

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
БЕНТОНИТА-ДИАТОМИТА
ПО ОТНОШЕНИЮ К ЩЕЛОЧНЫМ МЕТАЛЛАМ

Մ.Տ. ԱЙՐԱՊԵՏՅԱՆ, Շ.Տ. ԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա.Տ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ,
Լ.Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ա.Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

Երևանский государственный университет РА,
0025, г. Ереван, ул. А.Манукяна, 1
E-mail: gold@ysu.am

Поступило 28.09.2023

Проведены эксперименты по динамической сорбции некоторых щелочных металлов (калия, цезия, рубидия) с использованием сорбента на основе бентонита-диатомита. Гранулирование сорбента проводили при помощи фосфорной кислоты с целью повышения сопротивления потоку жидкости. Сорбционная ёмкость, определённая с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, составляет 1.2 мг/г, 0.14 мкг/г и 2.0 мкг/г для калия, цезия и рубидия соответственно. Скорость потока 3.0 мл/мин является оптимальной для контроля значения pH внутри хроматографической колонки.

Ключевые слова: сорбенты на основе глин, сорбция щелочных металлов, модели адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, Адсорбционная ёмкость.

1. Введение

Эффективность очистки сточных вод хроматографическими методом может достигать 80-95% в зависимости от химической природы сорбента, структуры и величины удельной поверхности. В последние годы уделяется большое внимание применению природным сорбентов и сорбентов на основе природных материалов для очистки и обеззараживания вод. Наиболее интересными и привлекательными в этом отношении являются волокнистые наполненные сорбенты, ферроцианиды переходных металлов и соединения титана. Они успешно применяются также для разделения радионуклидов [1-5]. Сорбционные

процессы представляют из себя доступную альтернативу другим методам, а вследствие возможности многократной регенерации путем обработки сильными кислотами, а также использования таких природных сорбентов, как апатиты, глины, другие силикатные системы, обладающие высокой пористостью и содержащие на поверхности функциональные группы, способные химически/физически удалять различные загрязнители из растворов [5, 7].

Для повышения эффективности разделения необходимо создание новых типов сорбентов с максимальной селективностью по отношению к целевым элементам.

Природные сорбенты широко используются вследствие их низкой стоимости. Это каолинит, монтмориллонит, лигнин, диатомитовая земля, цеолит, торф и др. Природные сорбенты в десятки раз дешевле искусственных. Глинистые материалы – неорганические сорбенты, которые наиболее часто применяются для очистки вод. Значительное число природных материалов (цеолиты, глины, клиноптилолит, морденит, туфы и т.д.) обладают вышеуказанными характерными преимуществами, что несвойственно неорганическим материалам и ионообменным смолам. Поэтому именно они наиболее изучены [8-11]. Избирательность является наибольшим вызовом для природных минералов. Предложено несколько способов увеличения селективности такого рода систем по отношению к Cs и Sr. Среди них наиболее распространённые – кислотная или щелочная обработка, термальная и гидротермальная обработка и механическая активация [12, 13].

Следует отметить, что существует ещё один вызов в процессе сорбции неорганических катионов, таких, как K^+ , Ca^{2+} и Cl^- , вызванный высокой склонностью к гидратации в водной среде [14, 15]. В противоположность к этим ионам менее склонные к гидратации катионы, такие, как Cs^+ характеризуются тенденцией к фиксации позиций на твёрдых поверхностях чаще и больше, чем гидратируемые ионы [15].

Целью настоящей статьи является изучение сорбции некоторых щелочных металлов сорбентами на основе бентонита-диатомита в динамическом режиме.

2. Материалы и методы

2.2. Приготовление и оценка сорбентов

2.2.1. Сорбент на основе диатомита-бентонита

Сорбент под кодом DB-12-HP на основе бентонита-диатомита. Основной материал – бентонит производства «The Ijevan Bentonite Company», диатомит – продукт «The Masis Diatomite Company», обе фирмы зарегистрированы в Армении. Код “DB” относится к системе бентонит-

диатомит. Была приготовлена бентонитовая суспензия 200 г/л объёмом 1 л, после чего её смешивали со 100 мл раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 10% (по объёму). Объёмное соотношение бентонитовой суспензии и H_3PO_4 было 10:1.

Смесь оставляли без перемешивания на одну ночь, после чего к упомянутой смеси добавляли 0.5 л суспензии диатомита (200 г/л).

Код «12Р» соответствует соотношению Бентонит : Диатомит = 2:1. Далее систему фильтровали и полученный жмых сушили при комнатной температуре затем нагревали при температуре 105 °С. Систему (измельчали) для получения однородной порошкообразной консистенции. «НР» означает последующую обработку ортофосфорной кислотой.

Для гранулирования порошка полученного сорбента DB-12P-НР использовали раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 5% объёмных. Гранулирование выполняли путём добавления раствора ортофосфорной кислоты (примерно 50 мл) в контейнер, содержащий порошкообразную систему DB-12P-НР в количестве не более 50 г. Гранулы получали путём встряхивания смеси при помощи вращательных движений до агрегирования системы. Влажные гранулы просеивали через сито от 3 до 4 мм. Полученные сорбенты высушивали при комнатной температуре с последующей термической обработкой при температуре 500 °С в течение 4 часов для повышения пористости материала и устойчивости в потоке жидкости.

2.2.2. Сорбционные свойства

Удельную поверхность сорбента DB-12P-НР измеряли методом БЭТ на порозиметре Gemini VI[®] (Micromeritics USA). Для полученного в работе образца она составила 209 м²/г.

2.3. Динамическая сорбция

Гранулы DB-12-НР помещали в колонку диаметром 1.5 см объёмом 50 мл. Масса сорбента в колонке 24 г насыпная плотность сорбента DB-12-НР 0.54 г/мл. Активация сорбента в первом эксперименте по сорбции была проведена раствором соляной кислоты объёмом 1 л (7.5% объёмных). Колонка затем была промыта деионизированной водой для удаления остатков кислоты. В последствии изучаемый образец пропускали через колонку со скоростью 3 мл/мин (самотёком). В течение всего эксперимента температура была 20 °С. Выходящий из колонки раствор собирают и определяют концентрацию катионов металла.

После насыщения колонки проводится регенерация при помощи раствора соляной кислоты с концентрацией 7.5% объёмных. При этом отбирают образцы растворов для определения количества кислоты, необходимой для “очистки” сорбента. По окончании регенерации колонку промывают деионизированной водой, доводят значения pH до 4.0.

2.4. Аналитические методики

Были использованы аналитические методики применяемые в стандартных методах контроля и очистки природных и сточных [16]. Значения pH промывных вод измерялись при помощи прибора Thermo Orion pH-meter Model Dual Star (USA).

Содержание исследуемых элементов определяли методом индуктивно-связанной плазмы (ICP), масс-спектрометрии (MS).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оценка данных

Равновесное количество адсорбированного элемента рассчитывают по уравнению 1

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Где q это количество иона металла адсорбированного в условиях насыщения единичной массой сорбента ($мг/г$); c_0 – исходная концентрация определяемого аналита в растворе ($мг/л$); c – остаточная концентрация аналита ($мг/л$) в растворе после контакта с сорбентом ($мг/л$); V – объем исследуемого образца раствора ($л$), m – масса сухого сорбента ($г$).

Для получения экспериментальных изотерм адсорбции были использованы обе модели Ленгмюра и Фрейндлиха [15].

В то же время модель Фрейндлиха была выбрана для определения сродства ионов щелочных металлов к сорбентам согласно уравнению 2

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_0 \cdot K_L} + \frac{c}{q_0} \quad (2)$$

Где K_L – константа, полученная из значений энергии сорбции/десорбции ($л/мг$), а q_0 – максимальная сорбция в равновесных условиях или при насыщении поверхности сорбента ($мг/г$) [17]. Кривая зависимости c/q от c позволяет определить эти константы

$$\log(q) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(c) \quad (3)$$

где K_F – константа Фрейндлиха и является мерой сорбционной ёмкости; n – константа которая описывает сродство катионов щелочного металла по отношению к поверхности данного сорбента. K_F и n рассчитываются из линейных зависимостей $\log(q)$ от $\log(c)$ [17].

На приведенных ниже рис. 1-3 представлены кривые, характеризующие сорбционную емкость полученного сорбента. Из рисунков следует, что кривые Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо характеризуют экспериментальные изотермы сорбции, что делает возможным ис-

пользование данных моделей для оценки сорбционной емкости сорбента по указанным металлам. Модель Ленгмюра более адекватно характеризует экспериментальные данные, поэтому именно она была использована нами для оценки сорбционной емкости сорбента.

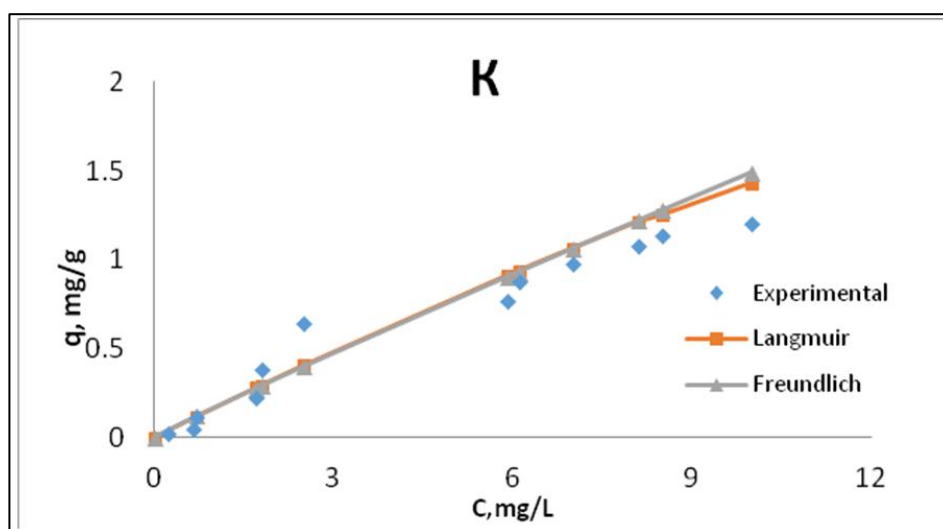


Рис. 1. Сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по K^+ , рассчитанная согласно моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

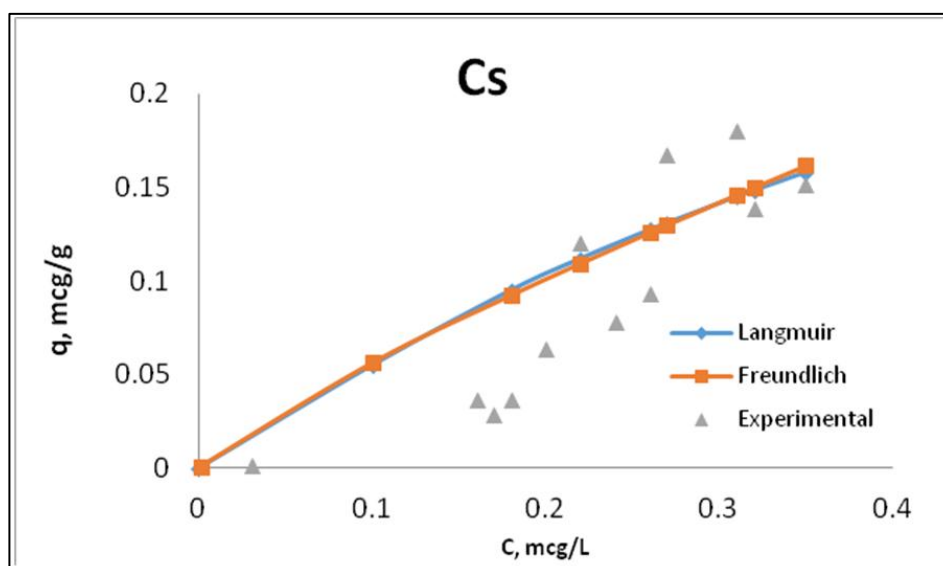


Рис. 2. Сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по Cs^+ , рассчитанная согласно моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

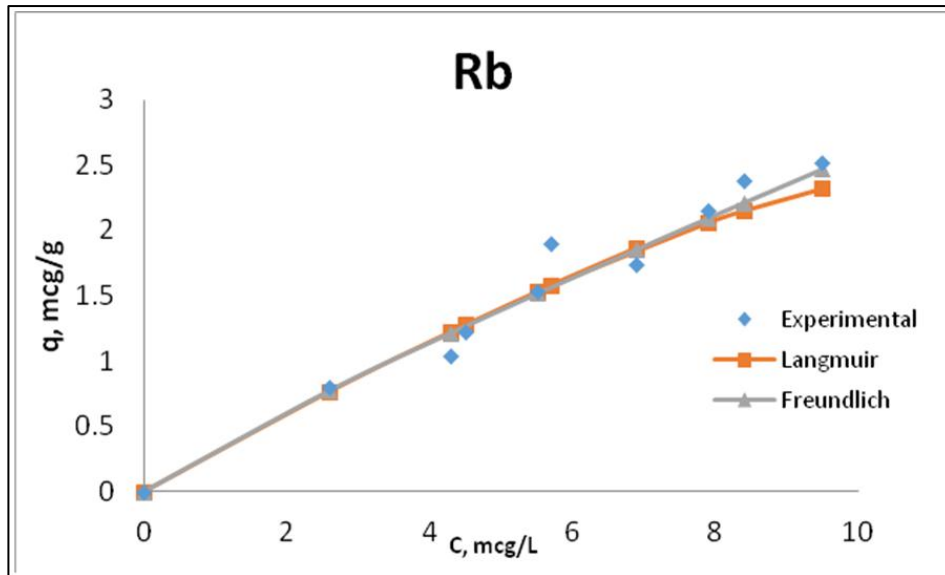


Рис. 3. Сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по Rb^+ , рассчитанная согласно моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

ВЫВОДЫ

С использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха построены изотермы на основе полученных экспериментальных данных. Из изотермы Ленгмюра оценена сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по K^+ , Cs^+ и Rb^+ (соответственно 1.2 мг/г, 0.14 мг/г и 2 мг/г). Подход Ленгмюра использован нами для установления максимальной сорбционной ёмкости сорбента при соответствующей удельной поверхности.

ԲԵՆՏՈՆԻՏԻ-ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՀԻՄՔՈՎ ՍՈՐԲԵՆՏԻ ԿՈՂՄԻՑ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍՈՐԲՄԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ.Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս.Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա.Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Լ.Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Հ.Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Կատարվել են որոշ արկալիական մետաղների (կալիումի, ցեզիումի, ռուբիդիումի) դինամիկ սորբման ուսումնասիրման փորձեր՝ կիրառելով բենտոնիտ-դիատոմիտի հիմքով սորբենտ: Հեղուկի հոսքին սորբենտի դիմադրությունը բարձրացնելու համար հատիկավորումն իրականացվել է ֆոսֆորական թթվով: Լենգմյուրի և Ֆրեյնդլիխի մոդելների միջոցով որոշված սորբումային տարողությունը կազմում է 1.2 մգ/գ,

0.14 մկգ/գ, 2.0 մկգ/գ համապատասխանաբար կալիումի, ցեզիումի, ռուբիդիումի համար:

Հեղուկի 3.0 մլ/մին հոսքի արագությունն օպտիմալ է աչտարակի ներսում pH-ի արժեքների կարգավորման համար:

ALKALINE METALS' SORPTION PROPERTIES OF A BENTONITE-BASED SORBENT

M.S. HAYRAPETYAN, S.S. HAYRAPETYAN, A.S. ARAKELYAN,

L.A. MARGARYAN, H.G. KHACHATRYAN

Yerevan State University RA
0025, Yerevan, 1Manukyan str.
E-mail:Gold@yse.am

A dynamic sorption experiments have been performed for sorption of some alkaline metals (potassium, cesium and rubidium) with a diatomite-bentonite based sorbent. Granulation of the sorbent was carried out with phosphoric acid for improving its flow resistance with both laboratory and pilot scales considered. A sorption capacity of 1.2 mg/g, 0.14 mcg/g, and 2,0 mcg/g for potassium, cesium, and rubidium respectively by means of Langmuir and Freundlich isotherm models. The flow rates of 3 mL min⁻¹ were effective process parameters for controlling the pH inside of the columns.

REFERENCES

- [1] Molochnikova N.P., Tananaev I.G., Myasoedova G.V., Myasoedov B.F. - Sorption recovery of radionuclides from alkaline solutions using fibrous 'filled' sorbents // *Radiochemistry*, 2007, v. 49, №1, p.p. 64-66
- [2] Zakaria E.S., Ali I. M., Aly H. F., Fuel N., Dep T. - Adsorption Behaviour of 134Cs and 22Na Ions on Tin and Titanium Ferrocyanides // 2004, p.p. 237-244.
- [3] Duff M.C., Hunter D.B., Hobbs D.T., S. D. Fink S.D., Dai Z., Bradley J.P. - Mechanisms of strontium and uranium removal from high-level radioactive waste simulant solution by the sorbent monosodium titanate // *Environ. Sci. Technol.*, 2004, v.38, № 19, p.p. 5201-5207.
- [4] Gürboğa G., Tel H. - Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption // *J. Hazard. Mater.*, 2005, v.120, №1-3, p.p. 135-142.
- [5] Lahiri S., Roy K., Bhattacharya S., Maji S., Basu S. - Separation of 134Cs and 152Eu using inorganic ion exchangers, zirconium vanadate and ceric vanadate // *Appl. Radiat. Isot.*, 2005, v. 63, №3, p.p. 293-297.
- [6] Popa K. - Sorption of uranium on lead hydroxyapatite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, v. 298, № 3, p.p. 1527-1532.
- [7] Khalili F.I., Salameh N.H., Shaybe M.M. - Sorption of Uranium (VI) and Thorium (IV) by Jordanian Bentonite // Hindawi Publishing Corporation, J Chem, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/586136>

- [8] Bilgin B., Atun G., Keçeli G. - Adsorption of strontium on illite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, v. 250, № 2, p.p. 323-328.
- [9] Tsai S.C., Ouyang S., Hsu C.N. - Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite // *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, v. 54, № 2, p.p. 209-215.
- [10] Atun G. Kilislioglu A. - Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, v. 258, № 3, p.p. 605-611.
- [11] Stout S.A., Cho Y., Komarneni S. - Uptake of cesium and strontium cations by potassium-depleted phlogopite // *Appl. Clay Sci.*, 2006, v. 31, № 3-4, p.p. 306-313.
- [12] Papachristodoulou C.A., Assimakopoulos P.A., Gangas N.H.J. - Strontium Adsorption Properties of an Aluminum-Pillared Montmorillonite Carrying Carboxylate // *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, v. 245, p.p. 32-39. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7988>
- [13] Sivaiah M.V., Kumar S. S., Venkatesan K. A., Sasidhar P., Krishna R. M., Murthy G. S. - Sorption of Strontium on Zirconia Modified Vermiculite // *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 2004, v. 5, № 2, p.p. 33-36.
- [14] El Aamrani F.Z., Duro L., De Pablo J., Bruno J. - Experimental study and modeling of the sorption of uranium(VI) onto olivine-rock // *Appl. Geochemistry*, 2002, v.17, № 4, p.p. 399-408.
- [15] Bratby J. - Colloids and interfaces,” in *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, 2nd ed. // Ed. IWA Publishing, London, UK., 2006, p.p. 14-17.
- [16] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. // American Water Works Association, Clearway Logistics, 2012.
- [17] Bulgariu L., Răţoi M., Bulgariu D., Macoveanu M. - Equilibrium study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solutions by moss peat // *Environ. Eng. Manag. J.*, 2008, v.7, № 5, p.p. 511-516.