

УДК 66.047.45

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗДАТНОСТІ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ ДО АДСОРБЦІЇ ІОНІВ ЦИНКУ**С. Б. Большанина, І. Г. Воробйова**

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40024, Україна. E-mail: svet.bolshanina@gmail.com, invor@i.ua

Н. М. Гловин

ВП НУБіП України "Бережанський агротехнічний інститут"

вул. Академічна, 20, м. Бережани, Тернопільська обл., 47501, Україна. E-mail: nmglovyn@gmail.com

М. С. Мальований

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

З метою оцінки ефективності використання місцевих глинистих мінералів у природоохоронних технологіях, досліджували адсорбцію іонів цинку на глинистих мінералах Сумщини. 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. Експериментально підтверджена залежність адсорбційних властивостей зразків від якісних і кількісних показників їх мінерального складу. Встановлена сорбційна ємність глинистих мінералів для іонів цинку. Виявлено погіршення адсорбційної здатності глинистих зразків за умови збільшення концентрації цинк сульфату у вихідному розчині як результату руйнації глинистих мінералів гідролізною кислотою.

Ключові слова: адсорбція, ізотерми адсорбції, концентрація, розчини.**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТЫХ СОРБЕНТОВ К АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА****С. Б. Большанина, И. Г. Воробьева**

Сумский государственный университет

ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40024, Украина. E-mail: svet.bolshanina@gmail.com, invor@i.ua

Н. М. Гловин

ОП НУБіП Украины "Бережанский агротехнический институт"

ул. Академическая, 20, г. Бережаны, Тернопольская обл., 47501, Украина. E-mail: nmglovyn@gmail.com

М. С. Малеваний

Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, г. Львов, 79013, Украина. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

С целью оценки эффективности использования местных глинистых минералов в природоохранных технологиях, исследовали адсорбцию ионов цинка на глинистых минералах Сумщины. Изучены изотермы адсорбции, получены и проанализированы константы в уравнениях Ленгмюра и Фрейндлиха, по значениям которых можно прогнозировать адсорбционные свойства местных глин в отношении поглощения и удержания в своей структуре ионов цинка. Экспериментально подтверждена зависимость адсорбционных свойств образцов от качественных и количественных показателей их минерального состава. Определена сорбционная емкость глинистых минералов для ионов цинка. Вывявлено ухудшение адсорбционной способности глинистых образцов при увеличении концентрации сульфата цинка в исходном растворе как результата разрушения глинистых минералов гидрозной кислотой.

Ключевые слова: адсорбция, изотермы адсорбции, концентрация, растворы.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Причиною забруднення поверхневих і підземних вод в Україні є нарошення кількості шламосховищ, териконів, звалищ, в яких щорічно накопичується 1500 т твердих відходів.

Потенційно небезпечними є сховища та майданчики для зберігання шламів гальванічного виробництва низки промислових підприємств м. Суми (АТ Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання ім. Фрунзе, АТ «Насосенергомаш») та найбільших міст Сумської області (ВАТ Роменський завод «Тракторозапчастина», ВАТ «Конотопський арматурний завод», завод «Імпульс» в м. Шостка), особливо ті, що містять гальванічні шлами з осаджувачем вапняним молоком (3-й клас безпеки) та шлами, здобуті під час процесу електрокоагуляційного очищення та у випадку використання залізовмісних реагентів (2-й клас безпеки) [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Важкі метали, що містяться в гальваношламах, потрапляють до ґрунтових вод, вимиваються зі стічними водами і потрапляють в природні водні об'єкти. Акумуляція цих сполук в організмі негативно позначається на життєво важливих функціях гідробіонтів. Окрім того, високий вміст таких металів, як Ферум і Цинк унеможливує використання води в деяких технологічних процесах. Вирішення цих питань вимагає впровадження екологічно безпечних, ефективних і водночас економічно доцільних технологій мінімізації вмісту у воді сполук важких металів.

Метою роботи є проведення досліджень адсорбції іонів цинку на глинистих мінералах Сумщини для встановлення ефективності використання місцевих глинистих мінералів в технологіях очищення стоків, а також можливого використання їх як техногенних геохімічних бар'єрів для створення екрану в основі шламосховища.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Як адсорбенти використовували глини, хімічний склад яких становив:

– зразок № 1 (родовище с. Руднівка Сумського району) (%): SiO₂ – 63,22; Al₂O₃ – 18,24; Fe₂O₃ – 7,0; TiO₂ – 1,27; CaO – 2,677; MgO – 0,82; в.п.п. – 7,65;

– зразок № 2 (родовище с. Степанівка Сумського району) (%): SiO₂ – 75,39; Al₂O₃ – 7,34; Fe₂O₃ – 1,95; CaO, MgO – 4,9; в.п.п. – 5,60.

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

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

де C₀ – вихідна концентрація адсорбату в моль-екв/л, C – рівноважна концентрація адсорбату в моль-екв/л, V – об'єм розчину адсорбату в л; m_{еквZn²⁺} – маса еквівалентна Zn; m – маса адсорбенту в г, A – показник адсорбції, мг/г.

Одержані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика показників адсорбції іонів Zn²⁺ на адсорбентах

| Адсорбент 1 | | Адсорбент 2 | |
|-----------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------|
| C _{рівноважна} (Zn ²⁺), моль/л | Показник адсорбції A, мг/г | C _{рівноважна} (Zn ²⁺), моль/л | Показник адсорбції A, мг/г |
| 0,340 | 13,80 | 0,410 | 11,13 |
| 0,230 | 13,08 | 0,235 | 11,45 |
| 0,098 | 4,09 | 0,100 | 3,27 |
| 0,056 | 3,25 | 0,064 | 2,20 |
| 0,040 | 3,27 | 0,045 | 1,64 |

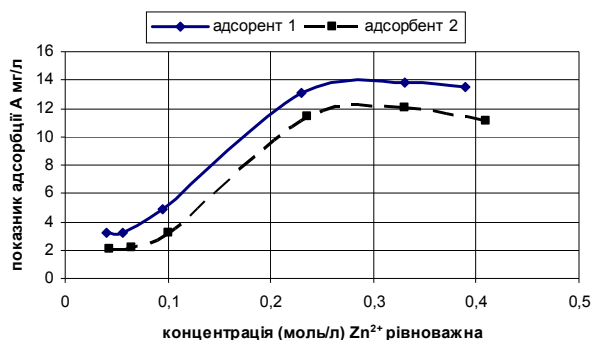


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції іонів цинку на глинистих адсорбентах

Для опису експериментальних даних застосовували рівняння ізотерми Фрейндліха:

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

де β і 1/n – відповідні емпіричні коефіцієнти.

Для їх знаходження будували ізотерми адсорбції Zn²⁺ на різних зразках глини у логарифмічній залежності lgA – (lgC) (рис. 2). Логарифмуючи рівняння Фрейндліха, отримуємо рівняння прямої лінії:

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

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

Крім рівняння Фрейндліха, хід експериментальної ізотерми за різних значень рівноважних концентрацій розчиненої речовини достовірно описує рівняння Ленгмюра.

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

Для знаходження коефіцієнтів в рівнянні Ленгмюра будували графік лінійної залежності 1/A – 1/C:

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

де A_{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 тренду, знаходили кореляційний коефіцієнт апроксимації R².

Таблиця 2 – Аналіз констант в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха

| Адсорбент | В координатах Фрейндліха | | | |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------|----------------|
| | рівняння | 1/n | β | R ² |
| Адсорбент 1 | A = βc ^{1/n} | 0,73 | 0,04 | 0,95 |
| Адсорбент 2 | | 0,89 | 0,004 | 0,93 |
| В координатах Ленгмюра | | | | |
| Адсорбент | рівняння | K | A _{макс} мг/г | R ² |
| Адсорбент 1 | A = A _{макс} C / (K + C) | 6·10 ⁻⁵ | 25 | 0,9 |
| Адсорбент 2 | | 1·10 ⁻⁴ | 20 | 0,9 |

Аналіз одержаних результатів доводить, що процес адсорбції глинистими матеріалами іонів Zn²⁺ носить неоднозначний характер. Це пов'язано зі складом глинистих мінералів. Як видно із рис. 1, показник адсорбції на адсорбенті „1” має дещо вищі показники для всіх значень рівноважних концентрацій іонів цинку в розчинах.

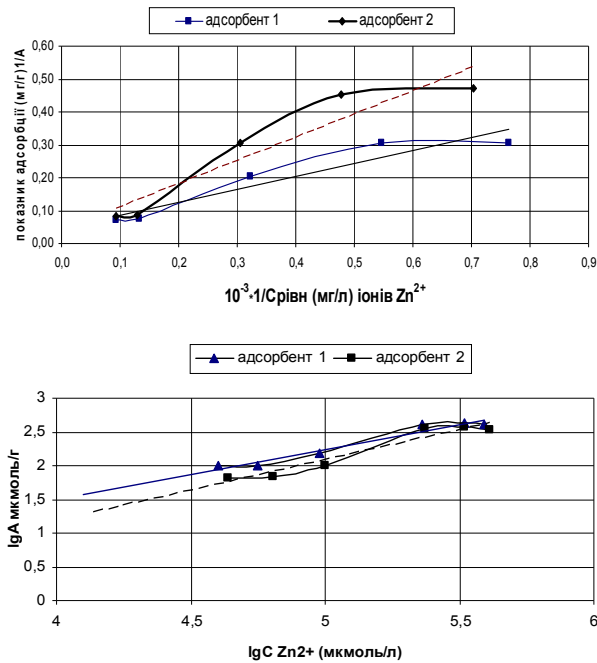


Рисунок 2 – Ізотерми адсорбції іонів цинку Zn²⁺ на глинистих адсорбентах в координатах Фрейндліха та Ленгмюра

Це пов'язано із мінералогічною складовою мінералу. Попередніми дослідженнями було встановлено, що до складу адсорбенту „1” входить більшою мірою ніж у адсорбенті „2” мінерали смектинової групи (монтморилоніт) [2, 3]. Присутність в адсорбенті саме таких складових забезпечує більш високі адсорбційні якості глини. Тому й ізотерма адсорбції іонів на цьому адсорбенті розташована дещо вище.

Крім зазначених мінералів, у глинах зустрічаються й інші складові, що практично не беруть участі в процесах адсорбції. Певною мірою в мінералах присутні також обмінні іони феруму, магнію, кальцію. Як видно з рис. 1., у випадку збільшення концентрації солі сульфату цинку у розчині (більше 0,3 моль-екв/л) спостерігається зменшення адсорбційної здатності. Показник адсорбції зменшується як на адсорбенті „1”, так і на адсорбенті „2”. Причиною такого явища, ймовірно, є процес вимивання зі складу глин у фільтрат іонів двоцвалентних металів (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺) за рахунок збільшення концентрації сульфатної кислоти, що утворюється в розчині солі внаслідок гідролізу. Наявність таких іонів може заважати титриметричному 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 зі збільшенням концентрації солі є наслідком процесу кислотної руйнації мінеральної складової глин унаслідок процесів гідролізу.

З даних рис. 2 і табл. 2 видно, що одержанні експериментальні дані описуються достовірно як рівнянням Ленгмюра, так і рівнянням Фрейндліха. Про це свідчать коефіцієнти кореляції R². Незва-

жаючи на те, що рівняння Фрейндліха носить емпіричний характер, але в низці робіт у хімії природних мінералів показано, що саме рівняння Фрейндліха доцільно застосовувати для характеристики сорбційних процесів [4]. Це пов'язано з тим, що з рівняння Фрейндліха можна прогнозувати енергетичну неоднорідність поверхневих сорбційних центрів. Мірою енергетичної неоднорідності поверхні є коефіцієнт 1/n: чим ближче значення цього коефіцієнту до одиниці, тим більш однорідною є поверхня. Енергетичну неоднорідність поверхні глинистих мінералів здатні забезпечувати іонообмінні центри. До таких центрів належать місця розірваних кремній- або алюмоокисневих зв'язків, що локалізовані на бокових гранях мінералів і розташовані на базальних поверхнях обмінні катіони. Аналіз коефіцієнтів 1/n у рівнянні Фрейндліха (табл. 2) дає можливість вести мову про неоднорідність поверхонь як у адсорбенту № 1, так і у адсорбенту №2. Однак неоднорідність сорбенту „1” більша, що призводить до незначного покращення його адсорбційних властивостей за рахунок енергетичної неоднорідності поверхні. Це підтверджується як на простих ізотермах (рис. 1), де крива ізотерми для адсорбенту „2” займає нижче положення порівняно із адсорбентом „1”, так і на ізотермах в координатах Фрейндліха та обернених Ленгмюра (1/A – 1/C).

Коефіцієнт К у рівнянні Ленгмюра є величиною, що характеризує глибину перебігу процесу через відношення констант швидкості реакції адсорбції $k_{адс}$ та десорбції $k_{дес}$: $K = \frac{k_{адс}}{k_{дес}}$. У нашому випадку

зниження показника К для адсорбенту „1” указує на швидке встановлення рівноваги адсорбції вже за незначних концентрацій іонів цинку у розчині.

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

Висновки. Таким чином, адсорбція іонів цинку на зразках глин різної мінеральної складової дові, що:

- на процеси адсорбції іонів цинку на глинистих сорбентах певною мірою впливає мінеральна складова зразків глин. Якщо в складі сорбентів є смектинові мінерали, процес адсорбції іонів цинку дещо покращується;

- у процесі збільшення концентрації солі у вихідному розчині відбувається процес руйнації глинистих мінералів гідролізною кислотою і, як наслідок, вимивання у розчин катіонів інших металів зі складу глин. Даний процес спостерігається для вихідних концентрацій солей, що перевищують показник 0,3 моль-екв/л.

ЛІТЕРАТУРА

1. Большаніна С.Б., Дудченко В.Д. Аналіз екологічного стану поверхневих вод Сумської області. // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія «Механізація та автоматизація вироб. процесів». – 2004. – Вип. 11. – С. 116–119.

2. Дудченко В.Д., Чиванов В.Д., Дербенев А.Ф. Растровая электронная микроскопия в исследовании параметра «структура–химический состав–адсорбционные свойства» глинистых минералов // XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ–2009), 31 мая–3

июня 2009 г.: тезисы докл. – Черноголовка, 2009. – С. 192.

3. Захарко Я.М., Дудченко В.Д., Большаніна С.Б. Аналіз мікроструктури глинистих мінералів Сумської області // Вісник національного університету Львівська політехніка. – 2008. – № 609. – С. 239–242.

4. Мальований М.С., Большаніна С.Б., Дудченко В.Д. Дослідження ізотерми адсорбції іонів Fe^{2+} на природних глинистих мінералах Сумської області // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2006. – № 6. – С. 17–21.

INVESTIGATION OF ZINC IONS ADSORPTION CAPACITY OF CLAY SORBENTS

S. Bolshanina, I. Vorobijova

Sumy State University

vul. Rymysrogo-Korsakova, 2, Sumy, 40024, Ukraine. E-mail: svet.bolshanina@gmail.com, invor@i.ua

N. Glovyn

Branch of National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine «Berezhansk Agrotechnical Institute»

vul. Academichna, 20, Berezhany, 47501, Ukraine. E-mail: nmglovyn@gmail.com

M. Malovanyy

National University «Lviv Polytechnic»

vul. S. Bandery, 12, Lviv, 79013, Ukraine. E-mail: mmal@polynet.lviv.ua

In order to evaluate the use efficiency of local clay minerals in environmental technologies, the authors have investigated the zinc ions adsorption by clay mineral deposits in the Sumy region. Within the frame of research the adsorption isotherms were studied and the constants in the equations of Langmuir and Freundlichbythe were analyzed, values of which allow forecasting the adsorption properties of local clays as for zinc ions absorption and withholding in their structures. Also, it was experimentally tested the dependence of the adsorption properties of samples on qualitative and quantitative indicators of their mineral composition. Sorption capacity of clay minerals for zinc ions was determined. It was revealed the deterioration of the clay samples absorption capacity with increasing the concentration of zinc sulfate in the feed solution as a result of the clay minerals destruction by hydrolysis acid.

Key words: adsorption, adsorption isotherms, concentration, solutions.

REFERENCES

1. Bolshanina, S.B., Dudchenko, V.D. (2004), «Analysis of the ecological status of Sumy region surface waters», *Visnyk Sumskogo Natsionalnogo Agrarnogo Universitetu*. Series «Mekhanizatsiya ta avtomatizatsiya vyrobnychych protsessiv», no. 11, pp. 116–119.

2. Dudchenko, V.D., Chivanov, V.D., Derbenev, A.F. (2009), «Scanning electron microscopy in research of the parameter «structure-chemical composition- adsorption properties» of clay minerals», *Materials of XVI Russian symposium in scanning electron microscopy and analytical methods of solids investigation (SEM–2009)*, 31 May–3 June, Chernogolovka, Ukraine, p.192.

3. Zakharko, M., Dudchenko, V.D., Bolshanina, S.B. (2008), «The analysis of the microstructure of Sumy region clay minerals», *Journal of National University "Lviv Polytechnic"*, no. 609, pp. 239–242.

4. Malovanyy, M., Bolshanina, S.B., Dudchenko, V.D. (2006), «Investigation of Fe^{2+} ions adsorption isotherm in natural clay minerals of Sumy region», *Ecology Environment and Safety*, no.6, pp.17–21.

Стаття надійшла 10.07.2013.