

УДК 542.924:541.127:546.26

**Т. Л. Рацитская¹, Л. А. Раскола¹, Т. А. Киосе¹, А. Н. Захария²,
В. В. Китайская¹**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,

¹ кафедра неорганической химии и химической экологии;² кафедра аналитической химии

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ 3D-МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМ И КИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Изучена адсорбция меди(II), кобальта(II) и марганца(II) из хлоридных и нитратных растворов природным и кислотномодифицированным клиноптилолитом. Изотермы адсорбции описаны уравнением Ленгмюра.

Определена область концентраций MeX_2 ($Me^{2+} = Cu, Co, Mn; X = Cl^-, NO_3^-$ монослойного заполнения ионами Me^{2+} поверхности природного и кислотномодифицированного клиноптилолита. Установлено, что в области формирования монослоя адсорбция ионов металлов из растворов MeX_2 протекает по ионообменному механизму.

Ключевые слова: озон, адсорбция, клиноптилолит

Адсорбция многих ионов переходных металлов природными цеолитами (клиноптилолит, морденит) достаточно хорошо изучена, поскольку эти цеолиты перспективны при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов [1–6].

Судя по данным [3–6], степень извлечения меди(II) из водных растворов существенно зависит от природы цеолита (клиноптилолит, морденит), способа его предварительной подготовки (прокаливание, кислотное модифицирование, фракционирование), а также анионного состава и pH раствора, из которого производят сорбцию ионов меди (II). Оптимизацию по этим параметрам осуществляют в основном в случае концентрирования и необходимости максимального извлечения меди(II). В ряде случаев адсорбцию меди(II), например, клиноптилолитом, исследуют при изменяющихся условиях в частности, ионной силе и pH раствора [4, 5]. По данным [3] величина сорбции меди(II) клиноптилолитом не зависит от pH раствора в диапазоне 4,5–5,5 и незначительно возрастает в области pH 6,3–6,6. По данным [5] адсорбция клиноптилолитом ионов Me^{2+} уменьшается в ряду $Co^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$, что коррелирует с увеличением радиусов аквакатионов $r_{Co^{2+}}(0,545 \text{ \AA}) < r_{Cu^{2+}}(0,73 \text{ \AA}) < r_{Mn^{2+}}(0,83 \text{ \AA})$. По другим данным [7] медь(II) лучше адсорбируется клиноптилолитом, чем кобальт(II) и приведен такой ряд селективной адсорбции ионов: $Pb^{2+} > NH_4^+ > Cu^{2+} \approx Cd^{2+} > Zn^{2+} \approx Co^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$.

Природные клиноптилолиты различного происхождения отличаются своими физико-химическими свойствами, поэтому, несмотря на обилие научной информации, исследование новых образцов является актуальным тем

более, что отсутствуют данные о сорбции Co(II), Mn(II) и Cu(II) кислотномодифицированными образцами клиноптилолита.

Материалы и методы исследования

Модифицирование клиноптилолита. Кислотнотермальное модифицирование природного клиноптилолита (П-Кл) осуществляли по следующей методике: 50 г исходного цеолита фракции 0,5–1,0 мм помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл 3М азотной кислоты и кипятили в течение 1 часа — Н-Кл(1). После кипячения образцы отмывали до отрицательной реакции на NO_3^- -ионы, затем сушили в воздушной среде при 110°C до постоянной массы.

Адсорбция ионов металлов. Навеску природного или кислотномодифицированного клиноптилолита ($\bar{d}_n = 0,75$ мм) массой 1 г помещали в стеклянный сосуд со 100 мл раствора соответствующей соли Co(II), Cu(II), Mn(II) заданной концентрации. Сорбцию ионов металлов осуществляли при 25°C в режиме интенсивного встряхивания в течение 4 часов. Величину адсорбции ионов металлов находили по разности концентраций в растворе до и после сорбции, с учетом их определения в промывных водах и относили к массе адсорбента. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли атомно-адсорбционным спектрофотометрическим методом на приборе «Сатурн» (пределы измерения, мкг/мл: Co = 0,1–5,0; Cu = 0,25–10; Mn = 0,2–4,0).

Результаты и их обсуждение

Нами изучена сорбция меди(II) и кобальта(II) из хлоридных и нитратных растворов, марганца(II) из хлоридного раствора природными (рис. 1а) и кислотномодифицированными (рис. 1б) образцами клиноптилолита. Из представленных данных можно сделать такие выводы. Изотермы сорбции ионов Co(II), Mn(II) и Cu(II) характеризуются подобием, независимо от природы клиноптилолита (П-Кл, Н-Кл(1)), катиона и аниона соли. Кислотное модифицирование клиноптилолита приводит к снижению адсорбции Co(II), Mn(II) и Cu(II), что обусловлено уменьшением центров адсорбции, в основном алюминия, в результате кислотнотермального модифицирования. Адсорбция Co(II) и Cu(II) из нитратных растворов соответствующих солей выше, чем из хлоридных растворов, что свидетельствует о конкурентной адсорбции — хлорид-ионы подавляют адсорбцию Co(II) и Cu(II).

Установлено (рис. 2), что по мере адсорбции Co(II), Mn(II) и Cu(II) равновесное значение pH раствора понижается и особенно интенсивно в области равновесных концентраций (C_p) от $5 \cdot 10^{-5}$ до $50 \cdot 10^{-5}$ моль/л; далее pH раствора практически не изменяется. Видно, что наиболее низкие значения pH наблюдаются при адсорбции Cu(II) из нитратных растворов как П-Кл (рис. 2а), так и Н-Кл(1) (рис. 2б). Полученные данные могут свидетельствовать о том, что в области низких значений C_p адсорбция ионов металлов осуществляется по ионообменному механизму.

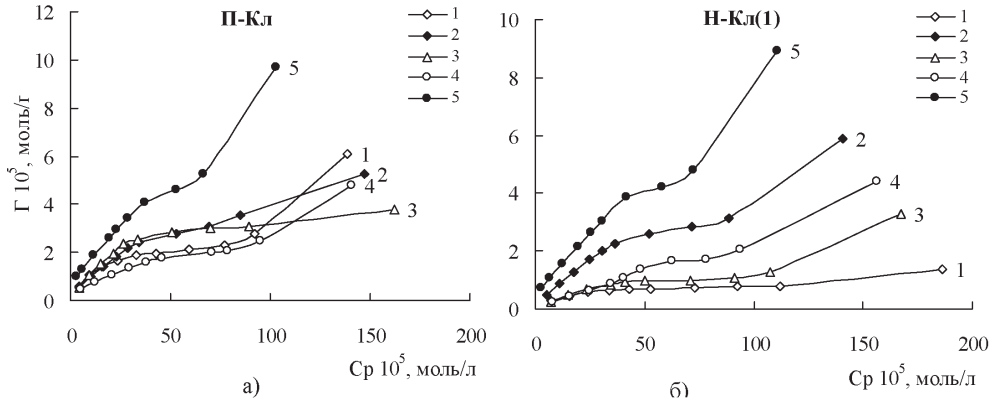


Рис. 1. Изотермы адсорбции Cu(II), Co(II) и Mn(II) природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом из водных растворов соответствующих солей: 1 — CoCl₂; 2 — Co(NO₃)₂; 3 — MnCl₂; 4 — CuCl₂; 5 — Cu(NO₃)₂

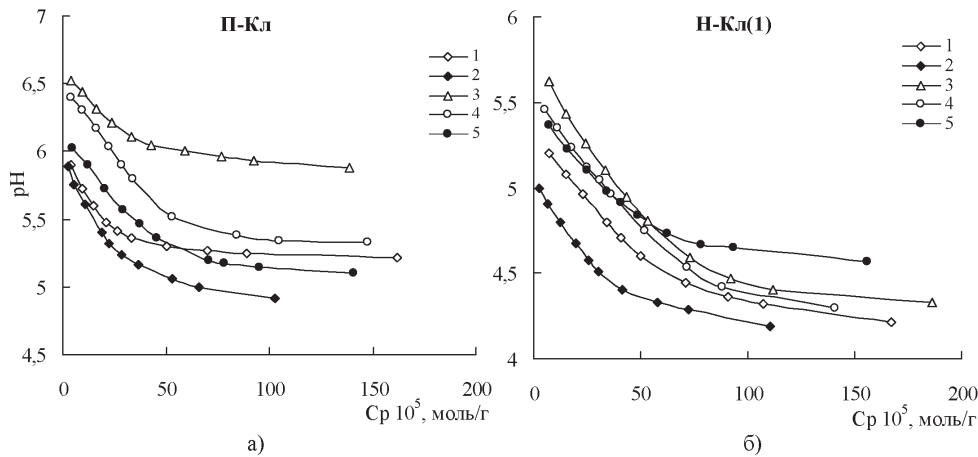


Рис. 2. Изменение равновесного значения pH от C_p для растворов соответствующих солей металлов после их адсорбции природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом: 1 — CoCl₂; 2 — Co(NO₃)₂; 3 — MnCl₂; 4 — CuCl₂; 5 — Cu(NO₃)₂

Для математического описания сорбции ионов Co(II), Mn(II) и Cu(II), протекающей при изменяющихся ионной силе и pH раствора, как и во многих работах [4, 5, 8, 9], используется линейное уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{\Gamma_{Me^{2+}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty K}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C_p, \quad (1)$$

где C_p — равновесная концентрация Me²⁺, моль/л; Γ_{Me²⁺} — величина удельной адсорбции при равновесной концентрации, моль/г; Γ_∞ — предельная величина удельной адсорбции, соответствующая монослойному заполне-

нию адсорбента, моль/г; K — константа, определяющая адсорбируемость Me^{2+} (средство адсорбата к адсорбенту), л/моль.

Судя по данным рис.3 линейная зависимость реализуется в области равновесных концентраций Me^{2+} от $5 \cdot 10^{-5}$ до $40 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

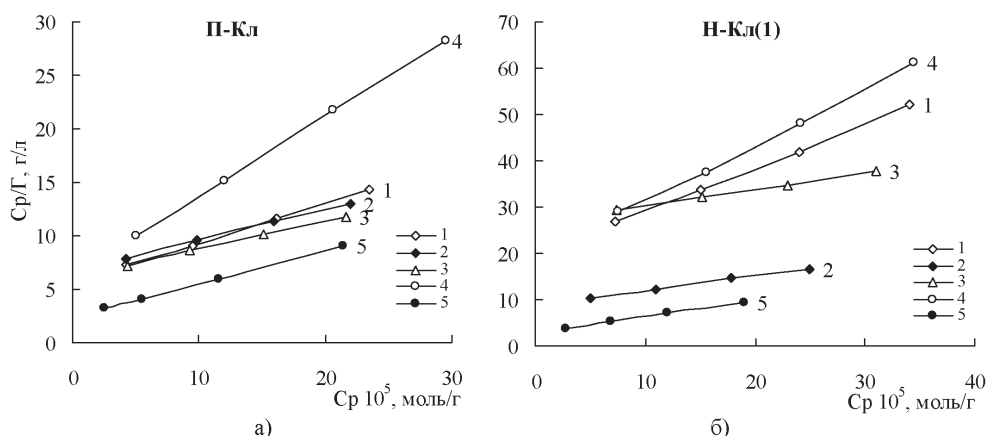


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции ионов $Co(II)$, $Mn(II)$ и $Cu(II)$ природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом из водных растворов соответствующих солей в координатах приведенного уравнения Ленгмюра: 1- $CoCl_2$; 2 — $Co(NO_3)_2$; 3 — $MnCl_2$; 4 — $CuCl_2$; 5 — $Cu(NO_3)_2$

Параметры уравнения Ленгмюра и статистическое совпадение сорбционных данных с этим уравнением (коэффициент корреляции R^2) представлены в таблице.

Таблица

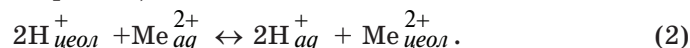
Характеристические параметры (Γ_∞ , K) и коэффициент корреляции (R^2) экспериментальных данных, соответствующих уравнению Ленгмюра

Система	Константы уравнения Ленгмюра		R^2
	$\Gamma_\infty \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-3}$, л/моль	
$Cu(NO_3)_2$ /П-Кл	3,20	6,49	0.99
$CuCl_2$ /П-Кл	2,12	7,79	0.99
$Co(NO_3)_2$ /П-Кл	3,87	6,62	0.99
$CoCl_2$ /П-Кл	3,30	6,50	0.99
$MnCl_2$ /П-Кл	1,60	8,47	0.99
$Cu(NO_3)_2$ /Н-Кл(1)	2,55	3,96	0.99
$CuCl_2$ /Н-Кл(1)	1,60	3,21	0.99
$Co(NO_3)_2$ /Н-Кл(1)	3,10	3,57	0.99
$CoCl_2$ /Н-Кл(1)	1,98	5,49	0.99
$MnCl_2$ /Н-Кл(1)	0,33	5,43	0.99

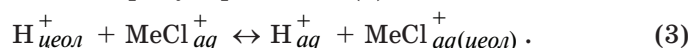
Видно, что уравнение Ленгмюра хорошо описывает данные по сорбции Me^{2+} , при этом все значения R^2 близки к единице. Согласно значению параметра Γ_{∞} , сорбция $Co(II)$ и $Cu(II)$ природным и кислотнo-мoдифицирoванными образцами клинoптилолита из нитратных растворов выше, чем из хлоридных растворов. Это объясняется тем, что, в отличие от нитрат-иона, хлорид-ион хорошо адсорбируется клинoптилолитом и подавляет адсорбцию кобальта(II) и меди(II). Аналогичный результат получен при исследовании сорбции меди(II) природным клинoптилолитом (Северная Греция) из нитратных и хлоридных растворов [4].

Для П-Кл и Н-Кл(1), независимо от природы аниона Cl^- , NO_3^- , наблюдается одинаковая последовательность изменения величины параметра Γ_{∞} , а именно $Co^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$, что согласуется с рядом, полученным авторами [5]. При анализе значений константы K установлено, что сродство ионов металлов к адсорбенту, определяется и формой клинoптилолита (П-Кл, Н-Кл(1)), и природой аниона. Так в присутствии хлорид-ионов сродство ионов металлов к природному клинoптилолиту заметно уменьшается в ряду $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$, а в случае Н-Кл(1) эта последовательность нарушается и выглядит так $Co^{2+} \sim Mn^{2+} < Cu^{2+}$. В целом кислотнo-мoдифицирoванный клинoптилолит обладает меньшим сродством к ионам меди(II), кобальта(II) и марганца(II), чем природный.

На основании полученных данных, а также общетеоретических положений по адсорбции ионов металлов цеолитами [1, 2] можно заключить, что в области формирования монослоя адсорбция Me^{2+} из растворов $Me(NO_3)_2$ и $MeCl_2$ протекает по ионообменному механизму, о чем свидетельствует понижение равновесного значения pH, обусловленное обменом ионов водорода твердой фазы цеолита ($H_{цеол}^+$) на ионы Me_{aq}^{2+} из раствора (без учета природы обмениваемого протона):



В случае системы $MeCl_2/Кл$ нельзя не учитывать адсорбцию хлорид-ионов и наличие в растворе, хотя и в малой доле, комплексной формы $MeCl_{aq}^+$, а следовательно, протекания наряду с реакцией (2) и такого обмена



По завершении формирования монослоя равновесное значение pH для каждой адсорбционной системы остается постоянным, что указывает на физический характер дальнейшей адсорбции кобальта(II), марганца(II) и меди(II).

Таким образом, определена область равновесных концентраций MeX_2 ($X = Cl^-, NO_3^-$), которой происходит монослойное заполнение ионами Me^{2+} поверхности природного и кислотнo-мoдифицирoванного клинoптилолита, что позволит определить вклад химически и физически адсорбированных солей MeX_2 в активность катализаторов $MeX_2/П-Кл$ или $MeX_2/Н-Кл(1)$, например, в реакции разложения озона.

Литература

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976 — 778 с.
2. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
3. Adsorption of copper on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, I. O. Lebedynets, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Vasylechko, V. P. Zakordonskiy // Adsorption Sci. Technol. — 1996. — V. 14. — N 5. — P. 267–277.
4. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite/ Doula M. K., Ioannou A. // Micropor. Mezopor. Mater. — 2003. — V. 58. — Iss. 2. — P. 115–130.
5. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / Erdem E., Karapinar N., Donat R. // J. Colloid Interface Sci. — 2004. — V. 280. — N 2. — P. 309–314.
6. Investigations of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts of copper and cadmium / V. O. Vasylechko, I. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // Chem. Anal. — 1999. — T. 44. — N 5. — S. 1013–1024.
7. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research / Armbruster T. // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2001. — Vol. 135. — P. 13–27.
8. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Ионнообменные равновесия на палыгорските // Укр. хим. журн. — 1976. — Т. 42, № 9. — С. 939–943.
9. Овчаренко Ф. Д., Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И. Ионнообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов // Укр. хим. журн. — 1975. — Т. 41, № 1. — С. 5–10.

Т. Л. Ракитська¹, Л. А. Раскола¹, Т. О. Кюсе¹, О. М. Захарія²,
В. В. Китайська¹

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

¹кафедра неорганічної хімії та хімічної екології;

²кафедра аналітичної хімії

вул. Дворянська, 2, Одеса, 64026, Україна

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЗД-МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ТА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИМ КЛІНОПТИЛОЛІТОМ

Резюме

Вивчено адсорбцію купрум(II), кобальту(II) і мангану(II) з хлоридних та нітратних розчинів природним і кислотно-модифікованим кліноптилолітом. Ізотерми адсорбції описані рівнянням Ленгмюра. Визначено область концентрацій MeX_2 ($Me^{2+} = Cu, Co, Mn$; $X = Cl^-, NO_3^-$) моношарового заповнення іонами Me^{2+} поверхні природного і кислотно-модифікованого кліноптилоліту. Встановлено, що в області формування моношару адсорбція іонів металів з розчинів MeX_2 перебігає по іонообмінному механізму.

Ключові слова: озон, кліноптилоліт, адсорбція.

**T. L. Rakitskaya¹, L. A. Raskola¹, T. A. Kiose¹, A. N. Zakharia²,
V. V. Kitaiskaya¹**

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya St., 2, 65082, Odessa,
Ukraine

¹Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology;

²Department of Analytical Chemistry

ADSORPTION OF 3d METAL IONS BY NATURAL AND ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE

Summary

The adsorption of copper(II), cobalt(II), and manganese(II) from their chloride and nitrate solutions by natural and acid-modified clinoptilolite samples has been studied. The adsorption isotherms have been described by Langmuir equation. The range of MeX_2 concentrations ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Co^{2+} , and Mn^{2+} ; $\text{X} = \text{Cl}^-$ and NO_3^-) corresponding to the monolayer covering of the natural and acid-modified clinoptilolite surface by Me^{2+} ions have been determined. The adsorption of the metal ions from MeX_2 solutions in the range of monolayer formation has been found to occur according to the ion-exchange mechanism.

Key words: ozone, clinoptilolite, adsorption.