

Азербайджанской государственной нефти и промышленности
yusfax@mail.ru

АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЦЕОЛИТАХ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Аннотация: В экспериментах использовались ионы тяжелых металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} , а также адсорбенты цеолиты А и У. Адсорбция использованных двухвалентных катионов следует порядку селективности $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Измеренные данные равновесия коррелируют с изотермой Генри. На адсорбцию цинка рН оказывает лишь незначительное влияние. Кинетика ионного обмена достаточно быстрая для сорбционных процессов, равновесие достигается менее чем за 10 минут.

Ключевые слова: Разделение веществ, тяжелые металлы адсорбция, сточные воды.

1. Введение. Тяжелые металлы - это химические элементы, которые естественным образом встречаются в окружающей среде даже без вмешательства человека, а некоторые из них необходимы для жизни в качестве микроэлементов. Растворенные или химически связанные тяжелые металлы представляют угрозу для человека и окружающей среды, когда они попадают в живые организмы через пищевую цепь и накапливаются до уровня, вызывающего вредное воздействие [Табл. 1.1, 27].

Во всем мире растущее время водных ресурсов тяжелых металлов в последние десятилетия вызывает серьезную обеспо-

коенность. Почти во всех отраслях промышленности используют тяжелые металлы, во многом для технического производства. Поэтому промышленные и муниципальные стоки являются основными, но не единственными путями проникновения тяжелых металлов в поверхностные воды. Помимо растворенной формы в виде катионов, проблемные вещества [Таб. 1.1] также связаны с комплексами. Комплексообразующие элементы со связанными катионами в определенных условиях загрязняют воду [17-26]. В химической технологии процесс, адсорбция с нитратами является признанным методом для селективного разделения ионов металлов из кислых смесей моющих растворов, в том числе большинства ионообменных смол. Более поздние исследования все чаще исследуют разделение катионов тяжелых металлов подходящими цеолитами, например, цеолитами А (LTA) и Y (FAU). Тщательно измеренный сорбционный данные являются основой для надежного расчета и проектирования промышленных установок и оборудования [1, 3, 6-10]. А еще один способ удаления тяжелых металлов является гидроксидом, который только упоминается здесь кратко потому что в экспериментах, как в гл. 2.1 описано, может возникнуть как побочный эффект.

Таблица 1.1

Классификация экологически значимых тяжелых металлов (модифицированный из [27])

Элемент	важный		токсичный	
	растения	животное	растения	животное
Cr		X		
Fe	X	X		
Ni		X	X	
Cu	X	X	X	X
Zn	X	X	X	
Cd			X	X
Hg			X	X
Pb			X	X

Целью исследования является удаление ионов тяжелых металлов из водных растворов

пористыми ионообменными адсорбентами. Для экспериментов были выбраны тяжелые металлы медь, цинк и свинец, растворенные катионы в виде ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} . В сорбции, гидрофильные цеолиты А (LTA) и Y (FAU) были использованы в качестве ионообменника, специально синтезированного в технической университете Кайзерслаутерн использовали. Эти являются особенно подходящими для разделения полярных компонентов и, таким образом, также для тяжелых металлов.

Цеолит А имеет структуру LTA (типа Линде А) и синтезирован в форме Na^+ [2, 12-16]. Формула сумма на 12 ($(\text{AlO}_2)_2$) 12 (SiO_2) 12 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, внутренняя область поверхности, измеренная по методу БЭТ в ненарушенной кристаллической структуре 1080 $\text{м}^2/\text{г}$.

Связанные 1:1 тетраэдры AlO_4 и SiO_4 образуют так называемые содалитовые клетки в цеолите А (LTA), каркасной структуре в форме усеченного октаэдра. [10-11].

Кристаллическая структура цеолита Y соответствует структуре фожазита (FAU). Элементарная ячейка имеет состав $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}$. $\text{Si}/\text{Al}=2.43$ и соотношение пустот 0,48. Также здесь, поры расположены перпендикулярно друг к другу, в котором по величине пор имеет относительно большой диаметр 7,4 Å. Единица кубической ячейки имеет длину 24,7 Å [4-6], но может варьироваться от 24,2 Å до 25,1 Å в зависимости от различных параметров.

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии кристаллов цеолита. Средний размер кристаллов цеолита А составляет 0,6 мкм, размер кристаллов составляет от 0,4 до 1,8 мкм. Средний размер кристаллов цеолита Y составляет 0,7 мкм, размер кристаллов находится между 0,5 мкм и 0,8 мкм.

После синтеза цеолитов сайты связывания насыщались ионами натрия. На фиг. 3 показана дифракция рентгеновских лучей (XRD) ионообменных цеолитов Na. Для цеолита Y удельная площадь поверхности Ленгмюра, определенная с по-

мощно физической адсорбции азота, составляет 928 $\text{м}^2/\text{г}$; согласно БЭТ 724 $\text{м}^2/\text{г}$.

Экспериментальная часть. 2.1. Batch-адсорбции. В периодических экспериментах механизм адсорбции был экспериментально исследован для различных пар и концентраций ионов тяжелых металлов/цеолитов в растворе; соответствующие изотермы адсорбции следуют из зависимости от концентрации нагрузки $X=f(c)$. Обмениваемые Na цеолиты обменивают натрий на протоны из раствора, тем самым повышая pH, и следствием этого могут быть нежелательные осадки гидроксида.

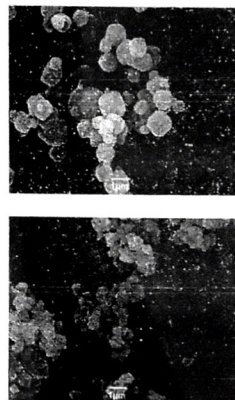


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения кристаллов цеолита А (LTA) (слева) и кристаллов цеолита Y (FAU) (справа). (10 000-кратное увеличение).

Диаграммы TGA для цеолитов А (LTA) и Y (FAU) показаны на рис. 2. Потеря массы, ее дифференциальное изменение и тепловой поток показывают обычный ход для этих цеолитов.

Исходный раствор для меди готовили растворением пентагидрата сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в деионизированной воде для получения из маточных растворов, свинца и цинка были коммерческие

стандартные растворы (Fa. Merck), с нитратом свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) и нитрата цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) были признаны доступными. Для экспериментов по сорбции исходные растворы разбавляли до концентраций катионов 5-100 $\text{мг}/\text{л}$.

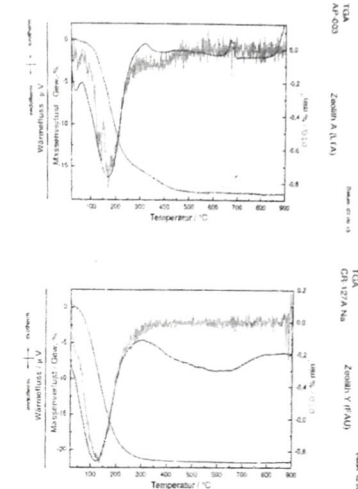


Рисунок 2. Термогравиметрический анализ цеолита А (LTA) (вверху) и цеолита Y (FAU) (внизу).

Регулировки pH иона металла раствор перенесли с помощью разбавленной серной или азотной кислоты. Для равновесной изотермы адсорбции 0,5г цеолит с 100 мл раствора в 250 мл колбу держали на Шейкерный стол «Kika». В лабораторном оборудовании IKAMAG - EOA) встряхивали в течение 120 минут. По истечению этого времени можно с уверенностью предположить, что равновесное распределение между ионами в растворе получена. Заполненные в испытательных растворах стеклянной колбы выдерживали в бане с постоянной температурой при требуемой температуре испытания.

Образцы, взятые в конце экспериментального периода (20 мл) перенесли в

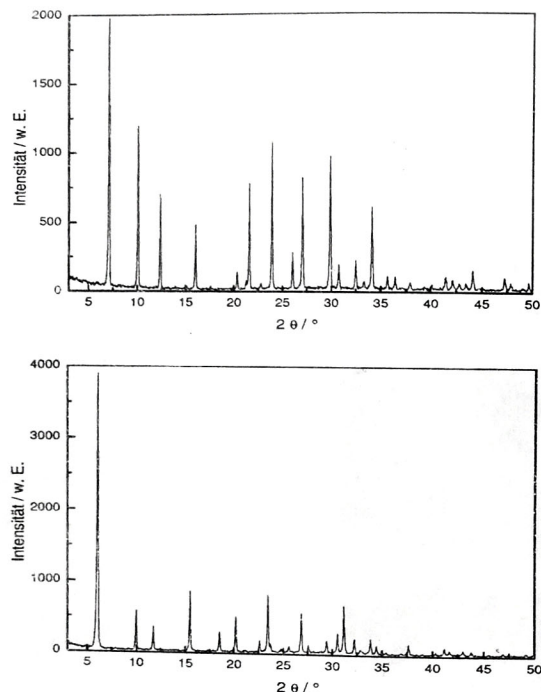


Рисунок 3. Рентгеновская дифракция (XRD) после полного ионного обмена с ионами натрия цеолита А (LTA) (вверху) и цеолита Y (FAU) (внизу).

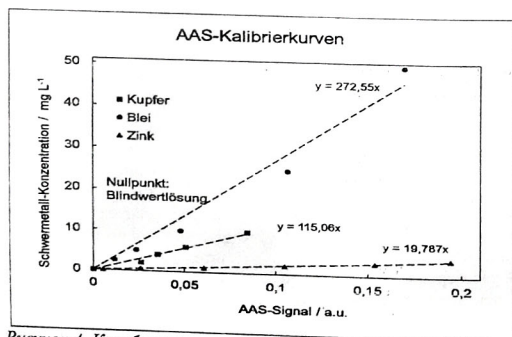


Рисунок 4. Калибровочные кривые AAS для меди, свинца и цинка.

центрифугные пробирки и 10 мин при 4500 мин-1 (HERMEZ383K) центрифугировали концентрацию металла. В после центрифугирования цеолита в растворе измеряли фотометрический (с пламенным атомно-абсорбционным спектрофотометром, HITACHI LTD, TOKYO). Для подготовки образцов, стандартных растворов и образцов с 1 мл концентрированной хлорноводородной кислоты на 100 мл стандартного образца или объема подкисляют, а затем с добавлением нескольких капель 1% раствора Шинкель. На рис. 4 показаны измеренные калибровочные кривые AAS для отдельных тяжелых металлов. Кинетику адсорбции также следует определять в экспериментах после перемешивания с мешалкой при температуре испытания $21 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Объем раствора составлял 1000 мл и каждый из них представлена массы адсорбента 1,0 г. Все пробы были взяты в различные интервалы времени (10-120 мин) и затем кондиционируют для анализа. Благоприятно мелких кристаллов цеолита, равновесное распределение, однако, было достигнуто в такой короткий промежуток времени, что время загрузки $X=F(t)$ в фазе передачи масс, не может быть измерена с помощью имеющегося оборудования. Поэтому кинетика адсорбции не может быть определена. Однако, как показано на рис. 7, можно предположить, что время достижения сорбционного равновесия значительно меньше 10 минут.

2.2. Изотермы и кинетика поглощения. Как описано выше, изотермы и кинетика адсорбции определяли в периодических экспериментах с перемешиванием и контролем температуры. В равновесных экспериментах использовались ионы металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} и цеолиты А и Y. Равновесная нагрузка рассчитывалась следующим образом:

$$a_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \cdot V / m$$

Здесь C_0 - начальная концентрация ионов металла в растворе, концентрация C_{eq} после достижения адсорбционного равновесия, V объем раствора и масса взвешен-

ного адсорбента (цеолит А или Y, соответственно). Экспериментальные результаты показаны на рис. 5 для цеолита А (LTA) и на рис. 6 для цеолита Y (FAU). Изотермы адсорбции меди и свинца являются линейными, в то время как цинк имеет слегка вогнутую кривую. Самые высокие измеренные адсорбционные способности цеолитов в растворах с одним ионом металла были при: $\text{Pb}^{2+} = 92 \text{ мг/г}$, $\text{Cu}^{2+} = 32 \text{ мг/г}$ и $\text{Zn}^{2+} = 17 \text{ мг/г}$. Степень поглощения по Ленгмюру тоже рассчитывается

$$\theta = \frac{a_{eq}}{a_m} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

При малом поглощении θ , θ_{∞} , C_{eq} и изотерме Ленгмюра формально соответствует уравнению Генри

$$a_{eq} = a_m K_L C_{eq}$$

Это уравнение также известно как изотерма адсорбции Генри.

Электроотрицательность и ионный радиус элементов приведены в таблице 2.1. Видно, что электроотрицательность является доминирующим фактором в адсорбции. Измеренный порядок сорбции: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ для цеолитов А (LTA) и Y (FAU) был последовательным физико-химические свойства исследуемых ионов металлов.

2. Кинетика массопереноса. Менее чем через 10 минут данные для более коротких периодов времени недоступны, адсорбционное равновесие для адсорбции цинка на цеолите А достигается и остается почти постоянным в дальнейшем ходе (фиг. 7). Присутствует незначительное влияние pH на загрузку, что немного выше при низком pH, чем в слегка базовом диапазоне pH, где нагрузка увеличилась примерно на 4% за 2-часовой период испытаний.

4. Результаты и обсуждение. Целью данной работы было исследование возможного использования цеолитов А (LTA) и Y (FAU) для удаления Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов. Было уста-

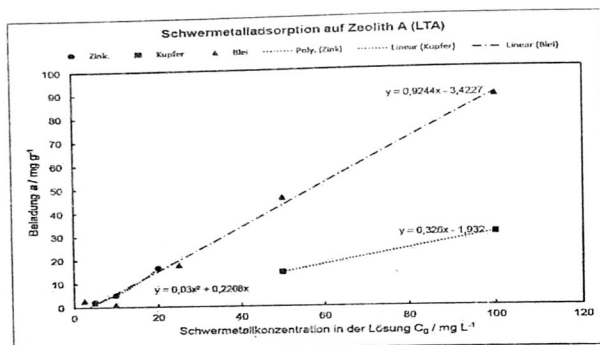


Рисунок 5. Изотермы адсорбции для различных катионов и цеолита А (LTA)

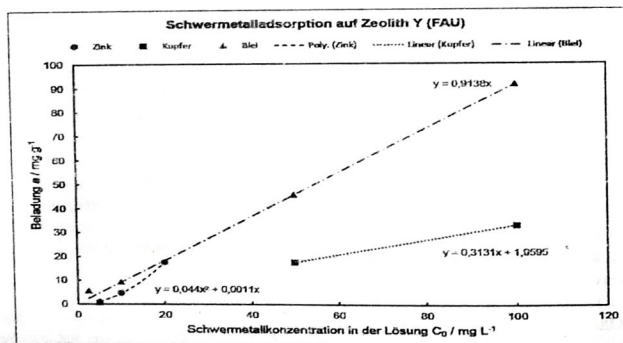


Рисунок 6. Изотермы адсорбции для различных катионов и цеолита Y (FAU)

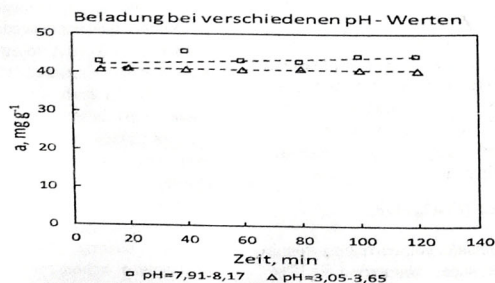


Рисунок 7. Временное течение адсорбции цинка при различных значениях pH.

новлено, что процесс сорбции зависит от pH раствора и был самым высоким эффективностью в исследуемом диапазоне pH 7-8. Данные по адсорбционному равновесию коррелировали с изотермой Генри. Адсорбция селективна для определенных катионов на цеолитах. Ион двухвалентного металла селективность изменяется в следующем порядке $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Символы

a [кг кг⁻¹] концентрация адсорбата
 a_{eq} [кг кг⁻¹] равновесная концентрация адсорбата
 a_m [кг кг⁻¹] максимальная концентрация адсорбата
 C_0 [кг L⁻¹] исходная концентрация адсорбата в растворе
 C_s [кг L⁻¹] равновесная концентрация адсорбата в растворе
 K_L [-] Ленгмюра константа адсорбции
 m [кг] масса образца цеолита
 V [L], объем раствора

Греческие символы

θ [-] степень охвата
 τ [s] время

Сокращения

LTA Linde тип A
 FAU фожазит

XÜLASƏ

Cu^{2+} , Zn^{2+} və Pb^{2+} ağır metalların ionlarının ayrılması prosesi üçün adsorbentlər kimi A və Y zeolitlərindən istifadə edilmişdir. İkivalent kationların adsorbsiyası $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ seçicilik qaydasında yerinə yetirir. Alınan qanuna-uğunluqlar Henri izoterminə uyğun gəlir. Adsorbsiya prosesinə pH-dəyərinin dəyişməsi az təsir göstərir. İndəyışmə kinetikasi sorbsiya prosesləri üçün kifayət qədər sürətlidir, doyma 10 dəqiqədən az müddətdə əldə edilir.

Açar sözlər: Maddələrin ayrılması, ağır metallar, adsorbsiya, çirkab su

ANNOTATION

The experiments used ions of heavy metals Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} , as well as adsorbents zeolites A and Y. The adsorption of the used divalent cations follows the order of

selectivity $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. The measured equilibrium data correlate with the Henry isotherm. PH adsorption has only a minor effect on pH. Ion exchange kinetics are fast enough for sorption processes, equilibrium is achieved in less than 10 minutes.

Keywords: Separation of substances, heavy metals, adsorption, wastewater

ЛИТЕРАТУРА

- [1] C.Tien, *Adsorption Calculations and Modelling*, Butterworth - Heinemann, Washington 1999.
- [2] V.A. Tuan, J.L. Falconer, R.D. Noble, *Microporous Mesoporous Mat.* 2000, 41, 269-273.
- [3] K.S. Walton, M.D. LeVan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6938-6948.
- [4] International Zeolite Association, *Atlas of Zeolite framework types*, 6th rev. ed. (Eds: Ch. Baerlocher, L.B., D.H. Olson) Elsevier, Amsterdam 2007, ISBN: 978-0-444-53064-6.
- [5] A. Kaduk, *Crystallography Reviews*, 2005, 11 (1), 1-19.
- [6] D. Karami, S.Rohani, *Chem. Eng. Process.* 2009, 48, 1288-1292.
- [7] C.H. Wang, B.J. Hwang, *Chem. Eng. Sci.* 2000, 55, 4311-4316.
- [8] F.V. Yusubov, *International Conference Exhibition for Filtration and Separation Technology*, 11-13 October, Rhein Main-Hallen, Wiesbaden, Germany, 2005, 457-466.
- [9] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, Berlin 2001.
- [10] H.-J. Bart, U. von Gemmingen, *Adsorption*, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [11] M.Ozacar, I.A. Sengil, *Biochem. Eng. J.* 2004, 21, 39-45.
- [12] A.P. Lim, A. Z.Aris, *Biochem. Eng. J.* 2014, 87, 50-61.
- [13] K.G. Bhattacharya, S.S. Gupta, *Adv. Coll. Interface Sci.* 2008, 140, 114-131.
- [14] G.Sh. Sultanbayeva, R. Holze, R.M. Chernyakova, U.Zh. Jussipbekov, *Microporous Mesoporous Mat.* 2013, 170, 173-180.