

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-51-54

ОЦЕНКА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ СОРБЕНТОВ ПРИ СОРБЦИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ*

© Владимир Ильич Вигдорович^{1,2}, Людмила Евгеньевна Цыганкова³,
Ольга Владимировна Алехина³, Марина Николаевна Урядникова³

¹ Всероссийский НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия;
e-mail: vits21@mail.ru

² Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия.

³ Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия.

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

Предложен способ оценки селективности активных центров сорбентов при сорбции сорбатов из многокомпонентных растворов. Метод основан на сопоставлении величин удельной емкости сорбента по каждому из сорбатов при извлечении их из одно- (один загрязнитель) и полиполлютантных (несколько загрязнителей одновременно) растворов. Исследуемые стационарные и проточные растворы включали близкие и, напротив, существенно различные исходные концентрации экополлютантов. На первом этапе стационарные растворы содержали по единственному поллютанту (затем все три одновременно) с заданной одинаковой (близкой) исходной концентрацией. При этом массу сорбента в них строго фиксировали. К заданному моменту времени оценивали емкость сорбента по каждому сорбату. Если емкость не зависит от присутствия других загрязнителей, то имеет место избирательность активных центров сорбента. Если она снижается при введении других поллютантов, селективность отсутствует. На втором этапе исследовали проточные растворы, на третьем проводили аналогичные эксперименты при концентрации одного из сорбатов многократно (10 – 100 раз) ниже других. Приведены результаты исследования сорбции на глауконите катионов металлов (группа железа) при практически одинаковых их исходных концентрациях и Ni (II) из сред с повышенным содержанием катионов жесткости (Ca (II) и Mg (II)).

Ключевые слова: сорбент; сорбат; активный центр; селективность; оценка; способ; примеры применения.

ESTIMATION OF THE SELECTIVITY OF THE ACTIVE CENTERS OF SORBENTS DURING SORPTION OF ECOTOXICANTS FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS

© Vladimir I. Vigdorovich^{1,2}, Liudmila E. Tsygankova³,
Olga V. Alekhina³, Marina N. Uryadnikova³

¹ All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russia;
e-mail: vits21@mail.ru

² Tambov State Technical University, Tambov, Russia.

³ Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia.

Submitted November 14, 2017.

A method for assessing the selectivity of active centers upon sorption of sorbates from multicomponent solutions containing three or more pollutants is proposed. The method is based on comparison of the values of specific sorbent capacity for each of the sorbates when they are extracted from single-pollutant (one pollutant) and multipollutant (all contaminants simultaneously) solutions. Both stationary and flowing solutions to be studied contained close and significantly different initial concentrations of eco-pollutants. At the first stage, stationary solutions contained a single pollutant (then all three at the same time) at a given equal (close) initial concentration, the sorbent mass in them being fixed strictly. At a given moment of time τ_i , the capacity of the sorbent Q_i for each sorbate is estimated. Then the same experiment is carried out with the solutions containing all three pollutants simultaneously. If Q_i ($\tau_i = \text{const}$) does not depend on the presence of other pollutants, then the selectivity of the active centers of the sorbent takes place. If it decreases with the introduction of other pollutants, the selectivity is

* Исследование выполнено при финансировании РНФ (проект № 18-16-00006).

absent. At the second stage, the same experiment is carried out in the flow solutions, and at the third stage at the concentration of one the sorbate (10 – 100 times) lower than that of others (flow media). In all cases, the value Q_i of each i -th sorbate is also estimated and the same theoretical analysis is carried out. Results of sorption of metal cations (Me (II)) (iron group) on glauconite at practically identical their initial concentrations and Ni (II) from media with high (more than 100-fold) content of hardness cations (Ca (II) and Mg (II)) are presented as an example. The high selectivity of the active sorbent centers is shown.

Keywords: sorbent; sorbate; active center; selectivity; evaluation; method; examples of application.

В настоящее время сорбционная очистка технологических и сточных вод значительно уступает реагентной, что обусловлено рядом причин, одна из которых — отсутствие данных по селективности действия активных центров (АЦ) сорбентов.

Степень селективности АЦ сорбентов бывает высокой, т.е. они сорбируют частицы поллютанта строго определенной природы (П1) при наличии в системе частиц и иного типа (П2, П3). Причем это наблюдается и когда исходные концентрации сорбатов (C_i) близки, и когда содержание первого много меньше остальных ($C_{П2} \gg C_{П1}$, $C_{П3} \gg C_{П1}$). В этом случае возможна последовательная сорбционная очистка вод без использования промежуточных емкостей для сбора образующихся стоков и очередность подачи сточных вод на очистку определяется только порядком их накопления во времени.

Если же степень селективности АЦ низка, то подобный подход исключен, поскольку сорбционная емкость сорбента будет насыщаться сорбатом первого потока и последующая очистка от других загрязнителей становится практически невозможна. Тогда в технологическую цепочку необходимо включать промежуточные емкости больших объемов для предварительного сбора стоков с последующим направлением их на сорбционную очистку, так как в этом случае целесообразна очистка одновременно от всех экполлютантов с учетом интегральной термодинамической или динамической емкости сорбентов [1, 6].

Цель работы — разработка метода оценки селективности АЦ сорбентов при сорбции загрязнителей из многокомпонентных растворов.

Пусть сток содержит три загрязнителя заданной концентрации различной природы, которые эффективно сорбируются соответствующим сорбентом. Обозначим присутствующие в растворе экполлютанты П1, П2 и П3.

Предлагаемый способ состоит из трех этапов, позволяющих в совокупности оценить избирательность АЦ любого сорбента независимо от его природы при сорбции изучаемых сорбатов из стационарных (несменяемых) и проточных растворов с близкими или существенно различными их исходными концентрациями.

На первом этапе (сорбция из стационарных растворов, содержащих по единственному пол-

лютанту П1, П2 или П3 в одинаковой исходной концентрации) в определенный объем раствора (обычно 0,1 дм³) вводим фиксированную массу сорбента (обычно 1 или 10 г, в зависимости от исходной концентрации загрязнителя). Раствор механически перемешиваем, например, с помощью магнитной мешалки. Отбираемые через определенные промежутки времени пробы анализируем. При этом достижение равновесного состояния не обязательно. Емкость сорбента (Q_i), характеризующую количество моль поллютанта, сорбированного единицей массы (1 г) сорбента, оцениваем, определяя посредством химического или физико-химического анализа сорбированное удельное количество экполлютанта. Отметим, что глубину сорбционной очистки всегда контролируют аналитически.

Аналогичный алгоритм используем в случае раствора, содержащего все три экполлютанта в тех же исходных концентрациях (в этом случае оцениваем Q'_i). Если $Q_i = Q'_i$ (в пределах ошибки эксперимента), то АЦ сорбента избирательны к рассматриваемым загрязнителям. При $Q_i > Q'_i$ избирательность АЦ отсутствует.

На втором этапе (проточный раствор, исходная концентрация сорбатов прежняя) используем сорбционную колонку или небольшой лабораторный адсорбер с фиксированными высотой слоя сорбента (h) и линейной скоростью потока (u). Необходимо учитывать, что время отбора проб на анализ зависит от исходной концентрации поллютантов, требуемой глубины очистки и др. Полученные величины Q_i и Q'_i сопоставляем аналогичным образом.

На третьем этапе (проточные растворы с существенно различным соотношением исходных концентраций экотоксикантов: $C_{П1}/C_{П2}$ и $C_{П3}/C_{П2}$ составляют 10 и 100 соответственно) при многократном превышении исходными концентрациями П1 и П3 соответствующей величины $C_{П2}$ определяем глубину сорбции и динамическую емкость сорбента по компонентам.

Применяя предлагаемый подход, исследовали сорбцию катионов 95 %-м концентратом глауконита. Сорбент (ТУ 2164-002-03039858-08) предварительно в течение 20 мин обрабатывали 0,1 М раствором NaOH (соотношение (глауконит/раствор по массе) составляло 1:20), затем от-

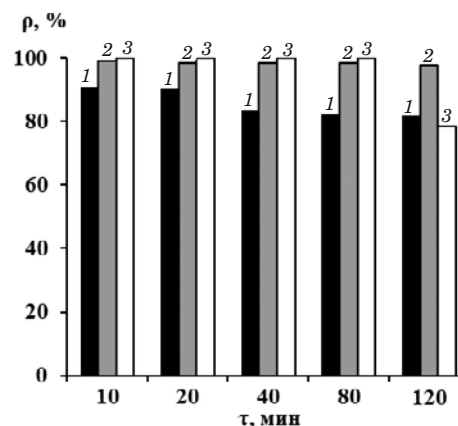
мывали от щелочи дистиллированной водой. Процедуру повторяли в 1 М НСl. Далее в течение часа сорбент переводили в Na-форму в 3 М NaCl и отмывали от ионов хлора. Использовали воду с отрицательной реакцией на Ca^{2+} и Mg^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} .

Сорбция катионов первой серии (Fe (II), Co (II), Ni (II)) проходила из стационарных сульфатных (исходная концентрация катионов — 0,1 ммоль/дм³, объем раствора — 100 мл, масса сорбента — 1 г) и проточных (высота слоя сорбента — 0,5 см) растворов. Сорбция катионов второй серии [Ca (II), Mg (II), Ni (II)], которые вводили в виде хлоридных растворов состава: 0,125 ммоль/дм³ Ca (II) + 0,125 ммоль/дм³ Mg (II), 0,125 ммоль/дм³ Ca (II) + 0,125 ммоль/дм³ Mg (II) + 0,0017 ммоль/дм³ Ni (II) (концентрация Ni (II) соответствовала ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения) — из проточных. При сорбции из проточных растворов использовали адсорбер (линейные скорости потока (ламинарное движение) — 0,3 и 0,5 м/ч).

Концентрацию катионов Fe (II), Co (II) и Ni (II) на всех стадиях процесса определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра «Спектроскан – МАКС-GV» (точность по определяемым продуктам не ниже 0,01 % от их абсолютного количества в растворе), содержание Ca (II) и Mg (II) (совместно и раздельно) — комплексометрическим титрованием.

Глубину извлечения катионов (при комнатной температуре) оценивали с использованием коэффициента сорбции, представляющего собой отношение разности концентраций катионов в исходном растворе и в среде в данный момент времени и (или) по завершении эксперимента к их начальной величине. Результаты представлены в таблице.

Видно, что величины емкости Q (стационарные растворы) близки (расхождение не превышает $\pm 9\%$), что подтверждает селективность АЦ. Наблюдаемые различия для Ni (II) и Co (II) (в случае их сорбции из однокомпонентных ста-



Степень извлечения катионов Ca (II) (1), Mg (II) (2) и Ni (II) (3) 95 %-м концентратом глауконита из хлоридного раствора (высота слоя сорбента — 1,5 см, линейная скорость потока — 0,3 м/ч)

ционарных растворов равновесие достигается за 20 мин) обусловлены, видимо, тем, что в процессе адсорбции меняется структура поверхностного слоя сорбента, ответственная за равновесные концентрации.

При линейной скорости потока 0,5 м/ч емкость сорбента в 1,5 – 1,6 раза выше, чем при 0,3. Увеличение скорости сокращает время контакта сорбата с сорбентом, но повышает массу сорбата, поступающего к АЦ сорбента в единицу времени. При этом первый фактор снижает величину Q , второй ее повышает. Видимо, в данном случае кинетику сорбции определяет количество подвешенного сорбата, а диффузионные закономерности не играют существенной роли. Поэтому продолжительность контакта не сказывается на емкости сорбента.

На рисунке представлены данные по степени извлечения катионов жесткости (Ca (II), Mg (II)) из проточных хлоридных растворов. Видно, что присутствие 0,0017 ммоль Ni (II) не влияет на глубину их извлечения. При этом в течение 80 мин наблюдается полная (в пределах чувствительности анализа) сорбция катионов Ni (II), и лишь к концу второго часа она несколько сни-

Значения емкости сорбента Q , моль/г [в случае проточных растворов линейные скорости — 0,5 (числитель) и 0,3 м/ч (знаменатель)]

Интервал времени от начала сорбции, мин	Раствор									
	Стационарный						Проточный			
	Однокомпонентный			Трехкомпонентный			Однокомпонентный			Трехкомпонентный
	Fe (II)	Ni (II)	Co (II)	Fe (II)	Ni (II)	Co (II)	Fe (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)
10	8,8	9,5	9,8	8,9	8,4	8,2	—	—	—	—
20	9,3	9,8	9,8	9,8	9,7	9,7	2,7/1,7	2,5/1,6	2,6/1,6	2,2/1,6
40	9,1	10,0	9,7	9,4	9,0	8,9	2,6/1,5	2,1/1,4	1,6/1,3	2,3/1,4
60	8,4	9,9	10,0	9,1	8,5	8,3	2,6/1,6	2,4/1,4	2,2/1,7	2,7/1,5

жается. Таким образом, Ni (II) эффективно сорбируется глауконитом даже при концентрации почти в 150 раз меньше, чем содержание в растворе катионов Ca (II) и Mg (II).

Полученные результаты показывают, что АЦ глауконита избирательно сорбируют катионы различной природы в области изученных концентраций их в жидкой фазе. Сорбционную очистку на глауконите в целом ряде случаев можно с равным успехом вести как из многокомпонентных сред, так и последовательно из однокомпонентных растворов сорбатов той же природы. Так, стоки процессов железнения, никелирования и кобальтирования металлических поверхностей в последнее время стали очищать посредством сорбции на глауконите, предварительно аккумулируя их в накопительных емкостях или направляя в адсорберы последовательно по мере необходимости. При этом емкость сорбента по катионам металлов группы железа пропорционально возрастает с ростом линейной скорости потока в интервале 0,3 – 0,5 м/ч. Вместе с тем АЦ, сорбирующие катионы Ca (II) и Mg (II), не поглощают ионы Ni (II), что позволяет существенно упростить технологический процесс сорбционной очистки за счет уменьшения числа резервных емкостей и перекачивающих устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жижаев А. М., Меркулова Е. Н. Взаимодействие меди (II) и цинка (II) при совместном осаждении из сульфатных растворов на природных карбонатах кальция / Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 388 – 396.
2. Беленова С. В., Вигдорович В. И., Шель Н. В., Цыганкова Л. Е. Сорбционная способность природных сорбентов / Вестник тамбовского университета. 2015. Т. 20. № 2. С. 388 – 396.
3. Egirany D. E., Baker A. R., Andrews J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I Reactivity and removal kinetics / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 291. N 2. P. 319 – 325.
4. Белова Т. П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов / Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 630 – 635.
5. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Филиппова О. Б., Шель Н. В., Есина М. Н., Фролов А. И. Глауконит как экологически безопасный сорбент для умягчения питьевой и питательной котельной воды / Химическая технология. 2016. Т. 17. № 3. С. 129 – 137.
6. Венецианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. — М.: Наука, 1983. — 240 с.
1. Zhizhaev A. M., Merkulova E. N. The interaction of copper (II) and zinc (II) with co-precipitation from sulfate solutions on natural calcium carbonates / Zh. Prikl. Khim. 2014. Vol. 87. N 1. P. 388 – 396 [in Russian].
2. Belenova S. V., Vigdorovich V. I., Shel' N. V., Tsygankova L. E. Sorption ability of natural sorbents / Vestn. Tambov. Univ. 2015. Vol. 20. N 2. P. 388 – 396 [in Russian].
3. Egirany D. E., Baker A. R., Andrews J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I Reactivity and removal kinetics / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 291. N 2. P. 319 – 325.
4. Belova T. P. Adsorption of manganese and lead by natural zeolite from aqueous solutions / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2015. Vol. 15. N 5. P. 630 – 635 [in Russian].
5. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Filippova O. B., Shel' N. V., Esina M. N., Frolov A. I. Glauconite as an environmentally friendly sorbent for softening the drinking and nutritive water boiler / Khim. Tekhnol. 2016. Vol. 17. N 3. P. 129 – 137 [in Russian].
6. Venetsianov E. V., Rubinshtein R. N. Dynamics of sorption from liquid media. — Moscow: Nauka, 1983. — 240 p. [in Russian].