

© 2013 Гловин Н.М.

Відокремлений підрозділ Національного університету біоресурсів і природокористування України
«Бережанський агротехнічний інститут»
вул. 47501, Академічна, 20, м. Бережани, Тернопільська область, e-mail: glovyn@mail.ru

АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦИНКУ З ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРИРОДНИХ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Експериментально досліджено процес адсорбції іонів цинку з стічних вод природними мінеральними сорбентами в статичних умовах. Встановлена залежність між кількістю адсорбенту та залишковою концентрацією іонів цинку в стоках. Вивчені ізотерми адсорбції, отримані та проаналізовані константи в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха, за значеннями яких можна прогнозувати адсорбційні властивості місцевих глин стосовно поглинання та утримання в своїй структурі іонів цинку.

Ключові слова: сорбційне очищення води, глинисті сорбенти, іони цинку.

Вступ

Зростання антропогенного пресингу в міських екосистемах супроводжується техногенним забрудненням навколишнього середовища, негативний вплив якого відбивається на якості джерел водопостачання та здоров'ї людей. На сьогодні основними чинниками антропогенної деградації міських екосистем є автотранспорт та об'єкти паливно-енергетичного комплексу.

Забруднення довкілля сполуками важких металів призводить до виникнення широкого спектру екологічних проблем. Сполуки металів, в першу чергу водо- і жиророзчинні, є високо токсичними речовинами, акумуляція яких в довкіллі призводить до порушення екологічної рівноваги і негативно впливає на умови життя людей [1-3]. Значна частина забруднень стічних вод припадає на сполуки цинку, які широко використовуються у машинобудуванні у вигляді сплавів та захисних покриттях. Враховуючи хімічну активність цинку він швидко реагує і швидко потрапляє у довкілля у вигляді оксиду та солей. Сполуки цинку довгий час не відносили до високотоксичних, але у роботі [4] була висунута гіпотеза про можливу ініціюючу роль цинку в розвитку злаякісної трансформації клітини на рівні ДНК. Вважається, що надлишок сполук цинку в організмі може провокувати утворення злаякісних новоутворень. Таким чином питання ефективного очищення як стічних вод, так і забруднених природних перед їх застосуванням у побуті або виробництві є одним із важливих і складних соціальних і технологічних завдань.

Природне очищення води пов'язане із вирівнюванням у ній сольового балансу в процесі проходження води через наземні та підземні горизонти мінералів, що мають значну адсорбційну ємність щодо іонів важких металів (глини, алюмосилікати, цеоліти тощо). Такий механізм працював та забезпечував рівновагу між геосферами планети протягом усього їхнього існування. Відповідно, його розумне використання повинно лягти в основу найсучасніших технологій очищення водних ресурсів [5, 6]. Додавання глинистих мінералів-адсорбентів у процесі очищення стічних та забруднених природних вод на стадії відстоювання не тільки дозволить позбавитись небезпечних антропогенних забруднюючих домішок шляхом адсорбції без хімічних реактивів, а й покращити структуру та мінералізацію води [7].

Найбільш поширеним, але не ефективним методом очищення стічних вод від іонів важких металів є реагентний, який полягає у обробці вапняною суспензією. На даний час все більше застосування знаходять адсорбційні технології. Як сорбенти використовують речовини природного і штучного походження: силікагель, активоване вугілля, глинисті породи, цеоліти. Застосування таких сорбентів обумовлено їхньою достатньо високою сорбційною ємністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю і доступністю [8,9]. Метою роботи було дослідження адсорбції іонів цинку на глинистих мінералах Бережанщини для встановлення ефективності використання природних місцевих глинистих мінералів у технологіях очищення стоків.

Методика експерименту

Як об'єкти дослідження використовували глини, хімічний склад яких становив:

- зразок № 1 (родовище с. Гутисько Бережанського району) (%): SiO₂ – 63,22; Al₂O₃ – 18,24; Fe₂O₃ – 7,0; TiO₂ – 1,27; CaO – 2,67; MgO – 0,82; в.п.п. – 7,65;
- зразок № 2 (родовище с. Підвисоке Бережанського району) (%): SiO₂ – 75,39; Al₂O₃ – 7,34; Fe₂O₃ – 1,95; CaO, MgO – 4,90; в.п.п. – 5,60

Процес адсорбції досліджували в умовах ідеального перемішування при сталій температурі. Для вивчення процесів адсорбції використовували розчин приготовлений з цинк сульфату (ГОСТ 8723-82) ZnSO₄·7H₂O у розведеннях, що відповідало вмісту іонів Zn²⁺ відповідно (моль-екв/л): від 0,5 до 0,05. Наважки адсорбентів масою 3 г перемішували з 30 мл розчину протягом 10 хвилин. Визначення вмісту цинк іонів проводили за однакових температурних умов (20 °С) методом комплексонометричного титрування. Показник адсорбції (мг/г) розраховували за формулою (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot m_{\text{еквZn}^{2+}} \cdot 1000}{m_{\text{адсорбента}}}, \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація адсорбату в моль-екв/л, C – рівноважна концентрація адсорбату в моль-екв/л, V – об'єм розчину адсорбату в л; $m_{\text{еквZn}^{2+}}$ – маса еквівалентна Zn; m – маса адсорбенту в г, A – показник адсорбції, мг/г.

Результати й обговорення

Одержані результати наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Порівняльна характеристика показників адсорбції іонів Zn²⁺ на адсорбентах

Зразок 1		Зразок 2	
С рівноважна (Zn ²⁺), МОЛЬ/Л	Показник адсорбції А, МГ/Г	С рівноважна (Zn ²⁺), МОЛЬ/Л	Показник адсорбції А, МГ/Г
0,34	13,80	0,41	11,13
0,23	13,08	0,23	11,45
0,09	4,09	0,10	3,27
0,05	3,25	0,06	2,20
0,04	3,27	0,04	1,64

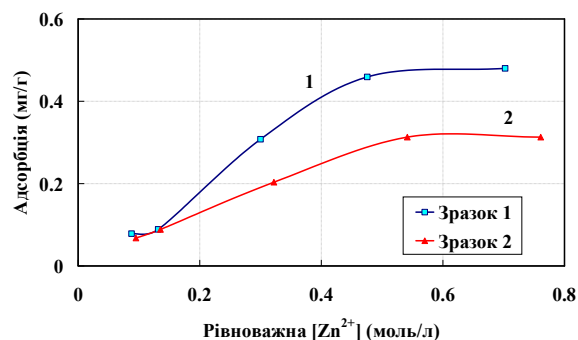


Рис. 1. Ізотерми адсорбції іонів цинку на глинистих адсорбентах

З метою визначення механізму проходження процесів адсорбції проводили розрахунки за рівняннями Фрейндліха (2) та Ленгмюра (3).

Для опису експериментальних даних застосовували рівняння ізотерми Фрейндліха (2):

$$A = \beta c^{1/n}, \quad (2)$$

де β і $1/n$ – відповідні емпіричні коефіцієнти.

Для їх знаходження будували ізотерми адсорбції Zn²⁺ на різних зразках глин в логарифмічній залежності lgA - (lgC) (рис.2). При логарифмуванні рівняння Фрейндліха маємо рівняння прямої лінії (3):

$$\lg A = \lg \beta + 1/n \lg C, \quad (3)$$

де A і C відповідно показник адсорбції (мкмоль/г) і рівноважна концентрація адсорбату в розчині (ммоль/л).

Крім рівняння Фрейндліха, хід експериментальної ізотерми при різних значеннях рівноважних концентрацій розчиненої речовини достовірно описує рівняння Ленгмюра. (4)

$$A = A_{\text{макс}} \frac{C}{K + C} \quad (4)$$

Для знаходження коефіцієнтів у рівнянні Ленгмюра будували графік лінійної залежності $1/A - 1/C$ (5):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{макс}}} + \frac{1}{K \cdot A_{\text{макс}}} \cdot \frac{1}{C} \quad (5)$$

де $A_{\text{макс}}$, K – константи в рівнянні ізотерми, A і C відповідно показник адсорбції (мг/г) і рівноважна концентрація іонів цинку в розчині (г/л).

Для кожної ізотерми додавали лінію тренда, знаходили кореляційний коефіцієнт апроксимації R^2 .

Таблиця 2.
Аналіз констант в рівняннях Ленгмюра та
Фрейндліха

Адсор- бент	В координатах Фрейндліха			
	рівняння	1/n	β	R ²
Зразок 1	$A = \beta c^{1/n}$	0,73	0,04	0,95
Зразок 2		0,89	0,004	0,93
Адсор- бент	В координатах Ленгмюра			
	рівняння	K	A _{макс} , мг/г	R ²
Зразок 1	$A = A_{\text{макс}} \frac{C}{K + C}$	6·10 ⁻⁵	25	0,9
Зразок 2		1·10 ⁻⁴	20	0,9

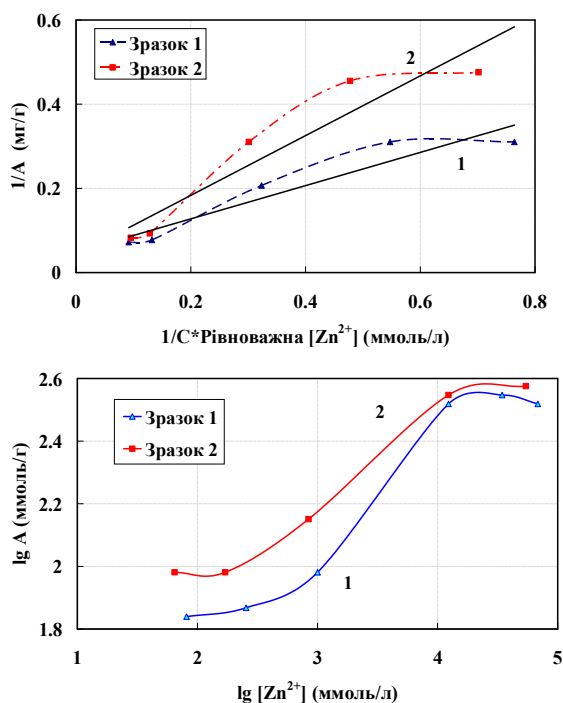


Рис. 2. Ізотерми адсорбції іонів цинку Zn²⁺ на глинистих адсорбентах в координатах Фрейндліха (верху) та Ленгмюра (внизу)

Аналіз одержаних результатів доводить, що процес адсорбції глинистими матеріалами іонів Zn²⁺ в різних діапазонах значень концентрації відбувається за різними механізмами. Це пов'язано зі складом глинистих мінералів. Як видно з рис. 1 показник адсорбції на зразку 1 має дещо вищі показники для всіх значень рівноважних концентрацій іонів цинку в розчинах. Це пов'язано із мінералогічною складовою даного мінералу. Попередніми дослідженнями було встановлено, що до складу зразку 1 входять в більший

мірі, ніж у зразку 2, мінерали смектитової групи (монтморилоніт) [9]. Присутність в адсорбенті саме таких складових забезпечує більш високі адсорбційні якості глини. Тому і ізотерма адсорбції іонів на даному адсорбенті розташована дещо вище. Крім зазначених мінералів, у глинах зустрічаються й інші складові, що практично не беруть участі у процесах адсорбції. У певній мірі у мінералах присутні також обмінні іони феруму, магнію, кальцію. Як видно з Рис 1, при збільшенні концентрації солі сульфату цинку у розчині (більше 0,3 моль-екв/л) спостерігається зменшення адсорбційної здатності. Показник адсорбції зменшується як на зразку 1, так і на зразку 2. Причиною такого явища, ймовірно, є процес вимивання зі складу глин у фільтрат іонів двохвалентних металів (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺). Наявність таких іонів може заважати титрометричному визначенню іонів цинку в розчині. Таке припущення вимагає подальших досліджень із застосуванням методик визначення кількісних показників адсорбції виключно для іонів цинку. Отже зменшення показника адсорбції на глинах різної природи при збільшенні концентрації солі є наслідком процесу руйнації мінеральної складової глин внаслідок процесів гідролізу.

З даних Рис.2 та таблиці 2 видно, що одержанні експериментальні залежності при різних значеннях концентрації іонів цинку описуються достовірно як рівнянням Ленгмюра так і рівнянням Фрейндліха. Про це свідчать коефіцієнти кореляції R². В ряді робіт, присвячених дослідженню адсорбційних властивостей природних мінералів, показано що доцільно застосовувати саме рівняння Фрейндліха [10]. Це пов'язано з тим що рівняння Фрейндліха враховує енергетичну неоднорідність активних центрів. Мірою енергетичної неоднорідності поверхні є коефіцієнт 1/n: чим ближче значення даного коефіцієнта до одиниці, тим більш однорідною є поверхня. Енергетичну неоднорідність поверхні глинистих мінералів здатні забезпечувати іонообмінні центри. До таких центрів відносяться місця розірваних кремне- або алюмоокисневих зв'язків, що локалізовані на бокових гранях мінералів, та розташовані на поверхнях обмінні катіони. Аналіз коефіцієнтів 1/n в рівнянні Фрейндліха (табл. 2) дає можливість говорити про неоднорідність поверхонь як у зразку № 1, так і у зразку №2. Однак неоднорідність сорбенту 1 більша. Це приводить до незначного покращення його

адсорбційних властивостей за рахунок енергетичної неоднорідності поверхні. Даний факт підтверджується як на простих ізотермах (рис.1) де крива ізотерми для зразку 2 займає нижче положення порівняно із зразком 1, так і на ізотермах у координатах Фрейндліха і обернених Ленгмюра ($1/A - 1/C$).

Коефіцієнт K у рівнянні Ленгмюра є величиною, що характеризує глибину протікання процесу через відношення констант швидкості реакції адсорбції $k_{адс}$ та десорбції $k_{дес}$:

$$K = \frac{k_{адс}}{k_{дес}}.$$

У нашому випадку зниження

показника K для адсорбенту 1 вказує швидке встановлення рівноваги адсорбції вже при незначних концентраціях іонів цинку у розчині.

Сорбційну ємність глинистих порід (ємність моношару) у діапазоні досліджуваних концентрацій іонів цинку у розчинах визначали на основі коефіцієнту A_{max} у рівнянні Ленгмюра. Її значення достатньо близькі для зразків 1 і 2, і становили відповідно 25 та 20 мг/г. Зразок 1 має дещо більші показники ємності моношару на фоні його більшої адсорбційної здатності. Це підтверджує, що процес адсорбції іонів відбувається за участю смектитових мінералів, для яких властива адсорбція не тільки поверхневими шарами.

Висновки

У роботі досліджено адсорбцію іонів цинку на зразках глин різної мінеральної складової. Показано, що на процеси адсорбції іонів цинку на глинистих сорбентах у певній мірі впливає мінеральна складова зразків глин; при наявності у складі смектитових мінералів процес адсорбції іонів цинку дещо покращується. При збільшенні концентрації солі у вихідному розчині відбувається процес руйнації глинистих мінералів і, як наслідок, вимивання у розчин катіонів інших металів зі складу глин. Критична концентрація солі, при якій починається руйнування структури мінералу, складає 0,3 моль-екв/л.

Список літератури

1. Sanitary-chemical analysis of environment pollution agents: Reference. – Moscow.: Khimiya – 1989. – 368 p.
2. Linnik P. N. Heavy metals in the surface waters of Ukraine: content and migration ways. // J. Hydrobiology. – 1999. – v. 35, №1. – p. 22-41.
3. I. Obukhov. Biogeochemistry of heavy metals in urban areas. // Soil science. – 1988. – №5. – p. 78-81.
4. Шульгин В.Ф., Коников О.В. Чирва, В.Я. Симонов, Ю.А., Дворкин А.А. Координационные соединения нитрата цинка с гидразидами арилоксикарбоновых кислот // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т.36, вып.4. – С. 960-963.
5. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – К. : Ліра, 2000. – 552 с.
6. Яновська Е.С., Затовський Е.С., Слободяник М.С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 50– 54.
7. Петрусь Р., Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів. // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 2 (55). – С. 20– 22.
8. Большаніна С.Б., Дудченко В.Д. Аналіз екологічного стану поверхневих вод Сумської області // Вісник Сумського нац. агр. ун-ту, Серія «Механ. автом. вироб. процесів». -2004. -вип. 11. -С. 116-119.
9. Захарко Я.М., Дудченко В.Д., Большаніна С.Б. Аналіз мікроструктури глинистих мінералів Сумської області // Вісник нац. ун-ту Львівська політехніка. -2008. -№ 609. -С.239-242.
10. Samkaram Unni K., Philip S. Heavy metal uptake and accumulation by *Thypha angustifolia* from wetlands around thermal power station // Int. J. Ecol. Environ. Sci. – 1990. – 16, № 2/3. – P. 133144.

Summary

Glovyn N.M.

REMOVAL OF ZINC IONS FROM THE WATER USING AN ADSORPTION BY NATURAL CLAY MINERALS

The processes of adsorption purification of sewage from zinc (II) ions are investigated. The process of zinc ions adsorption from sewage by natural mineral sorbents in static conditions is experimentally investigated. The dependence between the adsorbent quantity and residual concentration of zinc ions in sewage is determined. Isotherms of adsorption are studied, the constants in the equations of Langmuir and Freundlich are received and analyzed, by means of which the adsorption qualities of local clays concerning soaking up and restraining in their structure zinc ions can be predicted.

Key words: sorptional purification of water, clay sorbents, zinc ions.