



УДК 541

## Особенности катионного обмена ионов аммония и кальция на модифицированном полиэтиленимином клиноптилолите из поверхностной воды

Кац Э.М., Галкина Н.К., Серова И.Б.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 20.10.2011 г.

### Аннотация

Сорбция аммония и кальция на модифицированном ПЭИ и природном цеолите из поверхностной воды изучена экспериментально методом динамических выходных кривых. Равновесные и кинетические характеристики получены с использованием решения динамики сорбции для обратных задач. Показано, что сорбция однозарядного микрокомпонента аммония на модифицированном ПЭИ характеризуется снижением кинетического коэффициента; сорбция двухзарядного макрокомпонента кальция сопровождается снижением кинетического коэффициента и коэффициента распределения по сравнению с данными на природном цеолите.

**Ключевые слова:** цеолиты, модифицированные цеолиты, поверхностная вода, аммоний, кальций, сорбционные характеристики

The sorption of ammonium and calcium were experimentally studied by method of break-through curves. Equilibrium and kinetic characteristics were obtained by the method of inverse problem solution. It was shown, that on modified PEI sorbent, ammonium sorption is characterized by the decrease of kinetic coefficient value; calcium sorption is characterized by the decrease of kinetic coefficient and distribution coefficient values compared to data on natural zeolite.

**Keywords:** zeolites, modified zeolites, surface water, ammonium, calcium, sorption characteristics

### Введение

Среди органоцеолитов, получаемых различными методами [1-3], способ модифицирования путем пропитки цеолита различными полиаминами с последующей их сшивкой ЭХГ - позволяет получить сорбенты с сохранением катионообменных свойств матрицы и приобрести анионообменные свойства [4,5]. Такие модифицированные цеолиты возможно использовать в различных процессах для комплексной очистки вод от катионных и анионных загрязнителей. Модифицированные цеолиты, в отличие от природных сорбентов, являются более дорогими и менее доступными сорбентами и пригодны, скорее, для их использования в циклических динамических процессах.

В работе [6] изучена сорбция  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на ПГМГ клиноптилолитах из поверхностной воды. Цеолит, модифицированный полиэтиленимином ПЭИ [5], занимает особое место благодаря комплексообразующим свойствам модификатора

ПЭИ [7]. Сравнительное изучение сорбции аммония и кальция из поверхностной воды на природном и модифицированном ПЭИ клиноптилолите Холинского месторождения, показало замедление сорбции аммония и заметное ухудшение сорбции макрокомпонента кальция [8].

Цель настоящей работы – из динамических опытов определить равновесные и кинетические характеристики сорбции микрокомпонента аммония и макрокомпонента кальция на ПЭИ-КЛ и сравнить их с аналогичными данными на природном цеолите.

## Эксперимент

Для исследования выбраны сорбент, полученный модифицированием природного Холинского цеолита полиэтиленгликолем [7] и природный цеолит Холинского месторождения. Состав элементарной ячейки цеолита описывается формулой  $(K_2, Na_2, Ca)_3(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24 H_2O$ . В работе [7] было показано, что модифицированный ПЭИ цеолит содержит 1,04% H, 6,74% C и 2,52% N и характеризуется анионообменной емкостью 0,6 мгэкв/г. Катионообменная емкость модифицированного и природного цеолита составила 1,17 и 1,43 мгэкв/г, соответственно.

В работе были использованы сорбенты зернением 0,25-0,5 мм, предварительно переведенные в  $Na^+$  форму раствором 2н NaCl.

В качестве объекта исследования выбрана поверхностная вода с pH 7,5 (вода р. Москвы) состава (N):  $Na^+$  - 0,00028,  $K^+$  - 0,0001,  $Mg^{2+}$  - 0,00036,  $Ca^{2+}$  - 0,0023,  $Cl^-$  - 0,0001,  $SO_4^{2-}$  - 0,0006,  $HCO_3^-$  - 0,0025; pH 7,5. Диапазон концентраций ионов аммония в исходных растворах составлял 7 -15 мг/л, концентрация ионов кальция - 0,0025 N.

Для определения концентрации аммония в растворах использован метод с реактивом Несслера с чувствительностью 0,06 мг/л [9] и трилометрический метод определения кальция с чувствительностью 0,06 мг/л [10].

Сорбционные характеристики (коэффициенты распределения и внутренней диффузии, а также значения кинетических коэффициентов) определяли из экспериментальных динамических выходных кривых аммония и кальция с использованием решения обратных задач для линейной изотермы сорбции и внешедиффузионной кинетики или для линейной изотермы и внутридиффузионной кинетики сорбции. Оценка сорбционных характеристик производилась в последовательные моменты времени путем минимизации функции расхождения экспериментальных данных и данных, рассчитанных по модели [11].

Выходные кривые сорбции (масса сорбента от 2 до 4г) проведены с линейными скоростями от 0,007 до 0,27 см/сек для иона аммония; со скоростями от 0,008 до 0,035 см/сек для ионов кальция.

## Обсуждение результатов

Коэффициенты распределения  $NH_4^+$  на природном и модифицированном цеолитах были определены для всех динамических опытов с различными линейными скоростями. Каждый опыт был обработан с использованием решения

обратных задач для линейной изотермы и двух кинетических механизмов – внешнедиффузионного и внутридиффузионного.

Значения коэффициентов распределения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на природном и модифицированном ПЭИ цеолитах, полученные для различных линейных скоростей приведены на рис.1; средние значения коэффициентов распределения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  - представлены в табл.1. Коэффициент распределения  $\text{NH}_4^+$  на модифицированном ПЭИ сорбенте ниже соответствующих значений для природного цеолита. При этом следует отметить, что коэффициенты распределения  $\text{NH}_4^+$  на природном и модифицированном ПЭИ цеолитах становятся практически одинаковыми при учете большего объема 1-го грамма набухшего модифицированного цеолита по сравнению с данными на природном цеолите [8].

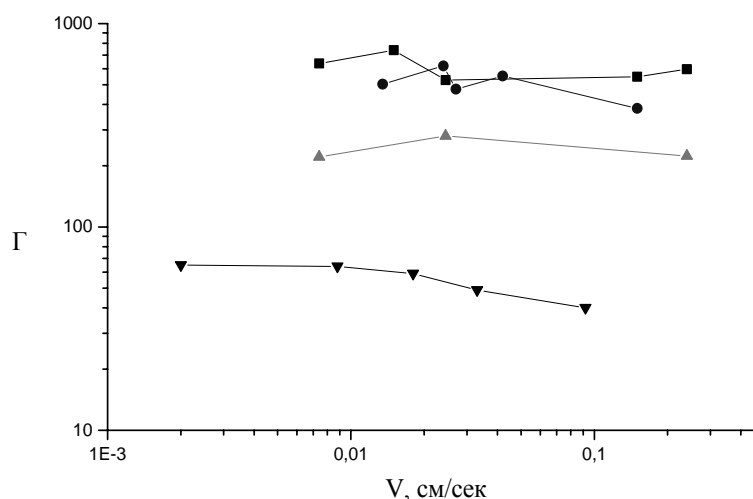


Рис.1 Коэффициенты распределения аммония (природный цеолит - ■, модифицированный ПЭИ - ●) и кальция (природный цеолит - ▲, модифицированный - ▼) при различных линейных скоростях

Таблица 1. Коэффициенты распределения аммония и кальция

Сорбент	Коэффициент распределения	
	аммоний	кальций
Природный	640	260
Модифицированный	530	49

Коэффициент распределения макрокомпонента кальция значительно ниже коэффициента распределения иона аммония на природном цеолите и, в особенности, на модифицированном ПЭИ сорбенте.

В результате модифицирования природного цеолита селективность к иону аммония уменьшается незначительно; селективность к макрокомпоненту кальцию резко падает. Снижение селективности модифицированного цеолита к макрокомпоненту кальцию связано с наличием пленки модификатора и может быть обусловлено многими причинами, одна из которых – величина анионообменной емкости модифицированного сорбента.

Для выявления влияния величины анионообменной емкости модифицированного цеолита на коэффициенты распределения были получены коэффициенты распределения аммония и кальция при их сорбции из поверхностной воды на другом природном цеолите Тедзами и модифицированном на его основе

ПГМГ цеолите. Модифицированный ПГМГ цеолит характеризуется значительно меньшей анионообменной емкостью, ( $A_{\text{An}}=0,15$  мгэкв/г [4]), чем анионообменная емкость модифицированного ПЭИ цеолита ( $A_{\text{An}}=0,6$  мгэкв/г [5]).

Таблица 2. Коэффициенты распределения аммония и кальция

Сорбент	Коэффициенты распределения	
	аммоний	кальций
Тедзами природный	536	245
Тедзами, модифицированный ПГМГ	513	158

Установлено, что для ПГМГ цеолита значения коэффициентов распределения аммония, как и для ПЭИ цеолита, практически совпадают с данными на природном цеолите Тедзами, в то время как снижение коэффициента распределения кальция незначительно по сравнению со снижением коэффициента распределения кальция на ПЭИ цеолите, рис.1, табл.1.

Кинетическими характеристиками являются - значения коэффициентов внутренней диффузии и зависимость кинетических коэффициентов исследуемых ионов от линейной скорости течения раствора. Коэффициенты внутренней диффузии аммония и кальция рассчитаны из опытов с линейными скоростями  $V$  от 0,03 до 0,26 см/сек, в области с более заметным вкладом внутренней диффузии с использованием решения обратных задач для линейной изотермы и внутридиффузионной кинетики сорбции (табл. 3). Значения коэффициентов внутренней диффузии аммония и кальция практически не изменяются в результате модифицирования природного цеолита и составляют на обоих сорбентах  $D=(1-5) \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек. Значение коэффициента внутренней диффузии аммония на модифицированном ПЭИ цеолите согласуется с результатами, полученными ранее на цеолите месторождения Тедзами, модифицированном ПГМГ ( $D=3.2 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек) [6].

Значения кинетических коэффициентов аммония рассчитаны из опытов с линейными скоростями от 0,007 до 0,27 см/сек; для кальция - со скоростями от 0.008 до 0.035 см/сек с использованием решения обратных задач для линейной изотермы сорбции и внешнедиффузионной кинетики. Зависимости кинетических коэффициентов аммония и кальция от линейных скоростей приведены на рис.2.

Таблица 3. Коэффициенты внутренней диффузии аммония и кальция

$V$ , см/сек	Аммоний		Кальций	
	Природный, $10^{-9}$	Модифициро- ванный, $10^{-9}$	Природный, $10^{-9}$	Модифициро- ванный, $10^{-9}$
0.03		3.7		
0.15	5.6	1.9	1.9	3.9
0.26	4.2	3.6	4.3	

На основе экспериментальных данных получены зависимости кинетических коэффициентов аммония и кальция от линейной скорости течения раствора (рис. 2), в соответствии с уравнением (1) значения коэффициентов  $A$  и  $B$  для исследованных систем приведены в табл. 4.

$$\beta = Av^B \quad (1)$$

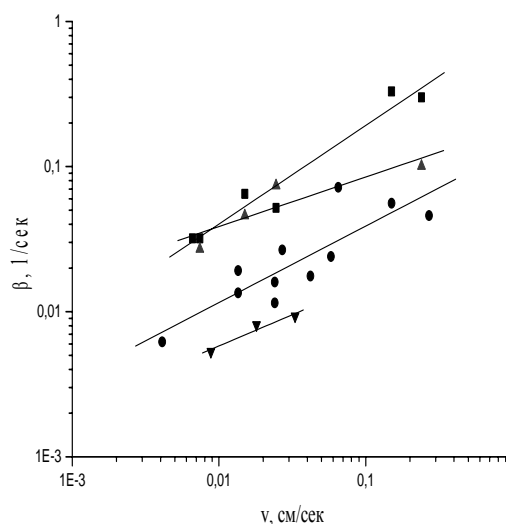


Рис. 2. Зависимость кинетических коэффициентов  $\beta$  от линейной скорости  $V$  для аммония (природный цеолит - ■, модифицированный ПЭИ - ●) и кальция (природный цеолит - ▲, модифицированный ПЭИ - ▼)

Таблица 4. Значения коэффициентов А и В для исследованных систем

Система	Характеристика иона	А	В
$\text{NH}_4^+$ - природный цеолит	Однозарядный,	0.92	0.68
$\text{NH}_4^+$ - модифицированный цеолит	микрокомпонент	0.13	0.53
$\text{Ca}^{2+}$ - природный цеолит	Двухзарядный,	0.19	0.34
$\text{Ca}^{2+}$ - модифицированный цеолит	макрокомпонент	0.04	0.43

Снижение кинетических коэффициентов на модифицированном ПЭИ цеолите, по сравнению с их значениями на природном цеолите, свидетельствует о более сложном механизме сорбции аммония и кальция на модифицированном ПЭИ цеолите. Транспорт катионов из раствора в цеолит состоит из двух последовательных этапов – внешнедиффузионного и транспорта ионов через пленку модификатора – ПЭИ. Последний этап, по-видимому, является более медленным и определяет скорость транспорта аммония и кальция на модифицированном цеолите. Следует отметить, что снижение кинетического коэффициента на модифицированном сорбенте по сравнению с данными на природном (рис. 2) более заметно для иона кальция, чем для иона аммония. По-видимому, этот факт связан с тем, что ион кальция характеризуется меньшим значением подвижности в растворе, чем значение подвижности для иона аммония ( $\lambda_{\text{Ca}^{2+}}=59.5 \text{ см}^2/\text{ом.гэкв}$  и  $\lambda_{\text{NH}_4^+}=73.6 \text{ см}^2/\text{ом.гэкв}$ ) [12].

Поскольку модификатор исследуемого сорбента - ПЭИ - характеризуется слабоосновными свойствами рассмотрено влияние рН поверхностной воды (рН 3,8-9,0) на значения сорбционных характеристик  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  для линейной скорости  $V=0,007 \text{ см/сек}$ . При изменении рН раствора от рН 9 до 7,5 значения коэффициента распределения  $\text{NH}_4^+$  на обоих сорбентах практически не изменяются; от рН 7,5 до 3,8 наблюдается снижение коэффициента распределения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на обоих сорбентах. Так, при рН 3,8 на модифицированном цеолите коэффициент распределения  $\text{NH}_4^+$  составляет  $\Gamma=335 \text{ мл/мл}$  вместо  $\Gamma=530 \text{ мл/мл}$  при рН 7,5. Такое снижение коэффициентов распределения предположительно связано с конкурирующим влиянием иона  $\text{H}^+$ , селективного к цеолиту. Коэффициенты внутренней диффузии  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в исследованном интервале рН близки между

собой и составляют  $(1-5) \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек для обоих сорбентов. При изменении pH от 7,5 до 3,8 наблюдается увеличение кинетических коэффициентов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на обоих сорбентах. Так, на модифицированном цеолите значение кинетического коэффициента NH<sub>4</sub><sup>+</sup> возрастает от  $\beta=0,008$  сек<sup>-1</sup> при pH 7,5 до  $\beta=0,024$  сек<sup>-1</sup> при pH 3,8. Рост значений кинетических коэффициентов связан, предположительно, с более высокой подвижностью иона H<sup>+</sup> по сравнению подвижностью иона Na<sup>+</sup>.

### Заключение

Получены сорбционные характеристики (коэффициенты распределения, коэффициенты внутренней диффузии и зависимости кинетических коэффициентов от линейной скорости течения раствора) на модифицированном ПЭИ и природном Холинском цеолите при сорбции NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> из поверхностной воды.

Особенности катионного обмена NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> на модифицированном ПЭИ цеолите связаны с наличием пленки модификатора. Сорбция однозарядного микрокомпонента NH<sub>4</sub><sup>+</sup> характеризуется снижением кинетического коэффициента; сорбция двухзарядного макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> сопровождается снижением кинетического коэффициента и коэффициента распределения по сравнению с данными для природного цеолита.

### Список литературы

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии, под редакцией Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. Huggerty G.M., Bowman R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite // *Envir.Sci.Technol.* 1994. V.28. P.452-458.
3. Bowman R.S. Application surfactant-modified zeolites to environmental remediation, // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2003. V.61. P. 43-57.
4. Никашина В.А., Гембицкий П.А., Кац Э.М., Бокша Л.Ф., Галузинская А.Х. Оргноминеральные сорбенты на основе клиноптилолитсодержащих туфов. Сообщение 1. Получение оргноминеральных анионообменников с использованием погексаметиленгуанидина. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 1994. №9. С. 1550-1553.
5. Никашина В.А., Гембицкий П.А., Кац Э.М., Бокша Л.Ф., Галузинская А.Х. Оргноминеральные сорбенты на основе клиноптилолитсодержащих туфов полиэтиенимина // *ЖПХ.* 2001. Т.74. Вып. 9. С. 1410-1412.
6. Nikashina V.A., Kats E.M., Komarova I.V., Galkina N.K., Sheptovetskaja K.L. Study of cation-exchange properties of an organozeolite // *Zeolites and Mesoporous Materials at dawn of the 21<sup>th</sup> century. Preceeding of the 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Montpellier, France 8-13 July 2001, Elsevier 2001, P. 361, CD 22. P.12.*
7. Гембицкий А.П., Жук Д.С., Каргин В.А. М.: Наука, 1971. С.97-100.
8. Кац Э.М. Сорбция аммония из поверхностной воды на клиноптилолите, модифицированном полиэтиенимином // *Сорбционные и хроматографические процессы 2011, Т.11 Вып.2., С. 194-201*
9. Шарло Г. Методы аналитической химии // *Химия*, 1965, 547 с.
10. Справочник технического комитета по стандартизации. Государственный контроль качества воды // М., ИПК Издательство стандартов. 2003, 290 с.

11. Комарова И.В, Галкина Н.К, Никашина В.А, Анфилов Б.Г. Создание банка данных ионообменных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. т.1. вып.4. С.606-612.

12. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.,1962. С.160.

---

**Кац Эсфирь Моисеевна** – науч. сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

**Галкина Надежда Константиновна** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

**Серова Инна Борисовна** – научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

**Kats Esfir M.** – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

**Galkina Nadezda K.** – senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

**Serova Inna B.** – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow