УДК 66.081:547.625.547.97

DOI: 10.53297/18293379-2021.1-9

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ГЛАУКОНИТОМ

М.А. Сиракян, С.Ю. Котикян

Национальный политехнический университет Армении

Несовершенство технологий обработки промышленных сточных вод привело к тому, что в водоемы попадает огромное количество неорганических экотоксикантов различных солей тяжелых металлов. Извлечение ценного компонента из производственных растворов представляется экономически и экологически оправданным для предприятий РА. Поэтому одним из направлений экологизации промышленных технологий является использование локальных сооружений очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов при сбросе стоков в водоемы. Наиболее часто для этих целей применяют сорбционный метод очистки с использованием различных сорбентов на основе самого разнообразного минерального сырья.

Поиск ионообменников высокой емкости, селективности, а также низкой стоимости имеет большое значение, поскольку ионный обмен занял важное место среди основных методов очистки сточных вод.

Из литературных данных известно, что природный минерал глауконит, благодаря своей структуре и физико-химическим свойствам, обладает способностью извлекать тяжелые металлы из водных объектов. Наличие глауконита Гарнийского месторождения РА предопределяет его использование, а модификация поверхности делает возможным его применение в водоочистке.

Представлены результаты кинетических исследований сорбции ионов никеля и цинка в статических условиях на композиционном глауконитовом сорбенте путем построения концентрационных изотерм. Определены статические емкости на сорбенте для катионов цинка и никеля.

Исследована кинетика адсорбции катионов цинка и никеля на исследуемом сорбенте для определения времени наступления равновесного состояния. Определена лимитирующая стадия сорбционного процесса путем установления механизма взаимодействия катиона металла с активным центром адсорбента. Прямолинейная зависимость $At/A_{\max}$ свидетельствует о том, что процесс адсорбции на этой стадии лимитируется гелевым внешним массопереносом, а последующее отклонение — усилением влияния внешней диффузии на скорость адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, сорбционная емкость, глауконит, минералогический состав, изотерма сорбции, статическая емкость, уравнение Ленгмюра.

Введение. Несовершенство технологий обработки промышленных сточных вод привело к тому, что в водоемы попадает огромное количество неорганических экотоксикантов различных солей тяжелых металлов. Основные антропогенные источники их поступления в водные объекты - гальванические, горнодобывающие производства, предприятия текстильной, химической и других отраслей промышленности. Извлечение ценного компонента из производственных растворов представляется экономически и экологически оправданным для предприятий РА. Поэтому одним из направлений экологизации промышленных технологий является использование локальных сооружений очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов при сбросе стоков в водоемы. Наиболее часто для этих целей применяют сорбционный метод очистки с использованием различных сорбентов на основе самого разнообразного минерального, органоминерального сырья, синтетических полимеров, отходов промышленности и сельского хозяйства.

Несмотря на то, что искусственные сорбенты имеют большую сорбционную емкость и селективность к поглощаемым ионам, все они обладают большой стоимостью. Поэтому поиск ионообменников высокой емкости, селективности, а также низкой стоимости имеет большое значение, поскольку ионный обмен занял важное место среди основных методов очистки сточных вод. В настоящее время одним из наиболее распространенных методов извлечения ионов тяжелых металлов является сорбция на неорганических материалах природного происхождения. В литературе представлены результаты изучения ионообменных свойств различных природных минералов (глина, известняк, цеолит, бентонит, глауконит и др.), дешевизна и широкая распространенность которых в природе делают их экономически целесообразным материалом для использования в системе очистки различного типа вод.

Однако недостатками сорбционного метода очистки сточных вод глинами от ионорастворимых веществ являются дополнительные технологические операции, связанные с отделением, обезвоживанием и переработкой образующих осадков больших объемов. Поэтому для применения глинистых материалов в процессе очистки их предварительно подвергают термической обработке или гранулированию с высокомолекулярными соединениями. Одним из путей решения проблемы повышения эффективности процесса очистки является также изготовление и применение композиционных материалов на основе природных материалов.

Из литературных данных известно, что природный минерал глауконит, благодаря своей структуре и физико-химическим свойствам, обладает способностью извлекать тяжелые металлы из водных объектов [1,2]. Однако свойства глауконитов литосферы могут значительно отличаться в

зависимости от времени и условий образования минерала. Глауконитовая глина в виде глинистого пласта обнаружена в районах Арзни, Птхни и Гарни РА. Наличие глауконита Гарнийского месторождения РА предопределяет его использование, а модификация поверхности делает возможным его применение в водоочистке.

Установлен химический состав вышеуказанного глауконита. Для установления минералогического состава глины использованы данные химического, рентгенографического и термографического анализов [3].

Рентгенографические исследования проводились на приборе ДВОН-3, термографические – на дериватографе Paulik-Paulik-Erday [1]. По данным рентгенографического анализа установлено, что в образце присутствуют сложные и переменные по составу и свойствам продукты гидратации выветривания слюд. Они являются промежуточными соединениями между слюдой и каолинитом или монтмориллонитом.

Основной минерал в составе образца – глауконит, который относится к железистым гидрослюдам. Химический состав глауконита переменный: $K < (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(SiAl)O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$. В образце присутствует и монтмориллонит, вариант состава которого следующий: $m[Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2] \cdot p[(Al, Fe^{3+})_2(Si_4O_{10})(OH)_2]$. По данным термографического анализа установлено, что при повышении температуры наблюдается удаление сначала адсорбционной воды, затем межпакетной воды, а при 800...900 °С происходит разрушение кристаллической решетки.

Исходя из этих данных, в процессе получения композиционного сорбента путем нанесения глауконита на поверхность вспученного перлита (ВП) [4] условия термообработки подбирались нами в соответствии с результатами термографического анализа глауконитового сырья.

Ранее нами были обсуждены закономерности сорбции свинца, кадмия [4], меди [5] полученными композиционными глауконитовыми сорбентами. Установлено, что синтезированные композиционные материалы являются перспективными сорбентами для извлечения указанных металлов из минерализованных водных растворов.

Целью данной работы являются сравнительные исследования сорбции ионов цинка и никеля композиционным сорбентом, полученным вышеуказанной модификацией глауконитом Гарнийского месторождения РА.

Экспериментальная часть. Процесс сорбции ионов цинка и никеля изучался в статических условиях водных растворов сульфатов этих ионов при перемешивании до установления равновесного состояния. Для установления статических параметров сорбции использовали метод построения путем последующей математической обработки изотерм сорбции. Для построения

кривых сорбции навески исследуемого образца сорбента помещали в отдельные колбы, заливали разные концентрации водных растворов цинка (II) и никеля (II). Время контакта составляло 3 часа, после чего измеряли равновесные концентрации ионов в растворах и строили зависимость в координатах «А-С_{равн}», при этом величину А вычисляли по формуле

$$A = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot \frac{V}{m},$$

где А – сорбционная емкость, мг/г; С₀ и С_{равн} - исходные и равновесные концентрации ионов металлов, ммоль/дм³; V - объем водной фазы, дм³; m - навеска сорбента, г.

При обработке зависимостей по уравнению Ленгмюра использовали его преобразование к линейному виду

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}} \cdot C_{\text{равн}} + \frac{1}{A_{\text{max}} \cdot K}.$$

По результатам экспериментов строили линейные зависимости С_{равн}/А от С_{равн}. Параметр А_{max} находили по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, К (константа адсорбции) представляет отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат.

Так как важной характеристикой в технологии сорбционной очистки воды является время поступления адсорбционного равновесия, т.е. время, за которое ионы металлов наиболее полно взаимодействуют с адсорбентом, изучена кинетика адсорбции исследуемых ионов металлов синтезированным сорбентом методом ограничения объема растворов в установленном интервале времени. Через определенные промежутки времени растворы отделяли от сорбента и определяли в них концентрации ионов цинка и никеля методом инверсионной полярографии полярографом “Экотест-ВА”.

Для установления механизма взаимодействия ионов цинка и никеля с активными центрами адсорбента проведена математическая обработка данных кинетических исследований в виде зависимостей величины А_t/А_{max} от времени.

Результаты и их обсуждение. Сорбция ионов никеля и цинка в статических условиях изучалась на основе построения концентрационных изотерм. Изотермы сорбции строили в интервале концентраций катионов цинка и никеля 20...500 мг/л. Навеска исследуемого сорбента - 1 г. Водородный показатель (рН) для всех растворов при проведении экспериментов находился в пределах 6,5...7,0.

Графики полученных зависимостей приведены на рис.1.

Рис.1. Изотерма сорбции ионов цинка (I) и никеля (II) на композиционном сорбенте при 20° С: 1 - Zn^{+2} , 2 – Ni^{+2}

На изотермах отмечается резкий подъем в области малых концентраций ионов металлов предела насыщения в выбранных условиях. Статическая емкость на сорбенте для $Zn(II)$ составляет 12 мг/г, а для $Ni(II)$ - 9,5 мг/г.

Изотермы адсорбции катионов на сорбенте, линеаризованных в координатах Ленгмюра, приведены на рис.2.

Рис.2. Изотермы адсорбции ионов никеля и цинка на сорбенте, линеаризованных в координатах Ленгмюра: 1 - Ni^{+2} , 2 – Zn^{+2}

Вычислены значения максимальной адсорбции ($A_{\max}$): для никеля - 0,87, для цинка - 0,68, а константы адсорбционного равновесия К: для никеля - 6,8, для цинка - 4.

Кинетические зависимости адсорбции катионов цинка и никеля на исследуемом сорбенте, полученные в статических условиях, представлены на рис. 3. Эксперименты проводили на разбавленных растворах с концентрацией катионов 100 мг/л, использовали 1,0 г сорбента на 200 мл модельного раствора.

Рис.3. Кинетические зависимости адсорбции катионов Zn^{+2} и Ni^{+2} на образце сорбента: 1 - Zn^{+2} , 2 - Ni^{+2}

Исследование кинетических зависимостей показало, что время наступления равновесного состояния в системе “сорбат-сорбент” неодинаково. Для катиона цинка оно составляет 80...160 мин, для катиона никеля — 120...180 мин. Для установления механизма взаимодействия катиона металла с активным центром адсорбента была определена лимитирующая стадия сорбционного процесса. Для этого проведена математическая обработка данных кинетических исследований. Результаты представлены в виде зависимостей величины $A_t/A_{\max}$ от времени контакта фаз (рис.4).

Рис.4. Линейные зависимости относительной адсорбции катионов цинка и никеля от времени контакта с композиционным сорбентом: 1 – Zn^{+2} , 2 – Ni^{+2}

Прямолинейная зависимость начального участка A_t/A_{max} свидетельствует о том, что на этом этапе процесс адсорбции лимитируется гелевым внешним массопереносом. Последующее отклонение от прямой свидетельствует об усилении влияния внутренней диффузии на скорость адсорбции ионов цинка и никеля.

Заключение. Представлены результаты кинетических исследований сорбции ионов никеля и цинка в статических условиях на композиционном глауконитовом сорбенте путем построения концентрационных изотерм и определены статические емкости на сорбенте для катионов цинка и никеля.

Изучена кинетика адсорбции катионов цинка и никеля на исследуемом сорбенте для определения времени наступления равновесного состояния. Определена лимитирующая стадия сорбционного процесса путем установления механизма взаимодействия катиона металла с активным центром адсорбента.

Литература

1. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: Автореферат дис. ... к.т.н. - Челябинск, 2004. - 18 с.
2. Синельцев А.А. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью модифицированного гранулированного глауконита: Автореферат дис. ... к.т.н. - Саратов, 2016. - 16 с.
3. Амамчян М.Г. Исследование химических, физико-механических свойств и минералогического состава зеленой глины // Информационные технологии и управление. - Ереван, 2006.-N 2.- С. 29.

4. Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов композиционными сорбентами / **М.А. Сиракян, Г.Ц. Вардересян, С.Ю. Котикян и др.** // Хим. ж. Армении. - 2015. - Т. 68. – С. 65-70.
5. Cu (II) իոնների սորբման օրինաչափությունների ուսումնասիրությունը բնական տարբեր սորբենտներով / **Մ.Ա. Միրականյան, Գ.Յ. Վարդերեսյան, Ս.Յու. Կոտիկյան և ուր.** // Հայաստանի պետական Ճարտարագիտական համալսարանի Լրաբեր. – 2012. - էջ 586-591:

*Поступила в редакцию 15.03.2021.
Принята к опубликованию 13.05.2021.*

ԳԼԱՌԻԿՈՆԻՏՈՎ ՈՐՈՇ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍՈՐԲՄԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ.Ա. Միրականյան, Ս.Յու. Կոտիկյան

Արդյունաբերական կեղտաջրերի մաքրման տեխնոլոգիաների անկատարությունը հանգեցրել է նրան, որ ջրամբարներ են ներթափանցում ծանր մետաղների տարբեր աղերի անօրգանական էկոթույների մեծ քանակներ: Արժեքավոր բաղադրիչի արտահանումը արդյունաբերական լուծույթներից հանդիսանում է տնտեսապես և էկոլոգիապես արդարացված ՀՀ ձեռնարկությունների համար: Ուստի արդյունաբերական տեխնոլոգիաների էկոլոգացման ուղղություններից մեկը կեղտաջրերի մաքրման տեղական կայանների օգտագործումն է հոսքաջրերը ջրամբար անմիջապես արտանետելու տեղում: Շատ հաճախ այդ նպատակների համար կիրառում են մաքրման սորբման մեթոդը՝ օգտագործելով հանքային հումքի լայն տեսականու վրա հիմնված տարբեր սորբենտներ:

Բարձր տարողունակության, ընտրողության, ինչպես նաև ցածր արժեքի խոնավոխանակիչների որոնումն ունի մեծ նշանակություն, քանի որ խոնավոխանակումը կարևոր տեղ է զբաղեցնում հոսքաջրերի մաքրման հիմնական մեթոդների մեջ:

Գրականությունից հայտնի է, որ գլաուկոնիտ բնական հանքանյութը, իր կառուցվածքի և ֆիզիկաքիմիական հատկությունների շնորհիվ, ջրային օբյեկտներից ծանր մետաղներ կորզելու հատկություն ունի: ՀՀ Գառնիի հանքավայրի գլաուկոնիտի առկայությունը կանխորոշում է, իսկ մակերևույթի մոդիֆիկացումը՝ դարձնում հնարավոր դրա օգտագործումը ջրերի մաքրման գործընթացում:

Ներկայացված են ստատիկ պայմաններում կոմպոզիտային գլաուկոնիտային սորբենտի վրա նիկելի և ցինկի իոնների կլանման կինետիկական հետազոտությունների արդյունքները՝ բերված կոնցենտրացիոն իզոթերմների կառուցմամբ: Որոշված են սորբենտի ստատիկ տարողությունները նիկելի և ցինկի կատիոնների համար:

Ուսումնասիրված է նիկելի և ցինկի կատիոնների սորբման կինետիկան՝ հավասարակշռային վիճակին հասնելու ժամանակը որոշելու համար: Որոշված է կլանման պրոցեսի լիմիտացնող փուլը՝ մետաղի կատիոնի և սորբենտի ակտիվ կենտրոնի

փոխազդեցության մեխանիզմի հաստատման միջոցով: Ստացված տվյալներից հաստատված $A_t/A_{\max}$ ուղղաձիգ կախվածությունը վկայում է այն մասին, որ այդ փուլում ադսորբման պրոցեսը լիմիտացվում է ժելային արտաքին զանգվածափոխանցմամբ, իսկ հետագա շեղումը՝ արտաքին դիֆուզիայի ազդեցության մեծացմամբ ադսորբման արագության վրա:

Առանցքային բառեր. ադսորբում, սորբման տարողություն, գլաուկոնիտ, հանքաքանական կազմ, սորբման իզոթերմ, ստատիկ տարողություն, Լենգմուարի հավասարում:

STUDYING THE REGULARITIES OF SORPTION OF SOME METALS BY GLAUCONITE

M.A. Sirakanyan, S.Yu. Kotikyan

The imperfection of industrial wastewater treatment technologies has led to the fact that a huge amount of inorganic ecotoxicants of various salts of heavy metals gets into water bodies. The extraction of a valuable component from industrial solutions seems to be economically and environmentally justified for enterprises in Republic of Armenia. Therefore, one of the directions of greening the industrial technologies is the use of local wastewater treatment plants to remove the heavy metal ions when discharging wastewater into water bodies. Most often, for these purposes, the sorption method of purification is used using various sorbents based on a wide variety of mineral raw materials.

The search for ion exchangers of high capacity, selectivity, and low cost is of great importance, since ion exchange has taken an important place among the main methods of wastewater treatment.

It is known from literature that the natural mineral glauconite, due to its structure and physicochemical properties, has the ability to extract heavy metals from water bodies. The presence of glauconite from the Garni deposit of RA predetermines its use, and the surface modification makes it possible to use it in water treatment.

The results of kinetic studies of sorption of nickel and zinc ions under static conditions on a composite glauconite sorbent by constructing concentration isotherms are presented. The static capacities on the sorbent for zinc and nickel cations are determined.

The kinetic dependence of the adsorption of zinc and nickel cations on the studied sorbent is investigated to determine the time of arrival of the equilibrium state. The limiting stage of the sorption process is determined by establishing the mechanism of interaction of the metal cation with the active center of the adsorbent. From the data obtained, it is found that the linear dependence of $A_t/A_{\max}$ indicates that the adsorption process at this stage is limited by gel external mass transfer, and the subsequent deviation - by the enhancement of the effect of external diffusion on the adsorption rate.

Keywords: adsorption, sorption capacity, glauconite, mineralogical composition, sorption isotherm, static capacity, Langmuir equation.