаналізовані на відповідність моделям Ленгмюра (1) і Фрейндліха (3), які у лінійній формі мають вигляд відповідно (2) і (4):

$$a = \frac{a_m K_L C_p}{1 + K_L C_p}; \quad (1)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K_L a_m C_p} + \frac{1}{a_m}; \quad (2)$$

$$a = K_F C_p^{1/n}; \quad (3)$$

$$\log a = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_p, \quad (4)$$

де  $a$  – величина питомої адсорбції, мг/г;  $a_m$  – гранична величина адсорбції в моношарі, мг/г;  $C_p$  – рівноважна концентрація металу, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  – константа рівняння Ленгмюра;  $K_F$  – константа рівняння Фрейндліха;  $n$  – константа інтенсивності сорбції, пов'язана з неоднорідністю енергії системи й розміром сорбованих часток.

**Аналіз отриманих результатів.** Ізотерми сорбції іонів Cu<sup>2+</sup> на модифікованому і немодифікованому цеоліті зображено на рис. 1.

На немодифікованому цеоліті адсорбція відбувається за рахунок іонообмінних властивостей природного цеоліту. На модифікованому цеоліті адсорбція покращується за рахунок гумінових кислот, осаджених тонким шаром на поверхні мезо- і макропор сорбенту.

Отримані ізотерми найкраще описуються рівнянням Ленгмюра, лінійна форма якого у графічному вигляді показана на рис. 2. Були розраховані параметри ізотерми і на їх основі розраховані модельні ізотерми Ленгмюра (показані пунктирною кривою на рис. 1) для обох досліджуваних сорбентів.

Ізотерми сорбції іонів міді згідно моделі Фрейндліха у лінійній формі зображені на рис. 3.

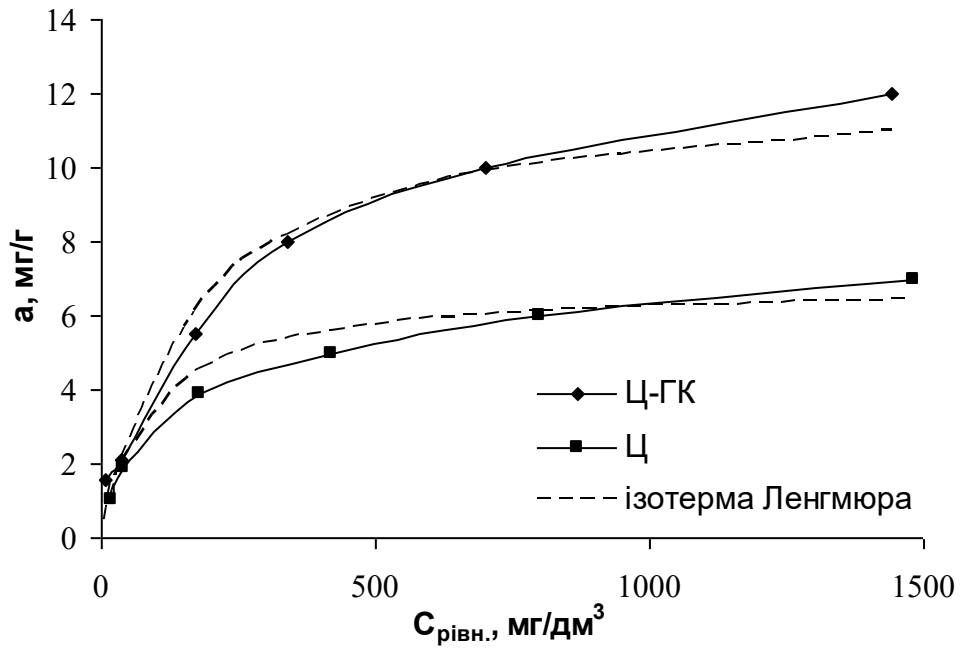


Рис. 1. Ізотерми сорбції Cu(II) на немодифікованому (Ц) та модифікованому гуматами (Ц-ГК) цеоліті

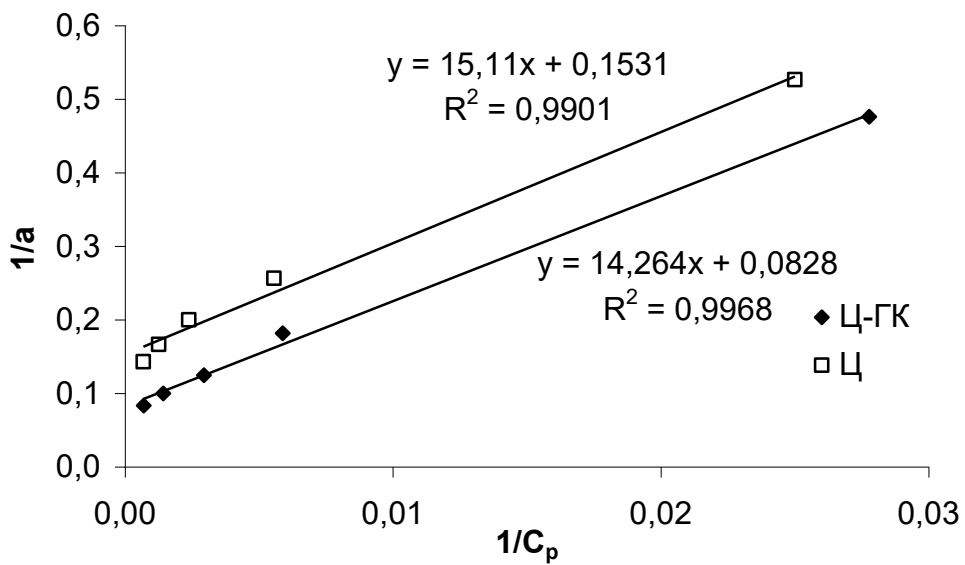


Рис. 2. Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції Cu(II) на модифікованому та немодифікованому цеоліті

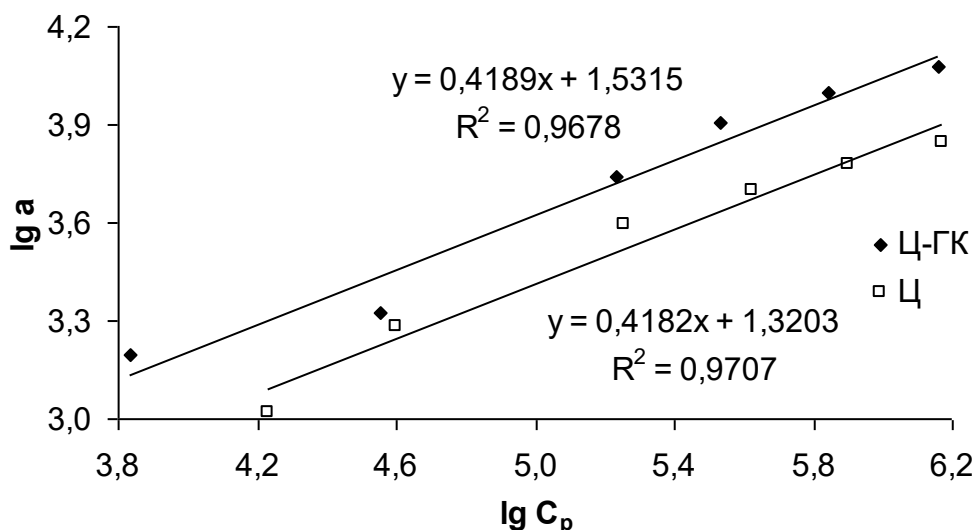


Рис. 3. Ізотерми Фрейндліха у лінійній формі для сорбції Cu(II) на модифікованому та немодифікованому цеоліті

Дослідження впливу вмісту солей на процес сорбції іонів міді проводились в присутності катіонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$ , а також  $\text{Fe}^{3+}$  як представників одно-, дво- і трьохзарядних катіонів, які є широко розповсюдженими компонентами природних і стічних вод. Їх вплив на процес сорбції міді наважками модифікованого гуматами цеоліту ( $m = 2$  г) з розчинів об'ємом  $100 \text{ см}^3$  при початковій концентрації Cu(II)  $100 \text{ мг/дм}^3$  представлений на рис. 4.

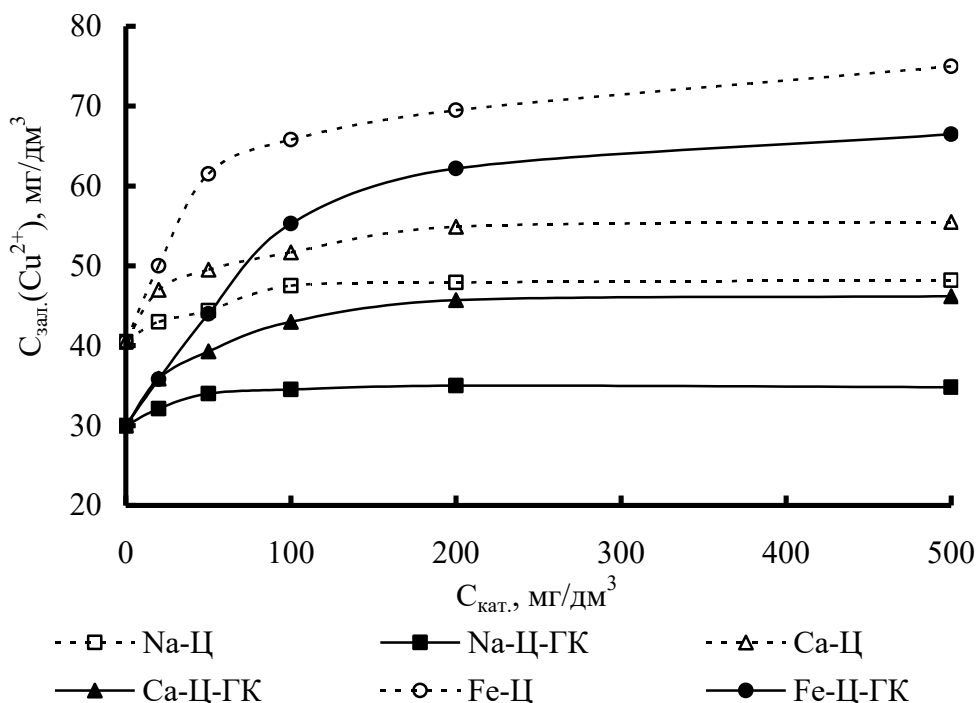


Рис. 4. Залежність залишкової концентрації Cu(II) модифікованим та немодифікованим цеолітом (початкова концентрація Cu(II)  $100 \text{ мг/дм}^3$ ) від вмісту іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$

Присутність іонів натрію суттєво не впливає на процес сорбції міді модифікованим та немодифікованим гуматами цеолітом. Можливо, це пов'язано з недостатньою конкуруючою здатністю іона  $\text{Na}^+$ . Натрій – однозарядний катіон, зв'язується з сорбентом за іонообмінним механізмом і легко витісняється іонами  $\text{Cu}^{2+}$  під час сорбції.

Із зростанням концентрації іонів кальцію у розчині сорбційна здатність модифікованого та не модифікованого цеоліту помітно знижується.

Кальцій, як двозарядний катіон, вступає в реакцію комплексоутворення з іонообмінними центрами цеоліту та композиційного сорбенту, таким чином частково блокуючи іонообмінні та хелатні активні центри сорбції, що фіксують  $\text{Cu(II)}$ . Тому при зростанні концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у модельних розчинах залишкова концентрація  $\text{Cu(II)}$  зростає до певної межі, яка відповідає заповненню іонообмінної ємкості сорбенту.

Падіння питомої сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  на модифікованому цеоліті менше, ніж на не модифікованому цеоліті, що можна пояснити більшою кількістю та різноманітністю активних сорбційних центрів на поверхні композиційного сорбенту, створені за рахунок внесення у композицію гумінових кислот.

Іони  $\text{Fe}^{3+}$  тризарядні і на поверхні цеоліту сорбуються швидше, ніж іони міді. При цьому, очевидно, залізо у вигляді іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і гідроксидів (внаслідок гідролізу) сорбується при вході в пори сорбенту, надаючи цим ділянкам поверхні надлишкового позитивного заряду. Тому внаслідок електростатичного відштовхування навіть при невеликих вихідних концентраціях заліза сорбція  $\text{Cu(II)}$  значно погіршується. Крім того,  $\text{Fe}^{3+}$  є d-металом і вступає в реакції іонного обміну і комплексоутворення з тими ж активними центрами, що й іони  $\text{Cu(II)}$ , але значно активніше, витісняючи мідь у конкурентних реакціях, оскільки має вищий заряд і менший іонний радіус (0,064 нм у  $\text{Fe}^{3+}$  проти 0,075 нм у  $\text{Cu}^{2+}$  по Полінгу [10,381]).

### **Висновки**

Композиційний сорбент, отриманий осадженням гумінових кислот на цеоліті, по відношенню до важких металів проявляє сорбційні властивості, які значно перевищують властивості вихідного алюмосилікату. Це проявляється як при сорбції з монокомпонентних розчинів, так і у присутності лужних, лужноземельних металів та іонів заліза.

### **Список літератури**

1. *Боженко О.М.* Отримання високоселективних сорбентів для вилучення міді із вод систем охолодження АЕС / О. М. Боженко, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЧЕтаП. 2009. Вип. 4 (32). С. 148–154.
2. *Charerntanyarak L.* Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation / L. Charerntanyarak // Water Science and Technology. 1999. Vol. 39, Issue 10-11. P. 135–138.

3. *Ahn C.K.* Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants / C. K. Ahn, D. Park, S. H. Woo, J. M. Park // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 164, Issue 2-3. P. 1130–1136.
4. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. 1991. Vol. 354, Issue 6348. P. 56–58.
5. *Топкин Ю.В.* Удаление ионов тяжелых металлов из растворов ферритным методом / Ю. В. Топкин, И.Г. Рода, Н.В. Афиногенов, Н.Н. Прищеп // *Химия и технология воды*. 1990. № 10. С. 895–897.
6. *Alyüz B.* Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins / B. Alyüz, S. Veli // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 167, Issue 1-3. P. 482–488.
7. *Doula M. K.* Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form / M.K. Doula // *Water Research*. 2009. Vol. 43, Issue 15. P. 3659–3672.
8. *Наноконпозиционный сорбент для очистки природных сред и его экотоксикологическая оценка* / А.А. Юрищева, К.А. Кыдралиева, М.Н. Пукальчик, М.А. Тимофеев, А.А. Рахлеева, Д.Н. Маторин, В.А. Терехова // *Экология и промышленность России*. 2011. №9. С. 50-53.
9. *Хохотва О.П.* Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів / О.П. Хохотва, О.І. Кондратенко, К.О. Шкель // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. Харків: НТУ «ХПІ». 2016. № 18 (1190). С. 180-185.
10. *Справочник химика* / под ред. Б. П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1962. Т. 1. 1071 с.

*Стаття надійшла до редакції 16.04.17*