

УДК 542.924:541.127:546.26

**Т. Л. Ракитская<sup>1</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, Т. А. Киосе<sup>1</sup>, А. Н. Захария<sup>2</sup>,  
В. В. Китайская<sup>1</sup>**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,

<sup>1</sup> кафедра неорганической химии и химической экологии;<sup>2</sup> 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 кислотно-модифицированным 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 кислотно-модифицированного 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  $\text{NO}_3^-$ -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.

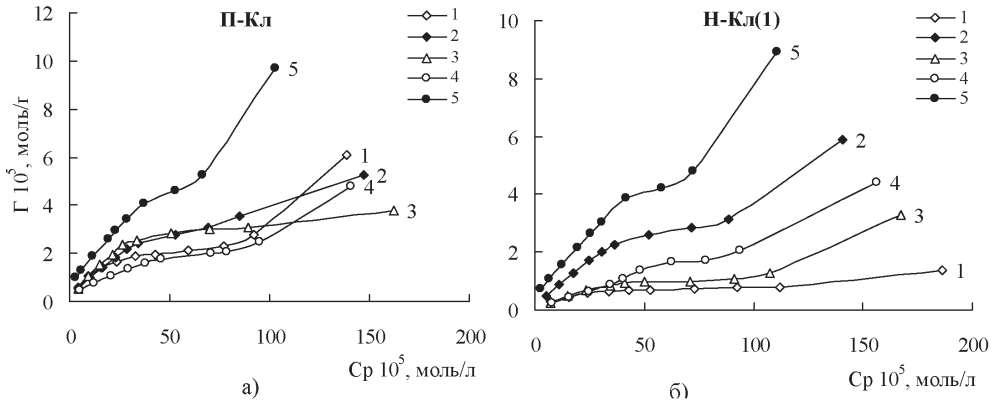


Рис. 1. Изотермы адсорбции Cu(II), Co(II) и Mn(II) природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом из водных растворов соответствующих солей: 1 —  $\text{CoCl}_2$ ; 2 —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 —  $\text{MnCl}_2$ ; 4 —  $\text{CuCl}_2$ ; 5 —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

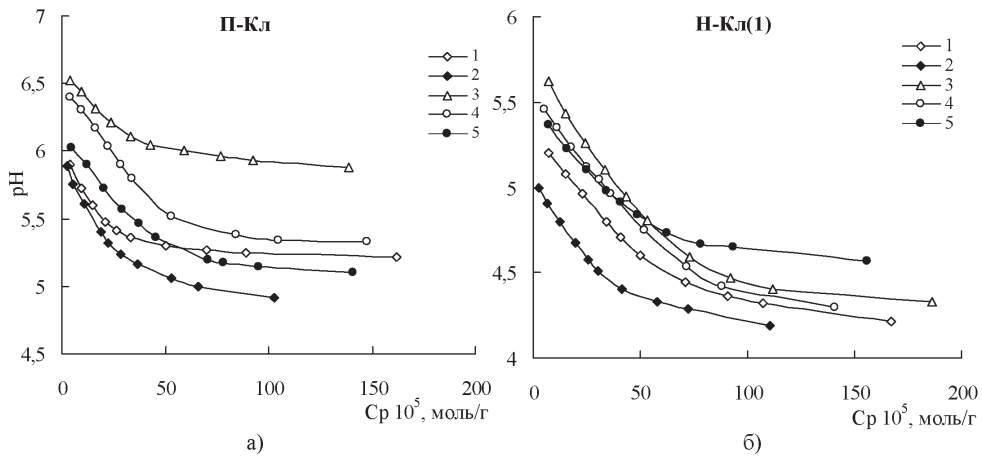


Рис. 2. Изменение равновесного значения pH от  $C_p$  для растворов соответствующих солей металлов после их адсорбции природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом: 1 —  $\text{CoCl}_2$ ; 2 —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 —  $\text{MnCl}_2$ ; 4 —  $\text{CuCl}_2$ ; 5 —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

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:

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

где  $C_p$  — равновесная концентрация  $\text{Me}^{2+}$ , моль/л;  $\Gamma_{\text{Me}^{2+}}$  — величина удельной адсорбции при равновесной концентрации, моль/г;  $\Gamma_{\infty}$  — предельная величина удельной адсорбции, соответствующая монослойному заполне-

нию адсорбента, моль/г;  $K$  — константа, определяющая адсорбируемость  $Me^{2+}$  (сродство 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.

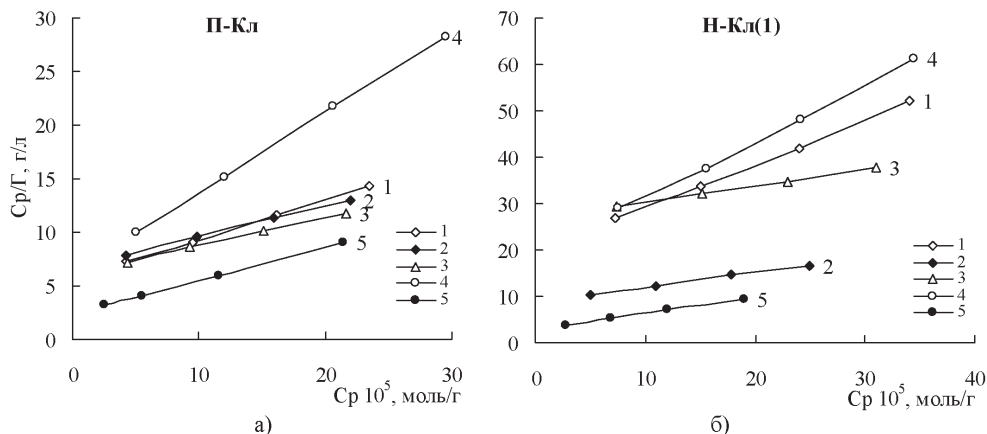


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции ионов  $Co(II)$ ,  $Mn(II)$  и  $Cu(II)$  природным (а) и кислотно-модифицированным (б) клиноптилолитом из водных растворов соответствующих солей в координатах приведенного уравнения Ленгмюра: 1-  $CoCl_2$ ; 2 —  $Co(NO_3)_2$ ; 3 —  $MnCl_2$ ; 4 —  $CuCl_2$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

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

Таблица

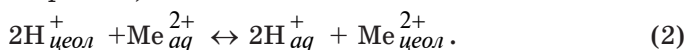
**Характеристические параметры ( $\Gamma_\infty$ ,  $K$ ) и коэффициент корреляции ( $R^2$ ) экспериментальных данных, соответствующих уравнению Ленгмюра**

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

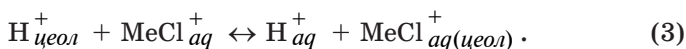
Видно, что уравнение Ленгмюра хорошо описывает данные по сорбции  $Me^{2+}$ , при этом все значения  $R^2$  близки к единице. Согласно значению параметра  $\Gamma_{\infty}$ , сорбция  $Co(II)$  и  $Cu(II)$  природным и кислотно-модифицированными образцами клиноптилолита из нитратных растворов выше, чем из хлоридных растворов. Это объясняется тем, что, в отличие от нитрат-иона, хлорид-ион хорошо адсорбируется клиноптилолитом и подавляет адсорбцию кобальта(II) и меди(II). Аналогичный результат получен при исследовании сорбции меди(II) природным клиноптилолитом (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  $\Gamma_{\infty}$ , 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 клиноптилолита (П-Кл, Н-Кл(1)), и природой аниона. Так в присутствии хлорид-ионов сродство ионов металлов к природному клиноптилолиту заметно уменьшается в ряду  $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ , а в случае Н-Кл(1) эта последовательность нарушается и выглядит так  $Co^{2+} \approx Mn^{2+} < Cu^{2+}$ . В целом кислотно-модифицированный клиноптилолит 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 кислотно-модифицированного клиноптилолита, 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. Lebeda, 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. Ионообменные равновесия на палыгорските // Укр. хим. журн. — 1976. — Т. 42, № 9. — С. 939–943.
9. Овчаренко Ф. Д., Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И. Ионообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов // Укр. хим. журн. — 1975. — Т. 41, № 1. — С. 5–10.

Т. Л. Ракитська<sup>1</sup>, Л. А. Раскола<sup>1</sup>, Т. О. Кюсе<sup>1</sup>, О. М. Захарія<sup>2</sup>,  
В. В. Китайська<sup>1</sup>

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

<sup>1</sup>кафедра неорганічної хімії та хімічної екології;

<sup>2</sup>кафедра аналітичної хімії

вул. Дворянська, 2, Одеса, 64026, Україна

## АДСОРБЦІЯ ІОНІВ ЗД-МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ТА КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИМ КЛІНОПТИЛОЛІТОМ

### Резюме

Вивчено адсорбцію купруму(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. Rakitskaya<sup>1</sup>, L. A. Raskola<sup>1</sup>, T. A. Kiose<sup>1</sup>, A. N. Zakharia<sup>2</sup>,  
V. V. Kitaiskaya<sup>1</sup>**

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

<sup>1</sup>Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology;

<sup>2</sup>Department 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  $\text{MeX}_2$  concentrations ( $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ) corresponding to the monolayer covering of the natural and acid-modified clinoptilolite surface by  $\text{Me}^2$  ions have been determined. The adsorption of the metal ions from  $\text{MeX}_2$  solutions in the range of monolayer formation has been found to occur according to the ion-exchange mechanism.

**Key words:** ozone, clinoptilolite, adsorption.