

УДК 541.18

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ІОНОБМІННИХ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ ДЕЯКИХ ЄВРОПЕЙСЬКИХ КРАЇН

Мільович С.С., Гомонай В.І.

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46.

В центральній частині Європи найбільші запаси природних сорбентів розміщені в Україні (селище Сокирниця та Липча), в Угорщині (місто Мад) та в Бельгії. В останній час цеоліти широко використовують як сорбенти при очищенні питної води, стоків води, дезактивації ґрунтів, у нафтохімії тощо. В зв'язку із зростаючими масштабами забруднення навколишнього середовища викидами іонів важких металів, радіонуклідів та інших небезпечних речовин, природні сорбенти набувають все ширшого застосування. Цікаво було порівняти іонообмінні властивості природних сорбентів з різних країн. Тому в даній роботі на прикладі іонів купруму досліджено іонообмінні властивості клиноптилоліту і морденіту з України, цеолітів з Угорщини та Бельгії.

Методика експерименту

Для дослідження використовували породу Сокирницького клиноптилоліту (Z-0), Липчанського морденіту (M-0), цеоліту Мад (Mad) з Угорщини, та цеоліту з Бельгії (B-0).

З метою одержання вихідного матеріалу для дослідження іонообмінної сорбції породу подрібнювали, відсіювали, відмивали бідистилятом від пилу та висушували до повітряно сухого стану.

Для порівняння сорбційних властивостей було виготовлено серію модифікованих форм клиноптилоліту. Модифікацію здійснювали реагентною обробкою природного клиноптилоліту Z-0 1н. розчинами солей та кислот. Після модифікації цеоліт відмивали від іонів Cl^- дистильованою водою [1,2]. При цьому було одержанно ряд зразків (таблиця 1).

Таблиця 1.

Форми клиноптилоліту та модифікуючі розчини

форма	Z-K	Z-H	Z-NH ₄	Z-Na
обробка	KCl	HCl	NH ₄ Cl	NaCl

Іонообмінні властивості досліджували на прикладі сорбції йонів Cu^{2+} . Робочі розчини готували використовуючи сіль купрум (II) сульфат пентагідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Визначення концентрації йонів купруму в розчині до і після адсорбції проводили титриметричним методом [3] та за допомогою йон-селективних електродів фірми "RADELKIS". Електроди підключались до автоматичної системи "Екотест – 120", де в якості електроду порівняння використовувався хлорсрібний електрод. Під час дослідження кінетики йонного обміну вимірювалась концентрація йонів, що переходили в розчин замість сорбованих йонів купруму Cu^{2+} .

Величину адсорбції розраховували за формулою:

$$a = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V$$

де a – величина адсорбції йонів Cu^{2+} , мг/г ;
 c_0 – вихідна концентрація розчину, мг/л ;
 c_t – концентрація в даний момент часу, мг/л ;
 V – об'єм до проби, л ;
 m – маса сорбенту, г .

Дослідження проводились в статичних умовах: 10 г відповідного сорбенту з розміром гранул 2-3 мм , (оскільки, як правило, вони володіють

найкращими сорбційними властивостями [1,8]) засипались у склянку, в якій містилося 100 мл розчину CuSO_4 з концентрацією іонів Cu^{2+} 500 мг/л. Через певні проміжки часу визначалася концентрація іонів купруму, а також концентрація іонів Na^+ , K^+ та Ca^{2+} , що видалялись з кристалічної ґратки сорбенту замість іонів купруму.

Одержані результати та їх обговорення

Результати дослідження іонообмінної сорбції іонів купруму на цеолітах різних країн приведені в таблиці 2.

Таблиця 1. Селективність йонного обміну (заміни іонів Cu^{2+} на інші йони, %)

Зразок	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Глибина обміну іонів Cu^{2+} , %
Z-0	11,19	2,79	86,02	32,73
B-0	1,70	10,57	87,73	92,15
M-0	8,41	2,10	89,49	47,65
Mad	14,55	14,02	71,43	38,96

З таблиці 2 видно, що на всіх сорбентах замість іонів купруму виділяються іони натрію, калію та кальцію. Але співвідношення між ними різне на різних сорбентах. Так, частка, що припадає на іони натрію на угорському цеоліті (Mad) максимальна і складає 14,5%. Сокирницький цеоліт (Z-0) замість іонів купруму виділяє в розчин 11,2 % іонів натрію. Липчанський морденіт (M-0) виділяє ще менше іонів натрію в розчин – 8,4%. Найменше іонів натрію, що обмінюються на іони важких металів, містить бельгійський цеоліт (B-0): всього 1,7%. Вміст іонів калію, що здатні обмінюватись на іони важких металів, такого ж порядку, як і іонів натрію, тільки мінімальна кількість їх у Липчанському морденіті (2,1%), а максимальна в угорському цеоліті (Mad) – 14%. Бельгійський (B-0) та закарпатський (Z-0) цеоліти займають по цьому показнику

проміжкове значення – відповідно 10,6 та 6,8%.

В той же час практично всі досліджені сорбенти замість більшої частини сорбованих іонів купруму виділяють у розчин іони кальцію: максимальна частка іонів кальцію (89,5 %) відмічається в Липчанському морденіті (M-0), в бельгійському цеоліті (B-0) трохи менше цей відсоток – 87,7%. В закарпатському цеоліті (Z-0) частка таких рухомих іонів кальцію дещо нижча – 82%, а в угорському (Mad) ще менша – 71,4 %.

Таким чином, природні сорбенти Європейського регіону є іонообмінниками кльцієвої форми, оскільки при сорбції з розчинів іонів важких металів тільки невелика частка їх обмінюється на іони натрію та калію, тоді як подавляюча частина обмінюється на іони кальцію.

Глибина іонного обміну або величина адсорбції, що припадає на одиницю маси сорбента, максимальна у бельгійського цеоліту: біля 92% іонів купруму сорбуються з розчину.

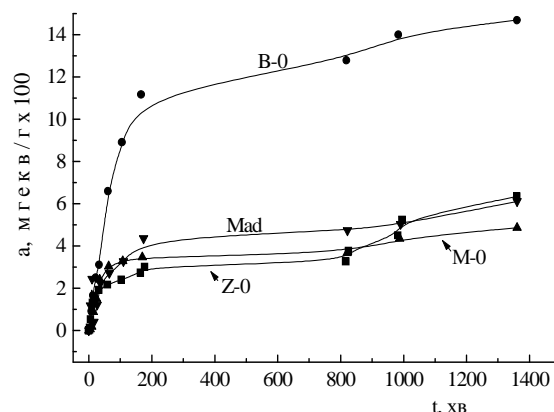


Рис.1. Порівняльна характеристика сорбційних властивостей цеолітів з різних країн.

Максимальна сорбція становить 0,15 мг-екв/г (при початковій концентрації іонів купруму 500 мг/л). Це добре видно з рис.1, на якому приведені кінетичні криві адсорбції іонів купруму від часу. Крива сорбції на бельгійському цеоліті лежить значно вище всіх інших кривих, одержаних на взірцях із Закарпаття (клинотилоліту і морденіту) та цеоліту з Угорщини. Практично всі останні три сорбенти мають приблизно однакові показники по сорбції.

Значно кращі сорбційні властивості виявили модифіковані форми

сокирницького клиноптилоліту. Кінетика сорбції модифікованих форм клиноптилоліту та цеоліту з Бельгії представлені на рисунку 2.

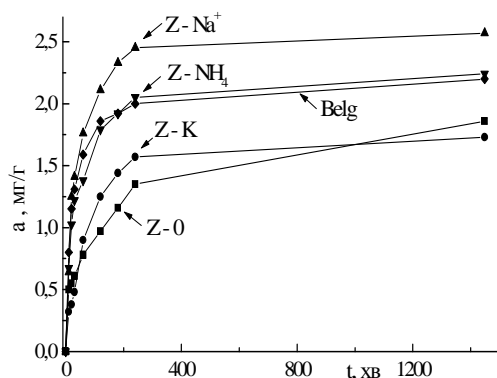


Рис.2. Порівняльна характеристика адсорбційних властивостей різних форм цеолітів при адсорбції іонів Cu^{2+} .

Як видно з рисунку, максимальною сорбційною здатністю по відношенню до іонів купруму володіє зразок Z-Na. Максимальна величина сорбції на даному зразку сягає $2,5 \text{ мг/г}$ (початкова концентрація іонів купруму рівна 300 мг/л).

Сокирницький клиноптилоліт, оброблений хлоридом амонію Z- NH_4 , також має дещо

кращу сорбційну здатність по відношенню до іонів купруму, ніж бельгійський цеоліт.

Висновки

Досліджено кінетику сорбції іонів купруму (II) на цеолітах різних європейських країн та модифікованих формах Сокирницького клиноптилоліту.

Показано, що обробка вихідного клиноптилоліту модифікуючими розчиами сприяє підвищенню величини сорбції іонів Cu^{2+} , а найвищою сорбційною здатністю володіють зразки, оброблені NaCl.

Показано, що цеоліти європейських країн є іонообмінниками кальцієвої форми.

Література

1. Гомонай В. І., Мільович С. С., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Тегза М.І. Адсорбція іонів Pb^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту // Науковий вісник Ужгородського університету, серія хімія – 2001 – випуск 6 – С.187-189.
2. Мільович С. С., Гомонай В. І. Сорбція іонів Cu^{2+} на деяких цеолітах // Науковий вісник Ужгородського університету, серія хімія – 2002 – випуск 8 – С.24-27.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 359 с.

COMPARATIVE DESCRIPTION OF ION-EXCHANGE AND SORPTION PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITES OF SOME EUROPEAN COUNTRIES

Milyovich S.S., Gomonay V.I.

Ion-exchange sorption on the zeolites breeds of the European countries on the example of copper ions were studied. Sorption and ion-exchange properties of the given zeolites, and also properties of the modified samples zeolites deposit of Sokirnitsa are compared. It is shown, that all zeolites of the European countries are ion-exchange agents of calcium form. A zeolite from Belgium owns the best sorption properties among the explored zeolites.