



УДК 544.7

Сорбционная очистка природных и сточных вод от Hg(II), Cd(II) и Pb(II) природным цеолитом Хотынецкого месторождения

Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В.

Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, Орёл

Поступила в редакцию 16.11.2017 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/534>

В работе приведены результаты систематического изучения сорбции Hg(II), Pb(II) и Cd(II) природным цеолитом. Установлено влияние кислотности среды и времени на степень извлечения металлов из водных растворов. Найдена сорбционная емкость цеолита по каждому из элементов, построены изотермы сорбции, сделано предположение о вероятном химизме процесса. Показана возможность очистки природных и сточных вод, загрязненных водорастворимыми соединениями ртути(II), свинца(II) и кадмия(II). Полученные данные могут быть использованы в практике работы лабораторий и организаций, занимающихся природоохранными технологиями.

Ключевые слова: цеолит, сорбция, тяжелые металлы, природоохранные технологии.

Sorption purification of natural and waste water from Hg(II), Cd(II) and Pb(II) by natural zeolite of Hotynetsкое deposits

Gribanov E.N., Oskotskaya E.R., Saunina I.V.

Turgenev Orel State University, Orel, Russia

The work's theme is connected with the solution of the problem of leveling the waters pollution by soluble compounds of heavy metals by means of their sorption isolation and concentration.

The purpose was to systematically study the sorption of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) by a natural zeolite and to develop a method for purifying natural and waste water contaminated with these metals.

The Hotynetsкое zeolite was used as a sorption material. The elemental composition of the mineral was judged from the data of energy-dispersive X-ray spectroscopy, the phase composition was studied by X-ray diffractometry. The concentration of mercury, lead and cadmium was monitored by atomic absorption spectrometry. Sorption was studied in static conditions by the method of limited volume with periodic mixing. Determined the optimal conditions of sorption (acidity of the medium and time), the sorption capacity of the material. Based on the data obtained, sorption isotherms were constructed. The proposed sorption chemistry was judged by IR spectroscopy, comparing the IR spectra of the zeolite before and after the sorption of each of the metals.

The chemical composition of the mineral under study is established in which aluminosilicates with a regular crystal structure predominate: montmorillonite, clinoptilolite, illite, and also cristobalite and quartz. The effect of the acidity of the medium and time on the degree of metals extraction from aqueous solutions was established: for Hg(II) and Cd(II) > 95%, for Pb(II) ~ 64% with acidity of the medium close to neutral; the time of establishment of sorption equilibrium is 45-55 minutes for lead and ~ 60 minutes for mercury and cadmium. The sorption capacity of the mineral for each of the metals are 0.06 mmol/g for mercury, 0.31 mmol/g for cadmium and 0.17 mmol/g for lead. For all the studied "zeolite-metal" systems, sorption isotherms have been constructed that have a convex shape with an outlet to saturation. On the basis of the com-

parison of the IR spectra of the mineral before and after the sorption of metals, an assumption is made about the probable chemistry of the proceeding process.

The data obtained form the basis of the method for purification of waters contaminated with mercury, lead and cadmium, and can be used in the practice of laboratories dealing with environmental technologies.

Keywords: zeolite, sorption, heavy metals, nature protection technologies.

Введение

Очистка объектов окружающей среды от тяжелых металлов является неотъемлемой задачей при реализации природоохранных технологий [1, 2]. Остро выглядит проблема загрязнения природных и сточных вод растворимыми соединениями кадмия, свинца и ртути, что связано с их высокой токсичностью [3-5]. Данные металлы относят к кумулятивным ядам, действие которых на организм человека и животных приводит к патологическим изменениям в нервной, иммунной, пищеварительной системах, вызывая гипертоническую болезнь, почечную недостаточность, паралич, умственную усталость и другое, вплоть до летального исхода [3, 6]. Необходимым остается разработка и реализация эффективных способов извлечения тяжелых металлов из вод различной природы. Для решения поставленной задачи часто используют сорбционное выделение и концентрирование токсикантов, что позволяет снизить остаточную концентрацию загрязняющих веществ независимо от их химической устойчивости практически до любого значения. Широкое применение в качестве сорбентов находят природные цеолиты [7-12]. Это экономически доступный по сравнению с синтетическими аналогами материал, обладающий высокими сорбционными свойствами и позволяющий как удалять вещества разнообразной природы, так и выполнять доочистку вод.

Цель настоящей работы состояла в систематическом изучении сорбции Hg(II), Pb(II) и Cd(II) природным цеолитом Хотынецкого месторождения и разработке способа очистки природных и сточных вод, загрязненных данными металлами.

Эксперимент

Рабочие растворы металлов с концентрацией 10.0 мг/дм³ готовили из ГСО ионов свинца(II) (ГСО 7012), кадмия(II) (ГСО 7874) и ртути(II) (ГСО 7343) разбавлением бидистиллированной водой непосредственно перед экспериментом.

В качестве сорбционного материала использовали цеолит Хотынецкого месторождения Орловской области. Перед применением минерал истирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния. Его гранулометрический состав приведен в [13]. Для модельного раствора выбрана поверхностная вода р. Ока. По химическому составу [14] она является гидрокарбонатной с pH 7.6-7.8. Концентрация Cl⁻ составляет 25.6 мг/дм³, NO₃⁻ - 2.52 мг/дм³, SO₄²⁻ - 36.25 мг/дм³, PO₄³⁻ - 0.37 мг/дм³; Mg²⁺ - 48.6 мг/дм³, Ca²⁺ - 160.3 мг/дм³; общая жесткость воды 3.4 – 11.0 мг/дм³.

Кислотность среды измеряли pH-метром Mettler Toledo с точностью ±0.005 ед. pH. Растворы перемешивали на встряхивателе Heidolph MultiReax.

Контроль концентрации ртути, свинца и кадмия проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Квант-2А. Спектральные линии элементов: 217.0 нм (Pb); 228.8 нм (Cd); 253.7 нм (Hg) [15]. Определение свинца и кадмия проводили в режиме прямой абсорбции с атомизацией в пламени (воздух/пропан – бутановая смесь). Определение ртути (метод «холодного пара») прово-

дили с использованием генератора ртутно-гидридного ГРГ-107 с атомизацией в кварцевой кювете.

Об элементном составе цеолита судили по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, реализуемой на приставке INCA Energy-250 для электронного микроскопа JSM-6380LV. Фазовый состав образцов изучен методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ЕММА). Измерения проведены с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучения и графитового монохроматора; рабочий режим – 60 кВ, 80 мА. Для расшифровки рентгенограмм использовали базы данных программного пакета Match. ИК-спектры получены в области $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ (ИК-фурье спектрометр ФСМ 2202) путем таблетирования с КВг.

Сорбцию изучали при температуре $20.0\pm 1.0^\circ\text{C}$ в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. Для этого в водные растворы объемом 25.0 см^3 с известной концентрацией ионов соответствующего металла вносили 0.25 г сорбента. Определяли оптимальные условия сорбции (рН среды и время), сорбционную емкость материала. По полученным данным строили изотермы сорбции.

Обсуждение результатов

Элементный и химический состав цеолита по данным рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа приведен в таблице 1. Учитывая его и сопоставляя экспериментально полученную типичную рентгеновскую дифрактограмму (рис. 1) с эталонными спектрами из базы данных следует, что в составе изучаемого минерала преобладают алюмосиликаты с регулярной кристаллической структурой: диоктаэдрический монтмориллонит с ионами щелочноземельных металлов в межпакетных позициях с общей формулой $(\text{Ca},\text{Mg})(\text{Al},\text{Fe},\text{MgO}_2(\text{OH})_2)[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$; клиноптилолит $\text{K}_3\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; модификации кремнезема (SiO_2) – кристобаллит и кварц, а также иллит $(\text{K}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25})_2$.

Таблица 1. Усредненный элементный и химический состав цеолита

Элемент	Атомный %	Средний атомный %	Соединение среднего весовой %	Формула
Mg	0.53-0.63	0.58	1.34	MgO
Al	2.88-3.56	3.28	9.20	Al_2O_3
Si	21.73-28.26	23.99	81.07	SiO_2
K	0.51-0.80	0.64	1.77	K_2O
Ca	0.46-0.68	0.55	1.84	CaO
Ti	0.10-0.15	0.13	0.48	TiO_2
Fe	0.79-1.25	1.05	3.91	Fe_2O_3
Cu	0.31-0.38	0.34	1.51	CuO
O	64.88-72.2	69.78		

Основными параметрами, характеризующими сорбционные свойства материала являются: оптимальные условия сорбции вещества (кислотность среды при которой степень извлечения (R, %) максимальна, время установления сорбционного равновесия); сорбционная емкость к конкретному соединению.

Установлено, что цеолит поглощает ионы металлов в достаточно широком диапазоне рН, при этом максимальная степень извлечения достигается в нейтральной или близкой к нейтральной среде (рис. 2). Максимальная степень

извлечения Hg(II) и Cd(II) цеолитом из модельных водных растворов >95%, а для Pb(II) ~64%. Снижение данного параметра для Pb(II), вероятно, связано с проявлением цеолитом «ситового эффекта», заключающегося в селективной сорбции только тех ионов, размеры которых меньше или равны размерам пор [16-17]: ионы свинца (II) имеют больший ионный радиус по сравнению с ионами кадмия(II) и ртути(II) [15-17]. Время установления сорбционного равновесия составляет 45-55 минут для свинца и ~60 минут для ртути и кадмия (рис. 3).

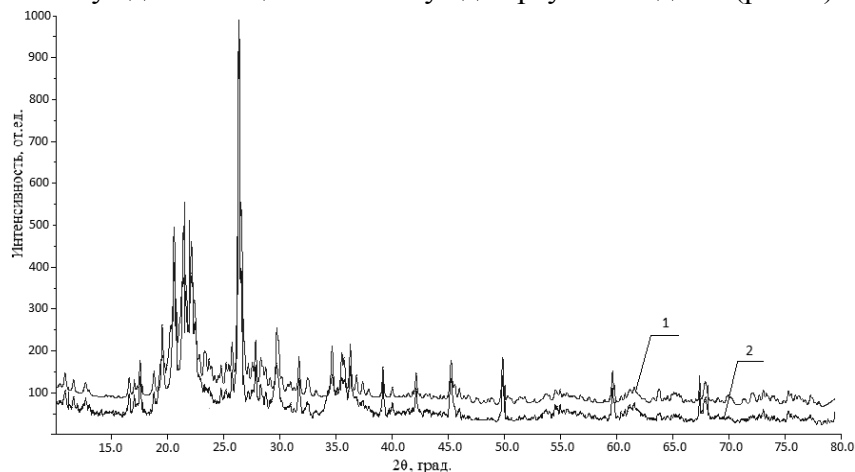


Рис. 1. Рентгенограмма цеолита: экспериментальная (1) и моделируемая (2)

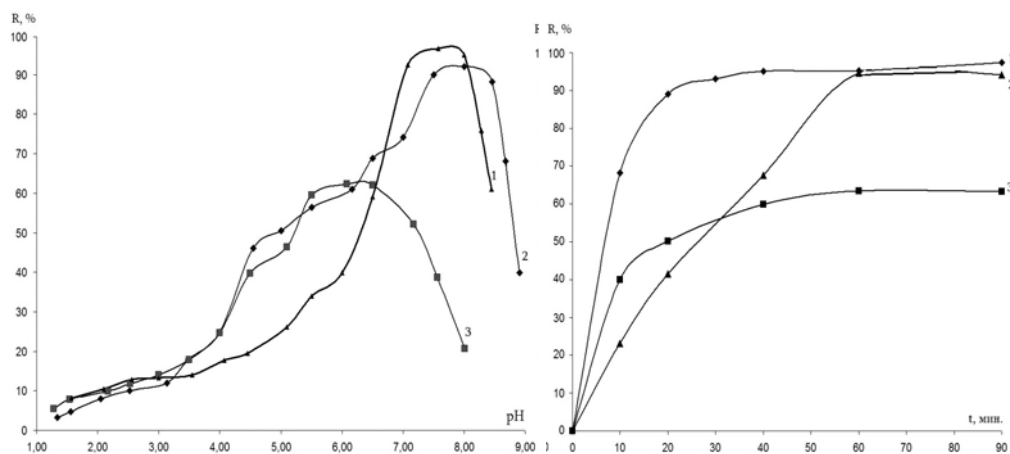


Рис. 2. Влияние кислотности среды на степень извлечения цеолитом 1 – ртути, 2 – кадмия и 3 – свинца

Рис. 3. Влияние времени на степень извлечения цеолитом 1 – кадмия, 2 – ртути и 3 – свинца

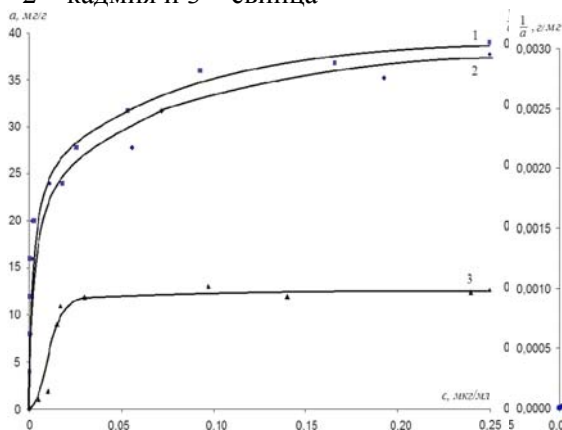


Рис. 4. Изотермы сорбции цеолитом 1 – свинца, 2 – кадмия, 3 – ртути

Рис. 5. Линейная форма изотерм сорбции цеолитом 1 – ртути, 2 – кадмия, 3 – свинца

Для всех изученных систем «цеолит-металл» построены изотермы сорбции, которые имеют выпуклую форму с выходом на насыщение – Ленгмюровский тип. На рисунках 4-5 приведены изотермы сорбции в координатах $a=f(c)$ и $1/a=f(1/c)$, где a – содержание ионов металла в фазе сорбента, мг/г; c – равновесная концентрация ионов металла в растворе, мкг/см³.

Сорбционная емкость минерала в оптимальных условиях кислотности среды составляет 0.31 ммоль/г для Cd(II), 0.06 ммоль/г для Hg(II) и 0.17 ммоль/г для Pb(II).

О предполагаемом химизме сорбции судили по данным ИК-спектрометрии, сравнивая ИК-спектры цеолита до и после сорбции каждого из металлов. При интерпретации спектров использовали литературные данные [17-19].

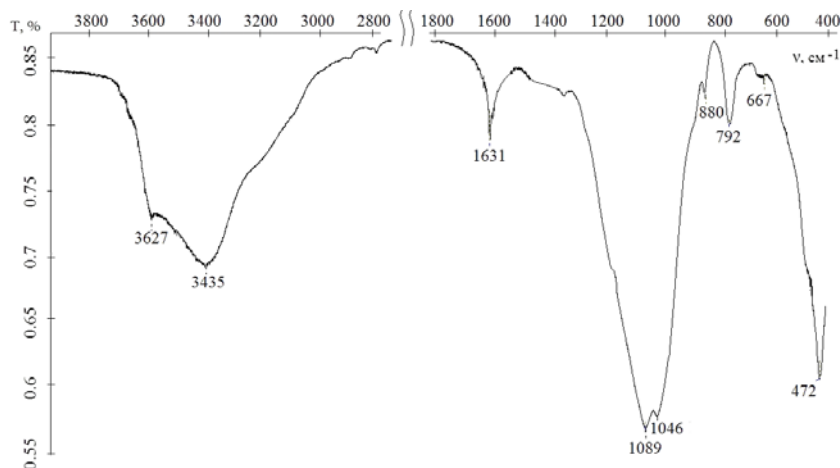
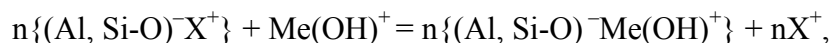


Рис. 6. ИК-спектр природного цеолита

В ИК-спектре природного цеолита (рис. 6) валентные колебания гидроксильных групп проявляются при 3627 и 3435 см⁻¹. Высокочастотная полоса поглощения соответствует ОН-группам локализованным в больших полостях структуры, а гидроксильные группы, которым соответствует низкочастотная полоса, находятся в малых полостях, гексагональных призмах или содалитовых ячейках. Полоса поглощения с частотой 1631 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям молекул воды. Далее спектр формируется из двух интенсивных полос в диапазоне волновых чисел 450-625 и 900-1300 см⁻¹, каждая из которых имеет тонкую структуру в виде наплывов. Данные полосы поглощения отнесены к колебаниям внутри тетраэдров [(Al,Si)O₄]-каркаса. На положение этих полос влияет отношение Si/Al в каркасе цеолита. Поглощение валентных и деформационных колебаний Si-O-связей представлено интенсивной уширенной полосой с максимумами при 1089 и 1046 см⁻¹ и слабовыраженным плечом при 1202 см⁻¹. Полоса поглощения при 880 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям ОН-групп, принадлежащих Si-OH или Si-O(H)-Al. Полоса поглощения при 792 см⁻¹ связана с деформационными колебаниями Si-O-Si-связей кремнекислородного тетраэдра SiO₄. К различного рода колебаниям Si-O-Al, O-Si-O, Si-O-H групп относятся следующие полосы поглощения: очень слабая при 667 см⁻¹ и средней интенсивности при 472 см⁻¹ с плечом при 522 см⁻¹.

Группы Si-OH, Al-OH, Si-O-Al, а также атомы кислорода, находящиеся на поверхности цеолита, могут быть вовлечены в образование поверхностных соединений в результате взаимодействий с катионами изучаемых металлов. ИК-спектры минерала после сорбции ртути, свинца и кадмия приведены на рисунке 7. Из них следует, что полоса поглощения природного цеолита при 880 см⁻¹ после сорбции металлов смещается в более высокочастотную область и появляется при 953 см⁻¹, что говорит об изменении полярности связи Si-O. Кроме того, появляются новые полосы погло-

щения при 1128 см^{-1} и 1160 см^{-1} . Данные изменения с учетом констант гидролиза изучаемых металлов [20], вероятно, обусловлены колебаниями связей Hg-OH, Pb-OH и Cd-OH. Можно предположить схему протекающего процесса, основанного на ионном обмене:



где X – обменный катион (H^+ , K^+), Me – металл (Cd(II), Pb(II), Hg(II)).

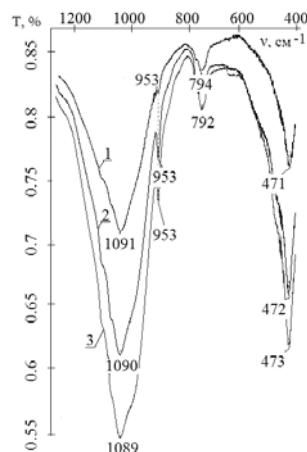


Рис. 7. ИК-спектр цеолита после сорбции: 1 – ртути, 2 – свинца, 3 – кадмия

На основе полученных данных предложен и апробирован способ очистки реальных вод загрязненных ртутью, свинцом и кадмием. В качестве модельного раствора использовали природную поверхностную воду р. Ока. Готовили две серии растворов объемом 250 см^3 с концентрацией каждого из металлов равной ПДК в природных водах и в 5 раз превышающей данный показатель [21]. Далее в раствор вносили 3.0 г цеолита и перемешивали в течение 60 минут. Согласно результатам эксперимента степень извлечения для кадмия(II), свинца(II) и ртути(II) составила, соответственно, 92, 90 и 85% из растворов с концентрацией на уровне ПДК и 86, 81 и 78% из растворов с пятикратным превышением ПДК, что показывает достаточно высокую эффективность и потенциальные возможности цеолита при очистке природных и сточных вод.

Заключение

Таким образом, в работе систематически изучена сорбция ртути(II), свинца(II) и кадмия(II) цеолитом. Установлено влияние кислотности среды и времени на степень извлечения металлов из водных растворов. Показано, что максимальная степень извлечения Hg(II) и Cd(II) > 95%, а для Pb(II) составляет ~64%. Сорбционная емкость минерала по каждому из металлов составляет, соответственно, 0.31 ммоль/г для кадмия, 0.06 ммоль/г для ртути и 0.17 ммоль/г для свинца. Для всех изученных систем «цеолит-металл» построены изотермы сорбции, которые имеют выпуклую форму с выходом на насыщение. На основе сопоставления ИК-спектров минерала до и после сорбции металлов сделано предположение о вероятном химизме протекающего процесса. Полученные данные лежат в основе способа очистки вод, загрязненных ртутью(II), свинцом(II) и кадмием(II), и могут быть использованы в практике работы лабораторий, занимающихся природоохранными технологиями.

Список литературы

1. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию. Санкт-Петербург. Химиздат. 1999. 144 с.
2. Соколов, О.А. Черников В.А. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Кн. 1. Пушкино: ОНТИ ПНД РАН. 1999. 164 с.
3. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М. Мир. 1997. 232 с.
4. Некрасов В.В., Куликов Ю.М. и др. Доклад об экологической ситуации в Орловской области в 2015 году. Орёл. 2016. 172 с.
5. Онищенко Г.Г., Новиков С.М., Рахманин Ю.А. и др. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М. НИИ ЭЧ и ГОС. 2002. 408 с.
6. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов. Киев. Вища школа. 1990. 207 с.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев. Наукова думка. 1981. 208 с.
8. Шилина А.С., Милинчук В.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10. № 2. С. 237-245.
9. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 1. С. 36-43.
10. Белова Т.П. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 5. С. 630-635.
11. Minmin L., Lian H., Beidou X., Ying Z. // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 273. pp. 706-716.
12. Sabry M. Shaheen, Aly S. Derbalah, Farahat S. Moghanm // *International Journal of Environmental Science and Development*. 2012. Vol. 3. No 4. pp. 362-367.
13. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Свенский С.И. // *Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: Естественные, технические и медицинские науки*. 2013. №3 (53). С. 121-123.
14. Степанова Л.П., Яковлева Е.В., Черный Е.С., Писарева А.В. // *Вестник российского университета дружбы народов. Серия: экология и безопасность жизнедеятельности*. 2015. № 4. С. 92-99.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия. 1989. 448 с.
16. Колесникова Л.Г. // *Проблемы экологии Верхнего Приамурья: сб. научн. тр. / под ред. проф. Л. Г. Колесниковой. Благовещенск: Изд-во БГПУ. 2012. №14. С. 12-45.*
17. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М. Мир. 1980. 506 с.
18. Явна В.А., Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Кочур А.Г. // *Оптика и спектроскопия*. 2015. Т.118. № 4. С. 37-45.
19. Макаров А.В., Синеговская Л.М., Корчевин Н.А. // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2013. № 2(73). С. 147-154.
20. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М. Атомиздат. 1979. 192 с.
21. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимы концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». М. 2003.

References

1. Isidorov V.A., Introduction to chemical ecotoxicology, St. Petersburg, Khimizdat, 1999, 144 p.
2. Sokolov O. A., Chernikov V.A., the Atlas of distribution of heavy metals in environmental objects. Book. 1. Pushchino, ONTI IPA RAS, 1999, 164 p.
3. Fellenberg G. Pollution of the natural environment. Introduction to environmental chemistry, M., Mir, 1997, 232 p.
4. Nekrasov V.V, Kulikov Yu.M. et al., Report on the environmental situation in the Orel region in 2015, Orel, 2016, 172 p.
5. Onishchenko G.G., Novikov S.M., Rakhmanin Yu.A. et al., Basis for assessing the risk to public health when exposed to chemicals that pollute the environment, M., SRI ECH and GOS, 2002, 408 p.
6. Khukhryansky V.G., Tsyganenko A.Ya., Pavlenko N.V., Chemistry of biogenic elements. Kiev, Visha school, 1990, 207 p.

7. Tarasevich Yu.I., Natural sorbents in water purification processes, Kiev, Naukova Dumka, 1981, 208 p.
8. Shilina A.S., Milinchuk V.K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 2, pp. 237-245.
9. Katz E. M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 1, pp. 36-43.
10. Belova T.P. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 5, pp. 630-635.
11. Minmin L., Lian H., Beidou X., Ying Z., *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 273, pp. 706-716.
12. Sabry M. Shaheen, Aly S. Derbalah, Farahat S. Moghanm, *International Journal of Environmental Science and Development*, 2012, Vol. 3, No 4, pp. 362-367.
13. Griбанov E.N., Oskotskaya E.R., Svensky S.I., *Uchenye zapiski Orel State University. Series: Natural, technical and medical sciences*, 2013, No 3(53), pp. 121-123.
14. Lurie Yu.Yu., Handbook of Analytical Chemistry, M., Chemistry, 1989. 448 p.
15. Rabochy J., Chemistry of zeolites and catalysis on zeolites, Vol. 1, M., Mir, 1980, 506 p.
16. Kolesnikova L.G., *Problems of ecology of the Upper Amur region: collection of scientific*, Blagoveshchensk, BSPU, 2012, No 14, pp. 12-45.
17. Yavna V.A., Kasprzytsky A.S., Lazorenko G.I., Kochur A.G., *Optics and spectroscopy*, 2015, Vol. 118, No 4, pp. 37-45.
18. Makarov A.V., Sinegovskaya L.M., Korchevin N.A., *Bulletin of the Irkutsk State Technical University*, 2013, No 2 (73), pp. 147-154.
19. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya Ye.M., Hydrolysis of metal ions in dilute solutions, M., Atomizdat, 1979, 192 p.
20. Stepanova L.P., Yakovleva E.V., Chernyi E.S., Pisareva A.V., *Bulletin of the Russian University of Peoples' Friendship. Series: ecology and life safety*, 2015, No 4, pp. 92-99.
21. Hygienic standards GN 2.1.5.1315-03 "Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water bodies of domestic and drinking water and cultural and domestic water use". M., 2003.

Грибанов Евгений Николаевич – к.х.н., доцент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева

Оскотская Эмма Рафаиловна – д.х.н., профессор, зав.каф. химии, Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева

Саунина Инна Владимировна – аспирант кафедры химии, Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева

Griбанov Eugene Nikolaevich - candidate of chemistry sciences, associate professor, Department of Chemistry, Turgenev Orel State University, e-mail: griбанovEN@gmail.com

Oskotskaya Emma Rafailovna - doctor of chemistry sciences, professor, Department of Chemistry, Turgenev Orel State University

Saunina Inna Vladimirovna - graduate student, Department of Chemistry, Turgenev Orel State University