

УДК 544.726: 546.[722+723]:542.943-92

Мільович С.С., к.х.н., доц.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.; Стерчо І.П., к.х.н., доц.;
Кремса С.В., маг.

СОРБЦІЯ ІОНІВ ФЕРУМУ НА ПРИРОДНОМУ ТА МОДИФІКОВАНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ. ВПЛИВ ОКИСНЮВАЧІВ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Здоров'я населення залежить від стану об'єктів довкілля, тому дослідження можливостей покращення стану вод, повітря та ґрунтів не втрачають своєї актуальності.

Наявність у водах речовин, у концентраціях більших за гранично допустимі може бути викликана як господарською діяльністю людини, так і особливостями геологічної будови літосфери регіону. Так, наприклад, підвищений вміст Феруму спостерігається у природних водах багатьох регіонів світу. Хоча Ферум і є важливим елементом для життєдіяльності людини, його надлишок в організмі може спричинити ряд захворювань [1].

Вилучення Феруму з вод, як правило, є дорогішим. Часто після очистки реагентними методами, вміст Феруму у водах залишається достатньо значним, що призводить до необхідності доочищення вод [2]. Серед безреагентних методів вилучення Феруму слід виділити іонний обмін, який крім переваг, має значний недолік – вартість іонообмінників [3-6]. Для усунення недоліків методу іонного обміну потрібно знайти іонообмінники зі співмірними властивостями, але нижчою вартістю. Для вирішення цього завдання можна використовувати як іонообмінники природні цеоліти.

Природні цеоліти знайшли широке застосування у багатьох галузях [7]: як іонообмінники [8], компоненти добрив [9], тощо. Із поміж відомих цеолітових мінералів (більше 40) великі запаси та необхідні для промислового використання властивості мають лише шість, найбільші поклади серед них має клиноптилоліт.

У Закарпатському цеолітоносному районі, який належить до найбільших

родовищ цеолітів у Європі, розповсюджені клиноптилоліт та морденіт. Родовища розташовані в Сокирниць та Липчі. Вміст клиноптилоліту у цеолітовому туфі Сокирницького родовища становить біля 80% [10].

Метою даного дослідження було вивчення сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Сокирницького родовища та можливості вилучення іонів Феруму із природних вод. Дослідження впливу окиснювачів на процес вилучення Феруму за допомогою клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм.

Методика експерименту

Для досліджень використовували клиноптилолітовий туф з розміром зерен 2-3 мм. Для одержання модифікованих форм клиноптилоліт обробляли 1М розчинами NaCl, NH₄Cl і HCl на водяній бані при 90°C протягом 8 годин. Після чого відмивали бідистильованою водою від іонів Cl⁻, відсутність яких контролювали за допомогою розчину AgNO₃.

Вихідний модельний розчин Феруму (II) з концентрацією 0,1 моль/л готували розчиненням 0,56 г відновленого заліза у 1М хлоридній кислоті. Розчини для дослідження сорбції одержували з вихідного розчину відповідними розведеннями. Для дослідження сорбції іонів Феруму (III), до модельного розчину Феруму (II) додавали 30% розчин H₂O₂ у кількості необхідній для повного окиснення Феруму (II).

Процес сорбції іонів Феруму на природному та модифікованих зразках вивчали в статичних умовах.

До сорбенту, масою 5 г додавали 100 мл досліджуваного модельного розчину і витримували при кімнатній температурі протягом певних проміжків часу від 10 хв до 1 доби. Після відокремлення розчину від цеоліту визначали залишкову концентрацію іонів Феруму.

Вміст Феруму визначали методом комплексометричного титрування з сульфосаліциловою кислотою, у якості індикатора. Метод дозволяє визначити від 0,5 мг іонів Феруму (II) і Феруму (III) при сумісній присутності в одній пробі [11].

Одержані результати та їх обговорення

Для порівняння сорбції іонів Феруму та впливу на процес окиснювачів, модельні розчини готували розчиненням залізного порошку у хлоридній кислоті, що забезпечувало одержання у модельному розчині переважно іонів Fe^{2+} . Утворення іонів Fe^{3+} можливе при приготуванні розчинів відповідної концентрації та у процесі дослідження сорбції.

Дослідження сорбції іонів Феруму проводили з розчину, що містив 56 мг/л іонів Феруму, зі значним переважанням Fe^{2+} .

Кінетичні криві сорбції іонів Феруму на природному клиноптилоліті представлені на рис. 1.

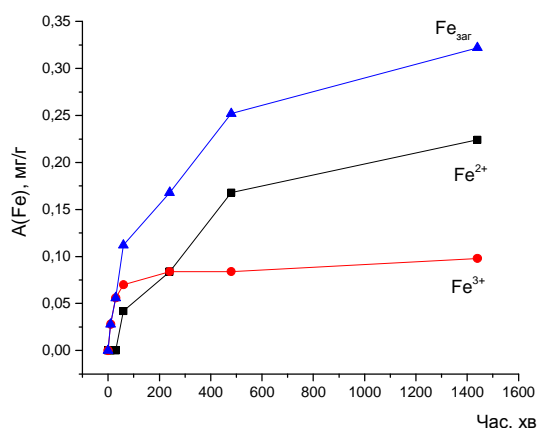


Рис. 1. Кінетика сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Z-0.

Величина сорбції іонів Fe^{3+} , є значно меншою у порівнянні з сорбцією Fe^{2+} , що обумовлено значно вищою концентрацією останніх у вихідному розчині. Сорбція $\text{Fe}_{\text{сар}}$

за 24 години контакту складає 0,32 мг/г сорбенту для природного клиноптилоліту.

Кінетичні криві сорбції іонів Феруму на модифікованому клиноптилоліті Z-Na представлені на рис. 2.

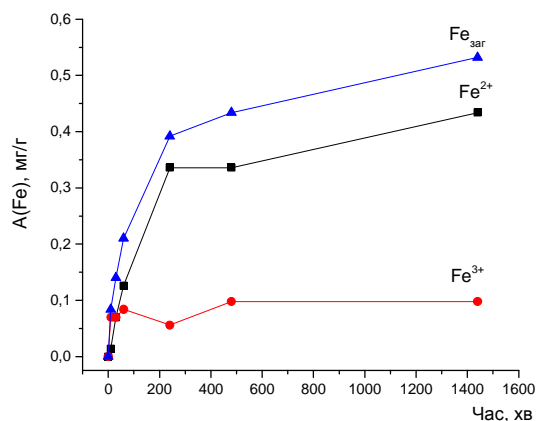


Рис. 2. Кінетика сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Z-Na.

Для амонійної та водневої форм клиноптилоліту (рис. 3-4.) спостерігаються аналогічні закономірності. Величина сорбції при контакті клиноптилоліту з розчином протягом 24 годин складає: для амонійної форми 0,52 мг/г, а для водневої – 0,42 мг/г.

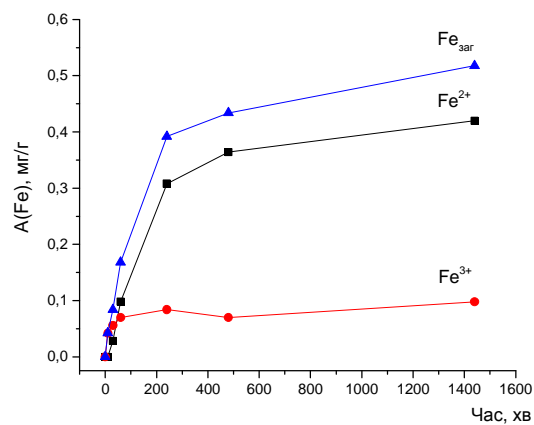


Рис. 3. Кінетика сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Z-NH₄.

Слід також відмітити, при сорбції на водневій формі клиноптилоліту (рис. 4.), на початкових етапах сорбції протікає найінтенсивніше. Так, при 10 хвилинах контакту сорбується 38% іонів Феруму, а при 30 хвилинах – 63% (за 100% прийнято величину сорбції при 24 годинах контакту на даній формі клиноптилоліту).

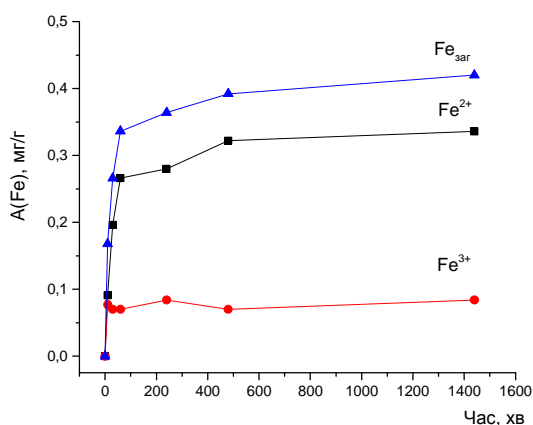


Рис. 4. Кінетика сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Z-H.

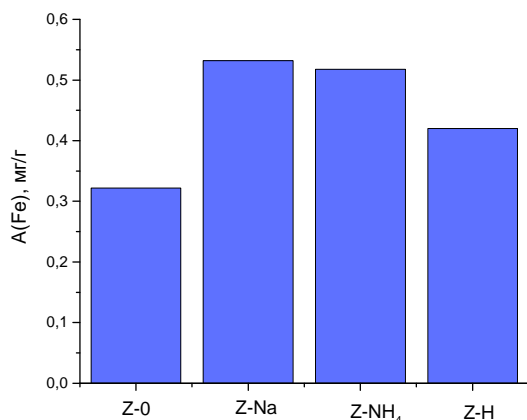


Рис. 5. Сорбція іонів Феруму на різних формах клиноптилоліту (час контактування 24 години).

Можливим поясненням цього, є висока рухливість іонів H^+ , які є обмінними катіонами водневої форми, котрі на початкових стадіях процесу (без необхідності перерозподілу у каналах клиноптилоліту) легко обмінюються на іони Феруму.

В цілому, при сорбції іонів Феруму з розчинів з вихідною концентрацією 56 мг/л (де $C(Fe^{2+}) = 50,4$ мг/л; $C(Fe^{3+}) = 5,6$ мг/л) модифіковані форми клиноптилоліту проявляють кращі сорбційні властивості. Величини сорбції при 24 годинах контакту клиноптилоліту з розчином становлять (рис. 5.): для натрієвої форми 0,53 мг/г, для амонійної 0,52 мг/г, для водневої 0,42 мг/г, що відповідає покращенню сорбційної здатності на 65%, 60% та 30% відповідно.

Ізотерми сорбції Феруму на природному клиноптилоліті та його натрієвій формі представлені на рис. 6.

Зовнішній вигляд ізотерм у межах концентрацій від 0,05 ммоль/л до 1 ммоль/л аналогічний до ізотерм Ленгмюра, що підтверджується і прямолінійними залежностями ізотерм у координатах $1/A = f(1/C)$ представлених на рис 7-8.

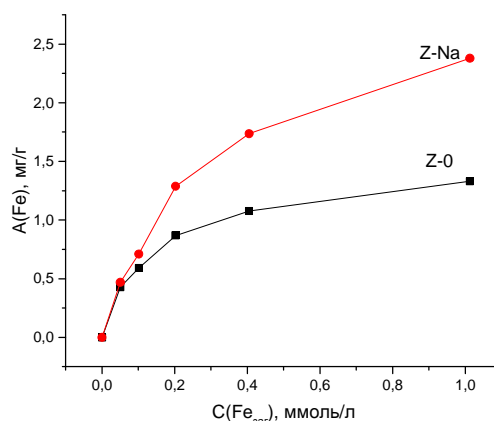


Рис. 6. Ізотерми сорбції Феруму на природному клиноптилоліті та його натрієвій формі.

Максимальна адсорбція на клиноптилоліті Z-0 при вихідній концентрації $C(Fe_{арг}) = 1$ ммоль/л складає 1,33 мг/г сорбенту, для модифікованої форми Z-Na даний показник рівний 2,38 мг/г.

Для клиноптилоліту Z-0 залежність описується рівнянням:

$$Y = 40,91 + 4,75X$$

і характеризується коефіцієнтом кореляції $R = 0,99$.

Для натрієвої форми:

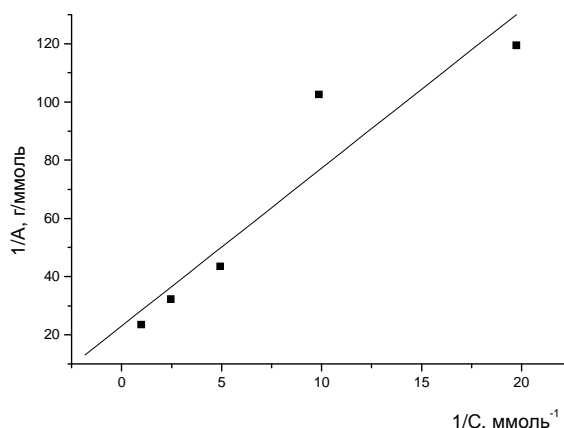
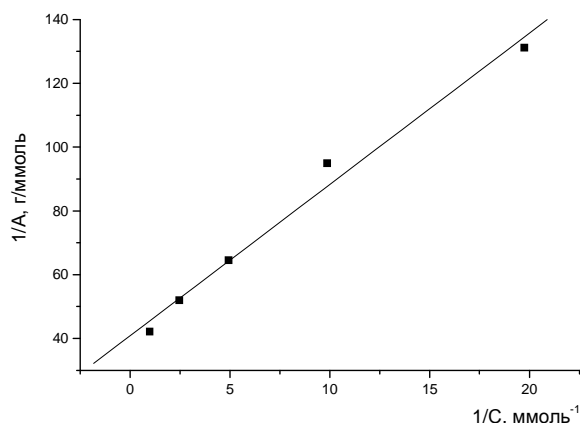
$$Y = 23,04 + 5,42X$$

з коефіцієнтом кореляції $R = 0,94$, що свідчить про суттєвий кореляційний зв'язок між величинами.

Проведені нами раніше дослідження [12] напівемпіричним методом GFN2-хТВ, вказують, що при сорбції Феруму на природному клиноптилоліті (кальцієва форма) енергетично вигідною є лише реакція іонного обміну за участю Fe^{3+} . При використанні модифікованого клиноптилоліту (натрієва форма) іонообмінна сорбція можлива як для Fe^{2+} , так і для Fe^{3+} . Тому наступним етапом було дослідження впливу окиснювачів (H_2O_2) на сорбцію Феруму.

Вибір окиснювача обумовлений екологічними міркуваннями. Обраний

окиснювач при відновленні не призводить до вторинного забруднення води.



a)

b)

Рис. 7. Ізотерми сорбції Феруму на природному клиноптилоліті (а) та його натрієвій формі (б).

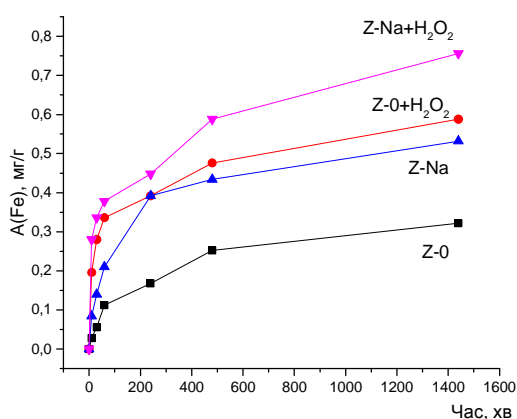


Рис. 8. Кінетика сорбції іонів Феруму на природному клиноптилоліті та натрієвій формі у стандартних умовах та з додаванням H_2O_2 .

При окисненні всього Феруму до тривалентного стану, величина сорбції як на природному клиноптилоліті так і на натрієвій формі зростає (рис. 8.). Слід відмітити, що додавання окиснювача при сорбції на натрієвій формі покращує сорбційні властивості на 42% у порівнянні з проведенням процесу без окиснювача. Для природного клиноптилоліту Z-0 величина сорбції зростає на 82%, що підтверджує термодинамічні розрахунки представлені у [12].

Як видно з рис. 8. величина сорбції Феруму на природному клиноптилоліті з використанням окиснювача є більшою за величину сорбції Феруму на натрієвій формі

клиноптилоліту без окиснювача. Дана закономірність може бути використана для застосування природного клиноптилоліту у комплексі з H_2O_2 в технологічних процесах, що має привести до зниження витрат на підготовку сорбентів.

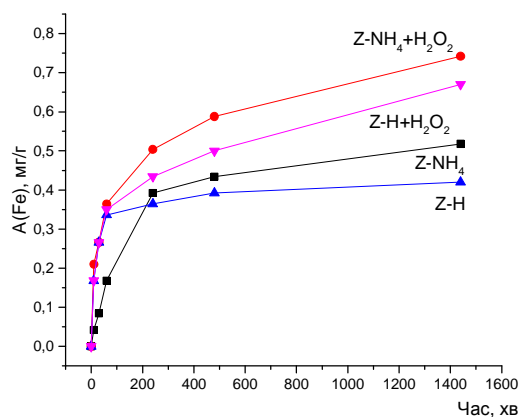


Рис. 9. Кінетика сорбції іонів Феруму на водневій та амонійній формах у стандартних умовах та з додаванням H_2O_2 .

Для амонійної та водневої форми клиноптилоліту окиснення Феруму перед сорбцією теж призводить до збільшення частки вилучення іонів Феруму з розчину. Слід відмітити, що для водневої форми на початкових стадіях сорбції (до 30 хв), величина сорбції як з окиснювачем так і без нього майже рівні (рис. 9.). При збільшенні часу контактування величина сорбції у

випадку додавання окиснювача призводить до зростання сорбційної здатності, яка зростає на 60%. Це можна пояснити тим, що на початкових стадіях іонообмінної сорбції, коли сорбція відбувається у поверхневих шарах сорбенту, геометричний фактор не є визначальним. При збільшенні часу контактування, коли сорбція пов'язана з перерозподілом іонів «вглиб» сорбенту, сорбція іонів Fe^{3+} , які менші за розміром протікає легше, ніж іонів Fe^{2+} .

Висновки

Досліджено сорбцію іонів Феруму на природному клиноптилоліті Сокирницького родовища та його модифікованих формах у статичних умовах. Показано позитивний вплив модифікації на сорбційні властивості клиноптилоліту, величина сорбції $Fe_{заг}$ зростає для водневої, амонійної та натрієвої форм на 30%, 60% та 65% відповідно.

Вивчено вплив окиснювачів на сорбцію іонів Феруму на клиноптилоліті Сокирницького родовища. Показано значний вплив окиснення Феруму на зростання його сорбції природним клиноптилолітом, що підтверджує термодинамічні розрахунки проведені напівемпіричним методом GFN2-хТВ (теорія функціоналу густини), які вказують, що при сорбції Феруму на природному клиноптилоліті (кальцієва форма) енергетично вигідною є лише реакція іонного обміну за участю Fe^{3+} .

Список використаних джерел

1. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. Москва: МЕДпресс-информ, 2009. С. 400.

2. Khatrta N., Tyagia S., Rawtanib D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2017, 19, 291–304. Doi: 10.1016/j.jwpe.2017.08.015.

3. Shkolnikov V., Bahga S.S., Santiago J.G. Desalination and hydrogen, chlorine, and sodium hydroxide production via electrophoretic ion exchange and precipitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14(32), 11534–11545. Doi: 10.1039/c2cp42121f.

4. Rollmann L.D., Valyocsik E.W. Zeolite molecular sieves. *Inorg. Synth.* 1995, 30, 227–234.

5. Abdel-Ghani N.T., Hefny M., El-Chagbawy G.A.F. Removal of Lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2007, 4(1), 67–73.

6. Al-Anber M., Al-Anber Z.A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination*. 2008, 225, 70–81.

7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Муп, 1976. С. 781.

8. Sprynsky M., Buszewski B., Terzyk A.P. *J. of Colloid and Interface Science*. 2006, 304, 21–28.

9. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial soils and fertilizers on the basis of clinoptilolite and their properties. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 353–35.

10. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж., Киров Г.Н., Минчев Х.И., Полякова И.Г., Бадеха Л.И. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений. *Химия и технология воды*. 1991, 13(4), 132–140.

11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Москва: Химия, 1970. С. 360.

12. Мильович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М. Термодинамічні розрахунки іонообмінної сорбції іонів феруму на клиноптилоліті. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2020, 43(1), С. 61–65. Doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.61-65.

Стаття надійшла до редакції: 15.11.2021 р.

SORPTION OF FERUM IONS ON NATURAL AND MODIFIED CLINOPTYLOLITE. INFLUENCE OF OXYDANTS

Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Stercho I.P., Kremsa S.V.

Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

The health of the population depends on the state of the environment, so the study of opportunities to improve the condition of water, air and soil does not lose its actual.

The presence of substances in waters in concentrations is higher than the maximum permissible concentration can be caused by both human economic activity and the peculiarities of the geological structure of the lithosphere of the region. For example, high iron content is observed in the natural waters of many regions of the world. Although iron is an important element in human life, its excess in the body can cause many diseases.

Removal of iron ions from water has a high cost, so reducing the cost of this process is an urgent issue. One of the options to reduce the cost of the process is to use natural zeolites, such as clinoptilolite. One of the largest deposits of clinoptilolite in Europe is located in the village Sokyrnytsia, Transcarpatian region.

In this work, the sorption of iron ions on the natural clinoptilolite of the Sokyrnytsia deposit and its modified forms under static conditions has been studied. Any of the proposed modification methods has a positive effect on the sorption properties of clinoptilolite with respect to iron ions, the amount of Fe ions sorption increases for hydrogen form by 30%, ammonium form by 60% and sodium form by 65% are shown.

The influence of oxidants (hydrogen peroxide) on the sorption of iron ions on clinoptilolite of the Sokyrnytsia deposit (Ukraine) has been studied. The significant influence of iron oxidation before sorption on the growth of its extraction from water by natural clinoptilolite is shown, which is confirmed by thermodynamic calculations performed by the semi-empirical method GFN2- xTB (density functional theory), which indicate that only ion exchange reaction involving Fe^{3+} . And if the exchange ion is a Na^+ ion, ion exchange sorption can occur with both Fe^{3+} and Fe^{2+} .

Isotherms of ion-exchange sorption of iron in the range of concentrations from 0.05 mmol/l to 1 mmol/l are well described by the Langmuir equation. Sorption isotherms in the coordinates $1 / A = f(1 / C)$ are linear.

Keywords: clinoptilolite; iron; ion exchange; oxydants.

References

1. Vergeychik T.H. Toksikologicheskaya himiya. Moskva: *MEDpress-inform*, 2009. S. 400 (in Russ.).
2. Khatria N., Tyagia S., Rawtanib D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2017, 19, 291–304. Doi: 10.1016/j.jwpe.2017.08.015.
3. Shkolnikov V., Bahga S.S., Santiago J.G. Desalination and hydrogen, chlorine, and sodium hydroxide production via electrophoretic ion exchange and precipitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14(32), 11534–11545. Doi: 10.1039/c2cp42121f.
4. Rollmann L.D., Valyocsik E.W. Zeolite molecular sieves. *Inorg. Synth.* 1995, 30, 227–234.
5. Abdel-Ghani N.T., Hefny M., El-Chagbaby G.A.F. Removal of Lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2007, 4(1), 67–73.
6. Al-Anber M., Al-Anber Z.A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination*. 2008, 225, 70–81.
7. Brek D. Ceolitnye molekulyarnye sita. Moskva: *Mir*, 1976. S. 781 (in Russ.).
8. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P. *J. of Colloid and Interface Science*. 2006, 304, 21–28.
9. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial soils and fertilizers on the basis of clinoptilolite and their properties. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 353–359.
10. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Penchev V.Zh., Kirov G.N., Minchev H.I., Polyakova I.G., Badeha L.I. Ionoobmennyye svoystva i osobennosti stroeniya klinoptilolitov razlichnykh mestorozhdeniy. *Himiya i tehnologiya vodyi*. 1991, 13(4), 132–140 (in Russ.).
11. Shvartsenbah G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovanie. Moskva: *Himiya*, 1970. S. 360 (in Russ.).
12. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M. Thermodynamic calculations of ionexchange sorbation of iron ions on clinoptilolite. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2020, 43(1), P. 61–65 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.61-65.