

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.051

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА

Диана Вячеславовна Мытько¹, Людмила Анатольевна Шибeka²

^{1,2}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹dianamytko1@gmail.com

²Shibekal@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения процессов извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента (пыли зерновой). Установлено, что процесс сорбции ионов цинка из водной среды сорбентами на основе пыли зерновой может быть описан с помощью трёх зависимостей: уравнения адсорбции Фрейндлиха (для диапазонов равновесных концентраций ионов металла 0,001–0,014 моль/дм³ и 0,015–0,0195 моль/дм³), мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (0,014–0,015 моль/дм³) и полимолекулярной адсорбции Брауна, Эммета и Теллера (БЭТ) (0,0195–0,0271 моль/дм³).

Показано, что в качестве механизмов связывания ионов цинка образцами пыли зерновой выступают ионный обмен с участием карбо- и гидроксильных групп, а также физическая адсорбция.

Ключевые слова:

сорбент, сорбционная ёмкость, отходы, пыль зерновая, сорбция, целлюлозосодержащий материал, тяжёлый металл, цинк

Для цитирования:

Мытько Д. В., Шибeka Л. А. Изучение процессов извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 308–313. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.051.

Original article

STUDY OF ZINC ION EXTRACTION PROCESSES FROM A CELLULOSE CONTAINING SORBENT SOLUTION

Dziyana V. Mytsko¹, Ludmila A. Shibeka²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹dianamytko1@gmail.com

²Shibekal@mail.ru

Abstract

The results of studying the processes of extraction of zinc ions from the solution with the help of a cellulose-containing sorbent (grain dust) are given. It has been determined that the sorption process of zinc ions from aqueous media by grain dust-based sorbents can be described using three dependencies: Freundlich adsorption equations (for equilibrium metal ion concentration ranges of 0,001–0,014 mol/dm³ and 0,015–0,0195 mol/dm³), Langmuir monomolecular adsorption (0,014–0,015 mol/dm³) and Brown, Emmet and Teller polymolecular adsorption (0,0195–0,0271 mol/dm³). It is shown that ionic exchange with participation of carboxyl and hydroxyl groups, as well as physical adsorption act as mechanisms for bonding zinc ions with grain dust samples.

Keywords:

sorbent, sorption capacity, waste, grain dust, sorption, cellulosic material, heavy metal, zinc

For citation:

Mytsko D. V., Shibeka L. A. Study of zinc ion extraction processes from a cellulose containing sorbent solution // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 308–313. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.051.

Введение

Вода играет важную роль в жизни человека, она находит применение в различных сферах — бытовой, производственной и сельскохозяйственной. Без воды невозможна жизнь растений и животных. Современный этап развития цивилизации характеризуется повсеместным загрязнением

и истощением природных вод. Это обусловлено поступлением в водные экосистемы в составе сточных вод и атмосферных осадков различных химических веществ: нефтепродуктов, нитратов, фосфатов, поверхностно-активных веществ, ионов тяжёлых металлов, ядохимикатов и др. Дефицит чистой пресной воды на планете является глобальной экологической проблемой.

К числу соединений, оказывающих большую опасность для живых организмов, относятся тяжёлые металлы. Они не разлагаются в природных водах, могут сохраняться в них в течение длительного времени, включаться в пищевые цепи, мигрировать в сопредельные среды и др. Это вызывает необходимость совершенствования механизма охраны водных ресурсов.

С учётом того что со сточными водами от многих промышленных объектов в водные экосистемы сбрасываются соединения тяжёлых металлов, совершенствование системы очистки стоков — одна из приоритетных задач. На сегодняшний день адсорбционный метод является одним из результативных методов очистки сточных вод от указанных соединений. При правильном подборе сорбента эффективность его применения на практике может достигать 95 % и более [1]. Ограниченность использования сорбционного метода очистки зачастую обусловлена высокой стоимостью сорбционных материалов. Для получения дешёвых и доступных сорбентов всё чаще внимание исследователей обращено в сторону отходов производства и потребления. Значительную часть сорбционных материалов получают из целлюлозосодержащих отходов растительного происхождения, таких как стебли топинамбура, кора деревьев, древесные опилки и др. [2–6].

Исследования последних лет показали, что использование этих отходов в качестве сорбентов позволяет обеспечить высокую степень извлечения ионов тяжёлых металлов из водной среды. Данные материалы обладают селективностью в отношении отдельных соединений, не требуют дополнительной обработки перед использованием, при отсутствии возможности регенерации после применения могут быть подвержены термическому обезвреживанию.

Цель работы — изучение механизма извлечения ионов цинка из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента, полученного на основе пыли зерновой.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований выступали отходы пыли зерновой, образующейся на одном из промышленных предприятий по производству солода. В соответствии с классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь [7], пыль зерновая относится к четвёртому классу опасности. Невысокий класс опасности отхода позволяет рассматривать его в качестве вторичного материального ресурса для применения в процессах водоочистки.

В работе изучались сорбционные свойства пыли зерновой в отношении содержащихся в водной среде ионов цинка. Исследование сорбционных свойств образца отхода проводили в статических условиях на модельных сточных водах, содержащих ионы цинка (Zn^{2+}) в различных концентрациях. Исходное содержание ионов цинка в пробе изменялось в диапазоне начальных концентраций от 0,0015 до 0,0459 моль/дм³.

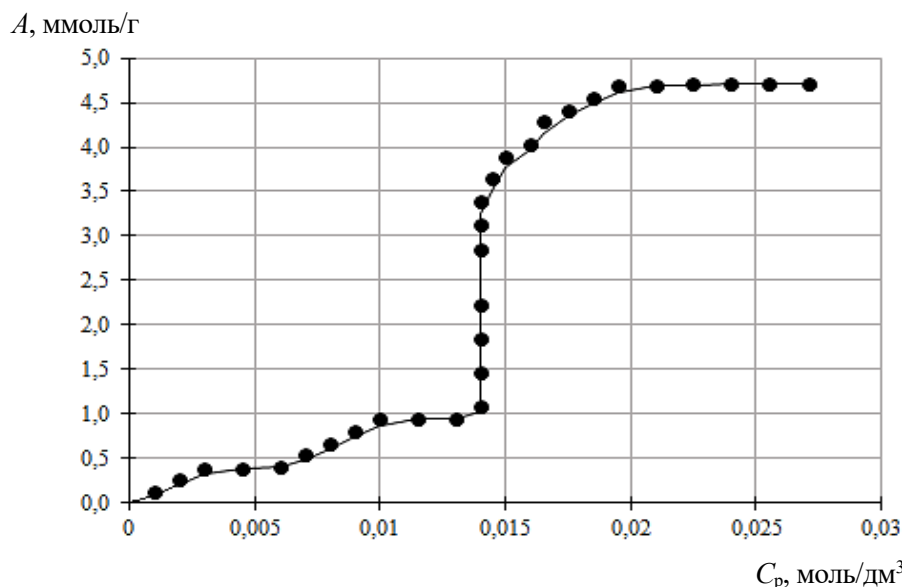
При изучении сорбционной ёмкости отхода навеску зерновой пыли помещали в химический стакан, куда вносили определённый объём раствора, содержащего ионы цинка. Содержание сорбента составляло 4 г/дм³. Пробу перемешивали в течение 60 мин, далее смесь фильтровали. Полученный фильтрат использовали для определения содержания ионов металла в пробе. Концентрацию ионов цинка в растворе определяли титриметрическим методом [8]. Полученные данные использовали при расчёте сорбционной ёмкости исследуемого образца по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A — величина адсорбции, моль/г; C_0 — начальная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; V — объём раствора, дм³; m — масса навески сорбента, г.

Результаты исследований

По результатам исследования сорбционных свойств отхода построена изотерма адсорбции ионов цинка из водной среды. Изотерма адсорбции ионов цинка сорбентом (пылью зерновой), отражающая изменение сорбционной ёмкости сорбента (A , ммоль/г) относительно равновесной концентрации металла в воде (C_p , моль/дм³), представлена ниже.



Изотерма адсорбции ионов цинка сорбентом (пыль зерновая)

Из представленной зависимости видно, что в ходе изотермы имеет место несколько перегибов. В ряде диапазонов равновесных концентраций ионов цинка наблюдается увеличение сорбционной ёмкости образца: 0,001–0,003 моль/дм³ (что соответствует исходному содержанию ионов металла в пробе 0,0015–0,0046 моль/дм³), 0,006–0,01 моль/дм³ (при исходном содержании ионов металла в растворе 0,0076–0,0138 моль/дм³), 0,014–0,0195 моль/дм³ (исходное содержание цинка в среде 0,0184–0,0382 моль/дм³). Обращает на себя внимание постоянство равновесного содержания ионов цинка (0,014 моль/дм³), которое фиксируется в диапазоне исходных концентраций ионов металла 0,0184–0,0291 моль/дм³. Для объяснения фиксируемых изменений в ходе кривой изотермы и установления механизма сорбции в работе использовали известные зависимости, отражающие взаимосвязь сорбционной способности материала от концентрации извлекаемых ионов.

Для описания взаимодействия адсорбат-адсорбент и установления механизма сорбции использовали известные зависимости, которые отражают взаимосвязь сорбционной способности материала и концентрации извлекаемых ионов в водной среде.

В диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в растворе (0,001–0,0140 и 0,0150–0,0195 моль/дм³) полученная изотерма описывается уравнением адсорбции Фрейндлиха.

Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха представлено формулой [9]

$$a = K_F \cdot C_p^{1/n}, \quad (2)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; K_F — константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной ёмкости; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; $1/n$ — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Представленное уравнение используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности сорбента. Согласно данной модели, адсорбционные центры на поверхности сорбционного материала обладают различными величинами энергии.

В диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в пробе 0,0140–0,0150 моль/дм³ полученная изотерма описывается уравнением адсорбции Лэнгмюра.

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра может быть записано следующим образом [9]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (3)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; a_m — адсорбционная ёмкость сорбента при насыщении, ммоль/г; K_L — константа уравнения Лэнгмюра; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³.

В соответствии моделью Лэнгмюра все активные центры на поверхности сорбционного материала обладают равной энергией и энтальпией, при этом на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.

В диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в растворе 0,0195–0,0271 моль/дм³ рассматриваемая изотерма описывается уравнением адсорбции БЭТ.

В основе модели Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) лежит представление о полимолекулярной теории адсорбции извлекаемых ионов на поверхности сорбента. Применительно к адсорбции из растворов уравнение БЭТ записывается следующим образом [9]

$$a = \frac{a_m \cdot K_{\text{БЭТ}} \cdot C_p \cdot C_s}{(C_p - C_s) [C_s + (K_{\text{БЭТ}} - 1) C_p]} \quad (4)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; $K_{\text{БЭТ}}$ — константа уравнения БЭТ; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; C_s — предельная концентрация цинка в растворе, моль/дм³.

Параметры уравнений Фрейндлиха, Лэнгмюра и БЭТ,
описывающие экспериментальные результаты

Равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм ³	Основные параметры уравнений адсорбции	Значения параметров уравнений адсорбции
Модель Фрейндлиха		
0,001–0,0140	K_F	12,71
	n	1,06
	R^2	0,84
Модель Лэнгмюра		
0,0140–0,0150	K_L	46,11
	a_m , ммоль/г	0,0018
	R^2	0,91
Модель Фрейндлиха		
0,0150–0,0195	K_F	12,49
	n	1,39
	R^2	0,96
Модель БЭТ		
0,0195–0,0271	$K_{\text{БЭТ}}$	1,05
	a_m , ммоль/г	0,0047
	R^2	0,99

Примечание. R^2 — коэффициент корреляции.

В соответствии с моделью БЭТ происходит полислоное заполнение поверхности сорбционного материала адсорбатом, при этом активные центры поверхности сорбента обладают одинаковыми значениями энергии [9].

С использованием уравнений (2–4) для указанных диапазонов равновесных концентраций ионов цинка в растворе были получены линейные зависимости, на основании которых произведены расчёты параметров уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ графическим способом. Количественные значения характеристических констант и параметров уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ для рассматриваемой изотермы адсорбции представлены в таблице.

Таким образом, в зависимости от диапазона равновесных концентраций ионов цинка в водной среде изотерма адсорбции описывается уравнениями Лэнгмюра, Фрейндлиха или БЭТ.

Выводы

Результаты исследований сорбционных свойств пыли зерновой в отношении ионов цинка были проанализированы с применением моделей Лэнгмюра, Фрейндлиха и БЭТ. Установлено, что сложная траектория изотермы адсорбции ионов цинка не позволяет описать её одной моделью во всём диапазоне равновесных концентраций ионов металла в растворе. Показано, что в зависимости от исходного содержания ионов цинка в растворе сорбционный процесс протекает по механизмам, описываемым уравнениями адсорбции Фрейндлиха, Лэнгмюра или БЭТ, для которых определены основные параметры.

Список источников

1. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики): учебник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
2. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т. Е. Никифорова [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
3. Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Модина Е. А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжёлых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.
4. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions / K. K. Wong [et al.] // Chemosphere. 2003. Vol. 50, No. 1. P. 23–28.
5. Шайхиев И. Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды: обзор литературы // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 5. С. 151–160.
6. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers / L. Y. Nuang [et al.] // Chemosphere. 2009. Vol. 76 (8). P. 1056–1061.
7. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 9 сентября 2019 г. № 3-Т. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (дата обращения: 10.03.2024).
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: в 2 ч. Ч. 1. М.: Химия, 1969. 667 с.
9. Зеленцов В. И., Дацко Т. Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия — фтор // Электронная обработка материалов. 2012. № 48 (6). С. 65–73.

References

1. Rodionov A. I., Klushnn V. N., Sister V. G. *Tekhnologicheskie processy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envajronmentalistiki)* [Technological processes of ecological safety (Fundamentals of Environmentalism)]. Kaluga, Izdatel'stvo N. Bochkarevoj, 2000, 800 p.
2. Nikiforova T. E., Bagrovskaya N. A., Kozlov V. A., Lilin S. A. Sorbcionnye svojstva i priroda vzaimodejstviya cellulozosoderzhashchih polimerov s ionami metallov [Sorption properties and nature of interaction of cellulosic polymers with metal ions]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2009, No. 1, pp. 5–14. (In Russ.).

3. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Modina E. A. Sol'vacionno-koordinatsionnyj mekhanizm sorbcii ionov tyazhelyh metallov cellyulozosoderzhashchim sorbentom iz vodnyh sred [Solvation-coordination mechanism of heavy metal ions sorption by a cellulose-containing sorbent from aqueous media]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2010, No. 4, pp. 23–30. (In Russ.).
4. Wong K. K., Lee C. K., Low K. S., Haron M. J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2003, Vol. 50, No. 1, pp. 23–28.
5. Shajhiev I. G. Ispol'zovanie komponentov derev'ev roda Quercus v kachestve sorbcionnyh materialov dlya udaleniya pollyutantov iz vody. Obzor literatury [The use of Quercus tree components as sorption materials for the removal of pollutants from water. Literature review]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2017, No. 5, pp. 151–160. (In Russ.).
6. Nuang L. Y., Ou Z. Y., Boving T. B., Tyson J., Xing B. S. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers. *Chemosphere*, 2009, Vol. 76 (8), pp. 1056–1061.
7. *Ob utverzhdenii, vvedenii v dejstvie obshchegosudarstvennogo klassifikatora Respubliki Belarus': postanovlenie Ministerstva prirodnih resursov i ohrany okruzhayushchej sredy Respubliki Belarus' ot 9 sent. 2019 g. No. 3-T* [On Approval, Enactment of the National Classifier of the Republic of Belarus: Decision of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 9 September. 2019, No. 3-T.]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (accessed 10.03.2024).
8. Charlot G. *Metody analiticheskoy himii. Kolichestvennyj analiz neorganicheskikh soedinenij* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya, 1969, Pt. 1, 667 p.
9. Zelenzov V. I., Dacko T. Y. Primenenie adsorbcionnyh modelej dlya opisaniya ravnovesiya v sisteme oksigidroksid alyuminiya — fluor [Application of adsorption models to describe equilibrium in the system of aluminium hydroxide — fluorine]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2012, No. 48 (6), pp 65–73. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Мытько — магистрант;

Л. А. Шибека — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

D. V. Mytsko — Master's Degree Student;

L. A. Shibeka — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.