

СУМІСНА СОРБЦІЯ КАТІОНІВ КУПРУМУ ТА ХРОМУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

В. В. Сабадаш¹, Я. М. Гумницький¹, О. В. Милянник¹, Л. М. Романюк²

¹НУ "Львівська політехніка", м. Львів, Україна

²Екологічний коледж Львівського аграрного університету, м. Львів, Україна

Наведено результати експериментальних досліджень сумісної адсорбції катіонів купруму та хрому природним цеолітом у статичних умовах. Досліджено зміну хімічного складу поверхні цеоліту внаслідок сорбції важких металів. Проаналізовано вплив природи іонів та рН середовища поглинання на селективність вилучення іонів важких металів цеолітом. Побудовано діаграму складу розчину залежно від значень рН. Розраховано рН початку осадження відповідних гідроксидів важких металів на поверхні цеоліту. Пояснено причини селективного вилучення купруму з двокомпонентного розчину.

Ключові слова: купрум, хром, важкі метали, адсорбція, цеоліт.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Важкі метали (ртуть, свинець, кадмій, цинк, мідь, хром, арсен) належать до складу поширених і досить токсичних забруднювальних речовин. Їх широко застосовують на різноманітних промислових підприємствах, тому, незважаючи на очисні заходи, вміст сполук важких металів у промислових стічних водах досить високий (Arhipova, Mudrak, & Zavertana, 2010; Gomonay et al., 1997). Великі маси цих сполук потрапляють до океану. У районах, забруднених промисловими водами, концентрація їх у розчині та суспензіях сильно підвищується (Arhipova, Mudrak, & Zavertana, 2010; Gomonay et al., 1997). Це викиди з промисловими та побутовими стоками, з димом і пилом промислових підприємств, особливо гальванічних, із вихлопними газами двигунів внутрішнього згоряння. Оскільки всі важкі метали високотоксичні і ГДК у середньому становить близько 0,1 мг/л, то для очищення таких стоків доцільно застосовувати сорбційні методи, які дають змогу вилучати слідові кількості забруднень (Galameau et al., 2001; Kuliyeva et al., 2009).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У попередніх дослідженнях вивчено адсорбційні властивості цеоліту Закарпатського родовища, основу якого становить клиноптилоліт, стосовно іонів Cu(II) та Cr(VI) (Sydoruk, & Gumnytskyj, 2013; Mylyanyk, Shkvirko, & Gumnytskyj, 2016a). З'ясовано, що ізотерма адсорбції має s-подібний вигляд і належить до ізотерми II типу. Встановлено, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару, адсорбція продовжується і далі. Це призводить до появи димолікулярного шару. Досліджено сумісне поглинання іонів купруму (II) та хрому (VI) в аніонній формі на природному цеоліті та визначено його адсорбційну здатність під час їхнього сумісного поглинання. Встановлено значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної форми хрому (Mylyanyk, Shkvirko, & Gumnytskyj, 2016b).

У стічних водах гальванічних виробництв часто знаходять після процесу хромування катіон хрому Cr³⁺, тому доцільно дослідити сумісне поглинання ка-

тійонів купруму та хрому (Mylyanyk, Shkvirko, & Gumnytskyj, 2016a; 2016b).

Мета дослідження – дослідити зміну елементного складу поверхні цеоліту внаслідок сорбції суміші катіонів важких металів зі стічних вод.

Матеріали та методика виконання роботи. Для проведення цього дослідження наважку мідного купоросу CuSO₄·5H₂O масою 3,93 г і хрому нітрату Cr(NO₃)₃·4,58 г вносили у колбу об'ємом 1 л. Солі розчинялись у дистильованій воді. Вміст ретельно перемішували до повного розчинення. розчин доводили до об'єму 1 л. У готовому розчині співвідношення масових кількостей іонів купруму та хрому становило 1:1.

З приготованого розчину відбирали 6 проб об'ємом: 2мл, 10 мл, 20 мл, 40 мл, 80 мл і 120 мл, 160 мл, 200 мл, і вносили у мірні колби об'ємом 200мл. Вміст кожної з проб доводили дистильованою водою до мітки та вносили у ємність наважку 2 г природного цеоліту.

Вміст кожної з проб перемішували і закривали кришкою для настоювання його впродовж трьох діб у термостаті за температури 20^{±0,5}°C. Через три доби розчин відфільтровували, а цеоліт висушували до постійної маси. За допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора визначили кількість поглинутих іонів купруму і хрому (Lure, 1989; Petruhin, 1987).

Енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L" призначено для визначення масової частки елементів з атомним номером від 12 (магній) до 92 (уран) в однорідних монолітних зразках. Для області призначення аналізатор є універсальним прямопоказувальним приладом, який оперативне без зміни калібрування і переналаштування визначає масові частки (%) хімічних елементів у зразках невідомого складу і довільної форми. Також за результатами визначення кількісного складу зразка аналізатор автоматично визначає концентрацію за чинними ГОС-Тами. В аналізаторі реалізовано метод енергодисперсного рентгенофлуорисцентного аналізу (РФА) речовин. Перевага цього методу перед іншими – повне збереження об'єкта аналізу від пошкоджень. Метод дає змогу визначити склад шару речовин аналізовано-

го об'єкта товщиною від 10 мкм до 1 мм залежно від щільності і складу шару. Принцип дії РФА полягає у збудженні атомів об'єкта контролю зовнішнім джерелом іонізаційного випромінювання та подальшої реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ) атомів. Енергія ХРВ однозначно пов'язана зі структурою рівня атома конкретного хімічного елемента.

Для якісного аналізу достатньо за допомогою рентгенівського спектрометра визначити енергію ліній ХРВ від об'єкта і за їх значенням ідентифікувати наявні елементи. Кількісний аналіз ґрунтується на твердженні пропорційності між інтенсивністю ХРВ елемента і його вмістом в об'єкті контролю.

Результати дослідження. Внаслідок аналізу заадсорбованого цеоліту на рентгенофлуорисцентному аналізаторі отримано дані щодо кількості поглинутих іонів важких металів (табл. 1). Елементний склад поверхні цеоліту наведено на рис. 1.

Табл. 1. Залежність кількості поглинутих катіонів важких металів цеолітом від їх концентрації у вихідному розчині

Концентрація іонів у вихідному розчині, кг/дм ³	Кількість поглинутих іонів важких металів, %	
	Купрум (Cu)	Хром (Cr)
0,01	0,628 ^{±0,019}	0,459 ^{±0,016}
0,05	29,026 ^{±0,159}	2,966 ^{±0,061}
0,1	28,631 ^{±0,158}	2,740 ^{±0,046}
0,2	35,591 ^{±0,385}	2,047 ^{±0,051}
0,4	43,728 ^{±0,360}	2,123 ^{±0,048}
0,6	37,096 ^{±0,286}	2,377 ^{±0,052}
0,8	41,604 ^{±0,181}	1,840 ^{±0,040}
1,0	47,380 ^{±0,255}	1,679 ^{±0,036}

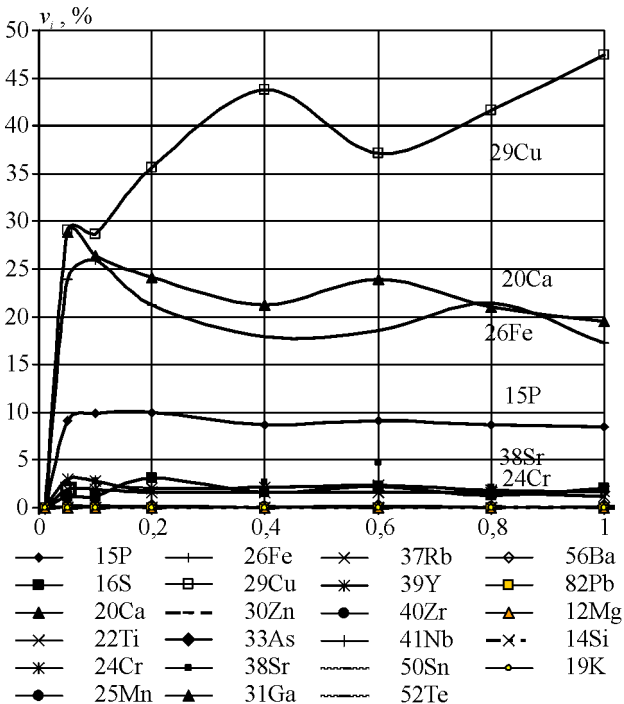


Рис. 1. Масові частки елементів на поверхні цеоліту залежно від початкової концентрації іонів Cr³⁺ та Cu²⁺ у розчині

Залежно від концентрації іонів важких металів у розчині змінюється їх концентрація на поверхні сорбенту (Lure, 1989; Petruhin, 1987). Аналізуючи результати експериментальних досліджень, бачимо, що іони

купруму значно краще поглинаються сорбентом, порівняно з іонами хрому. Незважаючи на однаку концентрацію іонів хрому та купруму, у розчині відбувається селективне вилучення Cu²⁺. Як видно з результатів експериментальних досліджень, концентрація купруму на поверхні сорбенту зростає від 0,628 % масових часток за концентрації 0,01 г/дм³ до 47,380 % масових часток за концентрації 1 г/дм³. Концентрація іонів хрому на поверхні сорбента після адсорбції мало залежить від збільшення концентрації Cr³⁺ у вихідному розчині.

Адсорбція іонів на поверхні сорбенту, що знаходиться в контакті з розчином, зумовлена силами електростатичної взаємодії, але вона не обов'язково є селективною. Існує кілька факторів, що впливають на здатність сорбенту поглинати цей чи інший тип іонів (Nikolskij, 1971). Нижче подано аналіз цих факторів.

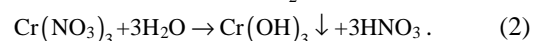
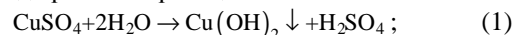
Розмір іона. Якщо всі інші фактори однакові, то в основному буде сорбуватися іон, що має приблизно той розмір, що й іон решітки, який він заміщає.

Ефект заряду іона. Якщо інші фактори однакові, то багатозарядний іон буде абсорбуватися легше, ніж однозарядний, тому що сила адсорбції частково залежить від електростатичної взаємодії між іоном і протилежно зарядженими центрами на поверхні сорбенту.

Концентраційний ефект. Якщо всі фактори однакові, то насамперед буде адсорбуватися іон, концентрація якого є більшою. Окрім цього, адсорбційна здатність будь-якого іона прямо пропорційна його концентрації в розчині. В умовах експерименту радіуси металів є близькими за розміром і знаходяться в одному періоді. Атомний радіус купруму є дещо більшим, ніж хрому R_{Cr} = 1,27 Å, R_{Cu} = 1,28 Å. За Гольдшмітом та Полінгом R_{Cr} = 0,35...0,52 Å, R_{Cu} = 0,98 Å. За Беловим і Бокієм R_{Cr(3+)} = 0,64 Å, R_{Cu(2+)} = 0,8 Å (Summ, 2007). Отже, незважаючи на те, що заряд іона хрому є вищим, очевидно, радіус атома має вирішальне значення у процесі сорбції. Це підтверджує кращу сорбцію купруму порівняно з хромом.

Згідно із законом Панета-Фаянса-Хана, якщо в розчині містяться два чи більше іонів, а інші фактори однакові, то насамперед буде сорбуватися той іон, що з одним із іонів кристалічної решітки сорбенту утворює сполуку з найменшою розчинністю.

У нашому випадку в розчині містяться однакові концентрації іонів купруму та хрому. Оскільки ці сполуки утворені сильними кислотами та слабкими основами, то в розчині відбувається гідроліз. Утворюється кислота та нерозчинні гідроксиди відповідних металів відповідно до рівняння реакцій:



Згідно з довідковими даними гідроксид купруму має значно меншу розчинність, ніж гідроксид хрому. Добутки розчинності утворених сполук наведено в табл. 2 (Lure, 1989).

Табл. 2. Добутки розчинності Cu(OH)₂ та Cr(OH)₃ залежно від кислотності середовища

Сполука	Добуток розчинності ДР	-lg (ДР)
Cr(OH) ₃	4,0 · 10 ⁻¹⁵	14,4
Cu(OH) ₂	1 · 10 ⁻¹⁹	19,0

Для відображення фазового складу двокомпонентного розчину важких металів побудовано діаграму у програмах MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) та HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database) (рис. 2).

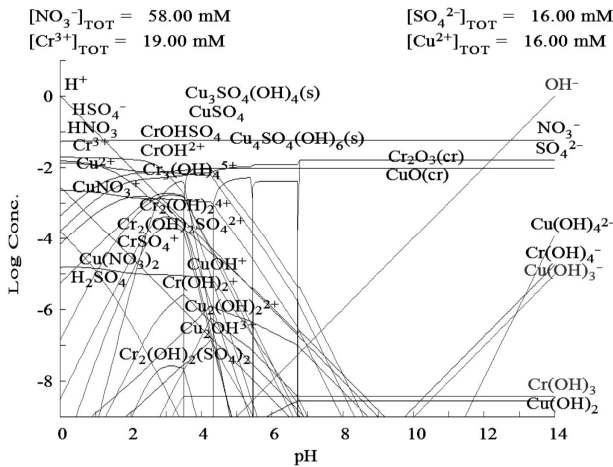


Рис. 2. Логарифмічна діаграма складу двокомпонентної системи залежно від pH

Аналізуючи діаграму, бачимо, що в розчині в інтервалі pH 0-3 містяться суто розчинні комплекси. За pH 3,7 утворюється нерозчинний Cr_2O_3 . В інтервалі pH 4-6 утворюються купруму гідрокосульфати, що є нерозчинними сполуками.

Якщо добуток розчинності $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який утворюється внаслідок гідролізу (1), дорівнює $1 \cdot 10^{-19}$ (Petruhin, 1987), концентрація Cu^{2+} в розчині на початку експерименту дорівнює $0,016$ моль/дм³, то, виходячи з цього значення pH початку осадження купруму буде таким:

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = DP_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-19};$$

$$pH = 14 - pOH =$$

$$= 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{[\text{Cu}^{2+}]}} \right) = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-19}}{0,016}} \right) = 5,39.$$

Якщо добуток розчинності $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який утворюється внаслідок гідролізу (2), дорівнює $4,0 \cdot 10^{-15}$ (Petruhin, 1987), концентрація Cr^{3+} у вихідному розчині на початку експерименту дорівнює $0,019$ моль/дм³, то, виходячи з цього значення pH початку осадження хрому буде таким:

$$[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = DP_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 4 \cdot 10^{-15};$$

$$pH = 14 - pOH =$$

$$= 14 - \left(-\lg \sqrt[3]{\frac{DP}{[\text{Cr}^{3+}]}} \right) = 14 - \left(-\lg \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-15}}{0,019}} \right) = 9,77.$$

Згідно з розрахунковими даними за фіксованих значень pH купрум буде швидше осаджуватись, ніж хром та згідно із законом Панета-Фаянса-Хана буде краще сорбуватися, що було встановлено експериментальним шляхом.

Очевидно, це і є причиною селективного вилучення купруму із двокомпонентної системи. Окрім цього,

це підтверджено попередніми дослідженнями (Myljanyk, Shkvirko, & Gumnyckyj, 2016a; 2016b).

У ході експериментальних досліджень виявлено зменшення вмісту кальцію, магнію, заліза та рідкоземельних металів на поверхні сорбенту. Це можна пояснити іонообмінною взаємодією іонів водню та важких металів з досліджуваних розчинів з цеолітом. Внаслідок цього вказані обмінні катіони переходять з поверхні сорбенту у розчин.

Висновки. Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгенофлюоресцентним методом після поглинання важких металів із двокомпонентної системи, що містить іони Cu^{2+} та Cr^{3+} . Теоретично обґрунтовано механізм сорбційного вилучення купруму та хрому з розчину. Встановлено, що на селективність вилучення металів має вплив радіус елемента та розчинність його гідроксидів. Розраховано умови осадження гідроксидів відповідних металів та побудовано логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи залежно від pH.

Перелік використаних джерел

Arhipova, G. I., Mudrak, O., & Zavertana, D. V. (2010). Vplyv nadlyshkovogo vmistu vazhkyh metaliv u pytnij vodi na organizm ljudy. *Visnyk NAU*, 1, pp. 232–235. [in Ukrainian].

Galarneau, A., Renzo, F. Di., Fajula, F., & Vedrine, J. (2001). *Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century*. Elsevier Science, Surface Science and Catalysis, p. 443.

Gomonay, V., Golub, N., Gomonay, P., & Szekeres, K. (1997). Preventing from ingress of radionuclides, heavy metals and other dangerous mutagenic factors into human and animal organisms. *Proceedings of the International Regional Seminar "Environment Protection: Modern Studies in Ecology and Microbiology"* (Vol. 2, pp. 90-96).

Kulyeva, T. Z., Lebedeva, N. N., Orbuh, V. I., Sultanov, Ch. A. (2009). Natural zeolite – clinoptilolite identification. *Fizika*, 3, pp. 43–45.

Lure, Yu. Yu. (1989). *Spravochnik po analiticheskoj himii*. Moscow: Himija, p. 448. [in Russian].

Myljanyk, O. V., Shkvirko, O. M., & Gumnyckyj, Ya. M. (2016a). Ochyshhennja stichnyh vod vid ioniv vazhkyh metaliv. *Zahyst navkolnyshnogo seredovyshcha. energooshhadnist. Zbalansovane pryrodokorystuvannja: Praci 4-go Mizhnarodnogo kongresu* (m. Lviv, 21-23 veresnja 2016 r.), pp. 127–128. [in Ukrainian].

Myljanyk, O. V., Shkvirko, O. M., & Gumnyckyj, Ya. M. (2016b). Statyka poglynnannja dvoch ioniv vazhkyh metaliv pryrodnym ceolitom. *Visnyk Nacionalnogo universytetu "Lvivska politehnika"*, 841 (series Himija, tehnologija rehovyn ta ih zastovuvannja), pp. 330–334. [in Ukrainian].

Nikolskij, B. P. (Ed.). (1971). *Spravochnik himika* (Vol. 2, Osnovnye svojstva neorganicheskikh i organicheskikh soedinenij). Leningrad: Himija, p. 1168. [in Russian].

Petruhina, O. M. (Ed.). (1987). *Praktikum po fiziko-himicheskim metodam analiza*. Moscow: Himija, p. 246. [in Russian].

Summ, B. D. (2007). *Osnovy kolloidnoj himii* (2nd ed.). Moscow: Akademiya, p. 240. [in Russian].

Sydorchuk, O. V., & Gumnyckyj, Ya. M. (2013). Sorbcija ioniv kuprumu iz vodnyh rozchyniv pryrodnym klynoptylolitom. *Visnyk Lvivskogo derzhavnogo universytetu bezpeky zhyttjedijalnosti*, 7, pp. 235–241. [in Ukrainian].

В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, О. В. Милянник, Л. М. Романюк

СОВМЕСТИМАЯ СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕДИ И ХРОМА С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Представлены результаты экспериментальных исследований совместной адсорбции катионов меди и хрома естественным цеолитом в статических условиях. Исследовано изменение химического состава поверхности цеолита в результате сорбции тяжелых металлов. Проанализировано влияние природы ионов и pH среды поглощения на селективность извлечения ионов тяжелых металлов цеолитом. Построена диаграмма состава раствора в зависимости от значений pH. Рассчитано значение pH начала осаждения соответствующих гидроксидов тяжелых металлов на поверхности цеолита. Объяснены причины селективного извлечения меди из двухкомпонентного раствора.

Ключевые слова: медь, хром, тяжелые металлы, адсорбция, цеолит.

V. V. Sabadash, Ya. M. Gumnitsky, A. V. Mylyanyk, L. M. Romaniuk

SIMULTANEOUS SORPTION OF COPPER AND CHROMIUM CATIONS TO WASTEWATER TREATMENT

Various industrial enterprises use heavy metals that are common and very toxic pollutants, resulting in polluting the ocean by the emissions from industrial and domestic effluents. Since all heavy metals and toxic maximum permissible concentration averages about 0.1 mg/l, for purification of waste water sorption it is appropriate to apply methods that allow removing least amounts of impurities. In this study we have investigated the change of the chemical composition of the surface of the zeolite as a result of sorption of heavy metals. We have also analysed the influence of the nature of the ions and pH selectivity in absorption of heavy metals removal zeolite. Thus the research has revealed that copper ions were absorbed by sorbent much better compared to chromium ions. Despite the equivalent concentrations of chromium and copper ions in the solution is the selective removal of Cu^{2+} . Secondly, the concentration of copper on the surface of sorbent increases. The concentration of chromium ions on the surface of the sorbent after adsorption was dependent on increasing the concentration of Cr^{3+} in the initial solution. Thirdly, the quantity reduction of calcium, magnesium, iron and rare earth metals on the surface of the sorbent were identified. This is due to the interaction of ion-exchange hydrogen ions and heavy metals from the test solution with zeolite. As a result, these exchange cations move from the surface of the sorbent into solution. We may come to the conclusion that the study objective is met. We defined elemental composition of the surface of the sorbent after heavy metals absorbing from the binary system containing ions Cu^{2+} and Cr^{3+} by X-ray fluorescence method. The mechanism of sorption extraction of copper and chromium from solution was theoretically considered. We have also established the selective extraction of metals depends of element radius and its hydroxides solubility. Conditions of hydroxides of the metals sedimentation have been calculated and logarithmic chart of two-component system, depending on the pH has been built.

Keywords: copper; chromium; heavy metals; adsorption; zeolite.

Інформація про авторів:

В. В. Сабадаш, канд. техн. наук, доцент, НУ "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.

Я. М. Гумницький, д-р техн. наук, професор, НУ "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.

E-mail: jgumnitsky@ukr.net

О. В. Милянник, аспірант, НУ "Львівська політехніка", м. Львів, Україна.

Л. М. Романюк, викладач, Екологічний коледж Львівського аграрного університету, м. Львів, Україна.