

УДК 544.4:544.723:546.[562+817+47]

Мільович С.С., к.х.н., доц.; Стерчо І.П., к.х.н., доц.

КІНЕТИКА СОРБЦІЇ ІОНІВ Cu(II), Cd(II), Pb(II), НА СОКИРНИЦЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ. МОДЕЛЬ ЕЛОВИЧА

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Серед методів видалення іонів важких металів, сорбційні та іонообмінні є найбільш привабливими, якщо сорбенти та іонообмінники є недорогими та ефективними. При дослідженнях вилучення важких металів з водних об'єктів часто не враховується можливість знаходження у реальних об'єктах сторонніх компонентів, в тому числі і комплексоутворювачів. Дана робота присвячена дослідженню сорбції важких металів, а саме іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на клиноптилоліті Сокирницького родовища при наявності та відсутності саліцилової та галлової кислот, які моделюють гумінові та фульвокислоти і підбір кінетичної моделі, що добре описує дані процеси.

Досліджено сорбцію іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на Сокирницькому клиноптилоліті у статичних умовах у присутності саліцилової та галлової кислот. Показано, можливість значного зниження вмісту іонів важких металів навіть при вмістах комплексоутворювачів, що у два рази перевищують вміст металу. Саліцилова кислота має більший вплив на ефективність вилучення іонів у порівнянні з галловою. Процес сорбції добре описується за допомогою кінетичної моделі Еловича, про що свідчать високі коефіцієнти кореляції $R > 0,95$. Модель Еловича краще описує процес сорбції Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на Сокирницькому клиноптилоліті, ніж, до прикладу, кінетична модель псевдо-другого порядку.

Ключові слова: клиноптилоліт; сорбція; важкі метали; кінетика; модель Еловича.

Зростання вмісту іонів важких металів (ВМ) у об'єктах довкілля вище рівня гранично-допустимих концентрації негативно впливає, як на самі об'єкти, так і на біоту, включаючи людину.

Після надходження в організм, як безпосередньо з об'єктів довкілля, так і по трофічним ланцюгам, важкі метали зв'язуються з функціональними групами білків та ферментів, що викликає порушення нормального функціонування багатьох органів та систем організму [1].

Серед методів вилучення іонів важких металів з об'єктів довкілля іонний обмін є одним з найбільш привабливих, якщо іонообмінники мають низьку вартість та є ефективними [2,3]. Тому, вже довгий період часу, спостерігається значний інтерес до природних сорбентів, в тому числі і цеолітів. Природні цеоліти володіють хорошими сорбційними характеристиками, що забезпечуються поєднанням іонного обміну і молекулярно-ситових властивостей, які

можна відносно легко модифікувати. Цеоліти використовують як іоніти для захисту об'єктів довкілля, оскільки вони є нетоксичними, доступними у багатьох країнах світу, і мають низьку вартість [4,5]. Найпоширенішим на Землі представником природних цеолітів є клиноптилоліт. Дослідженню клиноптилоліту присвячено багато наукових робіт, особливо вилученню важких металів з водних розчинів [6,7]. Але у реальних умовах, у водах та ґрунтах завжди наявні сторонні компоненти, які можуть впливати на процеси вилучення іонів важких металів.

Важкі метали у водах та ґрунтах можуть знаходитися як у вільному, так і у зв'язаному стані. Крім нерозчинних у воді сполук, метали можуть знаходитися у вигляді комплексів з гуміновими і фульвокислотами [8,9]. Велика кількість комплексуючих агентів може потрапляти у водні об'єкти з поверхневим стоком з сільськогосподарських угідь та урбанізованих територій.

Метою роботи було дослідження вилучення важких металів, а саме іонів купруму, кадмію, свинцю на клиноптилоліті Сокирицького родовища (Україна) при наявності та відсутності саліцилової та галової кислот, які моделюють гумінові та фульвокислоти [10] та підбір кінетичної моделі, що добре описує дані процеси.

Методика експерименту

Для одержання сорбентів використовували цеолітовий туф Сокирицького родовища. Відбирали зразки, що мають однотонне голубе забарвлення, вміст клиноптилоліту в яких $\approx 80\%$.

Для одержання сорбційного матеріалу для досліджень клиноптилоліт подрібнювали, просіювали, відмивали водою від пилу та висушували до повітряно-сухого стану. Розмір зерен сорбенту складав 2-3 мм.

Розчини відповідної концентрації одержували розчиненням нітратів відповідних металів. Вміст Cu(II), Cd(II), Pb(II) у розчинах до та після сорбції визначали методом комплексометричного титрування.

Процес сорбції досліджували у статичних умовах. Співвідношення клиноптилоліт : розчин складало 1:20. Час контактування клиноптилоліту з розчином від 5 до 1440 хв. Після контакту розчин декантували і проводили визначення залишкового вмісту Cu(II), Cd(II), Pb(II) у розчині.

Для опису кінетики процесу використовували модель Еловича, яка згідно [11] добре описує сорбцію важких металів з розчинів.

Кінетика видалення іонів металу по моделі Еловича базується на таких принципах:

1. Сорбція відбувається лише на локалізованих ділянках та існує взаємодія між сорбованими іонами.
2. Енергія сорбції лінійно зростає з покриттям поверхні.
3. Концентрація іонів вважається сталою.

Величина сорбції по моделі Еловича рівна:

$$A_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta t + 1)$$

де A_t – величина адсорбції у час t , α – початкова швидкість адсорбції, β – константа десорбції, t – час.

Одержані результати та їх обговорення

Як видно з рисунків 1-3, найкраще сорбція проходить при відсутності комплексоутворювача (саліцилової кислоти).

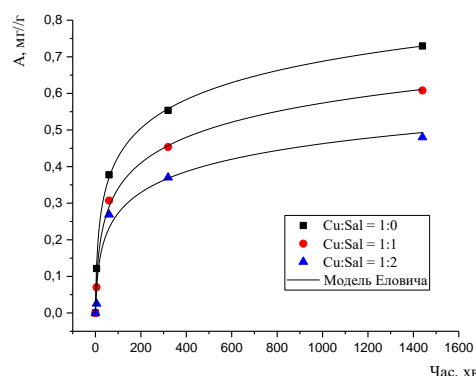


Рис.1. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} при наявності та відсутності саліцилової кислоти. Початкова концентрація іонів Me^{2+} 20 ммоль/л.

Збільшення вмісту саліцилової кислоти призводить до пониження величини сорбції. Разом з тим, при будь яких вмістах комплексуючого агента, навіть у випадках коли кількість саліцилової кислоти вдвічі більша за вміст іонів ВМ, вдається знизити вміст Cu^{2+} майже у два рази.

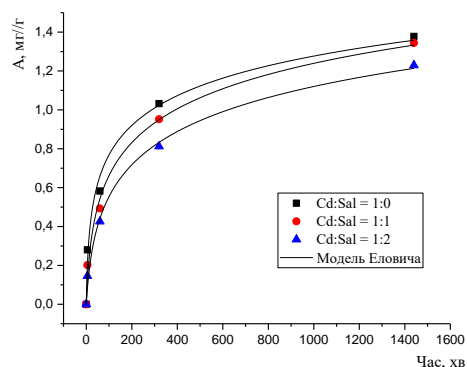


Рис.2. Кінетика сорбції іонів Cd^{2+} при наявності та відсутності саліцилової кислоти. Початкова концентрація іонів Me^{2+} 20 ммоль/л.

При відсутності саліцилової кислоти цей показник складає 65%. Для іонів Cd^{2+} , при відношенні $\text{Cd}^{2+} : \text{Sal}$, рівному 1:2 вдається знизити вміст іону ВМ на 70%.

При відсутності кислоти зниження концентрації іонів важкого металу складає 75% при часі контактування сорбенту з розчином 24 години. Менший вплив саліцилової кислоти на процес сорбції іонів кадмію, у порівнянні з іонами купруму можна пояснити більшою стійкістю комплексів купруму з саліциловою кислотою згідно рядів Ірвінга-Вільямса. Так, константа стійкості комплексу іонів Cd^{2+} з саліциловою кислотою $\beta_1 = 3,5 \cdot 10^5$, а комплексу іонів Cu^{2+} з саліциловою кислотою $\beta_1 = 4,2 \cdot 10^{10}$ [12].

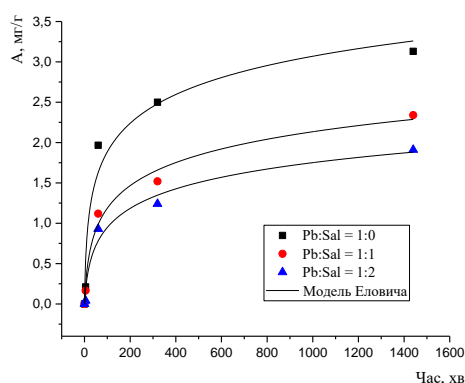


Рис.3. Кінетика сорбції іонів Pb^{2+} при наявності та відсутності саліцилової кислоти. Початкова концентрація іонів Me^{2+} 20 ммоль/л.

Для іонів Pb^{2+} при відсутності саліцилової кислоти вдається вилучити 70% іонів, при еквімолярному вмісті Me^{2+} та саліцилової кислоти – 52%, а при співвідношенні рівному 1:2 вдається знизити

вміст іонів плумбуму на 42% при контакті сорбенту з розчином протягом 24 годин. Слід відмітити, що у всіх випадках кінетика сорбції іонів ВМ добре описується за допомогою кінетичної моделі Еловича, коефіцієнти кореляції у всіх випадках більші за 0,97 (таблиця 1).

Результати досліджень сорбції іонів важких металів на природному клиноптилоліті свідчать про можливість сорбції іонів, навіть при співвідношенні Cu^{2+} : комплексотворювача (галова кислота) рівному 1:2. Наявність галової кислоти в розчині призводить до зниження величини сорбції при невеликому часі контактування сорбенту з розчином. При збільшенні часу контактування вплив наявності галової кислоти нівелюється. За 24 години контакту розчину з сорбентом можна вилучити майже однакову кількість іона Me^{2+} як при наявності галової кислоти, так і при її відсутності.

За 24 години контактування можна вилучити 59%, 78% та 97% іонів ВМ для Cu^{2+} , Cd^{2+} та Pb^{2+} відповідно (початкова концентрація рівна 2 ммоль/л). При вмісті галової кислоти Me^{2+} : галова кислота рівному 1:2 відсоток вилученого металу незначно знижується і складає 56%, 72%, 93% відповідно. Як і для сорбції у присутності саліцилової кислоти, у всіх випадках кінетика сорбції іонів ВМ добре описується за допомогою кінетичної моделі Еловича, коефіцієнти кореляції у всіх випадках більші за 0,95 (таблиця 1).

Таблиця 1. Коефіцієнти кореляції кінетичної моделі Еловича

Іон	R								
	Cu^{2+}			Cd^{2+}			Pb^{2+}		
Відношення ВМ: кислота	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2
Саліцилова	0,999	0,998	0,982	0,990	0,992	0,999	0,970	0,987	0,980
Галова	0,955	0,954	0,962	0,955	0,964	0,985	0,969	0,960	0,981

При порівнянні коефіцієнтів кореляції по моделі Еловича та кінетичній моделі псевдо-другого порядку виявилось, що

процес вилучення ВМ краще описується моделлю Еловича. Так, для сорбції Cu^{2+} у присутності саліцилової кислоти (Рис 4.) R

хоча і не значно, але завжди менший, ніж для моделі Еловича. Дана закономірність характерна і для іонів Cd^{2+} та Pb^{2+} , а також для всіх іонів при сорбції у присутності галової кислоти як комплексуючого агента.

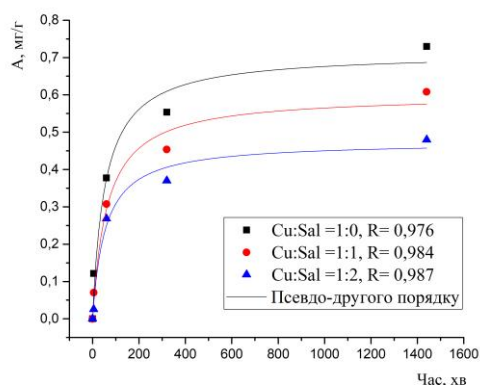


Рис.4. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} при наявності та відсутності саліцилової кислоти. Кінетична модель псевдо-другого порядку.

Висновки

Досліджено сорбцію іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на Сокирницькому клиноптилоліті у статичних умовах у присутності комплексуючих агентів саліцилової та галової кислот. Показано, що даний процес добре описується за допомогою кінетичної моделі Еловича, про що свідчать близькі до одиниці коефіцієнти кореляції. Модель Еловича краще описує процес сорбції Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} на Сокирницькому клиноптилоліті, ніж кінетична модель псевдо-другого порядку. Дані закономірності можуть бути використані при моделюванні доочистки стічних вод від іонів важких металів.

Список використаних джерел

1. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія. Вінниця: Нова книга, 2016. С. 672.
2. Geselbracht J. Microfiltration/reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation. Proceedings of the 1996. *Water Reuse*

Conference Proceedings. San Diego, USA. 1996, P. 187–203.

3. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999, 33(11), 2469–2479.

4. Мільович С.С., Гомонай В.І., Кондріч О.І. Вплив клиноптилоліту на вміст Cd^{2+} у ґрунтах та якість сільськогосподарської продукції. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2013, 29, 67–70.

5. Мільович С.С., Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хімія).* 2010, 23, 69–72.

6. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 304, 21–28

7. Zanin E., Scapinello J., Oliveira M., Rambo C.L., Franceseon F., Freitas L., Mello J., Fiori M., Oliveira J., Dal Magro J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection.* 2017, 105, 194–200.

8. Radziemska M. Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite, halloysite, chalcedonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals. *Catena.* 2018, 163, 123–129.

9. Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М., Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів на клиноптилоліті з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хімія).* 2019, 41, 94–99.

10. Klucakova M. Comparative study of binding behaviour of $\text{Cu}(\text{II})$ with humic acid and simple organic compounds by ultrasound spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012, 5, 5–12.

11. Largette L., Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design.* 2016, 109, 495–504.

12. Kotrlý S., Šůcha L. Chemické rovnováhy v analytické chemii. Praha: SNTL, 1988. S. 388.

Стаття надійшла до редакції: 31.10.2023.

SORPTION KINETICS OF IONS Cu(II), Cd(II), Pb(II) ON SOKIRNYTSKY CLINOPTILOLITE. ELOVICH MODEL

Milyovich S.S., Stercho I.P.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua*

Among the methods for removing heavy metal ions, the sorption and ion exchange are the most attractive if the sorbents and ion exchangers are inexpensive and effective. Studies on the removal of heavy metals from water bodies often do not take into account the possibility of the presence of extraneous components, including complexing agents, in real objects. This work is devoted to the study of the sorption of heavy metals, namely Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ ions on the clinoptilolite from the Sokyrnytskyi deposit in the presence and absence of salicylic and gallic acids, which simulate humic and fulvic acids, and the selection of a kinetic model that describes these processes well.

The sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ ions on Sokyrnytsia clinoptilolite under static conditions in the presence of complexing agents of salicylic and gallic acids was investigated. The possibility of significantly reducing the content of heavy metal ions even with the content of complexing agents, which is twice as high as the metal content, is shown. Salicylic acid has a greater effect on ion extraction efficiency compared to gallic acid. The sorption process is well described by Elovich's kinetic model, as evidenced by high correlation coefficients $R > 0.95$. Elovich's model better describes the sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ on Sokyrnytsy clinoptilolite than, for example, the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: clinoptilolite; sorption; heavy metal; kinetics; Elovich model.

References

1. Homonai V.I., Milovych S.S. Medychna khimiia. Vinnytsia: *Nova knyha*, 2016. S. 672 (in Ukr.).
2. Geselbracht J. Microfiltration/reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation. Proceedings of the 1996. *Water Reuse Conference Proceedings. San Diego, USA*. 1996, P. 187–203.
3. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999, 33(11), 2469–2479.
4. Milovych S.S., Homonai V.I., Kondrych O.I. Vplyv klynoptylolitu na vmist Sd²⁺ u gruntakh ta yakist silskohospodarskoi produktsii. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. (Ser. Khimiia)*. 2013, 29, 67–70 (in Ukr.).
5. Milovych S.S., Homonai V.I., Dzoba O.M. Doslidzhennia vlastyvostei pryrodnoho ta modyfikovanoho klynoptylolitu. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. (Ser. Khimiia)*. 2010, 23, 69–72 (in Ukr.).
6. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 304, 21–28
7. Zanin E., Scapinello J., Oliveira M., Rambo C.L., Franscescon F., Freitas L., Mello J., Fiori M., Oliveira J., Dal Magro J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017, 105, 194–200.
8. Radziemska M. Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite, halloysite, chalcadonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals. *Catena*. 2018, 163, 123–129.
9. Milovych S.S., Homonai V.I., Fizer M.M., Sidei V.I. Ionoobminna sorbttsiia ioniv deiakykh metaliv na klynoptyloliti z vodnykh rozchyniv ta gruntiv. Teoretychni rozrakhunky ta eksperymentalni doslidzhennia. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. (Ser. Khimiia)*. 2019, 41, 94–99 (in Ukr.).
10. Klucakova M. Comparative study of binding behaviour of Cu(II) with humic acid and simple organic compounds by ultrasound spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012, 5, 5–12.
11. Largitte L., Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. 2016, 109, 495–504.
12. Kotrlý S., Šůcha L. Chemické rovnováhy v analytické chemii. Praha: *SNTL*, 1988. S. 388.