

ЕКОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА ТА ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 628.316.12: 66.081.3681.12

**О. П. Хохотва¹
Л. І. Бутченко¹****ВИЛУЧЕННЯ Cu(II) КОМПОЗИЦІЙНИМ
ЦЕОЛІТ-ГУМІНОВИМ СОРБЕНТОМ У ПРИСУТНОСТІ
СТОРОННІХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

У теплоенергетиці однією з гострих проблем є необхідність видалення іонів важких металів з оборотної води системи охолодження, яка забруднюється ними внаслідок корозії теплообмінного обладнання. Наявність інших електролітів, особливо солей твердості, істотно впливає на ступінь видалення іонів важких металів у процесах, де основним механізмом є іонний обмін. За значного перевищення солей кальцію практично неможливо досягти помітного зменшення вмісту іонів міді за допомогою катіонообмінних смол. Одним з альтернативних методів вирішення цієї проблеми є синтез композиційного сорбенту на основі існуючих пористих природних носіїв, обробляючи їх модифікатором для отримання поверхні, що має високу спорідненість до забруднювальних речовин. Цеоліт — природний алюмосилікатний мінерал, який має іонообмінні властивості і широко використовується як сорбент для важких металів. Природний цеоліт має порівняно низьку сорбційну здатність до іонів важких металів, однак її можна поліпшити шляхом просочення розчином гумінових кислот з подальшим їх осадженням. Самі гумінові кислоти можуть зв'язувати іони металів у комплекси, але їх застосування в чистому вигляді недоцільно, оскільки вони знаходяться переважно в колоїдній формі.

Досліджено сорбційні властивості композиційного сорбенту на основі цеоліту і гумінових кислот щодо Cu(II) у разі вилучення з монокомпонентних модельних розчинів та в присутності Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} як сторонніх катіонів. Присутність солей натрію мало впливала на величину залишкової концентрації міді. За присутності солей кальцію і заліза сорбція міді помітно погіршувалася. Використання композиційного сорбенту дозволяло досягнути нижчих залишкових концентрацій міді, порівняно з не модифікованим цеолітом. Розраховано величини коефіцієнта розподілу Cu(II) між рідкою і твердою фазою у розчинах різного сольового складу. Для композитного сорбенту він у 1,5...2 рази вищий, ніж для необробленого цеоліту. Встановлено лінійність залежності між величиною коефіцієнта розподілу і концентрацією стороннього електроліту у логарифмічних координатах.

Ключові слова: композиційний сорбент, цеоліт, гумінові кислоти, важкі метали, сорбція, сторонні електроліти, солі жорсткості.

Вступ

Не дивлячись на значну кількість наукових розробок і публікацій, щодо процесів 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 [1].

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

Широкого застосування набули іонообмінні матеріали [6], з яких окремо слід виділити природний мінерал клиноптилоліт [7] завдяки його селективності до важких металів. Проте метод іонного обміну має недоліки: утворення великих обсягів елюата і гостра проблема його перероблення.

Як відомо, присутність інших електролітів, особливо солей жорсткості, істотно впливає на ступінь вилучення іонів важких металів в процесах, де основним механізмом є іонний обмін [8].

За значного надлишку солей кальцію досягти помітного зниження вмісту іонів міді з використанням катіонообмінних смол практично неможливо.

Одним з альтернативних способів вирішення зазначеної проблеми є синтез композиційного сорбенту на основі існуючих пористих природних носіїв, обробляючи їх тим чи іншим модифікатором з метою отримання поверхні, яка має високу спорідненість до забруднювачів.

Гумінові кислоти є високомолекулярними, схильними до асоціації поліфункціональними природними лігандами. 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 [9] обґрунтована ефективність застосування гібридних матеріалів на основі гумінових кислот як сорбентів важких металів. Незначна кількість досліджень у цьому напрямку підтверджує актуальність і необхідність використання вибраних об'єктів.

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

Результати дослідження

В дослідженнях використовували цеоліт Сокирницького родовища фракції 3...5 мм, модифікований гуміновими кислотами за методикою, описаною в [10]. Вихідний цеоліт у статті позначено НЦ, композиційний цеоліт-гуматний сорбент — Ц-ГК.

Дослідження впливу вмісту солей на процес сорбції іонів міді проводились в присутності катіонів Na^+ та Ca^{2+} , а також Fe^{3+} як представників

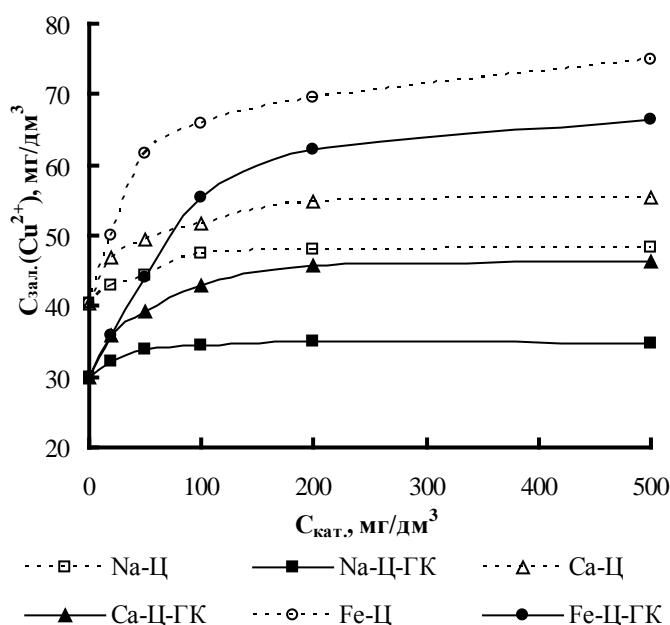


Рис. 1. Залежність залишкової концентрації Cu(II) (початкова концентрація Cu(II) 100 мг/дм³) від вмісту іонів Na^+ , Ca^{2+} та Fe^{3+} при сорбції модифікованим та немодифікованим цеолітом

одно-, дво- і тризарядних катіонів — широко розповсюджених компонентів природних і стічних вод. Їх вплив на процес сорбції міді наважками модифікованого гуматами цеоліту 2 г з розчинів об'ємом 100 см³ за початкової концентрації Cu(II) 100 мг/дм³ показаний на рис. 1.

Найменший вплив на процес сорбції міді зразками НЦ і Ц-ГК спостерігається у випадку присутності іонів натрію. Це, вочевидь, пов'язано з недостатньою конкуруючою здатністю іона Na^+ . Натрій — однозарядний катіон, зв'язується з сорбентом за іонообмінним механізмом і легко витісняється іонами Cu(II) під час сорбції.

Зі зростанням концентрації іонів кальцію у розчині сорбційна здатність модифікованого та немодифікованого цеоліту помітно знижується. Кальцій, як двозарядний катіон, вступає в іонообмінні реакції з кислотними центрами цеоліту та композиційного сорбенту, таким чином конкуруючи

з іонами Cu(II) . Тому за зростання концентрації іонів Ca^{2+} у модельних розчинах залишкова концентрація Cu(II) зростає.

Іони Fe^{3+} тризарядні і на поверхні цеоліту сорбуються швидше, ніж іони міді. При цьому, очевидно, залізо у вигляді іонів Fe^{3+} і гідроксидів (внаслідок гідролізу) сорбується при вході в пори сорбента, надаючи цим ділянкам поверхні надлишкового позитивного заряду. Тому, внаслідок електростатичного відштовхування навіть за невеликих вихідних концентрацій заліза сорбція Cu(II) значно погіршується. Крім того, Fe^{3+} є d-металом і вступає в реакції іонного обміну і комплексоутворення з тими ж активними центрами, що й іони Cu(II) , але значно активніше, витісняючи мідь у конкурентних реакціях, оскільки має вищий заряд і менший іонний радіус (0,064 нм у Fe^{3+} проти 0,075 нм у Cu^{2+} по Полінгу [11]).

В усіх випадках питома сорбційна ємність композиційного сорбенту вища, ніж вихідного цеоліту (табл. 1). Це можна пояснити більшою кількістю активних сорбційних центрів на поверхні композиційного сорбенту, створених за рахунок введення у склад сорбенту гумінових кислот. Падіння питомої сорбції Cu(II) зі збільшенням концентрації сторонніх катіонів на композиційному

сорбенті і немодифікованому цеоліті практично збігаються. Цеоліт є природним мінеральним іонообмінником, і гумінові кислоти також містять велику кількість карбоксильних та фенольних кислотних груп. Таким чином, під час модифікації цеоліту до складу композиційного сорбенту вноситься додаткова кількість активних неспецифічних центрів, кислотних за природою, які не проявляють селективність стосовно d-металів.

Таблиця 1

Вплив сторонніх катіонів на сорбцію Cu(II) немодифікованим цеолітом (НЦ) та цеоліт-гуматним сорбентом (Ц-ГК) (початкова концентрація Cu(II) 100 мг/дм³)

C(Na ⁺), мг/дм ³	Коефіцієнт надлишку	C Cu(II) _{зал.} мг/дм ³		а, мг/г		Коефіцієнт розподілу K _d	
		НЦ	Ц-ГК	НЦ	Ц-ГК	НЦ	Ц-ГК
0	0	40,5	30	2,975	3,5	73,5	116,7
20	0,2	43	32,1	2,85	3,395	66,3	105,8
50	0,5	45,4	34	2,73	3,3	60,1	97,1
100	1	47,5	34,5	2,625	3,275	55,3	94,9
200	2	47,9	35	2,605	3,25	54,4	92,9
500	5	48,2	34,8	2,59	3,26	53,7	93,7
C(Ca ²⁺), мг/дм ³							
0	0	40,5	30	2,975	3,5	73,5	116,7
20	0,2	46	35,9	2,7	3,205	58,7	89,3
50	0,5	49,5	39,3	2,525	3,035	51,0	77,2
100	1	52,3	43	2,385	2,85	45,6	66,3
200	2	54,9	45,7	2,255	2,715	41,1	59,4
500	5	55,5	46,2	2,225	2,69	40,1	58,2
C(Fe ³⁺), мг/дм ³							
0	0	40,5	30	2,975	3,5	73,5	116,7
20	0,2	50	35,8	2,5	3,21	50,0	89,7
50	0,5	60,5	44	1,975	2,8	32,6	63,6
100	1	65,8	55,3	1,71	2,235	26,0	40,4
200	2	69,5	62,2	1,525	1,89	21,9	30,4
500	5	75	66,5	1,25	1,675	16,7	25,2

Десорбуюча дія іонів Ca²⁺ і Fe³⁺ стосовно катіонів міді пояснюється тим, що за наявності в розчині іонів різних металів сорбція катіонів відбувається на тих самих сорбційних центрах і пов'язана з конкуренцією (спряжені оборотні реакції і процеси). Така катіон-катіонна десорбція описується лінійною емпіричною залежністю з const > 0, а тангенс кута нахилу при цьому відображає стехіометрію процесу заміщення

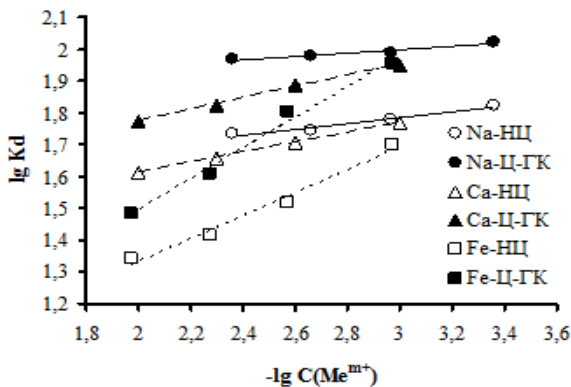


Рис. 2. Залежність K_d Cu(II) від концентрації іонів Na⁺, Ca²⁺ і Fe³⁺ в координатах $(\lg K_d) - (-\lg C(Me^{m+}))$

$$\lg K_d = \text{const} - n(\lg C Me^{m+}),$$

де K_d — коефіцієнт розподілу іонів важкого металу; $C Me^{m+}$ — концентрація катіонів сторонніх електролітів, моль-екв/дм³.

Вплив концентрації сторонніх іонів на коефіцієнт розподілу іонів Cu(II) (K_d) між водним розчином і твердою фазою в координатах $(\lg K_d) - (-\lg C(Me^{m+}))$ добре описується лінійними залежностями (рис. 2) з тангенсом кута нахилу, який залежить від виду і заряду катіона, і досить високими коефіцієнтами кореляції (табл. 2).

За умови сорбції міді виключно за рахунок іонного обміну і повного стехіометричного витіснення одним катіоном іншого з катіонообмінних активних центрів $n = 1$. Зменшення значення n вказує на зменшення частки металу, яка витісняється з іонообмінних центрів стороннім катіоном. Так, іони натрію у конкурентній сорбції здатні витіснити іони міді лише з катіонообмінних центрів самого цеоліту, в той час як осаджена фаза гумінових кислот міцно утримує Cu(II). Іони Ca²⁺ і Fe³⁺ мають вищий заряд і конкурують з іонами міді також за механізмом фіксації на кислотних центрах гумінових кислот.

В обох випадках тангенс кута нахилу для сорбції на Ц-ГК вищий, ніж для НЦ, що відображає збі-

льшення загальної кількості активних центрів сорбції внаслідок обробки цеоліту гуматами саме за рахунок збільшення кількості кислотних іонообмінних центрів, які можуть мати різну активність.

Таблиця 2

**Вплив концентрації іонів Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} на сорбцію іонів Cu(II) з водних розчинів цеолітними сорбентами.
Параметри рівняння $\lg K_d = \text{const} - n (\lg C \text{Me}^{m+})$**

Катіон	Сорбент	n	const	R^2
Na^+	Ц-ГК	0,0555	1,8317	0,9181
	НЦ	0,0901	1,514	0,9506
Ca^{2+}	Ц-ГК	0,1804	1,4118	0,9955
	НЦ	0,1556	1,302	0,9999
Fe^{3+}	Ц-ГК	0,4843	0,5268	0,9881
	НЦ	0,3587	0,6149	0,9789

Висновки

Композиційний сорбент, отриманий осадженням гумінових кислот на цеоліті, стосовно важких металів проявляє сорбційні властивості, які значно перевищують властивості вихідного алюмосилікату. Це особливо проявляється у разі сорбції в присутності кількарязового надлишку лужних, лужноземельних металів та іонів заліза.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] О. М. Боженко, Ю. А. Омельчук та М. Д. Гомеля, «Отримання високоселективних сорбентів для вилучення міді із вод систем охолодження АЕС.» *Збірник наукових праць СНУАЕМАП*, вип. 4 (32), с. 148-154, 2009.
- [2] L. Charemtanyarak, "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation," *Water Science and Technology*, vol. 39, issue 10-11, p. 135-138, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2).
- [3] C. K. Ahn, D. Park, S. H. Woo, and J. M. Park, "Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, issue 2-3, p. 1130-1136. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.036>.
- [4] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, issue 6348, p. 56-58, 1991. doi: 10.1038/354056a0.
- [5] Ю. В. Топкин, И. Г. Рода, Н. В. Афиногенов и Н. Н. Прищеп, «Удаление ионов тяжелых металлов из растворов ферритным методом.» *Химия и технология воды*, № 10, с. 895-897, 1990.
- [6] B. Alyüz and S. Veli, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, issue 1-3, p. 482-488, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>.
- [7] M. K. Doula, "Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form," *Water Research*, vol. 43, issue 15, p. 3659-3672, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.037>.
- [8] В. П. Малін, В. М. Галімова та М. Д. Гомеля «Оцінка ефективності катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості.» *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, № 2(19), с. 10-18, 2016.
- [9] А. А. Юрищева, и др., «Наноконпозиционный сорбент для очистки природных сред и его экотоксикологическая оценка.» *Экология и промышленность России*, № 9, с. 50-53, 2011.
- [10] О. П. Хохотва, О. І. Кондрагено, та К. О. Шкель, «Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів.» *Вісник НТУ «ХПИ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, № 18 (1190), с. 180-185, 2016. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2016.18.27>.
- [11] Б. П. Никольский, ред., *Справочник химика*, том 1. М.-Л.: Химия, 1962, 1071 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 20.03.2018

Хохотва Олександр Петрович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів, e-mail: khokhotva@bigmir.net ;

Бутченко Людмила Іванівна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ

O. P. Khokhotva¹
L. I. Butchenko¹

The Removal of Cu(II) by Composite Zeolite-humate Sorbent in the Presence of Extraneous Electrolytes

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

In thermal power engineering, the issue of removal of heavy metal ions from circulating water, which was formed as a result of corrosion of equipment made of non-ferrous metals, is very acute. The presence of other electrolytes, especially the

hardness salts, significantly affects the degree of heavy metal ions removal in processes where the main mechanism is ion exchange. With a significant excess of calcium salts, it is practically impossible to achieve a noticeable reduction of copper ions content using cation exchange resins. One of the alternative methods for solving this problem is the synthesis of a composite sorbent on the basis of existing porous natural carriers, by treating it with a modifier in order to obtain a surface that has a high affinity for the pollutants. Zeolite is a natural aluminosilicate mineral that has ion-exchange properties and is widely used as a sorbent for metals. Raw zeolite has relatively low sorption capacity to heavy metal ions though it can be improved via impregnation by humic acids solution followed by their intraparticle precipitation. Humic acids themselves can bind metal ions in complexes but their application in pure form is not practical as they are in colloid form. Sorption properties of a composite sorbent based on zeolite and humic acids with respect to Cu(II) at sorption from monocomponent model solutions and in the presence of Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} as extraneous cations were studied. The presence of sodium salts had little effect on the residual copper concentration. In the presence of calcium and iron salts, the sorption of copper was depressed considerably. The composite sorbent had higher specific sorption capacity and made it possible to achieve lower residual copper concentrations compared to unmodified zeolite. The values of the Cu (II) distribution coefficient between the liquid and solid phases in solutions of different salt composition were calculated. It was 1,5...2 times higher for composite sorbent than for non-treated zeolyte. The relationship between the value of the distribution coefficient and the concentration of the extraneous electrolyte in logarithmic coordinates is linear.

Keywords: composite sorbent, zeolite, humic acids, heavy metals, sorption, extraneous electrolytes, hardness salts.

Khokhotva Oleksandr P. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Ecology and of Plant Polymers Technology, e-mail: khokhotva@bigmir.net ;

Butchenko Liudmyla I. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Ecology and of Plant Polymers Technology

А. П. Хохотва¹
Л. И. Бутченко¹

Удаление Cu(II) композиционным цеолит-гуминовым сорбентом в присутствии посторонних электролитов

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

В теплоэнергетике одной из острых проблем является необходимость удаления ионов тяжелых металлов из оборотной воды системы охлаждения, которая загрязняется ними вследствие коррозии теплообменного оборудования. Присутствие других электролитов, особенно солей жесткости, значительно влияет на степень удаления ионов тяжелых металлов в процессах, где основным механизмом является ионный обмен. При значительном избытке солей кальция практически невозможно достичь заметного уменьшения содержания ионов меди с помощью катионообменных смол. Одним из альтернативных способов решения этой проблемы является синтез композиционного сорбента на основе существующих пористых природных носителей путем обработки их модификатором для получения поверхности, имеющей высокое сродство к загрязняющим веществам. Цеолит является природным алюмосиликатным минералом, который обладает ионообменными свойствами и широко используется в качестве сорбента для металлов. Природный цеолит имеет сравнительно низкую сорбционную способность к ионам тяжелых металлов, однако ее можно улучшить путем пропитки раствором гуминовых кислот с последующим их осаждением. Сами гуминовые кислоты могут связывать ионы металлов в комплексы, но их применение в чистом виде нецелесообразно, поскольку они находятся преимущественно в коллоидной форме.

Исследованы сорбционные свойства композиционного сорбента на основе цеолита и гуминовых кислот по отношению к Cu(II) при сорбции из монокомпонентных модельных растворов и в присутствии Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} как посторонних катионов. Присутствие солей натрия мало влияло на величину остаточной концентрации меди. В присутствии солей кальция и железа сорбция меди заметно ухудшалась. Использование композиционного сорбента позволяло достичь более низких остаточных концентраций меди по сравнению с немодифицированным цеолитом. Рассчитаны величины коэффициента распределения Cu(II) между жидкой и твердой фазой в растворах различного солевого состава (в 1,5...2 раза выше для композиционного сорбента, чем для неочищенного цеолита). Связь между величиной коэффициента распределения и концентрацией постороннего электролита в логарифмических координатах линейна. Установлена линейная зависимость между величиной коэффициента распределения и концентрацией постороннего электролита в логарифмических координатах.

Ключевые слова: композиционный сорбент, цеолит, гуминовые кислоты, тяжелые металлы, сорбция, сторонние электролиты, соли жесткости.

Хохотва Александр Петрович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров, e-mail: khokhotva@bigmir.net ;

Бутченко Людмила Ивановна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров