

Оригинальная статья / Original article

УДК 66.067.8.081.3+ 66.011

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

Регрессионные модели адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером

© В.С. Асламова*, Л.В. Шалунц**, В.А. Грабельных***, А.А. Асламов****

* Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Российская Федерация

** Центр охраны окружающей среды ВСЖД – филиал ОАО «РЖД», г. Иркутск, Российская Федерация

*** Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

**** Ангарский государственный технический университет, г. Ангарск, Российская Федерация

Резюме: В настоящей статье представлены результаты обработки экспериментальных данных методом регрессионного анализа. Данные получены при изучении процесса сорбции ионов цинка из модельных водных растворов с помощью цеолита (тип клиноптилолитовый, Холинское месторождение), который был модифицирован серосодержащим полимером. Отмечены различия в ИК-спектрах цеолита, модифицированного серосодержащим полимером, до и после сорбции Zn^{2+} из водного раствора. Изучено влияние на адсорбционную емкость модифицированного цеолита следующих технологических параметров: величины pH, начальной концентрации ионов Zn в растворе, температуры и времени сорбции. Показано, что адсорбционная активность модифицированного цеолита Холинского месторождения не может быть аппроксимирована классическими уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра, поскольку механизм сорбции ионов $Zn(II)$ является комплексно-координационным. Выявлено, что уравнением Фрейндлиха описывается только 40 % экспериментальных данных адсорбции ионов цинка модифицированным цеолитом, а уравнением Ленгмюра – 71 %. Поэтому для обработки результатов измерения использован регрессионный анализ. Найдены нелинейные регрессионные модели, достоверно описывающие отмеченные закономерности сорбции и десорбции. Кинетические кривые при разных температурных режимах раствора описываются экспоненциальными моделями. Рассмотрена адсорбционная активность к ионам цинка различных сорбентов: активированного угля, природного и модифицированного цеолитов. Сопоставление выявило существенные преимущества модифицированного цеолита: модификация поверхности цеолита серосодержащим полимером позволила увеличить его сорбционную способность в 4,5 раза по сравнению с природным цеолитом и в 9 раз по сравнению с активированным углем.

Ключевые слова: адсорбция, модифицированный цеолит, цинк, серосодержащий полимер, металл-содержащие технологические среды, регрессионные модели

Информация о статье: Дата поступления 10 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А., Регрессионные модели адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 29–38. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with with a sulphur-containing polymer

Vera S. Aslamova*, Liana V. Shalunc**, Valentina A. Grabel'nykh***,
Alexander A. Aslamov****

* Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russian Federation

** Center of environmental protection of East-Siberian Railway – branch of OJSC “RRW”, Irkutsk, Russian Federation

*** A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

**** Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation

Abstract: This article presents regression analysis results of experimental data obtained from a study of the sorption of zinc ions from standardised aqueous solutions using zeolite (clinoptilolite type, Kholinski deposit) modified with a sulphur-containing polymer. Differences in the IR spectra of the modified zeolite were registered before and after sorption of Zn^{2+} from an aqueous solution. The effect of the following technological parameters on the adsorption capacity of the modified zeolite was studied: pH, initial concentration of Zn ions in solution, temperature and sorption time of the studied zinc ion extraction. It was shown that the adsorption activity of the modified zeolite of the Kholinsky deposit cannot be approximated by the classical Freundlich and Langmuir equations, since the Zn (II) ion sorption mechanism is complexly coordinated. It was found that the Freundlich equation describes only 40% of the experimental data on the adsorption of zinc ions by a modified zeolite, while the Langmuir equation describes 71%. Accordingly, regression analysis was used to process the measurement results. The found nonlinear regression models reliably describe the observed patterns of sorption and desorption. Kinetic curves of the solution at different temperature conditions are described by exponential models. Adsorption activity toward zinc ions of activated carbon-, as well as natural- and modified-zeolite sorbents was studied. The comparison revealed significant advantages on the part of the modified zeolite: modification of the zeolite surface with a sulphur-containing polymer made it possible to increase its sorption ability by 4.5 times compared to natural zeolite and 9 times compared to activated carbon.

Keywords: adsorption, modified zeolite, sulphur-containing polymer, metal-containing process media, regression models

Information about the article: Received October 10, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Aslamova VS, Shalunc LV, Grabelnykh VA, Aslamov AA. Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with with a sulphur-containing polymer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):29–38. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные процессы в системе «твердое – жидкость» являются одними из наиболее сложных с точки зрения математического моделирования процессов химической технологии. Теоретически разработана ионообменная адсорбция¹ [1–7], тогда как теория адсорбционных процессов по комплексно-координационному механизму практически не обоснована. Математически трудно описать процесс по извлечению ионов тяжелых металлов из водных растворов твердыми сорбентами, которые действуют по комплексно-координационному механизму адсорбции. Аналогичные процессы наблюдаются в гальванотехнике, аналитической химии, при очистке от тяжелых металлов производственных стоков цветной металлургии, химической промышленности и др.

Очистка промышленных технологических сред от соединений тяжелых металлов является одной из важнейших задач современного производства и относится к приоритетному

направлению науки, технологий и техники в сфере рационального природопользования. Так, основная доля в формировании общего объема промстоков Иркутской области, содержащих тяжелые металлы, принадлежит следующим предприятиям: предприятия по производству, передаче и распределению электроэнергии, газа, пара и горячей воды (марганец, медь, ртуть, цинк); производству химических веществ и химических продуктов – АО «Саян-схимпласт», ООО «Ангара-Реактив» (железо, медь, ртуть, цинк), ПАО «Коршуновский горно-обогатительный комбинат» (цинк, марганец, никель). Предприятия ЖКХ сбрасывают более 20 % сточных вод, содержащих железо, медь, цинк, хром².

Производственные сточные воды объектов ВСЖД (филиал ОАО «РЖД») содержат эмульгированные нефтепродукты и ионы таких тяжелых металлов, как цинк, медь, никель. Производственной экологической лабораторией ВСЖД ежегодно фиксируется превышение ПДК нике-

¹ Дубинин М.М. Адсорбция и пористость: учеб. пособие. М.: Изд-во ВХЗ, 1982. 172 с.

² Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2018 году» [Электронный ресурс] // Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Иркутской области. URL: <https://irkobl.ru/sites/ecology/picture/> (18.04.2019).

ля в промышленных стоках локомотивного депо «Иркутское» более чем в 15 раз, также периодически наблюдается превышение ПДК цинка.

При обезвреживании промышленных стоков от токсичных тяжелых металлов по интегральному критерию «цена очистки – ее качество» лидируют адсорбционные процессы с применением высокоселективных сорбентов, позволяющие извлекать тяжелые металлы практически полностью [8, 9]. Однако сорбционная емкость извлечения тяжелых металлов у широко используемых ионообменных смол, таких как катиониты КУ-2-8 и КБ-2-7П, существенно (более чем 100 раз) уменьшается в случае очистки промстоков с высоким содержанием солей жесткости [10]. Что касается аминокарбоксильных ионитов, то они малоэффективны в кислых средах [11].

Цеолиты, имея пористую структуру, обладают адсорбционной способностью к ионам тяжелых металлов, которая реализуется в основном за счет ионного обмена, но их адсорбционная активность невысока [8, 12, 13]. Для повышения сорбционной активности природных материалов, в том числе и цеолитов, проводят модифицирование их поверхности [14, 15]. Известно, что высокую эффективность очистки от тяжелых металлов обеспечивают сорбенты, содержащие атомы серы, с участием которых происходит связывание ионов тяжелых металлов по комплексо-координационному механизму [16–18]. С атомами серы ионы тяжелых металлов образуют устойчивые сульфиды тяжелых металлов, что является гарантией эффективности серосодержащих композиционных сорбентов, которые лучше всего синтезировать из доступных и дешевых природных материалов [8, 18–20]. Высокая адсорбционная емкость модифицированных серосодержащим полимером цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов продемонстрирована исследованиями [19–21]. Поэтому исследование адсорбции ионов цинка с подтверждением механизма и выявление математических закономерностей сорбции модифицированным природным цеолитом является актуальным и, несомненно, будет способствовать развитию теоретических представлений о протекании массообменных процессов, связанных с поглощением соединений цинка серосодержащими сорбентами.

Цель настоящей работы – исследование и описание регрессионными моделями закономерностей процесса извлечения ионов Zn(II) модифицированным цеолитом из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние модификации на структуру природных цеолитов и образование комплексов тяжелых металлов на поверхности модифици-

рованных цеолитов подтверждали характером ИК-спектров, полученных на ИК-Фурье спектрометре Vertex70 (Аналитический центр коллективного пользования СО РАН).

Методика экспериментального исследования сорбции из водных растворов ионов цинка следующая. Навеску сорбента массой (m) 0,2 г встряхивали 3 ч с исследуемым раствором соли объемом (V) 20 мл шейкером S-3.02.08.М. Концентрация оставшихся ионов цинка определялась анализатором жидкости Флюорат-02 флуориметрическим методом¹.

Величина сорбции (A , мг/г) оценивалась по изменению содержания ионов цинка в водном растворе:

$$A = V(C_0 - C_k) / m,$$

где C_0 и C_k – начальная и конечная концентрация ионов цинка в растворе соответственно, мг/л.

Процесс сорбции Zn^{2+} на модифицированном цеолите изучался в статических условиях на модельных растворах, которые готовили на дистиллированной воде по ГОСТ 6709-72. Для снятия изотерм сорбции в модельных растворах использовали метод постоянных навесок сорбента с различными концентрациями ионов Zn.

Содержание ионов H^+ в растворе (рН) определяли с помощью рН-метра (рН = 410) и регулировали добавлением 0,1 н раствора NaOH или HCl.

Для каждой концентрации Zn и величины рН в водном растворе проводилось не менее трех экспериментов по установлению величины сорбции. Каждая точка на графике – среднearифметическое значение трех опытов. Если отклонение результатов опытов составляло более 10 %, проводились дополнительные эксперименты.

Исследование регенерации сорбента проводили в насыщенных ионами цинка(II) модельных растворах в динамических условиях при $T = 20^\circ C$. Степень десорбции (E , %) Zn рассчитывали по формуле

$$E = 100 \% \frac{V \times C}{m \times A},$$

где V – пропущенный объем, мл; C – концентрация ионов Zn в пропущенном объеме, мг/л.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась в пакете Statgraphics Plus.

По наибольшему значению коэффициента детерминации (R^2 , %) выявлялся вид регрессионной модели.

¹ Методика М 01-01-2010. ПНД Ф 14.1:2:4.183-02. МУК 4.1.1256-03. Определение цинка в воде. 2014 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.lumex.ru/metodics/14AR01.05.06-1.pdf> (10.08.2016).

Значение R^2 показывает, сколько процентов экспериментальных данных описывается найденным уравнением регрессии. Скорректированный коэффициент детерминации (R^2_c , %) использовался для оценки тесноты связи между независимой и зависимой переменными, а среднеквадратическая (σ) и абсолютная (Δ) ошибки – для оценки точности модели. По критерию Дарбина – Уотсона (DW) судили об отсутствии автокорреляции в опытных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ИК-спектры цеолита, модифицированного серосодержащим полимером, до и после сорбции Zn^{2+} из водного раствора. Различия в ИК-спектрах природного цеолита Холинского месторождения и модифицированного объяснены в работе [20].

В спектре сорбента, насыщенного ионами Zn^{2+} (рис. 1, b), подавляются полосы 2955 и 2903 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям C–H. Полоса 1401 cm^{-1} снижает свою интенсивность, что указывает на участие фрагмента C–S–C в координации с металлом [22]. Изменяется также структура полосы

1052 cm^{-1} , которая смещается на 20 cm^{-1} в коротковолновую область (1072 cm^{-1}) и претерпевает существенное уширение. Это указывает на изменение каркаса цеолита в процессе сорбции. Полоса 716 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям C–S, также претерпевает значительные изменения и проявляется при 726 cm^{-1} , что дополнительно свидетельствует об участии атомов S в координации с ионами Zn^{2+} .

Кроме того, появляется полоса 3622 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям O–H, не связанным водородной связью, что может соответствовать десорбции воды с поверхности сорбента за счет ее вытеснения ионами Zn^{2+} .

На рис. 2 приведена аппроксимация экспериментальных изотерм адсорбции ионов Zn (точки на графике) при температуре 20 °C, pH = 3, уравнениями Фрейндлиха (рис. 2, a) и Ленгмюра (рис. 2, b). При этом уравнением Фрейндлиха описывается только 40 % экспериментальных данных изотерм адсорбции ионов Zn модифицированным цеолитом, а уравнением Ленгмюра – 71 %, что не удовлетворяет условиям адекватности модели.

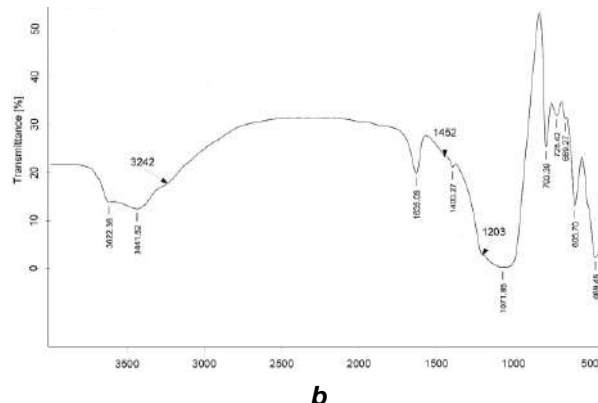
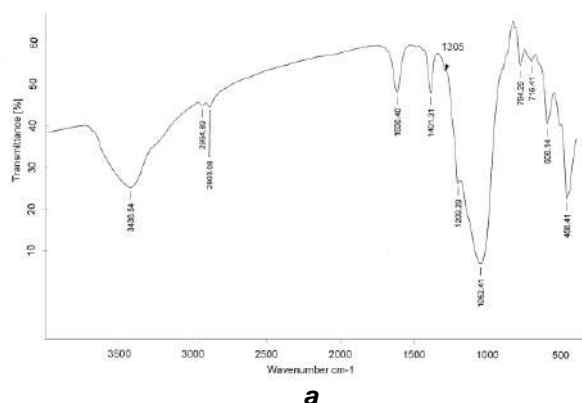
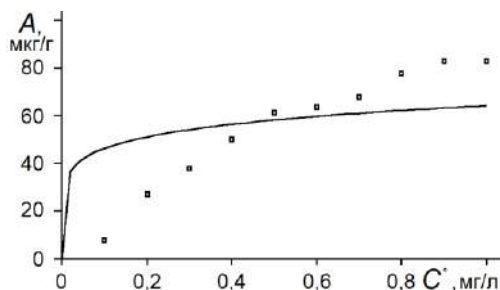


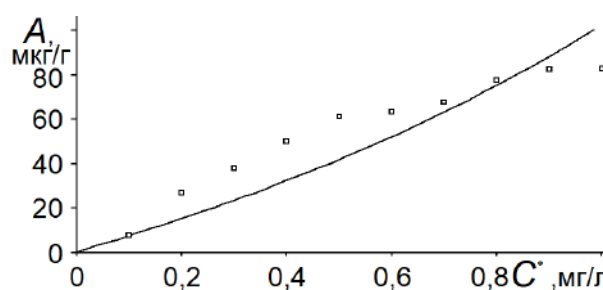
Рис. 1. ИК-спектры цеолита, модифицированного серосодержащим полимером (a), и цеолита после сорбции Zn^{2+} из водного раствора концентрации 1 мг/л в течение 3 ч (b)

Fig. 1. IR-spectra of a sulfur-containing polymer modified zeolite (a) and zeolite after Zn^{2+} sorption from an aqueous solution with a concentration of 1 mg / l for 3 hours (b)



$$A_{Zn} = 64,188 C_0^{1/7}, R^2 = 40,0\%$$

a



$$A_{Zn} = -225,25 \frac{-0,312 C_0}{1 - 0,312 C_0}, R^2 = 71,4\%$$

b

Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных изотерм адсорбции

Fig. 2. Approximations of experimental adsorption isotherms by the equation of Freundlich (a) and Langmuir (b)

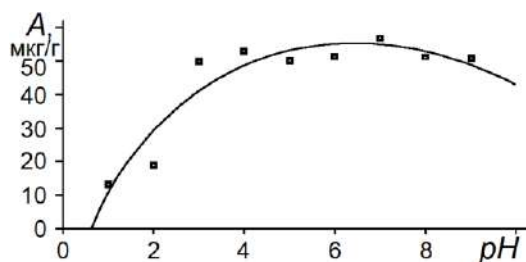


Рис. 3. Зависимость извлечения Zn^{2+} от pH водного раствора

Fig. 3. Relationship between Zn^{2+} extraction and aqueous solution pH

Влияние pH на адсорбционную активность (A , мкг/г) извлечения Zn^{2+} из водного раствора представлено на рис. 3 ($C_0 = 0,5$ мг/л), где точки – экспериментальные данные, линия – регрессионная зависимость влияния pH, описываемая моделью:

$$A = -53,608 + 64,816 \cdot pH^{0,4} - 0,663pH^2. \quad (1)$$

Критерии адекватности регрессии (1) приведены в табл. 1.

Таблица 1

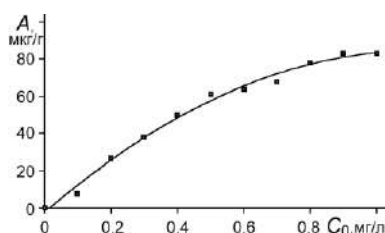
Критерии адекватности регрессионных моделей

Table 1

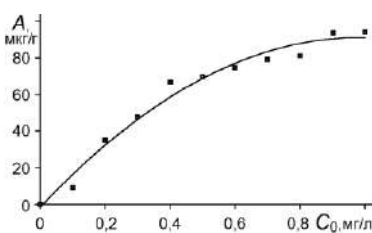
Adequacy criteria for the regression models

Номер модели	R^2 , %	R^2_c , %	DW	σ	Δ
(1)	87,70	83,60	2,73	6,49	4,3
(2)	99,17	98,96	1,61	2,97	2,06
(3)	97,87	97,33	1,51	5,26	3,79
(4)	99,13	98,92	2,09	3,56	2,35
(5)	98,30	97,16	2,04	1,40	0,90
(6)	99,51	99,18	2,29	1,87	1,13
(7)	98,23	97,04	2,68	4,01	2,39
(9)	99,87	99,85	2,44	1,53	1,02

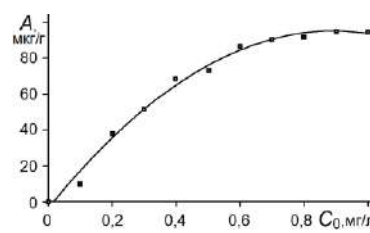
Об адекватности найденных регрессий экспериментальным данным можно судить по рис. 4, на котором представлен результат сопоставления расчетных значений величины адсорбции (A_p) по модели (1) с опытными данными ($A_э$).



a



b



c

Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Zn при температуре, °C: 20 (a), 40 (b), 60 (c)

Fig. 5. Zn ions adsorption isotherms at temperatures, °C: 20 (a), 40 (b), 60 (c)

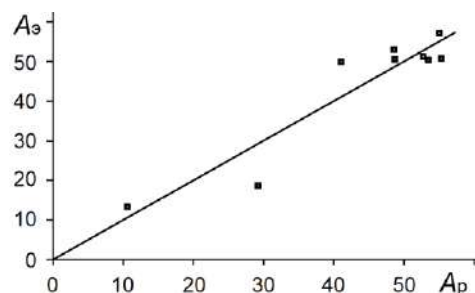


Рис. 4. Сопоставление расчетных значений (A_p) с опытными данными ($A_э$)

Fig. 4. Calculated values of adsorption (A_p) versus experimental ($A_э$) data

Из полученной зависимости (см. рис. 3) очевидно, что диапазон значений pH, обеспечивающий наибольшие значения сорбционной емкости по отношению к ионам цинка, составляет от 3 до 9, что соответствует результатам, представленным в работе [23]. При $pH > 9$ происходит гидролиз, что снижает величину сорбции. Из необходимого условия максимума функции (1) найдем оптимальное значение величины pH^* :

$$\frac{dA}{dpH} = 24,11 - 1,899 \cdot 2 \cdot pH = 0 \rightarrow pH^* = \frac{24,11}{1,899 \cdot 2} = 6,348.$$

Найдены зависимости адсорбционной активности (A , мкг/г) по отношению к ионам Zn от начальной концентрации металла (C_0 , мг/л) при разных температурах (время адсорбции – 3 ч, $pH = 7$):

$$20\text{ }^{\circ}\text{C} \quad A = -2,174 + 153,582C_0 - 68,100C_0^2, \quad \left. \frac{dA}{dC_0} \right|_{C_0 = 0,4 \frac{\text{мг}}{\text{л}}} = 153,582 - 136,2C_0 = 99,10 \text{ мг/л}. \quad (2)$$

$$40\text{ }^{\circ}\text{C} \quad A = -1,212 + 187,732C_0 - 95,478C_0^2, \quad \left. \frac{dA}{dC_0} \right|_{C_0 = 0,4 \frac{\text{мг}}{\text{л}}} = 187,732 - 190,956C_0 = 111,35 \text{ мг/л}. \quad (3)$$

$$60\text{ }^{\circ}\text{C} \quad A = -3,518 + 219,761C_0 - 122,879C_0^2, \quad \left. \frac{dA}{dC_0} \right|_{C_0 = 0,4 \frac{\text{мг}}{\text{л}}} = 219,761 - 245,758C_0 = 121,46 \text{ мг/л}. \quad (4)$$

Данные зависимости, адекватно описываемые параболами (2)–(4), графически представлены на рис. 5. Критерии адекватности приведены в табл. 1.

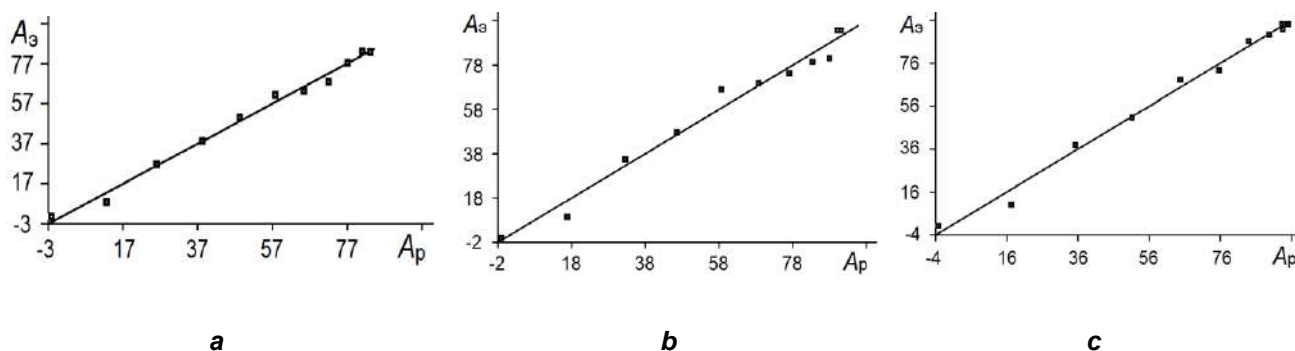


Рис. 6. Адсорбция ионов Zn: опытные данные ($A_{\text{Э}}$) и расчетные значения ($A_{\text{Р}}$):
а – модель (2); б – модель (3); с – модель (4)

Fig. 6. Zn ions adsorption: experimental data (A_{E}) and calculated values (A_{P}):
a – model (2); b – model (3); c – model (4)

Об адекватности найденных регрессий экспериментальным данным можно судить по рис. 6, на котором представлены расчетные значения величины адсорбции $A_{\text{Р}}$ по моделям (2)–(4).

Закономерности кинетики сорбции ионов Zn^{2+} от времени адсорбции (t , мин) при различных значениях C_0 и температуре 20°C описываются нелинейными моделями. Из необходимого условия максимизации сорбционной емкости ($dA/dC_0 = 0$) найдено оптимальное время сорбции t^* :

$$C_0 = 0,2 \text{ мг/л} \quad A = 0,697 + 3,612 \times t^{0,5} - 0,002 \times t^2, \quad (5)$$

$$dA/dt = 0,5 \cdot 3,612 t^{-0,5} - 0,002 \cdot 2t = 0 \rightarrow t^* = \left(\frac{1,806}{0,004} \right)^{2/3} = 12,68 \text{ мин.}$$

$$C_0 = 0,5 \text{ мг/л} \quad A = 0,478 + 8,424 t^{0,5} - 0,003 t^2, \quad (6)$$

$$dA/dt = 0,5 \cdot 8,424 t^{-0,5} - 0,003 \cdot 2t = 0 \rightarrow t^* = \left(\frac{4,212}{0,006} \right)^{2/3} = 78,99 \text{ мин.}$$

$$C_0 = 1,0 \text{ мг/л} \quad A = 0,117 + 7,80 t^{0,5} - 0,001 t^2, \quad (7)$$

$$dA/dt = 0,5 \cdot 7,8 t^{-0,5} - 0,001 \cdot 2t = 0 \rightarrow t^* = \left(\frac{3,9}{0,002} \right)^{2/3} = 156,08 \text{ мин.}$$

Критерии адекватности моделей (5)–(7) указаны в табл. 1 и графически представлены на рис. 7.

Следует отметить, что адсорбционный процесс протекает довольно интенсивно: с увеличением значения C_0 с 0,2 до 0,5 мг/г адсорбционная активность возрастает с 20 до 55 мг/г. При низких значениях C_0 время достижения равновесия существенно сокращается, что может быть обусловлено влиянием уменьшения скорости диффузии ионов к поверхности сорбента. Однако значение равновесной адсорбционной емкости при этом существенно уменьшается.

На рис. 8 дано сопоставление рассчитанных по моделям (5)–(7) значений величины сорбции ($A_{\text{Р}}$) с экспериментальными данными ($A_{\text{Э}}$).

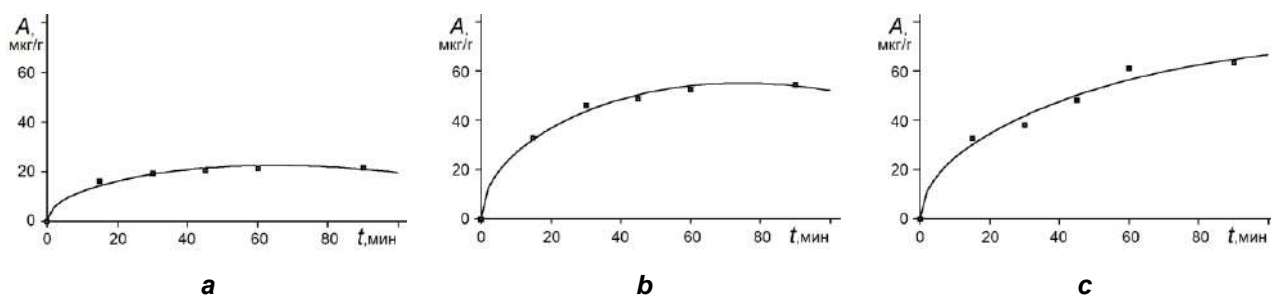


Рис. 7. Кинетика сорбции ионов Zn^{2+} при различной концентрации, мг/л: 0,2 (а); 0,5 (б); 1,0 (с)

Fig. 7. Sorption kinetics curves of Zn^{2+} ions at different C_0 , mg / l: 0.2 (a); 0.5 (b); 1.0 (c)

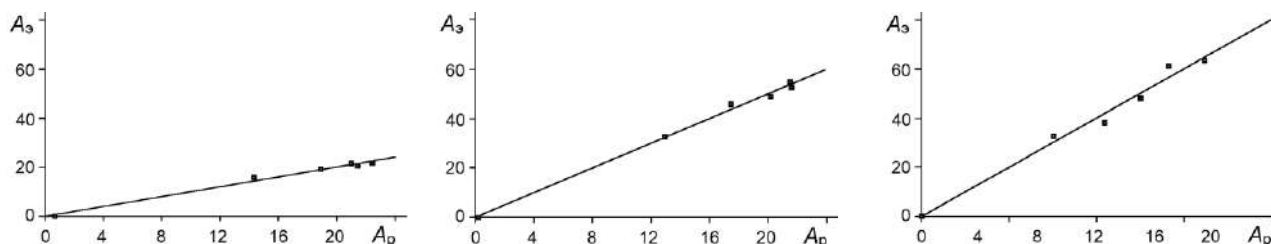


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных данных $A_{\text{Э}}$ с расчетными $A_{\text{Р}}$ по моделям: (5) – а; (6) – б; (7) – с

Fig. 8. Comparison of experimental A_{E} and calculated A_{P} data according to the models: (5) – a; (6) – b; (7) – c

Кинетические кривые $C_k = f(t)$ при разных температурных режимах раствора описываются экспоненциальными моделями, значения параметров и критериев достоверности которых указаны в табл. 2:

$$C_k = a \exp(-b \cdot t). \quad (8)$$

Таблица 2
Параметры кинетических кривых и критерии адекватности моделей (8)

Table 2
Kinetic curve parameters and model adequacy criteria (8)

Температура раствора, °C	a	b	R ² , %	R ² _c , %	DW	σ	Δ
20	0,028	2,771	99,33	99,16	2,48	2·10 ⁴	1·10 ⁴
40	0,011	2,538	98,84	98,56	2,53	1·10 ⁴	8·10 ⁵
60	0,002	1,348	76,99	71,24	—	3·10 ⁴	2·10 ⁴

Первая производная кинетической кривой (8) имеет также экспоненциальный вид:

$$\frac{dC_k}{dt} = -a \cdot b \exp(-b \cdot t).$$

поэтому получить константу скорости сорбции не удалось.

На рис. 9 приведена кинетическая кривая при температуре водного раствора 20 °C. Регенерацию сорбента исследовали в динамических условиях при температуре 20 °C в колонке диаметром 12,3 мм, высотой 50 мм. Высота слоя адсорбента – 20 мм; навеска адсорбента – 2 г; объем, занимаемый слоем сорбента, – 2,4 мл; удельный объем – 1,2 мл/г. Элюентом служил 6%-й раствор соляной кислоты. Регенерация сорбента описывается линейной регрессией:

$$E = -3,314 + 1,055t. \quad (9)$$

Критерии адекватности регрессии (9) см. в табл. 1.

Экспериментально установлено, что время полной регенерации сорбента не превышает 100 мин. Сорбент переносит 6 циклов «сорбция – десорбция».

Из графиков, представленных на рис. 10, видно, что модификация поверхности цеолита серосодержащим полимером позволила увеличить его сорбционную способность в 4,5 раза по сравнению с природным цеолитом и в 9 раз

– по сравнению с активированным углем.

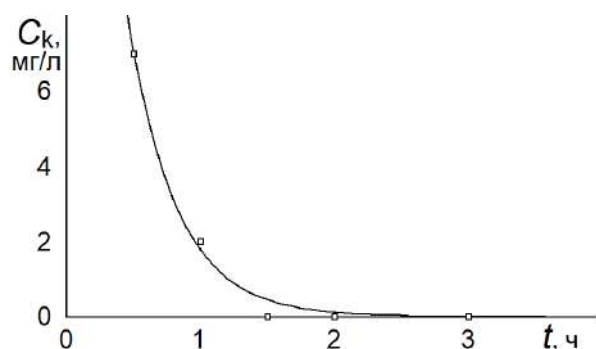


Рис. 9. Кинетическая кривая при температуре 20 °C, описываемая моделью $C_k = 0,028 \exp(-2,771t)$

Fig. 9. Kinetic curve at a temperature of 20 °C described by the model $C_k = 0,028 \exp(-2,771t)$

Кинетика сорбции ионов Zn для различных сорбентов представлена на рис. 10.

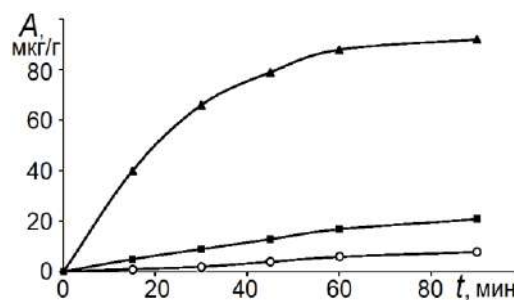


Рис. 10. Кинетика сорбции ионов Zn для сорбентов: активированный уголь (○), природный цеолит (■), модифицированный цеолит (▲)

Fig. 10. Kinetics of Zn ions sorption for sorbents: activated carbon (○), natural zeolite (■), modified zeolite (▲)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована адсорбционная способность модифицированного цеолита к ионам цинка на модельных растворах. Представленные экспериментальные результаты демонстрируют эффективное извлечение ионов цинка из водных сред.

Найденные модели регрессии могут быть использованы для расчета оптимальных параметров процесса извлечения соединений цинка(II) из технологических сред с применением цеолита, модифицированного серосодержащим полимером.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники; 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.

3. Колотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионнообменные системы. М.: Химия, 1986. 286 с.
4. Inamuddin I., Luqman M. Ion Exchange Tec-

hnology I: Theory and Materials. Springer Science & Business Media Springer. Dordrecht. Heidelberg. New York. London, 2012. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8>

5 Солдатов В.С. Волокнистые иониты для сорбции ионов тяжелых металлов // Теория и практика сорбционных процессов. 1991. N 21. С. 154–164.

6. Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and wastewaters by ion-exchange method // Chemosphere. 2004. Vol. 56. Issue 2. P. 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>

7. Yamazaki H., Inoue Y., Kikuchi N., Kurihara H. Ion-exchange properties and thermal stability of hydrous titanium(IV) – zirconium(IV) oxide ion exchanger // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. Vol. 64 Issue 2. P. 566–575.

8. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Каляева М.И. Композиционные сорбенты для извлечения тяжелых металлов: итоги последних лет // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. N 11. С. 101–113.

9. Ануров С.А., Белевич А.А., Яттара Б. Очистка сточных вод от тяжелых металлов минеральными поглотителями // Современные наукоемкие технологии. 2018. N 2. С. 9–14.

10. Скороходов В.И., Аникин Ю.В., Радионов Б.К. Сорбционное извлечение цветных металлов из шахтных вод // Цветные металлы. 2000. N 11-12. С. 71–73.

11. Ласкорин Б.Н., Голдобина В.А., Жукова Н.Г., Писаренко Л.Н. Сорбция меди различными ионитами из сернокислых рудных растворов и пульп // Цветные металлы. 1970. N 10. С. 20–27.

12. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.

13. Обуздина М.В., Руш Е.А., Шалунц Л.В. Решение экологических проблем очистки сточных вод путем создания сорбента на основе цеолита // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. N 8. С. 20–25. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-8-20-25>

14. Домрачева В.А., Вещева Е.Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // Вестник ИрГТУ. 2010. N 4 (44). С. 134–138.

15. Шачнева Е.Ю., Поляков О.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. Т. 5. N 2 (62). С. 172–175.

16. Aslamova V.S., Chernysheva E.A., Grabel'nykh V.A., Levanova E.P., Russavskaya N.V. Re-

gression analysis of the regularities of extraction of zinc and cadmium ions from aqueous solutions with a sulfur-based sorbent based on lignin // Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2018. Vol. 8. Issue 4. P. 174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

17. Макаров А.В., Синеговская Л.М., Корчевин Н.А. Физико-химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах // Вестник ИрГТУ. 2013. N 2 (73). С. 147–154.

18. Пат. № 2475299. Российская Федерация. Способ получения серосодержащих сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов / А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, С.В. Терек [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ИрГУПС. № 2010153438/05; заявл. 27.12.2010, опубл. 20.02.2013. Бюл. № 5.

19. Пат. № 2624319. Российская Федерация. Способ получения сорбента для извлечения соединений тяжелых металлов из сточных вод / М.В. Обуздина, Е.А. Руш, А.В. Днепровская, Л.В. Шалунц, О.Н. Игнатова, Е.П. Леванова [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ИрГУПС. № 2016112068; заявл. 30.03.2016; опубл. 03.07.2017. Бюл. № 19.

20. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А. Моделирование процессов адсорбции в системе жидкость – твердое тело: регрессионный анализ извлечения меди из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 2. С. 351–359. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359>

21. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Руш Е.А. Регрессионные модели извлечения ионов никеля из водных растворов модифицированным цеолитом // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-31): сб. тр. XXXI Междунар. науч. конф.: в 12 т. (Санкт-Петербург, 10–14 сентября 2018 г.). Т. 10. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, 2018. С. 37–40.

22. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / пер. с англ. Н.М. Сергеева, Б.Н. Тарасевича. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.

23. Алыков Н.М., Павлова А.В., Нгуэн Кхань Зуй, Абуова Г.Б., Утюбаева Н.В. Новый сорбент для очистки воды от ионов токсичных металлов // Естественные науки. 2009. N 4 (29). С. 150–158.

REFERENCES

1. Ashirov A. *Ion-exchange treatment of wastewater, solutions and gases*. Leningrad: Khimiya, 1983; 295 p. (In Russian)

2. Kel'tsev N.V. *Basics of adsorption technology*. Moscow: Khimiya, 1984; 592 p. (In Russian)

3. Kolotov YuA, Zolotarev PP, El'kin GE. *The-*

oretical basis of ion exchange. Complex ion-exchange systems. Moscow: Khimiya, 1986; 286 p. (In Russian)

4. Inamuddin I, Luqman M. *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Springer Science & Business Media Springer. Dordrecht. Heidelberg. New York. London, 2012; 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8>

5. Soldatov BC. Fibrous ion exchangers for sorption of heavy metal ions. *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*. 1991;21:154–164. (In Russian)

6. Dąbrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004;56(2):91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>

7. Yamazaki H, Inoue Y, Kikuchi N, Kurihara H. Ion-exchange properties and thermal stability of hydrous titanium(IV) – zirconium(IV) oxide ion exchanger. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1991;64(2):566–575.

8. Ikanina EV, Markov VF, Kalyaeva MI. Composite sorbents for recovery of heavy metals: the results of the recent years. *Butlerovskie soobshcheniya* = Butlerov Communications. 2016;48(11): 101–113. (In Russian)

9. Anurov SA, Belevich AA, Yattara B. Wastewater treatment from heavy metals by mineral scavengers. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* = Modern High Technologies. 2018;2:9–14. (In Russian)

10. Skorokhodov VI, Anikin YuV, Radionov BK. Sorption extraction of non-ferrous metals from shaft water. *Tsvetnye metally*. 2000;11–12:71–73. (In Russian)

11. Laskorin BN, Goldobina VA, Zhukova NG, Pisarenko LN. Sorption of copper by various ion exchangers from sulphate ore solutions and pulps. *Tsvetnye metally*. 1970;10:20–27. (In Russian)

12. Chelishchev NF. *Zeolites are a new type of mineral raw material*. Moscow: Nedra, 1987; 176 p. (In Russian)

13. Obuzdina MV, Rush EA, Shalunc LV. Solving environmental problems of wastewater treatment by creating a zeolite based sorbent. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* = Ecology and Industry of Russia. 2017;21(8):20–25. (In Russian) <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-8-20-25>

14. Domracheva VA, Vescheva EN. Modification of carbon sorbents to improve the efficiency of heavy metals extraction from sewage and technogenic entities. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2010; 4:134–138. (In Russian)

15. Shachneva EY, Polyakov OA. Sorption-photometric determination of lead and cadmium in industrial facilities. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta* = Bulletin of Kemerovo State University. 2015;(2-5):172–175. (In Russian)

16. Aslamova VS, Chernysheva EA, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV. Regression analysis of the regularities of extraction of zinc and cadmium ions from aqueous solutions with a sulfur-based sorbent based on lignin. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(4):174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

17. Makarov A, Sinegovskaya L, Korchevin N. Physico-chemical studies of heavy metal ions sorption by modified aluminum silicates. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2013;2:147–154. (In Russian)

18. Redinova AV, Ignatova ON, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV, Terek SV, et al. Method of producing sulphur-containing sorbents for removing heavy metals from waste water. Patent RF, no. 2475299; 2016. (In Russian)

19. Obuzdina MV, Rush EA, Dneprovskaya AV, Shalunts LV, Ignatova ON, Levanova EP, et al. Method of obtaining a sorbent to extract heavy metals from wastewater. Patent RF, no. 2624319, 2016. (In Russian)

20. Aslamova VS, Shalunc LV, Obuzdina MV, Grabel'nykh VA. Modelling the process of adsorption in the liquid-solid system: Regression analysis of copper extraction from aqueous solutions by zeolite from the Kholinskoye deposit modified by a sulphur-containing polymer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotehnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(2):351–359. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359>

21. Aslamova VS, Shalunc LV, Obuzdina MV, Rush EA. Regression models for the extraction of nickel ions from aqueous solutions with modified zeolite. In: *Mathematical Methods in Engineering and Technology (MMTT-31): Proceedings of the XXXI International Scientific Conference*. 10–14 September 2018, St. Petersburg. St. Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. 2018, vol. 10, p. 37–40. (In Russian)

22. Silverstein R, Webster F, Kiml D. Spectrometric identification of organic compounds. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2011; 557 p. (In Russian)

23. Alykov NM, Pavlova AV, Nguen Khan' Zuj, Abuova GB, Utyubaeva NV. New sorbent for cleaning water from toxic metal ions. *Estestvennye nauki* = Natural Sciences. 2009;4:150–158. (In Russian)

Критерии авторства

Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Асламова Вера Сергеевна,

д.т.н., профессор,
Иркутский государственный университет
путей сообщения,
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
e-mail: aslamovav@yandex.ru

Шалунц Лиана Валерьевна,

соискатель,
Центр охраны окружающей среды ВСЖД –
филиал ОАО «РЖД»,
664033, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 7,
Российская Федерация,
e-mail: liana_shalunc@list.ru

Грабельных Валентина Александровна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Асламов Александр Анатольевич,

к.т.н., доцент,
Ангарский государственный технический
университет
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
e-mail: aaa_mx@angtu.ru

Contribution

Vera S. Aslamova, Liana V. Shalunc, Valentina A. Grabel'nykh, Alexander A. Aslamov performed the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Vera S. Aslamova, Liana V. Shalunc, Marina V. Obuzdina, Valentina A. Grabel'nykh, Alexander A. Aslamov have equal author's rights and bear equal responsibility for the plagiarism.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vera S. Aslamova,

Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Irkutsk State Transport University,
15 Chernyshevsky St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: aslamovav@yandex.ru

Liana V. Shalunc,

Applicant,
Center of environmental protection of East-Siberian railway – branch of JSC "RRW",
7 Karl Marx St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: liana_shalunc@list.ru

Valentina A. Grabel'nykh,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1 Favorsky St., Irkutsk 664033,
Russian Federation,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Alexander A. Aslamov,

Cand. Sci. (Chemistry), Associated Professor,
Angarsk State Technical University,
60 Tchaikovsky St., Angarsk 665835,
Russian Federation,
e-mail: aaa_mx@angtu.ru