

УДК 543.054+66.081312+546.742

КОНЦЕНТРУВАННЯ НІКЕЛЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

В. Василечко^{1,2}, Г. Грищук¹, Т. Кедрук¹, Я. Каличак¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Львівська комерційна академія,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна

Вивчено сорбційні властивості закарпатського природного та кислотного модифікованих форм закарпатського клиноптилоліту стосовно Ni(II) у динамічному та статичному режимах. З'ясовано, що під час одержання Н-форм клиноптилоліту найліпшим модифікатором цеоліту є розчин 2 М H₂SO₄, хоча сорбційна ємність кислотного модифікованого клиноптилоліту менша супроти його природної форми. За оптимальних умов сорбційна ємність природної форми клиноптилоліту стосовно Ni(II) становить 7,8 мг/г. Найефективнішими десорбентами Ni(II) є розчин 3,5 М HNO₃, який забезпечує 95 % вилучення Ni(II). Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Ni(II) з водних розчинів із подальшим аналізом концентрату за допомогою фотометричного методу.

Ключові слова: сорбція, клиноптилоліт, Н-клиноптилоліт, концентрування, природні води, технологічні розчини, нікель (II).

До поширених забруднювачів вод належать важкі метали, зокрема нікель. Останніми роками Ni та його сполуки поряд з Be, Cd, Pb розглядають як речовини з найбільшим ступенем канцерогенного ризику. Згідно з директивою ЄС з якості питної води [1] і нових Державних санітарних норм та правил “Тігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” [2], ГДК для Ni знижено до 0,02 мг/л, що є за межами чутливості більшості методів, які використовують для його визначення. Зокрема, за міжнародним стандартом ISO 8288 для визначення вмісту Ni у водах використовують метод полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії, чутливість якого становить лише 0,1 мг/л [3]. Окрім того, відомо, що аніонний та катіонний склад вод, особливо високомінералізованих, а також органічні компоненти можуть спотворювати результати атомно-абсорбційного аналізу. У таких випадках часто під час аналізу зразків навіть найсучаснішими методами необхідно проводити попереднє концентрування, вилучення і/або розділення слідових кількостей Нікелю із вод. Для цих цілей щораз більше використовують метод твердофазової екстракції. Актуальним є також очищення вод та ґрунтів від цього токсичного елемента, регенерація Нікелю з технологічних розчинів, зокрема під час утилізації відпрацьованих хімічних джерел струму. Вирішення цих проблем пов'язане з використанням ефективних селективних сорбентів Нікелю.

Відомими сорбентами Нікелю є природні цеоліти (клиноптилоліт, гейландит, фожазит, філіпсит, морденіт) [4–22]. Ці алюмосилікати успішно використовують для очищення стічних вод [4, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 19–21], компостового мулу очисних

споруд [6] та ґрунту [10] від Нікелю. Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту в статичних умовах стосовно Ni(II) описані в працях [11, 12, 16, 17]. Проте дослідження сорбційних властивостей природних цеолітів щодо використання їх у підготовці проб під час аналізу вод на вміст Ni(II) не проводили. Відома лише одна праця [5], у якій зазначено можливість концентрування Ni(II) з морської води на клиноптилоліті з родовищ Дзегві і Тедзамі (Грузія). Водночас природні цеоліти порівняно з іншими природними алюмосилікатами виявляють високу сорбційну здатність за низької концентрації речовини, яка сорбується [23].

Наша мета – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Ni(II) у водних розчинах і дослідити можливість використання цього природного алюмосилікату як сорбенту в методі твердофазової екстракції.

Клиноптилоліт з родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [24]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий вигляд: $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,99$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ [25].

Кислотне модифікування клиноптилоліту проводили так: зразки клиноптилоліту масою 0,6 г обробляли 20 мл розчину кислоти відповідної концентрації впродовж 24 год. Після цього старанно відмивали цеоліт від аніонів, висушували за кімнатної температури і застосовували для експерименту.

Використовували реактиви марок о.с.ч., х.ч. і ч.д.а. Розчин 1 % диметилглюксиму готували на 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, всі інші розчини реагентів – на бідистиляті. Стандартний розчин Ni(II) з $T(\text{Ni}^{2+}) = 1 \text{ мг/мл}$ готували розчиненням наважки металічного Нікелю (чистота 99,9 %) в 5 мл HNO_3 (1:1) і подальшим розведенням розчину бідистильованою водою в мірній колбі об'ємом 100 мл.

Сорбційні властивості клиноптилоліту вивчали за статичних і динамічних умов. Концентрацію Нікелю в маточних розчинах та елюатах визначали атомно-абсорбційним та фотометричним методами. Атомно-абсорбційне визначення Нікелю виконували в полумєновому варіанті (пропан-бутан-повітря) при $\lambda = 231,1 \text{ нм}$ способом добавок на атомно-абсорбційному спектрофотометрі AAS-1N. Вміст Ni(II) в розчинах фотометричним методом визначали за допомогою диметилглюксиму відповідно до [26] з використанням фотометра КФК-2 при $\lambda = 540 \text{ нм}$. Оскільки чутливість фотометричного визначення Нікелю з диметилглюксимом є високою і становить 0,1 мкг/мл, то момент просакування Ni(II) під час досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту в динамічних умовах також визначали цим методом. Зокрема, до проби об'ємом 35 мл додавали 2 мл 4 % розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 мл 1 % розчину диметилглюксиму, 5 мл 25 % розчину аміаку. Через 15–20 хв пробу фотометрично перевіряли на вміст нікелю супроти води (при $\lambda = 540 \text{ нм}$ і $l = 2 \text{ см}$).

Для вивчення сорбційних властивостей клиноптилоліту за статичних умов у конічну колбу вміщували 0,6 г підготовленого сорбенту і 50 мл розчину солі Ni(II) певної концентрації. Вміст колби періодично перемішували електрострушувачем упродовж 24 год. Сумарний час перемішування суміші становив 6 год. Дослідження за динамічних умов проводили в режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Ni(II) з концентрацією 0,5 мкг/мл пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом.

Процеси десорбції Ni(II) вивчали за статичних і динамічних умов. З метою підвищення ефективності десорбції Ni цей процес проводили двоступенево. Для цього спочатку в конічну колбу вміщували 0,6 г клиноптилоліту, на якому попередньо сорбували при рН 11,0 250 мкг Ni, 20 мл розчину десорбенту. Вміст колби перемішували електрострушувачем упродовж 30 хв (десорбція I). Після чого розчин зливали в мірну колбу (50 мл), об'єм в колбі доводили бідистильованою водою до 50 мл і визначали вміст Ni(II) в розчині. На другій стадії в колбу, у якій містився сорбент після першої стадії десорбції, вливали 20 мл розчину того ж самого десорбенту і вміст колби перемішували електрострушувачем 30 хв (десорбція II). Після чого виконували ту ж саму процедуру, що й у випадку десорбції I. Загальну ефективність десорбції Ni визначали з урахуванням ефективностей двох стадій. Під час десорбції Ni за динамічних умов через сорбційний патрон з сорбентом, який містив сорбовані йони Ni(II), пропускали 25 мл розчину десорбенту зі швидкістю 1 мл/хв, патрон промивали ~15 мл бідистильованої води. Одержаний елюат і промивну воду переносили в мірну колбу ($V = 50$ мл) і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до мітки. Вміст десорбованого Ni(II) в розчинах визначали атомно-абсорбційним та фотометричним методом. Методи дослідження процесів сорбції і десорбції за статичних і динамічних умов детально описано в [27, 28]. Процеси сорбції і десорбції вивчали за температури 20 ± 1 °С.

Згідно з літературними даними [5, 9, 10, 14, 16–19], природні цеоліти ефективно сорбують Ni(II) зі слабкокислих та нейтральних розчинів. З огляду на це на початковій стадії досліджень сорбційних властивостей закарпатського клиноптилоліту використовували розчин Ni(II) з рН 6,0.

З'ясовано, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Ni(II) за статичних умов збільшується зі зменшенням розміру гранул клиноптилоліту (рис. 1), тобто зі збільшенням питомої поверхні сорбенту, що сприяє ліпшій сорбції. Такі залежності переважно є в тих випадках, коли в сумарному сорбційному процесі значна частка припадає на сорбцію.

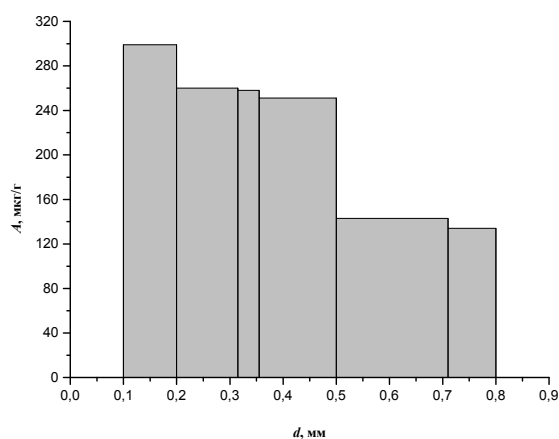


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності (A) клиноптилоліту від діаметра d його зерен за статичних умов (рН = 6,0; час контакту сорбенту з розчином солі Ni(II) = 24 год; $C_{\text{Ni(II)}} = 4$ мкг/мл)

Аналогічну залежність отримали автори праці [17] під час досліджень сорбційних властивостей закарпатського клиноптилоліту стосовно порівняно високих концентрацій Ni^{2+} (20 мг/л) при рН 6,2. Однак, як засвідчили наші подальші дослідження, використовувати гранули клиноптилоліту, діаметр яких є $<(0,20-0,315)$ мм, практично неможливо, оскільки такий високодисперсний сорбент важко відділити від маточного розчину під час досліджень за статичних умов, а в динамічних умовах порошкоподібний сорбент чинить опір потоку досліджуваного розчину. Тому як оптимальну ми вибрали фракцію клиноптилоліту з діаметром гранул 0,20–0,315 мм.

За статичних умов з'ясовано, що ступінь вилучення Ni(II) з водних розчинів за допомогою закарпатського клиноптилоліту суттєво підвищується зі зменшенням концентрації йонів Ni(II) у розчині від 20 до 2 мг/л, хоча сорбційна ємність цеоліту в цьому разі зменшується (табл. 1). Також відомо [17], що ефективність сорбції закарпатського клиноптилоліту збільшується зі зменшенням концентрації Ni(II) в розчинах зі значно вищим вмістом іонів цього металу (800–10 мг/мл). Така особливість цього природного сорбенту сприяє розробці методики концентрування слідових кількостей Ni(II) з водних розчинів.

Таблиця 1

Ефективність сорбції Ni(II) з водних розчинів за допомогою закарпатського клиноптилоліту залежно від концентрації Ni(II) в розчині (статичні умови: рН = 6,0; $m_{\text{сорбенту}} = 0,6$ г; $V_{\text{розчину солі Ni(II)}} = 50$ мл; час контакту сорбенту з розчином солі $\text{Ni(II)} = 24$ год)

$C_{\text{Ni(II)}}$, мкг/мл	Вміст Ni(II) у вихідному розчині, мкг	Маса сорбованого Ni(II) , мкг	Ступінь вилучення Ni(II) з розчину, %	Сорбційна ємність клиноптилоліту, мкг/г
2,0	100	95	95	158
10	500	350	70	585
20	1000	500	50	835

Вивчено сорбцію нікелю (II) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 2). Потрібне значення рН розчинів Ni(II) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HNO_3 . Одержані результати засвідчують, що Ni(II) в сильнокислому середовищі практично не сорбується на закарпатському клиноптилоліті. У разі переходу зі слабкокислих до слабколужних розчинів простежується незначне підвищення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Ni(II) . Однак подальше підвищення рН розчинів Ni(II) призводить до стрибкоподібного збільшення сорбційної ємності цеоліту.

Найефективніше Ni(II) сорбується з розчинів при рН 11. Зокрема, за динамічних умов в інтервалі рН = 10,5–11,0 сорбційна ємність клиноптилоліту збільшується у ~10 разів і досягає максимального значення (7,8 мг/г) при рН 11,0. Відомо [24, 27, 29], що адсорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно йонів важких металів є переважно поверхневі OH -групи. Згідно з [19], функціональними групами клиноптилоліту з родовища Маніса (Туреччина), які відповідають за сорбцію Ni(II) , є передусім Si-O(H)-Si , Si-O(H)-Al , а також групи Si-O-Si і Si-O-Al . На нашу думку, характер процесу сорбції клиноптилоліту стосовно Ni(II) зумовлений особливостями хімії поверхні клиноптилоліту, формами знаходження Ni(II) у водних розчинах, а також значенням дзета-потенціалу цеоліту за різних рН. За низьких значень рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні зерен мінералу, насамперед відповідальних за

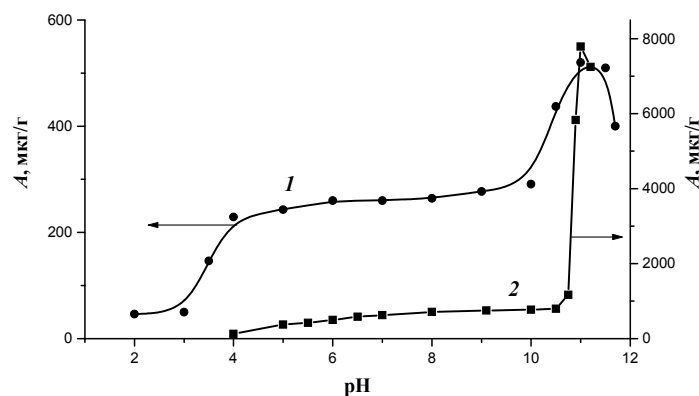


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності (A) клиноптилоліту від рН розчину Ni(II) в статичних (1) та динамічних (2) умовах ($C_{\text{Ni(II)}} = 4$ мкг/мл (статичні умови); $C_{\text{Ni(II)}} = 0,5$ мкг/мл (динамічні умови); діаметр зерен клиноптилоліту = 0,200–0,315 мм; час контакту сорбенту з розчином солі Ni(II) в статичних умовах = 24 год)

адсорбцію важких металів з розчинів, практично повністю пригнічена, що визначає низьке значення адсорбційної ємності клиноптилоліту стосовно іонів Ni(II), також відбувається конкуруюча реакція іонного обміну на протони. З підвищенням рН дисоціація поверхневих груп зростає, одночасно збільшується адсорбція, змінюється форма існування Ni(II) в розчині і поряд з різким зменшенням вмісту катіонних форм аквакомплексів складу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ простежується збільшення катіонних гідроксоаквакомплексів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ і нейтральних аквагідроксокомплексів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. З графіків розподілу різних форм Ni(II) від рН водних розчинів [30] бачимо, що за знайдених нами оптимальних умов сорбції (рН 11) слідових кількостей Ni(II) в розчинах переважають розчинні нейтральні аквагідроксокомплекси $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$. Очевидно, що закарпатський клиноптилоліт найефективніше адсорбує нейтральні аквагідроксокомплекси Ni(II). Зі слабкокислих, нейтральних та слабколужних розчинів переважно сорбуються катіонні форми аквакомплексів і гідроксоаквакомплексів Ni(II). Про адсорбцію нейтральних гідролізованих форм Ni(II) на поверхні клиноптилоліту, як складову загального процесу сорбції, зазначають також автори праці [22], а пріоритетність сорбції гідратованих форм Ni(II) на закарпатському клиноптилоліті виявили автори праці [17]. Про адсорбцію гідролізованих форм Ni(II) на клиноптилоліті свідчить зростання дзета-потенціалу турецького клиноптилоліту від -10 мВ до -51 мВ з підвищенням рН розчину від 2 до 13 [19]. Автор цих досліджень пов'язує різке збільшення негативного дзета-потенціалу в лужних розчинах Ni(II) зі збільшенням кількості гідроксильних іонів на поверхні цеоліту. Імовірно, таке явище зумовлене адсорбцією гідролізованих форм Ni(II) на поверхні цього природного алюмосилікату.

Для підтвердження стабільності і гомогенності розчинів Ni(II) з концентрацією 0,5 мкг/мл при рН 11 ми виконали фотометричний аналіз на вміст нікелю з використанням диметилглюксиму, свіжовиготовлених розчинів, а також розчинів, які витримували 0,5, 1, 2, 3, 4 і 24 год, відповідно, з моменту їхнього виготовлення.

Результати аналізів засвідчили, що концентрація Ni(II) у всіх розчинах не змінювалась і становила 0,5 мкг/мл. Ці дані також доводять, що осад Ni(OH)₂ у цих розчинах не утворюється, а в розчинах є лише розчинні форми Ni(II), зокрема його гідролізовані катіонні та нейтральні форми. У більш лужних розчинах (pH>11) переважатимуть аніонні комплекси [Ni(H₂O)₃(OH)₃]⁻ і [Ni(H₂O)₂(OH)₄]²⁻ [30], які, як відомо, практично не сорбуються на цеолітах. Одержані результати свідчать, що сорбція Ni(II) на закарпатському клиноптилоліті відбувається головню внаслідок адсорбції розчинних гідролізованих форм Ni(II) на поверхні цеоліту. Про пріоритетність адсорбції Ni(II) на зовнішній поверхні клиноптилоліту з різних родовищ зазначено також у працях [14, 16, 17, 19, 22].

Одним із методів активації природних цеолітів є обробка їх кислотою. Під час кислотної модифікації цеолітів відбувається іонний обмін, а також можливе деалюмінівання їх. Тому сорбційні властивості кислотномодифікованих цеолітів залежатимуть від концентрації і природи кислот, які використовують для модифікації закарпатського клиноптилоліту. Ми використовували хлоридну, нітратну та сульфатну кислоти.

З метою врахування впливу природи та концентрації кислоти на модифікацію цеоліту вивчено сорбційну здатність зразків клиноптилоліту, модифікованих розчинами з різною концентрацією хлоридної, нітратної та сульфатної кислот. З рис. 3, 4 бачимо, що найефективніше сорбує Ni(II) кислотномодифікований зразок, одержаний під час обробки цеоліту 2 М розчином H₂SO₄. Сорбційна ємність Н-клиноптилоліту під час сорбції Ni(II) з розчинів при pH 11 є значно вищою порівняно з розчинами при pH 9 (див. рис. 3, 4). Це свідчить про те, що кислотномодифікований закарпатський клиноптилоліт, як і його природна форма, є більше спорідненим до розчинних гідролізованих форм Ni(II).

На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту, модифікованого сульфатною кислотою, від концентрації кислоти-модифікатора (на відміну від клиноптилоліту, модифікованого хлоридною чи нітратною кислотами) виявляється чіткий мінімум при 1 М H₂SO₄ (див. рис. 4). Імовірно, що під час обробки цеоліту розчином H₂SO₄ з концентраціями ≤ 1 моль/л частково викристалізовується подвійна сіль – алюмокалієвий галун: K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O. Подвійна сіль менш розчинна, ніж прості солі, що її утворюють. Це призводить до того, що частина алюмокалієвого галуну залишається на поверхні клиноптилоліту і блокує доступ Ni(II) до адсорбційно-активних поверхневих ОН-груп. Водночас під час використання кислотномодифікаторів з концентраціями ≤ 2 моль/л головню відбувається катіонний обмін (утворення Н-клиноптилоліту) без суттєвого деалюмінівання каркаса [29], що зазвичай, сприяє сорбції іонів важких металів. Модифікація цеоліту концентрованішими розчинами H₂SO₄ призводить до значного деалюмінівання цеолітного каркаса, що спричиняє різке зниження сорбційної ємності. Одержані результати свідчать, що під час сорбції Ni(II) з розчинів при pH 9,0 зразки клиноптилоліту, модифіковані 0,5 М розчином HCl, є вдвічі ефективнішими супроти природного цеоліту (див. рис. 2, 3). Проте сорбційна ємність кислотномодифікованих форм клиноптилоліту з розчинів Ni(II) при pH 11,0 не перевищує сорбційної ємності немодифікованого цеоліту (див. рис. 2, 4). Тому подальші дослідження проводили з природною формою клиноптилоліту.

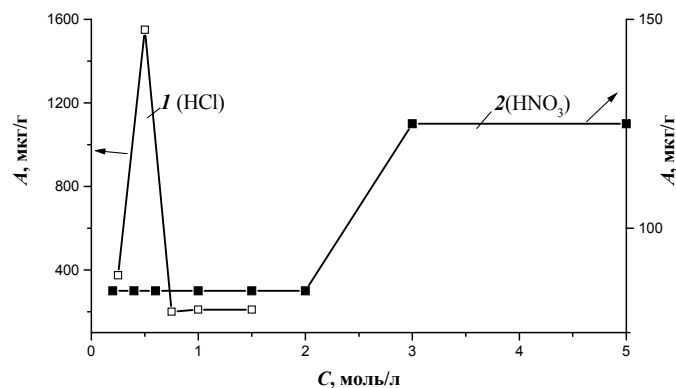


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту від концентрації кислоти-модифікатора (динамічні умови: рН = 9,0, діаметр зерен сорбенту = 0,200–0,315 мм; $C_{Ni(II)} = 0,5$ мг/мл; $V = 5$ мл/хв)

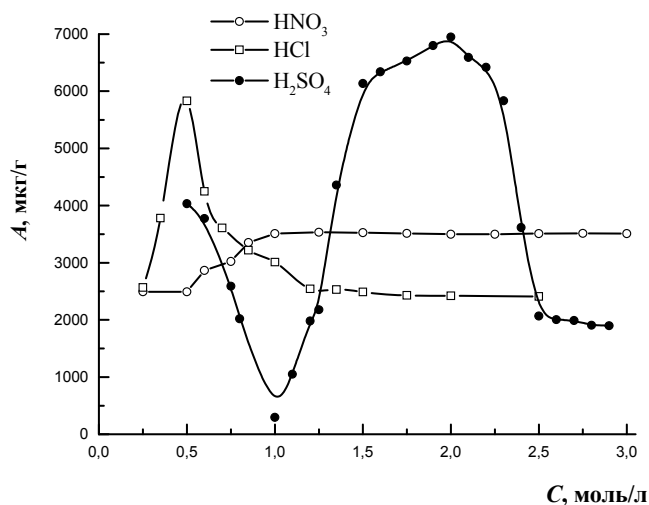


Рис. 4. Залежність сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту від концентрації кислоти-модифікатора (динамічні умови: рН = 11,0, діаметр зерен сорбенту = 0,200–0,315 мм; $C_{Ni(II)} = 0,5$ мг/мл; $V = 5$ мл/хв)

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту суттєво залежать від його попереднього термічного оброблення [11, 12, 24, 27, 29, 31]. Тому промиті дистильованою водою зразки природного клиноптилоліту нагрівали за різних температур (2,5 год) і після охолодження в ексікаторі визначали їхню сорбційну ємність стосовно Ni(II) в динамічних умовах. Як бачимо з рис. 5, максимальну сорбційну ємність має непрожарений клиноптилоліт (7,8 мг/г), а підвищення

температури попереднього прожарювання природної форми клиноптилоліту до 50 °С призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Ni(II). Цікавим є те, що аналогічна залежність простежується під час сорбції Pb(II) закарпатським клиноптилолітом, який виявляє високу сорбційну ємність стосовно розчинної нейтральної гідролізованої форми Pb(II) [31]. Теперішні наші дослідження також засвідчують пріоритетність гідролізованих нейтральних форм Ni(II) під час адсорбції цього металу клиноптилолітом. У закарпатському клиноптилоліті за температури ≤ 100 °С відбувається видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води [32]. Це зовнішньодифузійна область процесу термодесорбції. В цій області видаляється лише незначна частка вологи, пов'язаної з цеолітом, – у межах 1–2 %. Імовірно, що саме випаровування поверхневої плівки рідкої води призводить до зменшення адсорбційної ефективності попередньо прогрітих до 50 °С зразків клиноптилоліту стосовно нейтральних гідролізованих форм важких металів. Відомо [23], що під час дегідратації цеолітів відбувається зміщення обмінних катіонів, а це впливає на переріз каналів і, відповідно, може позначатись на сорбційних процесах.

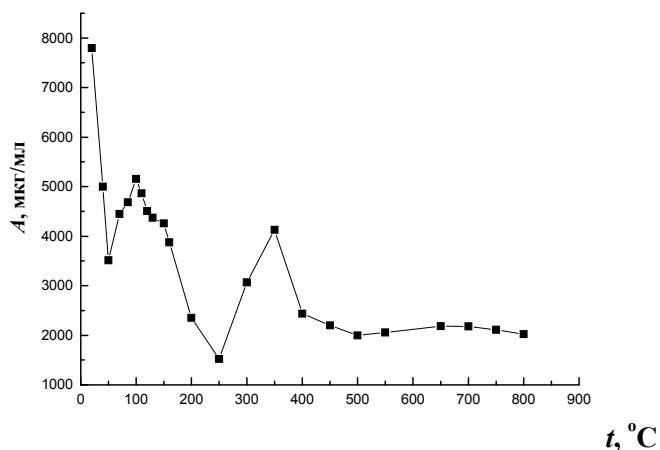
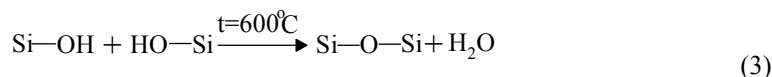
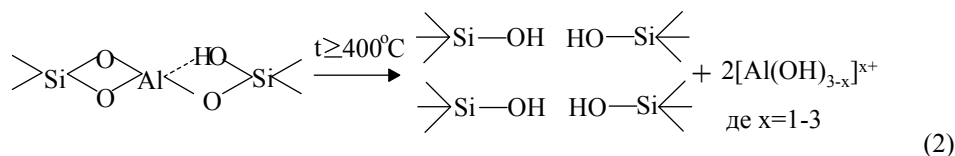
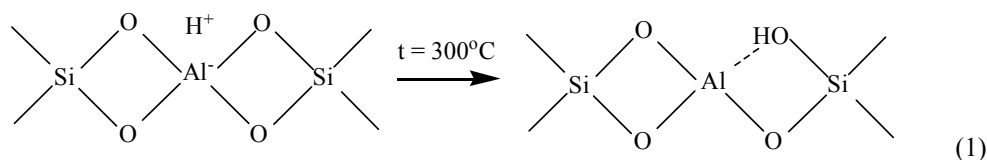


Рис. 5. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від температури попереднього оброблення в динамічних умовах ($C_{Ni(II)} = 0,5$ мкг/мл; pH = 11,0; діаметр зерна сорбенту = 0,200–0,315 мм)

На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від температури попереднього термічного оброблення простежуємо максимуми за температур 100 і 350 °С, а також незначне підвищення сорбційної ємності в температурному інтервалі (600–700) °С (див. рис. 5). Проте в усіх випадках сорбційна ємність прожарених зразків клиноптилоліту не перевищує значення сорбційної ємності непрожареного цеоліту. Характер такої залежності певною мірою зумовлюють процеси термодесорбції цеолітної води, які відбуваються стадійно і детально описані в [32], а також часткові структурні зміни клиноптилоліту, які відбуваються під час його прожарювання згідно зі схемами, запропонованими в [33, 34]:



Зокрема, за температури понад 100°C з цеолітів починає видалятися фізично адсорбована вода [32]. У процесі дегідратації сильно поляризовані катіони поляризують частину молекул води, виникає гідроксидний зв'язок з катіонами, а один протон утворює гідроксид (ОН) з одним із атомів Оксигену каркаса, тому збільшення ОН-груп приводить до підвищення сорбційної ємності. Відомо [35], що в гідратованому цеоліті молекули води за допомогою водневих зв'язків можуть утворювати циклічні гексамери, які стабілізовані водневими зв'язками до атомів Оксигену цеолітного каркаса. Тому в такому стані молекули води не містять вільних ОН-груп. Зрозуміло, що такі циклічні гексамери перешкоджають сорбції великих катіонних аква- і гідроксокомплексів металів. За температури $\geq 200^\circ\text{C}$ під час початку десорбції лігандної води відбувається часткове руйнування водневих зв'язків, а отже, руйнування циклічного гексамеру, і тому з'являються вільні ОН-групи тієї частини молекул води зруйнованого гексамеру, які ще залишаються зв'язаними з цеолітним каркасом [35]. Оскільки сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи, то, очевидно, різке збільшення ефективності сорбції зразків закарпатського клиноптилоліту, прожарених у температурному інтервалі $250\text{--}350^\circ\text{C}$, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул води, а також поверхневих силанольних груп (Si-OH) (див. схему 1).

Зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту за температури $> 350^\circ\text{C}$ ми пов'язуємо з процесами поступової аморфізації. В праці [23] з'ясовано, що саме за таких температур починає аморфізуватись природна форма закарпатського клиноптилоліту. Незначне підвищення сорбційної ємності клиноптилоліту в температурному інтервалі $(600\text{--}700)^\circ\text{C}$ спричинене частковим утворенням силаксанових зв'язків у структурі цеоліту за цих температур згідно зі схемою (3). У праці [19] доведено, що група Si-O-Si є однією з функціональних груп клиноптилоліту, з якими взаємодіє Ni(II).

Для пошуку ефективних десорбентів Ni(II) апробовано розчини HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , NH_4OH , а також розчини солей лужних і лужноземельних металів. Результати десорбції (табл. 2) свідчать про те, що найліпшим десорбентом є $3,5\text{ M}$ розчин HNO_3 , за допомогою якого можна десорбувати 95% Нікелю, що сконцентрований на клиноптилоліті.

Таблиця 2

Ефективність десорбції Ni(II) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція (I), %	Десорбція (II), %	Загальна десорбція, %
Статичні умови			
HNO ₃ 3,5 М	80	15	95
HNO ₃ 7,0 М	60	15	75
Ba(NO ₃) ₂ 0,5 М	80	5	85
SrCl ₂ 0,25 М	70	10	80
HCl 3,5 М	70	0	70
HCl 7,0 М	65	0	65
NaCl 0,5 М	55	0	55
NaCl 1,0 М	40	0	40
Ca(NO ₃) ₂ 0,5 М	50	5	55
Ca(NO ₃) ₂ 1,0 М	50	5	55
H ₂ SO ₄ 3,5 М	45	5	50
KCl 1,0 М	40	0	40
KCl 0,5 М	20	0	20
NH ₄ OH, 12,5%	10	0	10
Динамічні умови			
HNO ₃ 3,5 М	85	10	95

Досліджено вплив поширених іонів природних і стічних вод на концентрування нікелю (II) клиноптилолітом з розчинів при рН = 11,0 за динамічних умов. Під час цих досліджень використовували розчини таких солей: MgSO₄, NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, NH₄NO₃, ZnSO₄, CuCl₂, FeCl₃. З цією метою через патрон з цеолітом пропускали розчин Ni(II), який фіксували фотометрично за допомогою диметилглюксиму. Допустимою концентрацією стороннього йона в розчині вважали ту, за якої ще не спостерігали зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Ni(II). Як бачимо з табл. 3, сорбція слідових кількостей Ni(II) на клиноптилоліті відбувається на тлі поширених компонентів вод.

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Ni(II) ($C_{Ni(II)} = 1$ мкг/мл)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{(іон)} / C_{Ni(II)}$
Na ⁺	50
K ⁺	10
Mg ²⁺	10
Ca ²⁺	10
NH ₄ ⁺	50
Co ²⁺	10
Zn ²⁺	10
Cu ²⁺	10
Fe ³⁺	10

На підставі узагальнення результатів досліджень бачимо, що максимальне значення сорбційної ємності закарпатського клиноптилоліту за динамічних умов стосовно Ni(II) становить 7,8 мг/г (див. рис. 2, 5), що є сумірним зі значенням сорбційної ємності цього цеоліту, отриманим іншими авторами [11, 12, 16, 17]. Оптимальні умови сорбції Ni(II) на закарпатському клиноптилоліті такі: рН – 11,0; діаметр зерен непрожареного цеоліту – 0,200–0,315 мм; швидкість пропускання розчину Ni(II) з концентрацією 0,5 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв. Наші дослідження засвідчили, що закарпатський цеоліт ефективніше сорбує Ni(II) з водних розчинів, ніж клиноптилоліт інших родовищ [4, 5, 14, 19]. Сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту стосовно Ni(II) також перевищує сорбційну ємність інших природних цеолітів. Зокрема, 1 г йорданського фожазиту і філіпситу сорбують 6 мг Нікелю [10], а 1 г китайського Na-морденіту – лише 5,3 мг цього металу [18].

Висока сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту, здатність сорбувати як низькі, так і високі концентрації Ni(II), наявність ефективного десорбенту, можливість сорбції Ni(II) за наявності 10-кратних надлишків інших важких металів дають підставу пропонувати цей сорбент для очищення вод від іонів Ni(II), вилучення цих іонів з технологічних розчинів, а також для концентрування іонів Ni(II) на стадії підготовки проб води до аналізу. Зазначимо, що серед поширених сорбентів Ni(II) природний клиноптилоліт є дешевшим у ~2 000 разів, ніж активоване вугілля, і в ~5 500 разів ніж, іоно-обмінні смоли [19].

Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Ni(II) в режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням фотометричним методом із використанням диметилглюксиму.

Методика визначення. Підготовку адсорбенту виконують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм, промивають дистильованою водою і висушують при 20 °С. До 0,5–2,0 л досліджуваної води, у якій концентрація Ni(II) не повинна перевищувати 2,3 мкг/мл, додають розчин нітратної кислоти до рН ~1 і нагрівають на піщаній бані впродовж 1 год, потім фільтрують через паперовий фільтр “синя стрічка”. До відфільтрованої води додають розчин NaOH до рН 11,0. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помп и пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,6 г, зі швидкістю 3 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з такою ж швидкістю. Десорбцію Ni(II) проводять так: 25 мл 3,5 М HNO₃ розчину пропускають через патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу місткістю 50,0 мл і бідистильованою водою доводять об’єм розчину до позначки. Вміст Ni(II) в розчині визначають фотометричним методом з використанням диметилглюксиму.

Запропоновану методику концентрування Ni(II) апробовано під час аналізу водопровідної води хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Результати аналізу водопровідної води, а також води з додатковим введенням іонів Ni(II) наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення нікелю у водопровідній воді
(вул. Кирила і Мефодія, м. Львів), відібраної 10 вересня 2012 р., а також у воді з додатковим
уведенням іонів Ni(II) ($n = 3$; $p = 0,95$)

Уведено Ni(II), мкг/мл	Знайдено Ni(II), мкг/мл			\bar{X}	S	$\frac{t_a S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_a S}{\sqrt{n}}$
	X_1	X_2	X_3				
0	0	0	0	0			
0,50	0,43	0,45	0,47	0,45	0,02	0,05	0,45±0,05
0,25	0,23	0,21	0,22	0,23	0,01	0,02	0,23±0,02
0,10	0,091	0,094	0,091	0,092	0,0017	0,04	0,092±0,04

Отже, результати аналізу засвідчують, що водопровідна вода з вул. Кирила і Мефодія не містить Ni(II). Водночас дані табл. 4 засвідчують ефективність запропонованої методики концентрування Ni(II) на стадії пробопідготовки під час аналізу водопровідної води, оскільки макрокомпоненти її не впливають на повноту вилучення слідових кількостей нікелю, який був уведений до води.

1. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities. 1998. N L 330/32, EN. P. 1–23.
2. Державні санітарні норми та правила “Тігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною / МОЗ України. Наказ від 12.05.2010 р. № 400.
3. *Фомин Г.С., Ческис А.Б.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Справочник / Под ред. С.А. Подлепы. М.: Геликон, 1992.
4. *Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M.* et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite // Applied Surface Sci. 2010. Vol. 257. P. 1524–1532.
5. *Миронова Л.И., Нюкашина В.А.* Изучение закономерностей сорбции меди из морской воды на клиноптилолите // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1452–1456.
6. *Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G.* et al. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost // Bioresour. Technol. 2000. Vol. 72. P. 113–119.
7. *Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R., Perry R.* Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: A Review of Applications to Metals’ Effluents // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1994. Vol. 59. N 2. P. 121–126.
8. *Pansini M.* Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection // Mineral. Deposita. 1996. Vol. 31. P. 563–575.
9. *Cabrera C., Gabaldón C., Marzal P.* Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. Vol. 80. P. 477–481.
10. *Shanableh A., Kharabsheh A.* Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite // J. Hazard. Mater. 1996. Vol. 45. P. 207–217.

11. *Gomonaj V.I., Golub N.P., Szekeresh K.Y.* et al. Badania nad przydatnością zakarpacckiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych // *Ochrona Środowiska*. 1998. N 4(71). P. 3–6.
12. *Гомонай В.И., Голуб Н.П., Сєкереш К.Ю.* Адсорбция ионов тяжелых металлов Ni²⁺ и Cr³⁺ на природном цеолите // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 1996. № 2. С. 65–67.
13. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, *Studies in Surface Science and Catalysis* / Eds. J. Vedral. Vol. 135. Part C. Elsevier 2001. P. 13–27.
14. *Ouki S.K., Kavannagh M.* Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites // *Wat. Sci. Tech.* 1999. Vol. 39. N 10–11. P. 115–122.
15. *Faghiihan H., Ghannadi Marageh M., Kazemian H.* The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater // *Appl. Radiat. Isot.* 1999. Vol. 50. P. 655–660.
16. *Тарасевич Ю.И., Крысенко Д.А., Поляков В.Е., Аксененко Е.В.* Теплоты ионного обмена переходных металлов на Na-форме клиноптилолита // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 9. С. 1692–1699.
17. *Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namieśnik J.* Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 304. P. 21–28.
18. *Wang X.-S., Huang J., Hu H.-Q.* et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 142. P. 468–476.
19. *Argun M.E.* Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. P. 587–595.
20. *Ozlem J., Husamettin A.* Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead (II), Copper (II), Zinc (II) and Nickel (II) // *Water Environ. Res.* 2007. Vol. 79. N 3. P. 329–335.
21. *Panayotova M.* Kinetics and thermodynamics of removal of nickel ions from wastewater by use of natural and modified zeolite // *Fresenius Environ. Bull.* 2001. Vol. 10. N 3. P. 329–335.
22. *Godelitsas A., Armbruster T.* HEU-type zeolites modified by transition elements and lead // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 61. P. 3–24.
23. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.И., Филизова Л.Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985.
24. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Lebedynets L.O.* et al. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1999. Vol. 17. N 2. P. 125–134.
25. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчов В.Ж.* и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13. № 2. С. 132–140.
26. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
27. *Василечко В., Гришук Г., Белікова А., Кузьма Ю.* Адсорбція Cr(III) на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2005. Вип. 46. С. 148–156.
28. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B.* et al. Adsorption of Copper on acid-modified Transcarpathian Mordenite // *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996. Vol. 14. N 5. P. 267–277.

29. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Lebedynets L.O. et al.* Adsorption of cadmium on asid-modified Transcarpathian clinoptilolite // *Micropor. Mezopor. Mat.* 2003. Vol. 60. P. 183–196.
30. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. New York; London; Sydney; Toronto, 1976.
31. *Василечко В., Грищук Г., Нерода І.* Адсорбція Pb(II) на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 50. С. 177–187.
32. *Закордонський В., Василечко В., Стацук П., Грищук Г.* Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2004. Вип. 44. С. 247–256.
33. *Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH₄-clinoptilolite / Part 1 // *Zeolites.* 1996. Vol. 16. P. 301–308.
34. *Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2 // *Zeolites.* 1996. Vol. 16. P. 309–312.
35. *Hunger J., Beta I.A., Böhlig H. et al.* Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 342–353.

PRECONCENTRATION OF NICKEL USING TRANSCARPATIAN CLINOPTILOLITE

V. Vasylechko^{1,2}, G. Gryshchouk¹, T. Kedruk¹, Ya. Kalychak¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

² *Lviv Academy of Commerce,
Samchouk Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine*

The sorption properties of natural and acidic modified forms of Transcarpathian clinoptilolite towards Ni(II) at dynamic and static conditions have been studied. It was found that during the process of obtaining the H-form of clinoptilolite the best modifier solution is 2 M H₂SO₄, although the sorption capacity of acidic modified clinoptilolite is lower than its natural form. The sorption capacity of Ni(II) in the natural form of clinoptilolite is 7.8 mg/g at the optimal conditions. The best desorbent of Ni(II) is 3.5 M HNO₃ solution which provides 95 % elimination of Ni(II). The method of Ni(II) trace amounts preconcentration from natural waters with the further analysis of the concentrate using the photometric method has been proposed.

Key words: sorption, clinoptilolite, H-clinoptilolite, preconcentration, natural waters, technological solutions, nickel (II).

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКАРПАТСКОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

В. Василечко^{1,2}, Г. Грищук¹, Т. Кедрук¹, Я. Калычак¹

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

²*Львовская коммерческая академия,
ул. Самчука, 9, 79011 Львов, Украина*

Изучено сорбционные свойства природного и кислотно модифицированных форм закарпатского клиноптилолита по отношению к Ni(II) в динамических и статических режимах. Установлено, что во время получения H-форм клиноптилолита наилучшим модификатором цеолита является раствор 2 М H₂SO₄, хотя сорбционная емкость кислотно модифицированного клиноптилолита меньше по сравнению с его природной формой. В оптимальных условиях сорбционная емкость природной формы клиноптилолита по отношению к Ni(II) равна 7,8 мг/г. Наилучшим десорбентом Ni(II) является раствор 3,5 М HNO₃, который обеспечивает 95 % извлечение Ni(II). Предложено метод концентрирования следовых количеств Ni(II) из водных растворов с последующим анализом концентрата с помощью фотометрического метода.

Ключевые слова: сорбция, клиноптилолит, H-клиноптилолит, концентрирование, природные воды, технологические растворы, никель (II).

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012