

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ КАДМИЯ
НА МОРДЕНИТЕ ЗАКАРПАТЬЯ

© 1993 г. З. Л. Буцко, В. И. Староста, Б. М. Ершов, Й. С. Балог

Ужгородский государственный университет

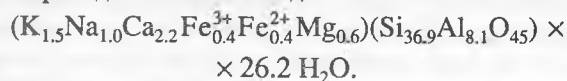
Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Определена величина адсорбции ионов кадмия из водных растворов (исходная концентрация ионов кадмия 1 мг/мл) на мордените Закарпатья в зависимости от размера зерен цеолита, его термообработки, времени адсорбции. Показана возможность использования для регенерации адсорбента раствора хлорида натрия.

Проведенные исследования природных цеолитов Закарпатья показали, что по запасам, минералогической чистоте и качеству они могут иметь промышленное значение [1]. Особый интерес представляют высококремнистые цеолиты (морденит и клиноптилолит), которые характеризуются повышенной термо- и кислотостойкостью, а также значительным объемом адсорбционного пространства [2, 3]. Ионообменная способность природных цеолитов вызывает повышенное внимание исследователей в связи с возможностью разрешения целого ряда экологических проблем [4 - 7].

Цель настоящей работы – изучение возможности применения морденита Закарпатья в качестве ионообменника для очистки воды от ионов кадмия.

Для исследования использовали морденитсодержащую породу с. Липча (Закарпатья) с наиболее высоким содержанием морденита: $72 \pm 6\%$ морденита и $22 \pm 5\%$ клиноптилолита [8]. Согласно [8], суммарная формула морденита указанного месторождения имеет вид



Содержание обменных катионов в цеолите, в мг-экв/г: $\text{Na}^+ - 0.23$; $\text{K}^+ - 0.38$; $\text{Ca}^{2+} - 1.15$; $\text{Mg}^{2+} - 0.06$. Величину катионообменной емкости (1.82 мг-экв/г) определяли стандартным методом по 1 н. раствору NH_4Cl , содержание ионов калия и натрия – методом пламенной фотометрии, ионов кальция – комплексометрическим методом. Как видно из приведенных выше данных, исследуемый цеолит является преимущественно кальциевой катионной формой.

Адсорбцию ионов кадмия проводили из водного раствора соли $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – сульфата кадмия гидрата (3/8), концентрация ионов кадмия в рабочем растворе 1 мг/мл, навеска цеолита 5 г, размер фракций 0.5 - 3.0 мм, объем рабочего

раствора 50 мл, время адсорбции 0.5 - 24 ч при комнатной температуре и периодическом перемешивании.

Термообработку цеолита проводили в муфельной печи при 673 К в течение 2 ч. Выбор температуры обусловлен тем, что морденитовая порода с. Липча содержит ~20% клиноптилолита, структура которого претерпевает необратимые изменения при 723 К [8].

Предел динамической термической устойчивости структуры морденита, согласно полученным нами данным (рис. 1), значительно выше (1030 К). Термический анализ образцов морденита проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. В качестве эталона использовали предварительно прокаленный оксид алю-

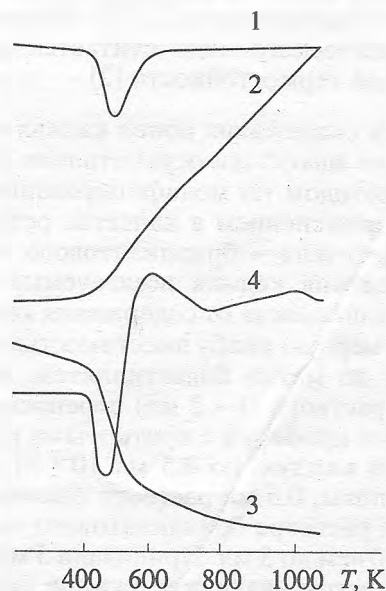


Рис. 1. Кривые ДТГ (1), T (2), ТГ (3) и ДТА (4) морденитовой породы.

Таблица 1. Кинетические характеристики адсорбции ионов кадмия на мордените

t	\bar{t}	a	a_i	v_t	v_i
0.5	0.5	0.25	0.25	0.50	0.50
2.0	1.5	2.45	2.20	1.22	1.47
8.0	6.0	3.60	1.15	0.45	0.19

Обозначение. a , a_i и v_t , v_i – величины адсорбции (мг/г) и скорости адсорбции (мг/г ч) при временах t и \bar{t} (ч).

Таблица 2. Результаты регенерации цеолита раствором хлорида натрия

n	a_0	a_1	β_0	β_1
0	6.1	7.2	65	39
1	9.5	8.7	60	39
2	8.0	7.3	62	40

Обозначение. n – номер цикла адсорбции – регенерации; a_0 и a_1 – величина адсорбции (мг/г) на исходном и термообработанном цеолите; β_0 и β_1 – степень извлечения Cd^{2+} (%) на исходном и термообработанном цеолите соответственно.

миния. Чувствительность ДТА – 1/3, ДТГ – 1/3. Скорость нагревания 5 К/мин. Эндотермические эффекты обусловлены дегидратацией цеолита. Значительный эндоэффект с потерей массы 9.7% наблюдали при 420 К. Он обусловлен выделением физически адсорбированной воды. Менее интенсивный эндотермический пик наблюдается в интервале 700 – 800 К. Он обусловлен дегидроксилированием цеолита, которое идет вплоть до 1000 – 1030 К (потеря массы 2.1%). Начало первого экзотермического пика считается пределом динамической термостойкости [2].

Контроль содержания ионов кадмия в растворе до и после адсорбции осуществляли фотометрическим методом по модифицированной методике [9] с применением в качестве реагента основного красителя – бриллиантового зеленого. Для определения кадмия исследуемый раствор (1 – 5 мл в зависимости от содержания кадмия) переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляли до метки бидистиллятом. Аликвотную часть раствора (1 – 2 мл) переносили в градуировочные пробирки с притертыми пробками, добавляли в каждую по 0.5 мл 10^{-3} М раствора серной кислоты, 0.5 мл раствора бромида калия, 1 мл 10^{-3} М раствора бриллиантового зеленого и доводили объем до 5 мл. Приливали 5 мл изоамилацетата и встряхивали содержимое пробирок в течение 1 мин. Экстракт отделяли, центрифугировали. Оптическую плотность измеряли на приборе КФК-2 при $\lambda_{\text{эф}}$ = 590 нм в кюветах с l = 0.5 см

относительно экстракта контрольного опыта (без кадмия), проведенного параллельно в течение всего анализа.

Изучено влияние размера зерен цеолита, его предварительной термообработки на величину адсорбции ионов кадмия из рабочего раствора. Для исходного морденита (без термообработки) с размером зерен 0.5 – 1, 1 – 2 и 2 – 3 мм величина адсорбции составила 6.1; 5.8 и 5.3 мг/г соответственно. Для аналогичных фракций термообработанного морденита величина адсорбции составила 7.2; 6.1 и 5.6 мг/г. Полученные результаты свидетельствуют, что адсорбционная активность используемого цеолита по отношению к ионам кадмия возрастает с уменьшением размера зерен и при проведении его предварительной термообработки.

Зависимость величины адсорбции от продолжительности процесса приведена в табл. 1. Для фиксации кинетических особенностей в табл. 1 выделены: величина адсорбции с момента начала адсорбции до времени взятия пробы на анализ (a , где t – полное время адсорбции) и средняя величина адсорбции каждой ступени (a_i , где \bar{t} – время адсорбции соответствующей ступени). Аналогичные обозначения введены для скорости адсорбционного процесса (v_t и v_i). Использовали морденит без термообработки с размером зерен 0.5 – 1.0 мм. Из полученных данных следует, что в течение первых двух часов скорость адсорбции возрастает, далее идет ее снижение со временем.

Изучена возможность регенерации использованного цеолита 2 н. раствором хлорида натрия (табл. 2). Использовали как исходный, так и термообработанный цеолит с размерами зерен 0.5 – 1.0 мм, объем регенерирующего раствора 50 мл, время регенерации 24 ч при периодическом перемешивании. Полученные данные позволяют отметить следующее: во-первых, возрастание величины адсорбции ионов кадмия на регенерированной форме цеолита в обоих случаях (для исходного и термообработанного цеолитов). Такое увеличение можно объяснить частичным замещением щелочно-земельных катионов натрием, т.е. в процессе регенерации образуется натриевая форма. Во-вторых, исходный цеолит по сравнению с термообработанным обладает лучшей степенью регенерации. По-видимому, это связано с текстурными изменениями исходного цеолита (вторичной пористости), а также возможными изменениями мест локализации обменных катионов в процессе термической обработки.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность использования морденита Закарпатья для извлечения ионов кадмия из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теодорович Ю.Н., Сидор В.Э., Гожик Н.Ф. // Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. Ужгород, 1988. С. 23 - 37.
2. Овчаренко Ф.Д., Обертенов Ц., Шербатюк М.Е. и др. // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 5. С. 482.
3. Бобонич Ф.М., Бучко З.Л., Ершов Б.М. // Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. Ужгород, 1988. С. 43 - 53.
4. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
5. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 271 с.
6. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионно-обменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 192 с.
7. Буцко З.Л., Староста В.И., Ершов Б.М., Галла В.Ю. // Тез. докл. межгосударств. конф. "Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах". Минск, 1992. С. 135.
8. Бобонич Ф.М., Вальтер А.А., Маслякевич Я.В., Деменко Д.П. // Минералогический журн. 1980. № 2. С. 90.
9. Киш П.П., Балог Й.С. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 12. С. 2326.