

УДК 544.72: 628.349.08

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.055>

Оксана МЯКУШ¹, Леонід СИСА²

ОСОБЛИВОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ МІДІ, ЦИНКУ ТА НІКЕЛЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ, АКТИВОВАНИМИ МІКРОХВИЛЯМИ

¹Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна
e-mail: oksmyakush@gmail.com

²Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
вул. Клепарівська, 35, 79007 Львів, Україна
e-mail: teacher_leon@ukr.net

Із використанням атомно-абсорбційного методу досліджено сорбційну здатність природного сорбенту клиноптилоліту (цеолітний тип структури) стосовно видалення ним іонів Купруму, Цинку та Нікелю з водних розчинів. З'ясовано, що різні варіанти мікрохвильової активації цього мінералу (серії «NAT», «STYM» і «DIR») призводять до помітного зростання сорбційної ємності клиноптилоліту за йонами цих важких металів.

Виявлено, що порівняно з аналогічними схемами активації іншого природного сорбенту бентоніту (глинистий матеріал), поліпшення сорбційних параметрів клиноптилоліту стосовно важких металів не таке значне, як у випадку з бентонітом. Підтверджено, що практично у всіх розчинах сорбційне вилучення важких металів на клиноптилоліті відбувається за моделлю Ленгмюра або Ленгмюра-Фрейндліха. Аналогічні результати досліджень були описані у попередніх працях авторів щодо сорбційного вилучення важких металів на бентоніті.

За допомогою методів скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії та рентгенофазового аналізу виявлено, що сорбційне вилучення важких металів на бентоніті та на клиноптилоліті відбувається не тільки шляхом утворення моношарів гідратованих іонів цих металів у мікропорах сорбенту (класична модель), а й у вигляді монокристаліків їхніх індивідуальних сполук. Автори висловили припущення, що саме дія мікрохвиль на поверхню згаданих сорбентів у водних розчинах змінює структуру їхніх мікропор і впливає на поверхневий заряд, тому окремі ділянки адсорбенту стають активними центрами кристалізації нових фаз-сполук важких металів.

Ключові слова: важкі метали, цеоліт, бентоніт, мікрохвильова активація.

Вступ

Проблема утилізації важких металів (ВМ) у процесі очищення стічних та природних вод була і залишається актуальною. Тому фізико-хімічні методи, зокрема адсорбція на твердих матеріалах, вважають головними. Важлива проблема такого методу – пошук дешевих, але високопродуктивних сорбентів [1, 2].

Значні затрати енергії та реактивів на попередню активацію і регенерацію синтетичних сорбентів підвищують вартість водоочищення. З огляду на це використання природних матеріалів з високими сорбційними характеристиками є перспективним науково-практичним напрямом.

Щоб підсилити сорбційні властивості, природні сорбенти піддають активації або модифікації, для чого використовують різноманітні фізичні та хімічні процедури. Зазвичай це прожарювання, хімічна активація содою, кислотами, органічними реагентами тощо [3, 4 та ін.]. Отримані активовані сорбенти володіють поліпшеними сорбційними параметрами.

Однак така попередня обробка потребує додаткових затрат реактивів, спеціального обладнання, затрат праці кваліфікованого персоналу тощо. Водночас одним з вихідних положень і завдань нашої роботи було бажання підвищити сорбційні властивості природних сорбентів без застосування додаткової обробки їх хімічними реактивами.

В останні десятиліття перспективним напрямом наукових розробок є вивчення впливу надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ, або «мікрохвиль») на цеолітні, глинисті й інші природні сорбційні матеріали [3, 4]. Проте вплив мікрохвильової обробки цих сорбентів на підвищення ефективності процесу сорбційного очищення ними води від ВМ вивчали дуже мало.

Автори уже повідомляли у своїх попередніх публікаціях [5–11] про результати вивчення сорбційних властивостей глинистого матеріалу бентоніту (Бнт), опроміненого мікрохвилями у поєднанні з гідротермальною активацією. Було з'ясовано, що здатність цього природного сорбенту вилучати з водних розчинів деякі ВМ (зокрема, йони свинцю, міді, цинку та нікелю) помітно зростає після такої комбінованої підготовки.

Основна складова бентонітових глин – мінерал монтморилоніт (ММт) [4, 9]. Його загальна формула набуває вигляду $[x(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot y(\text{SiO}_2)]\cdot z(\text{OH})\cdot m(\text{H}_2\text{O})\cdot n(\text{MeO}_k)$, де MeO_k – оксиди металів (заліза, лужних і лужноземельних металів та ін.). Він має так звану рухливу кристалічну решітку, яка складається з кремнієкисневих тетраедрів і алюмо-кисневих октаедрів, з'єднаних в шари (пакети) за допомогою загальних атомів кисню. Окремі шари з'єднуються між собою слабкими кисень – гідроксильними зв'язками [2, 3].

У порожнинах між шарами розташовані молекули води та обмінні катіони ($\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ та ін), які компенсують загальний негативний заряд кристалічної структури. Вода, яка розташована між шарами, може виділятися і поглинатися монтморилонітом; у цьому випадку товщина шару змінюється від 0,096 до 0,28 – 0,3 нм. Через це ММт та аналогічні мінерали інколи називають кристалічними матеріалами «із коміркою, що розширюється».

Водночас величезні запаси, можливість використання без попереднього збагачення, доступність, низька собівартість, унікальний комплекс властивостей визначають різноманіття ділянок застосування інших природних сорбентів – цеолітів. Їх використовують для очищення та сушіння різних газів і рідин; як модифікуючі добавки та наповнювачі паперу і пластмас; у будівництві – як активні мінеральні добавки у виробництві цементу, бетонів, цегли, керамзиту, оздоблювальних сумішей, асфальтобетону та як адсорбенти [2, 3].

Цеолітами прийнято називати кристалічні гідратовані алюмосилікати металів I і II груп Періодичної системи елементів. Їхня структура – це каркас, у якому чергуються тетраедри SiO_4 і AlO_4 , пов'язані спільними атомами кисню. Особливістю

архітектури алюмо-кремнієкисневих каркасів цеолітів є наявність у них системи регулярних каналів і сполучених порожнин з мінімальними розмірами, порівняно з розмірами молекул, що не перевищують 0,5–1,0 і 0,6–1,5 нм, відповідно [12]. Катіони лужних і лужноземельних металів компенсують негативний заряд тетраедрів каркасу і розташовуються в пустотах кристалічної решітки цеоліту, займаючи лише досить незначну частину їхнього об'єму. Значна частина цих пустот заповнена молекулами води. Незалежно від поглинання або віддавання цеолітом молекул води, розміри його каналів і порожнин фіксовані, тому інколи цеолітні мінерали називають мінералами з «жорсткою елементарною коміркою».

Добре розвинена система порожнин і каналів, впорядкована кристалічна структура цеолітів дає змогу використовувати їх як мікропористі адсорбенти. Для збільшення адсорбційної ємності канали цеолітного каркасу звільняють від «цеолітної» води шляхом прожарювання або вакуумування в широкому температурному діапазоні [2, 3].

Наприклад, основною складовою цеолітів Сокирицького родовища (Закарпатська обл.) є мінерал клиноптилоліт (Клп). Він містить 85–90% мас. основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить 59 м²/г. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має вигляд: SiO₂ – 67,29; TiO₂ – 0,26; Al₂O₃ – 12,32; Fe₂O₃ – 1,26; FeO – 0,25; MgO – 0,99; CaO – 3,01; Na₂O – 0,66; K₂O – 2,76; H₂O – 10,90 [12].

Тобто, монтморилоніт і клиноптилоліт є природними алюмосилікатними мінералами, які володіють кристалічною структурою з подібними мотивами. Мета нашої праці – порівняльне дослідження впливу мікрохвиль на сорбційні параметри цих відомих природних сорбентів: одного – з цеолітним типом структури (Клп), іншого – глинистого матеріалу (Бнт). Їхня гідротермальна активація під дією мікрохвиль відбувалась в аналогічних умовах, як і з бентонітом [5–11]. Об'єктами сорбційного вилучення у процесах очищення модельних водних розчинів були ті самі йони: Купрум, Цинк і Нікель.

2. Матеріали, реактиви та методики дослідження

2.1. Матеріали та реактиви

У цій праці використано два види природних сорбентів:

- із т. зв. «елементарною коміркою, що розширюється» – глинистий матеріал бентоніт (Бнт), який є сумішшю декількох мінералів – монтморилоніту (ММт), кварцу, хлориту, гідрослюди, польового шпату тощо; його придбали у роздрібній торговельній мережі; місце видобування (родовище) – невідоме;

- із т. зв. «жорсткою елементарною коміркою» цеолітного типу – клиноптилоліт (Клп) з родовища с. Сокириця Закарпатської обл.

2.2. Методика приготування робочих розчинів

Модельний розчин іонів Купруму з вмістом металу ~ 800–1000 мг/дм³ готували з підсушеного CuSO₄·5H₂O (ч.д.а.; виробник – Черкаський завод хімічних реактивів) і дистильованої води. Серію робочих розчинів цієї солі готували з вихідного (модельного) розчину покроковим розведенням дистильованою водою. Концентрацію йонів Cu²⁺ у всіх згаданих розчинах уточнювали атомно-абсорбційним методом (спектрофотометр ААС-115.М-1).

Аналогічно були приготовані модельні та робочі розчини солей Цинку і Нікелю. Використано підсушені реактиви – $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ та $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.; виробництво Черкаського заводу хімічних реактивів). Концентрацію відповідних іонів ВМ у всіх згаданих розчинах уточнювали атомно-абсорбційним методом.

Основну частину досліджень виконували в науково-дослідній лабораторії екологічної безпеки ЛДУ БЖД. Вона атестована в системі «Держстандартметрологія» (атест. свід. № РЛ 127/17 від 14.11.2017 р.). Концентрації згаданих вище ВМ до і після сорбційного очищення розчинів визначали з використанням атомно-абсорбційного спектрометра ААС-115.М1 («Львівський обласний лабораторний центр МОЗ України»).

2.3. Методики підготовки сорбентів і вилучення іонів ВМ

Сорбційні властивості бентоніту та клиноптилоліту вивчали в статичних умовах. Дослідження процесів адсорбції згаданих ВМ із дещо концентрованих водних розчинів на обох сорбентах виконували у декілька способів.

Перший спосіб (серія «NAT») – досліджували процес адсорбції іонів цих металів із робочих водних розчинів на бентоніті та клиноптилоліті без їхньої попередньої обробки.

Нативні зразки сорбентів змішували з робочими водними розчинами солей згаданих ВМ і проводили їхнє сорбційне вилучення впродовж 24 год. Розчин (сорбат) відокремлювали від сорбенту декантацією. Зразки відпрацьованого сорбенту сушили за 80 °С впродовж 2 год до досягнення постійної ваги.

Другий спосіб (серія «СТУМ») – активацію клиноптилоліту (як і бентоніту – в працях [5-11]) виконували комплексно: поєднанням дії НВЧ ЕМВ на сорбент з одночасним промиванням його чистою водою («стимуляція»). Потім промивні води видаляли декантацією, до сорбенту додавали робочі розчини солей ВМ і проводили їхнє сорбційне вилучення впродовж 24 год. Розчин (сорбат) відокремлювали від сорбенту декантацією. Зразки відпрацьованого сорбенту також сушили за 80 °С.

Як джерело НВЧ ЕМВ використовували самосконструйований генератор на магнетроні моделі М-105. Схема включення – без імпульсного модулювання; діапазон випромінювання – 2,45 ГГц; вихідна потужність – 780–800 Вт.

Третій спосіб (серія «DIR») – «нативний» зразок Клп (як і Бнт [5–11]) зразу заливали робочим розчином, перемішували і лише після того піддавали опроміненню мікрохвилями. Такий спосіб ми назвали «пряме опромінення» (*Direct Irradiation*). Наважки природного бентоніту (1,0 г) додавали до 100 мл кожного робочого розчину. Отримані суспензії піддавали мікрохвильовому опроміненню впродовж 10 хв за 800 Вт, а потім витримували за кімнатної температури впродовж декількох годин. Розчин (сорбат) відокремлювали від сорбенту декантацією.

Усі експерименти повторювали тричі; отримані числові значення піддавали стандартній процедурі статистичної обробки.

2.4. Методики аналітичної обробки кривих адсорбції

Адсорбційну ємність сорбентів розраховували за зменшенням концентрації відповідних іонів у розчині:

$$q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – рівноважна адсорбційна ємність, мг/г; V – об'єм розчину, мл; m – маса сухого адсорбента, г.

Завдяки неоднорідності поверхні сорбенту адсорбція зазвичай відбувається за змішаним механізмом. Мета моделювання ізотерм адсорбції – визначення моделі ізотерми, яка найбільш чітко описує експериментальні дані, і отже, дає змогу передбачити механізм адсорбції.

Опрацювання результатів аналізів (побудову кривих адсорбції, їхню графічну й аналітичну обробку, розрахунки рівноважної та максимальної адсорбційної ємності) виконували за класичними методиками: Ленгмюра (Langmuir), Фрейндліха (Freundlich), Тота (Toth), Редліха-Петерсона (Redlich-Peterson) та ін. [13].

Наприклад, за моделлю Ленгмюра

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e}, \quad (2)$$

де q_e – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г; q_m – гранична сорбційна ємність (моношару), ммоль/г; C_0 та C_e – концентрації йонів металу до та після сорбції, ммоль/дм³; m – маса бентоніту, г; V – об'єм розчину, дм³; K – константа сорбційної рівноваги.

У лінеаризованій формі це рівняння набуває вигляду:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

Модель Фрейндліха:

$$q_e = K C_e^{1/n}. \quad (4)$$

Модель Ленгмюра-Фрейндліха:

$$q_e = \frac{q_m (K C_e)^n}{1 + (K C_e)^n}. \quad (5)$$

Модель Редліха-Петерсона:

$$q_e = \frac{K C_e}{1 + a C_e^n}. \quad (6)$$

Модель Тота:

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{(1 + a C_e^n)^{1/n}}. \quad (7)$$

Оскільки перетворення ізотерми в лінеаризовані форми призводить до зміни структури похибок експериментальних даних, у нашому випадку нелінійний аналіз став незамінним. Він забезпечує точний метод визначення параметрів адсорбції без зміни вихідної форми ізотермічних рівнянь.

В обчисленнях використано стандартні математичні процедури пакета Microsoft Office Excell.

2.5. Методи дослідження сорбентів

2.5.1. Скануюча електронна мікроскопія й енергодисперсійна спектроскопія

Мікрофотографії зразків сорбентів у поєднанні з їхньою енергодисперсійною спектроскопією (ЕДС-аналізом або ЕДА) отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа – мікроаналізатора РЕММА-102-02 (ВАТ «Селмі», Україна). Межа виявлення ЕДС становить 10–100 ppm.

Робочими зображеннями, отриманими у результаті зйомки електронним мікроскопом, були зображення у пружновідбитих (зворотно-розсіяних, BSE) і вторинних (SE) електронах. Застосовано два різновиди BSE – топологічне (ТОПО)

та композиційне (СОМРО). У ТОРО режимі простежували рельєф досліджуваної поверхні; у режимі СОМРО – фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення, пропорційну до усередненого атомного номера хімічних елементів, які її утворюють.

На цьому ж мікроскопі зразки бентоніту та клиноптилоліту досліджували на елементний склад. Як відомо [14], за допомогою електронного пучка отримують спектр характеристичного випромінювання, лінії якого відповідають наявним хімічним елементам (якісний ЕДА). Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразка і для еталону дає змогу проводити кількісний ЕДА. Діапазон аналізованих елементів – від № 5 (бор) до № 92 (уран).

Мікрофотографічні та ЕДС-дослідження виконували на апаратурі та за сприяння працівників фізичного факультету ЛНУ імені Івана Франка.

2.5.2. Рентгенофазовий аналіз

Фазовий аналіз нативних зразків бентоніту та клиноптилоліту, а також після сорбції ними ВМ, проводили за допомогою порошкової рентгенівської дифракції [15]. Дані дифракції фіксували за методом $\theta/2\theta$ сканування з кроком $0,01^\circ$ і часом експозиції 2 с (дифрактометр DRON-3, CuK_α -випромінювання). Якісний фазовий склад визначали шляхом ідентифікації піків відповідних мінералів за допомогою програмного забезпечення FM-MINERAL.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків сорбентів проводили методом порошку за значеннями кутів відбиття дифрактограми (2θ , град), міжплощинних відстаней (d , Å) і відносних інтенсивностей (I_{rel}) дифракційних піків (hkl), з використанням стандартних таблиць міжплощинних відстаней мінералів. За співвідношенням площ відповідних піків hkl до їхньої сумарної площі розраховано кількісний вміст основних фаз у зразку (% ат.) [15].

3. Результати та обговорення

3.1. Структура поверхні вихідних і відпрацьованих сорбентів

Серед значної кількості отриманих авторами мікрофотографій бентоніту та клиноптилоліту різного ступеня обробки, найбільший інтерес викликали зображення зразків цих сорбентів серії «прямого опромінення». На них видно окремі огранені мікрочастинки світлого кольору, яких не було на мікрофотографіях нативних сорбентів.

Наприклад, на рис. 1 зображено мікрофотографії деяких зразків бентоніту: *a* – без активації (серія «NAT»); *b* – після виконання активації шляхом «прямого опромінення» сорбенту у розчині солі Нікелю (серія «DIR»). Кратність збільшення зображення та масштабна лінійка зазначені внизу мікрофотографій.

Під час дослідження того ж опроміненого зразка у режимі СОМРО (рис. 2) ці мікрочастинки виглядали більш «світлими» через наявність важких елементів (у цьому випадку – Нікелю) на загальному «темному» фоні алюмосилікатної фази (легкі елементи).

На підставі цих фактів ми висловили припущення, що сорбційне вилучення металів з водних розчинів під дією мікрохвиль відбувається не тільки за класичними адсорбційними механізмами (осадження у мікропорах поверхневого моношару йонів), а й завдяки утворенню на поверхні сорбенту мікрочастинок окремої фази або індивідуальної хімічної сполуки відповідного ВМ.

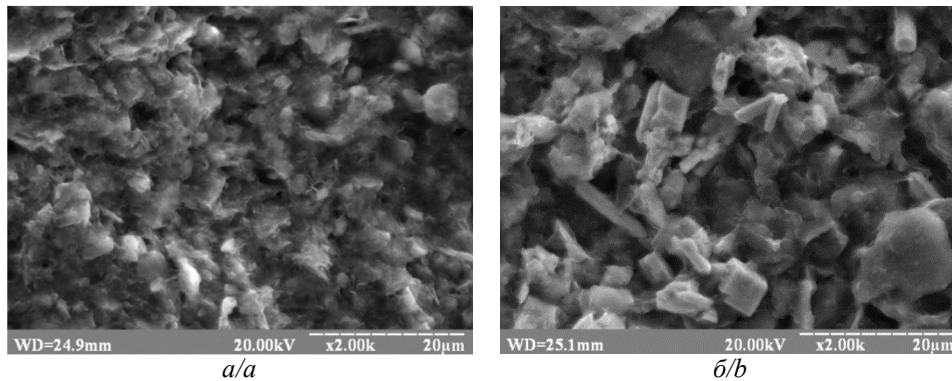


Рис. 1. СЕМ-зображення деяких зразків бентоніту: *a* – без активації (серія «NAT»); *b* – після «прямого опромінення» у розчині солі Нікелю (серія «DIR»).

Fig. 1. SEM-images of some samples of bentonite: *a* – without activation (series «NAT»); *b* – after «direct irradiation» in a solution of Nickel salt (series «DIR»).

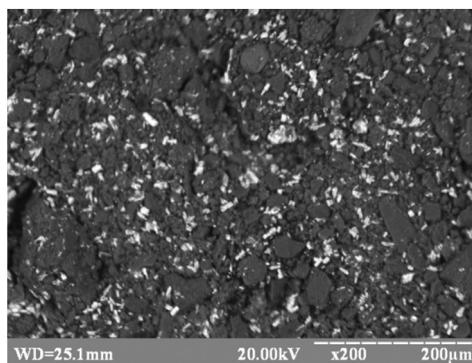


Рис. 2. СЕМ-зображення зразка бентоніту після осадження Нікелю (режим COMPO).

Fig. 2. SEM-image of the bentonite sample after Nickel deposition (COMPO mode).

Отримані на тому ж мікроаналізаторі ЕД-спектри виявили, що основну частину матеріалів зразків серії «DIR» становлять класичні алюмосилікати з помітним вмістом Mg, Ca, K та Fe («темний» фон), а «світлі» мікрокристали – фази зі значним вмістом важкого металу. Наприклад, у випадку осадження на бентоніті солей Купруму на ЕД-спектрі (рис. 3) чітко проявляється пік K_{α} -відбиття цього металу.

Зважаючи на помітні кількості цих кристаликів, автори висловили припущення, що їх виявить рентгенофазовий аналіз, чутливість якого становить $\sim 5\%$ ат. [12]. Таке припущення підтвердилось наявністю додаткових піків на дифрактограмі бентоніту (рис. 4) після сорбційного осадження на ньому солей Купруму. За розрахованими теоретичними дифрактограмами вони були ідентифіковані як дифракційні піки індивідуальної сполуки Купруму [16].

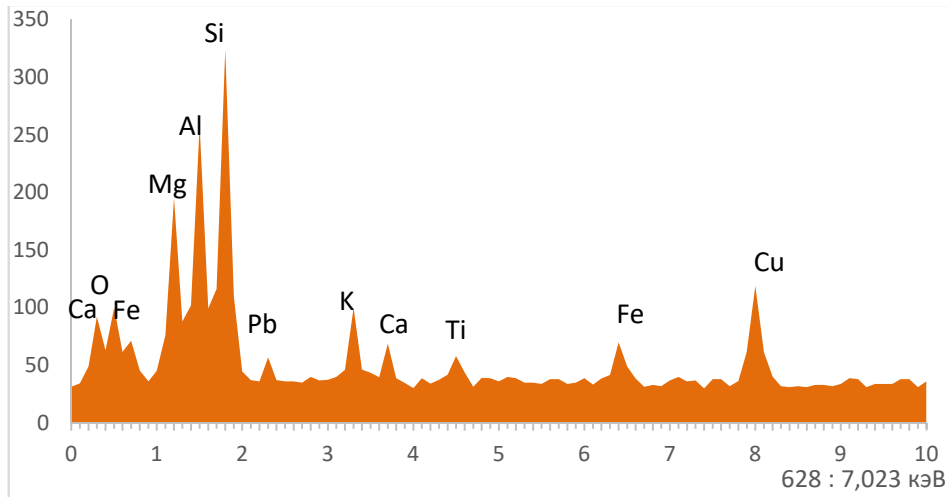


Рис. 3. ЕД-спектр зразка бентоніту після адсорбції Купруму.

Fig. 3. ED-spectrum of the bentonite sample after adsorption of Copper.

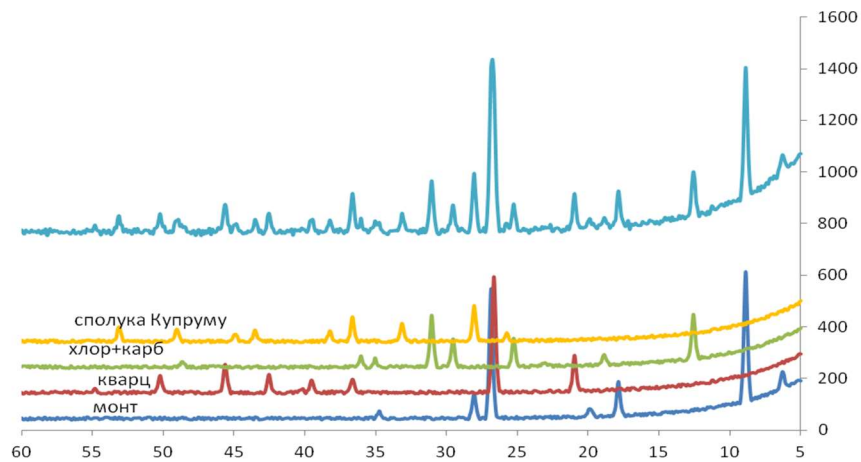


Рис. 4. Дифрактограма зразка бентоніту після адсорбційного осадження ним солі Купруму.

Fig. 4. Diffraction pattern of bentonite sample after adsorption precipitation of copper salt.

У випадку клиноптилоліту спостерігалась подібна картина, однак кількість цих мікрочастиниць та їхні розміри були значно меншими. На рис. 5 показано приклади таких мікрофотографій у випадку осадження Купруму (рис. 5, а) та Нікелю (рис. 5, б) на клиноптилоліті.

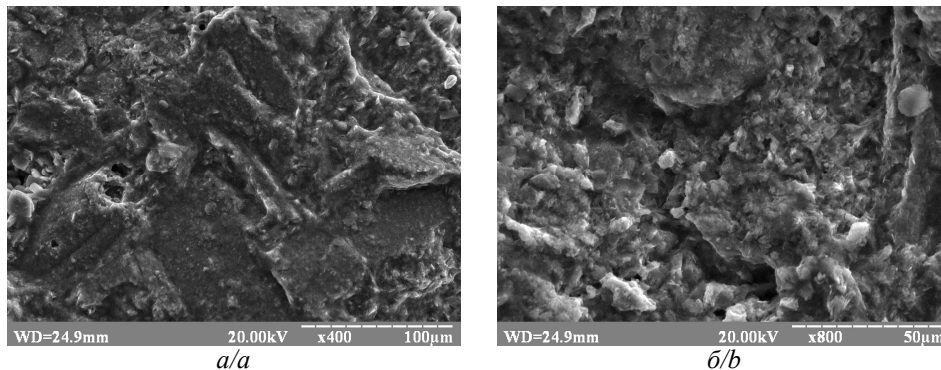


Рис. 5. SEM-зображення деяких зразків клиноптилоліту після осадження:
a – Купруму; *б* – Нікелю.

Fig. 5. SEM-images of some samples of clinoptilolite after the deposition:
a – Copper; *b* – Nickel.

3.2. Адсорбційні дослідження

На підставі проведених досліджень з'ясували, що в усіх варіантах мікрохвильової активації є помітне зростання сорбційної ємності клиноптилоліту за йонами важких металів. Проте це зростання було значно менше, ніж у випадку з бентонітом.

Після опрацювання результатів аналізів розчинів ВМ до та після сорбційного вилучення металів, побудови кривих адсорбції, їхньої графічної й аналітичної обробки, було розраховано оціночну адсорбційну ємність. Ці розрахунки виконували за згаданими вище класичними методиками: Ленгмюра, Фрейндліха, Тота та Редліха-Петерсона [13].

Наприклад, на рис. 6, *a* і 6, *б*, відповідно, зображено ізотерму адсорбційного осадження Цинку на Клн без передньої обробки (серія «NAT») та результати лінеаризації рівняння адсорбції за моделлю Ленгмюра для згаданої серії. Після цієї лінеаризації розраховано оціночну адсорбційну ємність Клн за Цинком у цій серії (табл. 1).

Аналогічну ізотерму адсорбційного осадження Цинку на Клн у серії «DIR» зображено на рис. 6, *в*, а результати лінеаризації цієї ізотерми – на рис. 6, *г*. Такі ж побудови та розрахунки виконано для Цинку у серії «STYM», та, звичайно, ж для інших металів у відповідних серіях.

Практично в усіх згаданих розчинах (серії «NAT», «STYM» і «DIR») осадження ВМ на Клп описується моделлю Ленгмюра або Ленгмюра-Фрейндліха. Подібна ситуація спостерігалась у попередніх дослідях щодо осадження ВМ на Бнт [5–11].

У табл. зведено результати дослідження оціночної максимальної сорбційної ємності бентоніту та клиноптилоліту за Купрумом, Нікелем та Цинком, отримані у попередніх роботах та теперішній серії дослідів.

Отже, можна припустити, що під час адсорбції ВМ природним бентонітом або клиноптилолітом переважають центри адсорбції з низькою енергією [17], тоді як у випадку з НВЧ-опроміненими зразками цих сорбентів експериментальні дані відповідають симетричному квазі-гауссівському розподілу адсорбційної енергії там,

де є ділянки з низьким і високим рівнем енергії [18]. Цей факт свідчить про те, що електромагнітна обробка стимулює утворення нових центрів адсорбції.

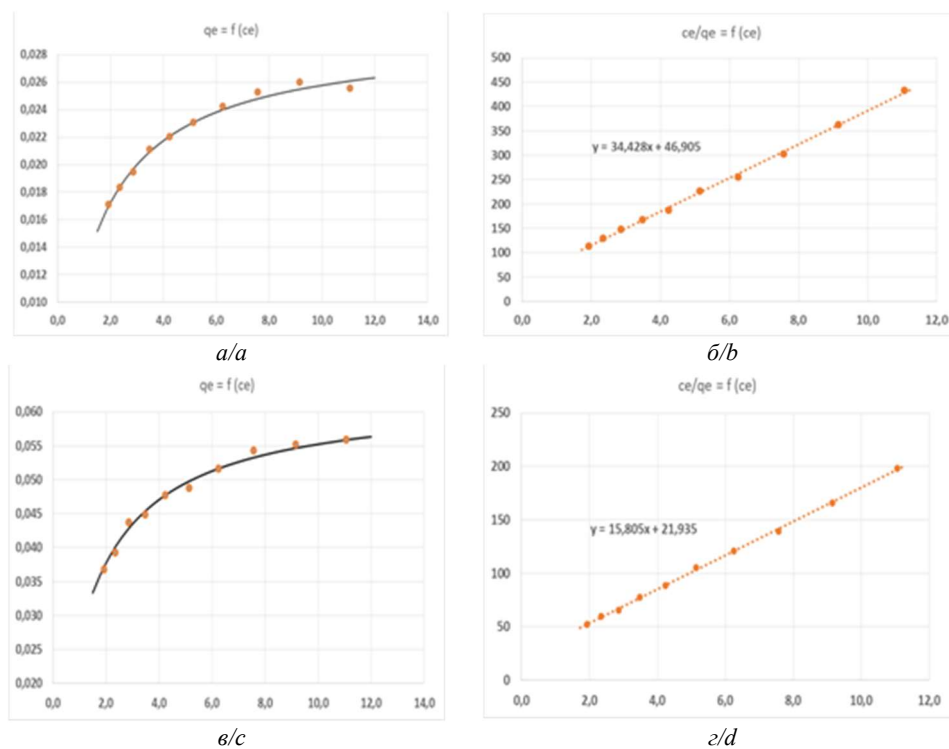


Рис. 6. Ізотерми адсорбції та їхня лінеаризація у процесі вилучення Цинку: *a, б* – серія «NAT»; *в, г* – серія «DIR».

Fig. 6. Isotherm of adsorption and linearization in the processes of Zinc treatment: *a, b* – «NAT» series; *c, d* – «DIR» series.

Таблиця 1

Оціночна адсорбційна ємність бентоніту та клиноптилоліту, активованих різними методами

Table 1

Estimated adsorption capacity of bentonite and clinoptilolite, activated by various methods

Зразок	Максимальна сорбційна ємність, мг/г					
	Бентоніт			Клиноптилоліт		
	Cu [6, 7]	Zn [8, 9]	Ni [10, 11]	Cu*	Zn*	Ni*
Серія «NAT»	11,8	11,2	5,9	9,2	1,9	2,3
Серія «СТУМ»	25,7	21,5	16,4	16,3	4,3	5,6
Серія «DIR»	44,8	23,6	26,9	18,2	4,1	8,3

*Результати цього дослідження.

Можливо, активними центрами природного зразка є Na- або Ca-центри, а йонний обмін превалюючим механізмом адсорбції. Електромагнітне випромінювання поліпшує структуру пор і впливає на поверхневий заряд, тому адсорбент стає більш сприйнятливим до йонів ВМ. Однак також задіюються й інші механізми, що можуть бути специфічною адсорбцією та поверхневим осадженням.

Деякі зауважень щодо використання методів активації сорбентів з вико ристанням НВЧ ЕМВ. Третій варіант активації («пряме опромінення») простіший у технічному виконанні, ніж другий («стимуляція») – немає стадії промивання чистою водою; тому його можна більш ефективно використовувати у процесах очищення природних чи стічних вод від важких металів.

Висновки

1. Із використанням атомно-абсорбційного методу досліджено сорбційну здатність природного сорбенту клиноптилоліту (цеолітний тип структури) стосовно видалення ним іонів Купруму, Цинку та Нікелю із водних розчинів.

2. З'ясовано, що різні варіанти мікрохвильової активації цього мінералу (серії «NAT», «STYM» і «DIR») призводять до помітного зростання сорбційної ємності Клп за йонами згаданих важких металів.

3. Виявлено, що порівняно з аналогічними схемами активації іншого природного сорбенту бентоніту (глинистий матеріал), поліпшення сорбційних параметрів Клп стосовно ВМ не таке значне, як у випадку з Бнт.

4. Підтверджено, що практично у всіх згаданих розчинів осадження ВМ на Клп описується моделлю Ленгмюра або Ленгмюра-Фрейндліха. Подібна ситуація спостерігалась у попередніх роботах щодо осадження ВМ на Бнт.

5. За допомогою методів СЕМ, ЕДС та РФА виявлено, що осадження ВМ на Бнт і на Клп відбувається не тільки у вигляді моношарів гідратованих іонів у мікропорах сорбенту (класична модель), а й у вигляді монокристаліків індивідуальних сполук ВМ.

6. Висловлено припущення, що саме дія НВЧ ЕМВ на згадані сорбенти у водних розчинах поліпшує структуру їхніх мікропор і впливає на поверхневий заряд, тому окремі ділянки адсорбенту стають активними центрами кристалізації нових фаз – сполук ВМ.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Zapolsky A. K., Mishkova-Klimenko M. A., Astrelin I. M. et al.* Physico-chemical bases of wastewater treatment technology (Libra, Kyiv, Ukraine, 2000) (in Ukrainian).
2. *Tarasevich Yu. I., Polyakov V. E., Penchov V. Zh. et al.* Ion-exchange properties and structural features of clinoptilolites of various deposits. *Chemistry and water technology.* 1991. Vol. 13(2). P. 132–140 (in Ukrainian).
3. *Kivva F.V., Gorobets V.N., Golovko M.I. et al.* New technologies for the processing of sorbents. *News of Energetics.* 2003. Vol. 1–2. P. 26–31 (in Ukrainian).
4. *Kivva F. V., Gorobets V. N., Golovko M. I. et al.* Device for sorbent regeneration by an electromagnetic field. *Sci. innov.* 2010. Vol. 6(3). P. 12–19 (in Ukrainian).
5. *Sysa L. V., Stepova K. V., Petrova M. A. et al.* Microwave-treated bentonite for removal of lead from wastewater. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019(5). P. 126–134. (<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-126-134>).

6. *Kontsur A., Sysa L., Petrova M.* Investigation of copper adsorption on natural and microwave-treated bentonite. *EEJET*. 2017. Vol. 6 (90). P. 26–32. (<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.116090>).
7. *Sysa L., Myakush O., Kontsur A.* Peculiarities of the influence of microwave radiation on the process of bentonite sorption of copper ions from concentrated aqueous solutions. *Proc. XVII conf. "Lviv Chemical Readings 2019"*. 2019. P. Д1. (in Ukrainian).
8. *Sysa L. V., Rudyk Y. I., Kontsur A. Z.* Analysis of isotherms of adsorption of zinc ions on bentonite after treatment with ultrahigh-frequency radiation. *Ecological safety*. 2017. Vol. 2(24). P. 45–51. (in Ukrainian).
9. *Kontsur A. Z., Rudyk Y. I., Sisa L. V. et al.* Influence of microwave irradiation on the process of sorption of zinc ions by bentonite from concentrated aqueous solutions. *Ecological safety*. 2018. Vol 1(25). P. 38–45 (<https://doi.org/10.30929/2073-5057.2018.1.38-45>) (in Ukrainian).
10. *Sysa L. V., Shevchuk L. P., Kontsur A. Z.* Improvement of sorption parameters of Nickel ions by bentonite due to irradiation with ultrahigh-frequency waves. *Phys. Chem. Solid St.* 2017. Vol. 18(4). P. 431–437 (<https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.437>).
11. *Kontsur A. Z., Sysa L. V., Shevchuk L. P.* Use of microwaves for activation of bentonite in the processes of sorption of Nickel ions from concentrated aqueous solutions. *Phys. Chem. Solid St.* 2018. Vol. 19(2). P. 191–196 (<https://doi.org/10.15330/pcss.19.2.191-196>).
12. *Vasylechko V. O., Cryshchouk G. V., Lebedynets L. O. et al.* Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1999. Vol. 17(2). P. 125–134. (<https://doi.org/10.1177/026361749901700206>).
13. *Kinniburgh D.* General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 1986. Vol. 20(9). P. 895–904. (<https://doi.org/10.1021/es00151a008>).
14. *Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C. et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition* (Springer, USA, 2003). (<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>).
15. *Pecharsky V. K., Zavalij P. Yu.* *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials* (Springer, USA, 2005).
16. *Berthold H., Born J., Wartchow R. et al.* The crystal structure of Copper(I) sulfate Cu_2SO_4 . *Z. Kristallogr.* 1988. Vol. 183. P. 309–318. (<https://doi.org/10.1524/zkri.1988.183.14.309>).
17. *Tran H. N., You S.-J., Hosseini-Bandegharai A. et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 2017. Vol. 120. P. 88–116. (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>).
18. *Giles C., Smith. D., Huitson A. A.* General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 1974. Vol. 47(3). P. 755–765. ([https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)).

SUMMARY

Oksana MYAKUSH¹, Leonid SYS²

FEATURES OF EXTRACTION OF COPPER, ZINC AND NICKEL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL SORBENTS, ACTIVATED MICROWAVES

¹*National Forestry University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: oksmyakush@gmail.com*

²*Lviv State University of Life Safety,
Kleparivska Str., 35, 79007 Lviv, Ukraine
e-mail: teacher_leon@ukr.net*

The article is a continuation of a series of scientific works of the authors on the study of the influence of microwave irradiation on the sorption parameters of natural sorbents in the processes of purification of natural and wastewater. Using the atomic absorption method, the sorption ability of the natural sorbent clinoptilolite (zeolite type of structure) to remove Copper, Zinc and Nickel ions from aqueous solutions was studied. It was found that different variants of microwave activation of this mineral (series «Nat», «Stim» and «DIR») lead to a significant increase in the sorption capacity of clinoptilolite by ions of these heavy metals.

It is shown that in comparison with similar activation schemes of another natural sorbent of bentonite (clay material), the improvement of sorption parameters of clinoptilolite with respect to heavy metals is not as significant as in the case of bentonite. It is confirmed that in almost all solutions the deposition of heavy metals on clinoptilolite occurs according to the Langmuir or Langmuir-Freundlich model. A similar situation was observed in previous works of the authors on the deposition of heavy metals on bentonite.

Using scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy and X-ray phase analysis, it was found that the deposition of heavy metals on both bentonite and clinoptilolite occurs not only in the form of monolayers of hydrated ions in sorbent micropores (classical model), but also in the form of individual compounds. It has been suggested that the action of microwaves on these sorbents in aqueous solutions improves the structure of their micropores and affects the surface charge, so some parts of the adsorbent become active centers of crystallization of new phases - heavy metal compounds.

During adsorption of heavy metal by natural bentonite or clinoptilolite, low-energy adsorption centers predominate, whereas in the case of microwave-irradiated samples of these sorbents, the experimental data correspond to a symmetric quasi-Gaussian distribution of adsorption energy where low- and high-energy regions are present. This fact indicates that electromagnetic treatment stimulates the formation of new adsorption centers.

Keywords: heavy metals, zeolite, bentonite, microwave activation.

Стаття надійшла 30.01.2020.
Після доопрацювання : 18.02.2020.
Прийнята до друку 25.02.2020.