

УДК 665.66.081.2

АДСОРБЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА МИНЕРАЛЬНОМ СОРБЕНТЕ

Юрмазова Татьяна Александровна¹,
yur-tatyana@yandex.ru

Шахова Нина Борисовна¹,
nina.b.shakhova@gmail.com

Чан Туан Хоанг¹,
cungbinh9327@gmail.com

Планкина Марина Викторовна²,
kirpl57@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Томский промышленно-гуманитарный колледж,
Россия, 634049, г. Томск, ул. Мичурина, 4.

Актуальность исследования. В настоящее время среди различных методов очистки питьевых и сточных вод большое распространение получил сорбционный метод. Стремление повысить экономичность сорбционных процессов очистки воды делает актуальной проблему разработки, изучения механизма сорбции и практического применения эффективных и достаточно дешевых минеральных сорбентов.

Цель работы: изучить сорбционные возможности минерального сорбента трепела по отношению к водорастворимым нефтепродуктам и ионам $H_2AsO_4^-$, CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , а также исследовать механизм адсорбции для дальнейшего практического использования трепела в качестве сорбента в процессах водоочистки.

Объект: природный минеральный сорбент – трепел Зикеевского месторождения Калужской области.

Методы: рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, метод тепловой десорбции азота, индикаторный метод.

Результаты. Проведено исследование физико-химических характеристик трепела различными методами, такими как рентгеновский фазовый анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и метод тепловой десорбции азота. Было определено время контакта, удельная поверхность, удельный объем пор минерального сорбента. Определены кинетические параметры процесса адсорбции. Получены изотермы сорбции нефтепродуктов и ионов $H_2AsO_4^-$, CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} на минеральном сорбенте – трепеле. Все изотермы были обработаны в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. С помощью индикаторного метода установлен отрицательный заряд активных центров поверхности трепела. Показано, что модификация минерального сорбента трепела приводит к увеличению адсорбционной способности по отношению к ионам $H_2AsO_4^-$. Проведенное исследование показало, что минеральный сорбент трепел может использоваться в практике водоочистки в качестве экономически эффективного, безопасного и надежного сорбента при удалении нефтепродуктов и катионов Ni^{2+} , Fe^{3+} .

Ключевые слова:

Адсорбция, водорастворимые нефтепродукты, неорганические ионы, минеральный сорбент трепел, заряд поверхности.

Введение

В последние годы водоочистка становится одним из самых актуальных распространенных технологических процессов. В основе существующих технологий очистки воды от органических и неорганических ионов зачастую лежат электроразрядные методы, мембранные технологии, процессы осаждения, окисления, коагуляции и как правило данные процессы и технологии не всегда позволяют извлечь ионы до уровня ПДК. В настоящее время сорбционные методы являются самыми распространенными среди различных методов очистки питьевых вод [1–11].

В связи со стремлением удешевить сорбционные процессы водоочистки весьма перспективным представляется применение природных минеральных сорбентов, таких как магнетит, мел, антрацитовая крошка, цеолит, кварцевый песок, диатомит, трепел, доломит, опока, месторождения кото-

рых имеются на территории РФ. Данные природные сорбенты находят всё большее применение вследствие их низкой стоимости и высокой сорбционной емкости [12, 13], поэтому их использование в процессе очистки воды позволяет исключить стадию регенерации адсорбента [12]. Обзор публикаций по сорбционным процессам показал, что разработка и применение новых материалов, обладающих повышенными сорбционными свойствами, является актуальной задачей и требует более детального исследования механизма сорбции [1–13].

Но зачастую минеральные сорбенты не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо подвергать термической обработке или химически модифицировать [3, 7, 8, 14]. В результате модифицирования увеличивается число активных центров поверхности и при этом повышается максимальная сорбционная емкость в от-

личие от исходного минерала в несколько раз. В работе [8] исследована модификация трепела путем создания на поверхности его частиц гидрофобного слоя для повышения нефтепоглощительной емкости трепела; в работе [7] показана модификация сорбента путем введения ионногенных групп для снижения жесткости воды, в работах [15, 16] проведено изучение влияния ультразвуковой обработки и термической и СВЧ модификации трепела на изменение его сорбционных свойств, однако в данных работах не приводится объяснение механизма процесса сорбции.

Данная статья посвящена исследованию сорбционных возможностей минерального сорбента – трепела – по отношению к водорастворимым нефтепродуктам и ионам H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , а также исследованию механизма адсорбции для дальнейшего использования трепела в качестве сорбента в процессах водоочистки. Кроме того, проведена модификация трепела оксигидроксидом железа для увеличения сорбционной емкости по мышьяку.

Экспериментальная часть

Сорбент

В качестве природного сорбента выбран минеральный сорбент трепел Зикеевского месторождения Калужской области. Минеральный сорбент трепел использовался в процессах сорбции без предварительной подготовки. Химический состав минерального сорбента трепела определяли с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, на приборе iCAP 6300 Duo ThermoScientific (США).

Фазовый состав трепела определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с CuK_α -излучением (Germany). Компьютерную базу данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA) использовали для качественного анализа фазового состава трепела. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) трепела определяли методом тепловой десорбции азота с использованием прибора Sorbi-3M (Russia). Исследования размеров и формы частиц трепела проводились на растровом электронном микроскопе JMC-6000 (Japan).

Исследование процесса адсорбции

Для определения кинетических параметров процесса сорбции проводили процесс сорбции в статическом режиме при различном времени контакта.

Брали одинаковые навески сорбента массой (m) 0,05 г, которые заливали 50 мл раствора (V) с одинаковой исходной концентрацией нефтепродуктов 50 мг/л и ионов Fe^{3+} 20 мг/л (C_0). Через разное время сорбции раствор центрифугировали на центрифуге «Allegra 64R» (USA). Остаточную концентрацию нефтепродуктов определяли на флюорате 02–3М (Россия), а остаточную концентрацию ио-

нов железа в растворе определяли на спектрофотометре «ApelPD-303UV» (Japan).

Модельные растворы, содержащие водорастворимые нефтепродукты, готовили из ГСО 5 мг «Экметс» (Россия). Модельные растворы, содержащие неорганические ионы Fe^{3+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , готовились из солей FeCl_3 , NiSO_4 , K_2CrO_4 , NaH_2AsO_4 с исходной концентрацией 100 мг/л. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой (m) 0,05 г заливали 50 мл раствора (V) с различной концентрацией (C_0) адсорбатов. При достижении сорбционного равновесия раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 10000 об./мин. на центрифуге «Allegra 64R» (USA) и определяли равновесные концентрации адсорбатов (C_p). Концентрацию водорастворимых нефтепродуктов определяли на флюорате 02–3М (Россия) флуориметрическим методом, который основан на экстракции их гексаном и измерении интенсивности флуоресценции. Концентрации неорганических ионов определяли на спектрофотометре «ApelPD-303UV» (Japan) с соответствующими реактивами: Ni^{2+} с диметилглиоксимом ($\lambda=440$ нм), Cr^{6+} с дифенилкарбазидом ($\lambda=540$ нм), As^{5+} с молибдатом аммония ($\lambda=740$ нм), Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой ($\lambda=540$ нм) в кислой среде [17].

Сорбционную емкость A_e (мг·г⁻¹) рассчитывали по формуле (1):

$$A_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где A_e – сорбционная емкость, мг·г⁻¹; C_0 – исходная концентрация, мг·л⁻¹; C_e – равновесная концентрация, мг·л⁻¹; V – объем, л; m – масса, г.

Для определения кинетических параметров использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Уравнение псевдо-первого порядка имеет вид (1):

$$\ln(A_e - A_t) = \ln(A_e) - k_1 t, \quad (2)$$

где k_1 – константа скорости уравнения псевдо-второго порядка, мин⁻¹; A_e и A_t – сорбционные емкости при равновесии и времени t , соответственно.

Уравнение псевдо-второго порядка имеет следующий вид:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}, \quad (3)$$

где k_2 – константа скорости уравнения псевдо-второго порядка, г·мг⁻¹·мин⁻¹.

Для изучения механизма сорбции проведена обработка изотерм в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха [18], которые представлены в уравнениях (4), (5) соответственно

$$\frac{C_e}{A_e} = \frac{C_e}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} b}; \quad (4)$$

$$\ln(A_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_F), \quad (5)$$

где $A_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость, мг·г⁻¹; b – константа уравнения Ленгмюра, связан-

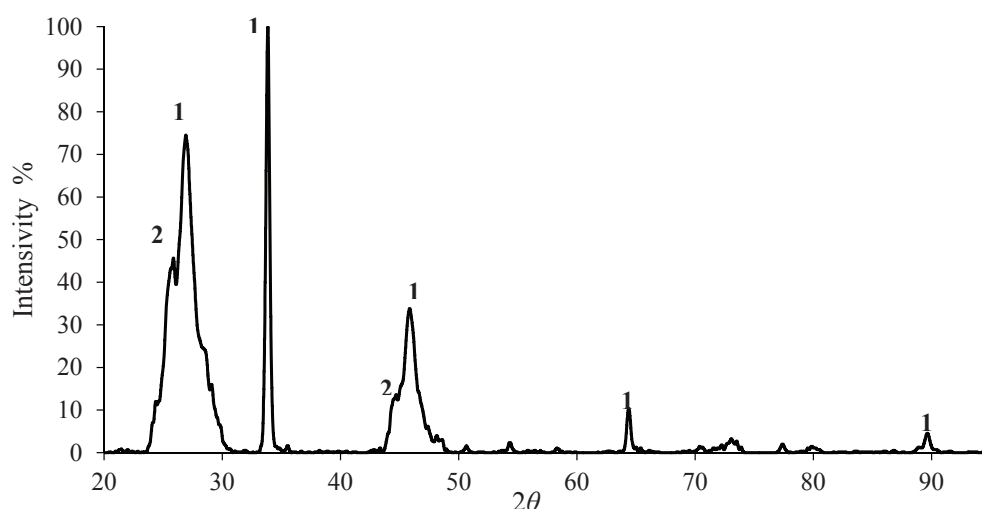


Рис. 1. Рентгенограмма трепела: 1 – β -кварц; 2 – β -кристобаллит

Fig. 1. XRD patterns of tripoli: 1 – β -quartz; 2 – β -cristobalite

ная с адсорбционной энергией $\text{л} \cdot \text{мг}^{-1}$; K_F и n – константы уравнения Фрейндлиха.

Влияние поверхностного заряда трепела на его сорбционные свойства

Для определения влияния поверхностного заряда трепела на его сорбционные свойства был применен индикаторный метод. В качестве индикаторов были выбраны: анионный краситель эозин, катионный краситель метиленовый голубой (МГ), сорбция проводилась в статическом режиме.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot \text{HCl} \rightarrow [\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}]^+ \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
метиленовый голубой, катионный краситель

$\text{Na}_2[\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4] \rightarrow 2\text{Na}^+ + [\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4]^{2-}$
эозин, анионный краситель

Кроме того, был измерен ζ -потенциал исходного трепела на приборе Zetasizer Nano ZS (Германия), а также потенциал трепела с различным количеством адсорбированного метиленового голубого на трепеле.

Влияние химической модификации поверхности трепела на его сорбционные свойства

С целью увеличения сорбционной емкости по отношению к H_2AsO_4^- проводилась химическая модификация поверхности трепела оксигидроксидом железа (FeOOH).

Эксперимент по химической модификации поверхности трепела проводили путем обработки трепела раствором хлорида железа (III) с последующей обработкой раствором гидроксида натрия при температуре 50°C . Для этого в растворы с различной концентрацией хлорида железа (III) (20–100 мг/л) опускали 10 г трепела и выдерживали 2 часа. После этого раствор декантировали и трепел с адсорбированными ионами Fe^{3+} обрабатывали раствором NaOH при температуре 50°C . Затем снова раствор декантировали и модифициро-

ванный оксигидроксидом железа (FeOOH) образец трепела промывали дистиллированной водой до достижения pH 6,5–7,2 и сушили при 100°C .

Результаты и обсуждение

Результаты исследования химического состава адсорбента методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой показали следующий состав трепела (%): SiO_2 – 89; Al_2O_3 – 3,9; Fe_2O_3 – 2,38; CaO – 0,69; MgO – 0,44, прочие компоненты 3,59. На рис. 1 приведены результаты РФА, из которых видно, что основной фазой является SiO_2 .

Удельная поверхность и удельный объем пор трепела составили $94,6 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,011 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. На рис. 2 приведена микрофотография ($\times 500$ – кратное увеличение) образца сорбента трепела до сорбции, который представляет собой полидисперсный порошок, с размерами частиц в диапазоне 0,2...20 мкм.

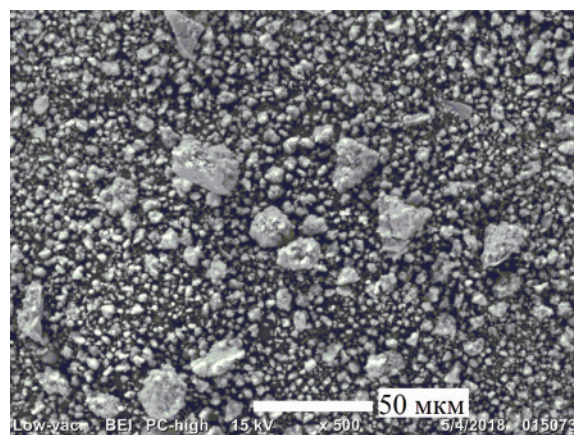


Рис. 2. Сканирующая электронная микрофотография трепела до сорбции ($\times 500$ – кратное увеличение)

Fig. 2. SEM image of tripoli before sorption at magnification $\times 500$

Для определения кинетических параметров процесса сорбции проводили процесс сорбции нефтепродуктов и ионов Fe^{3+} на трепеле в статическом режиме при различном времени контакта. Экспериментальные результаты представлены на рис. 3, 4, из которых видно, что время достижения максимальной сорбционной ёмкости для неорганических ионов составляет 30 мин, а для нефтепродуктов – 2 часа. Все последующие эксперименты по сорбции были проведены при данных временах.

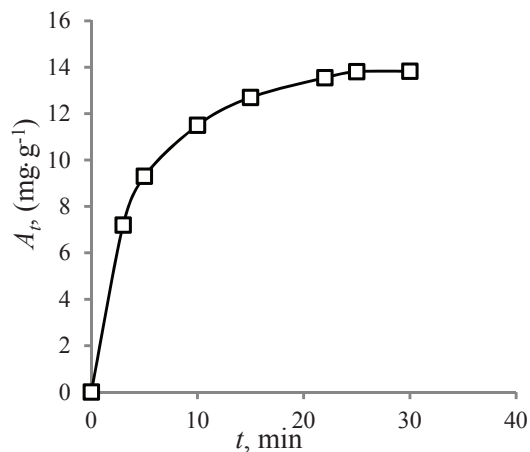


Рис. 3. Кинетическая зависимость процесса сорбции Fe^{3+} на трепеле

Fig. 3. Kinetic dependence of Fe^{3+} ions tripoli adsorption

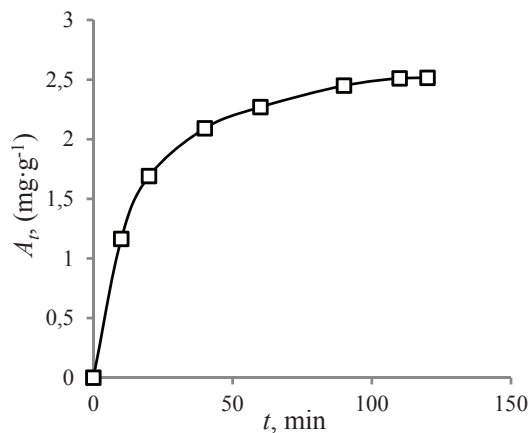


Рис. 4. Кинетическая зависимость процесса сорбции нефтепродуктов на трепеле

Fig. 4. Kinetic dependence of oil product tripoli adsorption

Кинетические зависимости сорбции ионов Fe^{3+} и нефтепродуктов на трепеле были проанализированы с помощью кинетических моделей псевдо-первого ($\ln(A_e - A_t)$ от t) и псевдо-второго порядка (t/A_t от t) (2), (3). Результаты представлены в табл. 1.

На основании более высокого значения коэффициента корреляции 0,999 данные кинетические зависимости можно отнести к уравнениям псевдо-второго порядка. На основании этого скорость сорбции определяется не только скоростью диффузионных процессов, но и скоростью химического взаимодействия между сорбатом и сорбентом.

Таблица 1. Кинетические параметры моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка

Table 1. Kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

Адсорбат Adsorbate	$A_{e, \text{exp}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $A_{e, \text{exp}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Модель псевдо-первого порядка Pseudo-first-order model			Модель псевдо-второго порядка Pseudo-second-order model		
		k_1 , min^{-1} k_1 , min^{-1}	$A_{e, \text{cal}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $A_{e, \text{cal}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	k_2 , min^{-1} k_2 , min^{-1}	$A_{e, \text{cal}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $A_{e, \text{cal}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
Ион Fe^{3+} Fe^{3+} ion	13,831	0,525	18,203	0,8899	0,018	15,748	0,9999
Нефтепродукт Oil product	2,515	0,125	3,402	0,862	0,02	2,904	0,999

Сорбция водорастворимых нефтепродуктов на трепеле проводилась в статическом режиме. Полученная изотерма сорбции приведена на рис. 5.

Данная изотерма сорбции нефтепродуктов была обработана в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха (4), (5). Изотерма адсорбции в координатах Фрейндлиха представлена на рис. 6.

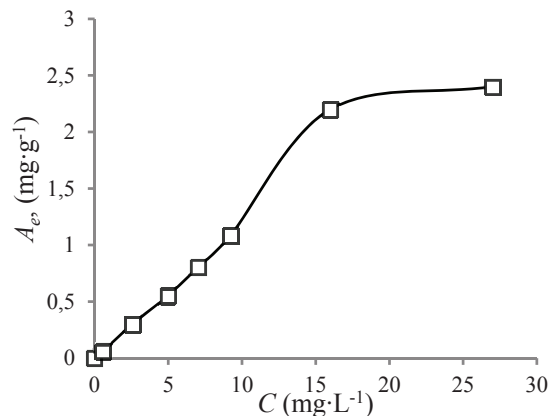


Рис. 5. Изотерма адсорбции нефтепродуктов на трепеле

Fig. 5. Isotherm of oil product tripoli adsorption

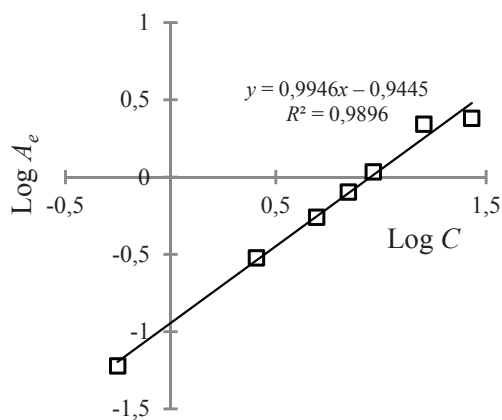


Рис. 6. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Фрейндлиха

Fig. 6. Adsorption isotherm in Freundlich equation coordinates

На основании значений коэффициентов корреляции (табл. 2) был сделан вывод о том, что изотерма сорбции хорошо аппроксимируется уравнением Фрейндлиха, это говорит об экспоненциальном распределении нефтепродуктов на поверхности трепела [18].

Сорбция ионов H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} на минеральном сорбенте трепеле также проводилась в статическом режиме. Полученные изотермы сорбции приведены на рис. 7.

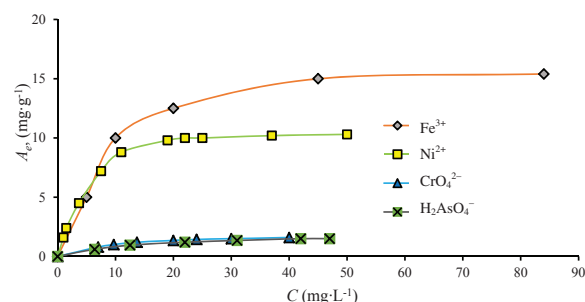


Рис. 7. Изотермы адсорбции ионов H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} на трепеле

Fig. 7. Isotherm of H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ions tripoli adsorption

Как видно из рис. 6, трепел лучше поглощает катионы Fe^{3+} , Ni^{2+} из водных растворов, чем анионы H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} . Полученные изотермы сорбции ионов H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} были также обработаны в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные параметры приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики адсорбции ионов на трепеле

Table 2. Parameters for ions tripoli adsorption

Адсорбат Adsorbate	Модель Ленгмюра Langmuir model				Модель Фрейндлиха Freundlich model		
	$A_{\max}$, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$A_{\max}$, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L , $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2
Fe^{3+}	17,27		0,113	0,9949	3,498	2,695	0,824
Ni^{2+}	11,614		0,206	0,9949	2,11	2,068	0,9103
CrO_4^{2-}	1,998		0,102	0,998	0,517	3,019	0,9483
H_2AsO_4^-	1,97		0,07	0,9985	0,222	1,911	0,9113
Нефтепродукт Oil product	3,92		0,0357	0,1959	0,114	1,005	0,9896

На основании значений коэффициентов корреляции был сделан вывод о том, что изотермы сорбции хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра, это свидетельствует о том, что адсорбция локализована на отдельных активных центрах с образованием мономолекулярного слоя.

Для объяснения механизма сорбции на рис. 8 представлены изотермы сорбции катионного красителя МГ и анионного красителя эозина. Как видно из рисунка, метиленовый голубой сорбируется на трепеле, а эозин нет. Данный факт говорит о том, что активные центры поверхности трепела заряжены отрицательно.

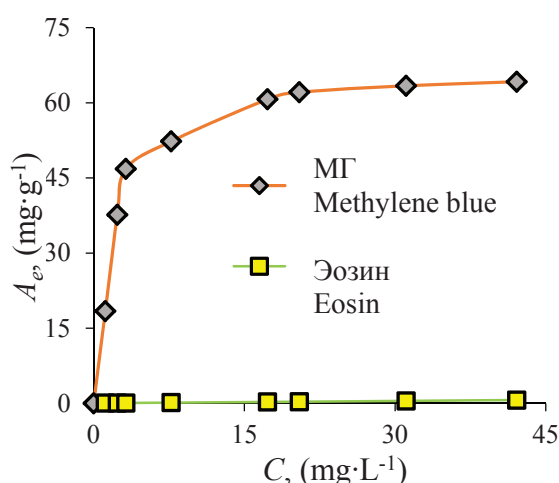


Рис. 8. Изотермы адсорбции метиленового голубого и эозина на трепеле

Fig. 8. Isotherm of methylene blue and eosin tripoli adsorption

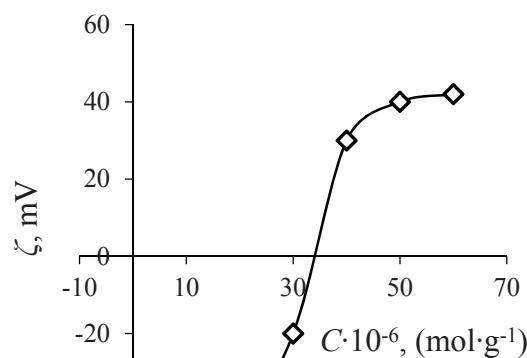


Рис. 9. Зависимость ζ -потенциала трепела от количества адсорбированного метиленового голубого

Fig. 9. Dependence of tripoli ζ -potential on amount of adsorbed methylene blue

Эксперименты по определению ζ -потенциала исходного трепела, а также ζ -потенциала трепела с различным количеством адсорбированного МГ (рис. 9) показали, что характер изменения ζ -потенциала описывается кривой, проходящей через нулевое значение. При адсорбции МГ происходит не только изменение величины, но и знака ζ -потенциала. Это еще раз подтверждает решающую роль зарядовых взаимодействий.

С целью улучшения сорбционных свойств трепела по отношению к анионам H_2AsO_4^- впервые проведена химическая модификация трепела. Выбор данного аниона обусловлен высокой токсичностью и распространенностью мышьяка в воде, следовательно, проблема удаления мышьяка является приоритетным направлением во всем мире (ПДК по мышьяку $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [1, 6, 10, 19–21].

Принимая во внимание очень низкую растворимость арсената железа (ПР (FeAsO_4)= $5,8\cdot 10^{-21}$) и

не токсичность ионов железа (III), мы модифицировали поверхность трепела оксигидроксидом железа. На рис. 10 приведена микрофотография ($\times 500$ – кратное увеличение) образца сорбента трепела, модифицированного оксигидроксидом железа. Сравнение микрофотографий трепела до и после модификации (рис. 2, 10) показывает, что поверхность трепела в результате модификации покрывается оксигидроксидом железа.

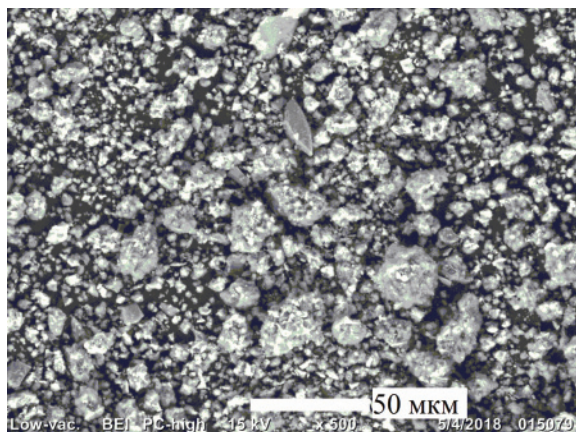


Рис. 10. Сканирующая электронная микрофотография трепела, модифицированного оксигидроксидом железа ($\times 500$ – кратное увеличение)

Fig. 10. SEM image of tripoli modified by FeO(OH) at magnification $\times 500$

В табл. 3 приведены данные по определению удельной поверхности и удельного объема пор трепела и его модифицированных форм. Как видно из табл. 3, представленные сорбционные материалы имеют малый объем пор и относительно высокую удельную поверхность. Исходя из этого, можно предположить, что при очистке воды с использованием трепела не будут сказываться внутридиффузионные процессы, что может положительно влиять на скорость достижения сорбционного равновесия.

Таблица 3. Характеристики сорбентов

Table 3. Characterization of adsorbent

Адсорбент Adsorbent	Концентрация иона железа, (%) Iron ion concentration, (%)	Удельная поверхность ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) Specific surface area, ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Удельный объем пор ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) Specific pore volume, ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Исходный трепел Initial tripoli	0,38	94,6	0,011
Модифицированный трепел FeO(OH) (образец 1) Tripoli modified by FeO(OH) (sample 1)	0,96	98,8	0,042
Модифицированный трепел FeO(OH) (образец 2) Tripoli modified by FeO(OH) (sample 2)	2,8	114	0,052

Изотермы сорбции анионов мышьяка на модифицированном трепеле представлены на рис. 11, где видно, что модифицированный оксигидроксидом железа трепел сорбирует лучше, чем не модифицированный. Увеличение сорбционной емкости модифицированного оксигидроксидом железа трепела связано с образованием труднорастворимого арсената железа.

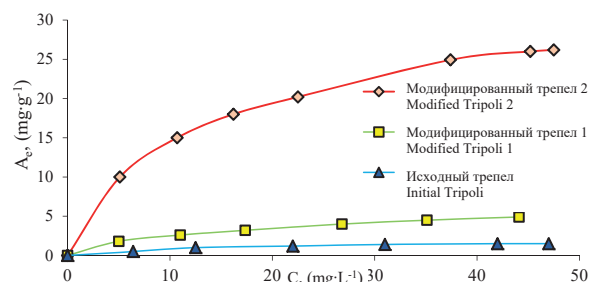


Рис. 11. Изотермы сорбции аниона H_2AsO_4^- на чистом и модифицированном трепеле ионами железа

Fig. 11. Isotherms of H_2AsO_4^- ion adsorption on initial tripoli and FeO (OH) modified tripoli

Чем больше содержание оксигидроксида железа в трепеле, тем больше его максимальная сорбционная емкость по мышьяку ($A_{\text{max}} = 33,33 \text{ mg} \cdot \text{г}^{-1}$).

Для оценки устойчивости соединений, образующихся в результате сорбции ионов мышьяка на трепеле, проводились испытания образцов на процесс десорбции мышьяка в дистиллированную воду. Периодический отбор проб в течение месяца показал, что содержание мышьяка не превышает уровня ПДК. Осадки, полученные в результате сорбции мышьяка, относятся к классу труднорастворимых соединений, пригодных для захоронения [19].

Таблица 4. Адсорбционная емкость трепела для различных адсорбатов (Fe^{3+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , H_2AsO_4^-) в сравнении с различными сорбентами

Table 4. Adsorption capacity for Fe^{3+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , H_2AsO_4^- ions by tripoli in comparison to other reported adsorbents

Адсорбат Adsorbate	Сорбционная емкость для исходного трепела (мг/г) Adsorption capacity for initial tripoli (mg/g)	Сорбционная емкость для различных сорбентов (мг/г) Adsorption capacity for other reported adsorbents (mg/g)
Fe^{3+}	17,3	Диатомит 1,96/Diatomite 1,96 [12] Трепел 15/Tripoli 15 [9]
Ni^{2+}	11,6	Глауконит 2,3/Glaucconite 2,3 [22] Трепел 11/Tripoli 11 [9]
CrO_4^{2-}	2,0	Иллит 0,55/Illite 0,55 [23] Бентонит 0,5/Bentonite 0,5 [24]
H_2AsO_4^-	1,97 33,3*	Бентонит 4,33/Bentonite 4,33 [25] Перлит** 4,64/Perlite** 4,64 [26]
Нефтепродукт Oil product	2,4	Трепел 1,5/Tripoli 1,5 [8]

Примечание: * Модифицированный трепел FeO (OH), ** Перлит, модифицированный оксидом железа (III).

Note: * Tripoli modified by FeO (OH), ** Iron (III) oxide modified perlite.

В табл. 4 приведено сравнение адсорбционной емкости трепела, полученной в данной работе, с адсорбционной емкостью различных сорбентов. Как видно, эти величины достаточно сопоставимы, однако прямое сравнение полученных данных с результатами других авторов затруднено, в связи с тем, что не всегда исследования проводятся в одинаковых условиях, а также могут быть посвящены изучению сорбции других ионов на разнообразных сорбентах, в том числе с различной модификацией.

Выводы

1. Изучена адсорбция водорастворимых нефтепродуктов и неорганических ионов H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} из их водных растворов на минеральном сорбенте трепеле. Установлено, что максимальная адсорбция происходит в течение 2 часов для нефтепродуктов и 30 минут для неорганических ионов. Полученные кинетические зависимости хорошо аппроксимируются уравнением кинетической модели псевдо-второго порядка.
2. В результате эксперимента была определена сорбционная емкость трепела по нефтепродуктам и ионам H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} . Полученная изотерма адсорбции для нефтепродуктов хо-

рошо аппроксимируется уравнением Фрейдлиха, что говорит об экспоненциальном распределении нефтепродуктов на поверхности трепела. Полученные изотермы сорбции ионов H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} на трепеле в отличие от нефтепродуктов аппроксимируются уравнением Ленгмюра, это свидетельствует о том, что адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах с образованием мономолекулярного слоя.

3. Проведенное исследование показало, что трепел является эффективным сорбентом по отношению к катионам Ni^{2+} , Fe^{3+} . Это определяется тем, что заряд поверхности трепела отрицательный и это подтверждено перезарядкой поверхности при сорбции метиленового голубого на трепеле.
4. Показано, что использование трепела, модифицированного оксигидроксидом железа, позволяет эффективно удалять ионы мышьяка в широком диапазоне концентраций.
5. Проведенное исследование показало, что минеральный сорбент трепел может использоваться в практике водоочистки в качестве экономически эффективного, безопасного и надежного сорбента при удалении нефтепродуктов и катионов тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dinesh M., Charles U., Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – V. 142. – P. 1–53.
2. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. P. II: Kinetic and equilibrium studies / K. Nebaghha, K. Ziat, L. Rghoui, M. Khayet, A. Naji, M. Saidi // *Journal of materials and environmental science*. – 2015. – V. 6. – P. 2694–2702.
3. Shah P., Raval N., Shah N. Adsorption of copper from an aqueous solution by chemically modified cassava starch // *Journal of materials and environmental science*. – 2015. – V. 6. – P. 2573–2582.
4. Mathialagan T., Viraraghavan T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite // *Separation Science and Technology*. – 2015. – V. 38. – P. 57–76.
5. Removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution via Tripoli: simple component with single phase model / T. El-Hasan, Z.A. Al-Anber, M. Al-Anber, M.I. Batarseh, F. Al-Nasr // *Current world environment*. – 2008. – V. 3 (1). – P. 1–14.
6. Cellular concrete-supported cost-effective adsorbents for aqueous arsenic and heavy metals abatement / D. Martemianov, B.B. Xie, T. Yurmazova, M. Khaskelberg, F. Wang, C.H. Wei, S. Preis // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2017. – V. 5. – P. 3930–3941.
7. Исследование сорбционных и ионообменных свойств трепела и его химически модифицированного продукта / В.С. Анисимов, К.В. Петров, А.Н. Ратников, П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань // *Вода: химия и экология*. – 2009. – Т. 16. – № 10. – С. 11–16.
8. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью природных сорбентов / Е.А. Баннова, Е.П. Залозная, Н.К. Китаева, С.М. Мерков, М.В. Мучкина, А.Ю. Чабань, А.В. Алексеев // *Вода: химия и экология*. – 2012. – Т. 53. – № 11. – С. 73–78.
9. Очистка водных сред с помощью трепела – природного сорбента зикеевского месторождения Калужской области / А.С. Шилина, В.К. Милинчук, П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань // *Вода: химия и экология*. – 2009. – Т. 17. – № 11. – С. 25–29.
10. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б. Сорбция ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных растворов на поверхности наноразмерного волокнистого оксигидроксида алюминия // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2011. – Т. 54. – № 3. – С. 36–39.
11. Pulsed electric discharged in active metallic grains for water purification processes / N.B. Shakhova, T.A. Yurmazova, Tran Tuan Hoang, Nguyen Tuan Anh // *Procedia Chemistry*. – 2015. – V. 15. – P. 292–300.
12. Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Исследование адсорбционных свойств некоторых природных сорбентов по отношению к катионам железа (III) // *Вестник Башкирского университета*. – 2011. – Т. 16. – № 1. – С. 25–28.
13. Костин А.В., Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой гле / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып. 6. – С. 945–957.
14. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия // *Электронная обработка материалов*. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 59–68.
15. Влияние ультразвуковой обработки на свойства трепела / Ю.Н. Пятко, Р.Т. Ахметова, А.И. Хапринов, В.Х. Фахрутдинова, А.Ю. Ахметова, А.М. Губайдуллина // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 12–2. – С. 320–324.
16. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 237–245.
17. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
18. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М.: Химия, 1982. – 400 с.

19. Пушкарева Г.И., Коваленко К.А. Очистка природных и техногенных вод от мышьяка // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 9. – С. 294–298.
20. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries / A.H. Malik, Z. Khan, Q. Mahmood, S. Nasreen, Z.A. Bhatti // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 168. – P. 1–12.
21. Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam / Tet-suro Agusa, Pham Thi Kim Trang, Vi Mai Lan, Duong Hong Anh, Shinsuke Tanabe, Pham Hung Viet, Michael Berg // Science of The Total Environment. – 2014. – V. 488. – P. 562–569.
22. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8. – С. 666–670.
23. Synthesis of a novel illite@carbon nanocomposite adsorbent for removal of Cr (VI) from wastewater / Gaofeng Wang, Shan Wang, Wen Sun, Zhiming Sun, Shuilin Zheng // Journal of Environmental Sciences. – 2017. – V. 57. – P. 62–71.
24. Study on the adsorption of Cr (VI) onto landfill liners containing granular activated carbon or bentonite activated by acid / Lu Hai-jun, Luan Mao-tian, Zhang Jin-li, Yu Yong-xian // Journal of China University of Mining and Technology. – 2008. – V. 18. – P. 125–130.
25. Trilochan Mishra, Dipak Kumar Mahato. A comparative study on enhanced arsenic (V) and arsenic (III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – V. 4. – P. 1224–1230.
26. Perlite incorporating $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-MnO}_2$ nanomaterials: preparation and evaluation of a new adsorbent for As (V) removal / D.N. Thanh, M. Singh, P. Ulbrich, N. Strnadova, F. Stepanek // Sep. Purif. Technol. – 2011. – V. 82. – P. 93–101.

Поступила 15.05.2018 г.

Информация об авторах

Юрмазова Т.А., кандидат химических наук, доцент отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Шахова Н.Б., кандидат химических наук, доцент отделения русского языка Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Чан Туан Хоанг, студент Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Планкина М.В., преподаватель Томского промышленно-гуманитарного колледжа.

UDC 665.66.081.2

ADSORPTION OF PETROLEUM SUBSTANCES AND INORGANIC IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING MINERAL SORBENT

Tatyana A. Yurmazova¹,

yur-tatyana@yandex.ru

Nina B. Shakhova¹,

nina.b.shakhova@gmail.com

Hoang Tran Tuan¹,

cungbinh9327@gmail.com

Marina V. Plankina²,

kirpl57@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Tomsk Industrial and Humanitarian College,
4, Michurin street, Tomsk, 634049, Russia.

Relevance. Nowadays among different water purification techniques, sorption method is generally preferred. Intension to improve the efficiency of sorption in water purification makes the problem of developing and investigating the sorption mechanism and practical application of low-cost and effective adsorbents the focus of attention for many studies.

The main aim is to study adsorption of water soluble petroleum substances and H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ions from their aqueous solutions by mineral sorbent tripoli, and investigate the effect of various parameters affecting sorption behaviour for better understanding adsorption process and ways of possible usage of the mineral sorbent (tripoli) for wastewater purification.

Object. Low-cost locally available tripoli (Zikeevsk deposit, Russia) was selected as a natural mineral sorbent.

Methods: X-ray phase analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, method of thermal desorption of nitrogen, Indicator method

Results. Tripoli was characterized by different physico-chemical methods such as X-ray phase analysis, atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma, method of thermal desorption of nitrogen. The authors have determined contact time, specific surface area, specific pore volume of tripoli and adsorption kinetic data. The adsorption isotherms of petroleum substances and H_2AsO_4^- , CrO_4^{2-} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ions from their aqueous solutions using tripoli were studied. The adsorption was explained in terms of Langmuir and Freundlich isotherms. Indicator method was applied to detect the fact that the tripoli active sites are negatively charged. It was determined that modification of mineral sorbent (tripoli) leads to increase in H_2AsO_4^- adsorbing capacity of tripoli. This work suggests that the mineral sorbent tripoli can be effectively used in water purification from petroleum substances and Ni^{2+} , Fe^{3+} ions as low-cost, effective, environmentally friendly adsorbent.

Key words:

Adsorption, water soluble petroleum substances, inorganic ions, mineral sorbent tripoli, surface charge.

REFERENCES

1. Dinesh M., Charles U., Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 142, pp. 1–53.
2. Nebaghha K., Ziat K., Rghioui L., Khayet M., Naji A., Saidi M. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. P. II: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of materials and environmental science*, 2015, vol. 6, pp. 2694–2702.
3. Shah P., Raval N., Shah N. Adsorption of copper from an aqueous Solution by chemically modified cassava starch. *Journal of materials and environmental science*, 2015, vol. 6, pp. 2573–2582.
4. Mathialagan T., Viraraghavan T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite. *Separation Science and Technology*, 2003, vol. 38, pp. 57–76.
5. El-Hasan T., Al-Anber Z.A., Al-anber M., Batarseh M.I., Al-nasr F. Removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution via Tripoli: Simple component with single phase model. *Current world environment*, 2008, vol. 3, pp. 1–14.
6. Martemianov D., Xie B.B., Yurmazova T., Khaskelberg M., Wang F., Wei C.H., Preis S. Cellular concrete-supported cost-effective adsorbents for aqueous arsenic and heavy metals abatement. *Journal of environmental chemical engineering*, 2017, vol. 5, pp. 3930–3941.
7. Anisimov V., Petrov K., Ratnikov A., Martynov P., Podzorova E., Chaban A. Investigation of sorption and ion-exchange properties of terra silicea and its chemically modified product. *Water: chemistry and ecology*, 2009, vol. 10, pp. 11–16. In Rus.
8. Bannova E., Zaloznaya E., Kitaeva N., Merkov S., Muchkina M., Chaban A., Alekseev A. Treating waste water polluted by oil products using natural sorbents. *Water: chemistry and ecology*, 2012, vol. 11, pp. 73–78. In Rus.
9. Shilina A.S., Milinchuk V.K., Podzorova E.A., Martinov P.N., Chaban A.Yu. Water purification by tripoli – natural adsorbent of Zikeevsky occurrence. *Water: chemistry and ecology*, 2009, vol. 11, pp. 25–29. In Rus.
10. Saveliev G., Yurmasova T., Shakhova N. As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ion sorption from water solutions on the surface of nanosized fibrous

- aluminium oxyhydroxide. *Bulletin of Higher Schools. Chem. and chem. technology*, 2011, vol. 54, pp. 36–39. In Rus.
11. Shakhova N.B., Yurmazova T.A., Tran Tuan Hoang, Nguyen Tuan Anh. Pulsed electric discharged in active metallic grains for water purification processes. *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 15, pp. 292–300.
 12. Kalyukova E.N., Ivanskaya N.N. Adsorption properties of some natural sorbents in relation to iron (III) cations. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2011, vol. 16, no. 1, pp. 25–28. In Rus.
 13. Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. The study of the sorption mechanism of ions copper and lead by bentonite clay. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy*, 2012, vol. 12, pp. 945–957. In Rus.
 14. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I., Physico-chemical and adsorption-structural properties of diatomite modified by aluminum compounds. *Elektronnaya obrabotka materialov*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 59–68. In Rus.
 15. Pyatko Yu., Akhmetova R., Khatsrinov A., Fakhrutdinova V., Akhmetova A., Gubaydullina A. Effect of ultrasonic treatment on the properties of tripoli. *Fundamental research*, 2015, vol. 12, pp. 320–324. In Rus.
 16. Shilina A., Milinchuk V. Sorbtion clearing of natural and industrial waters from cations of heavy metals and radionuclides with new type of high-temperature aluminosilicate adsorbent. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy*, 2010, vol. 10, pp. 237–245. In Rus.
 17. Lurie Yu.Yu., Rybnikova A.I. *Khimichesky analiz proizvodstvennykh stochnykh vod* [Chemical analysis of industrial sewage]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 335 p.
 18. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy khimii (poverkhnostnye yavleniya i disperstnye sistemy)* [Colloid Chemistry Surface Phenomena and Disperse Systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 400 p.
 19. Pushkareva G., Kovalenko K. Natural and waste water purification from arsenic. *Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, 2012, vol. 9, pp. 294–298. In Rus.
 20. Malik A.H., Khan Z., Mahmood Q., Nasreen S., Bhatti Z.A. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 168, pp. 1–12.
 21. Tetsuro Agusa, Pham Thi Kim Trang, Vi Mai Lan, Duong Hong Anh, Shinsuke Tanabe, Pham Hung Viet, Michael Berg Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 488, pp. 562–569.
 22. Martemiyarov D.V., Galanov A.I., Yurmazova T.A. Determination of sorption characteristics of different minerals in extracting compounds of heavy metals from aqueous media. *Fundamental-research*, 2013, no. 8, pp. 666–670. In Rus.
 23. Gaofeng Wang, Shan Wang, Wen Sun, Zhiming Sun, Shuilin Zheng. Synthesis of a novel illite@carbon nanocomposite adsorbent for removal of Cr (VI) from wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, vol. 57, pp. 62–71.
 24. Lu Hai-jun, Luan Mao-tian, Zhang Jin-li, Yu Yong-xian. Study on the adsorption of Cr (VI) onto landfill liners containing granular activated carbon or bentonite activated by acid. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2008, vol. 18, pp. 125–130.
 25. Trilochan Mishra, Dipak Kumar Mahato. A comparative study on enhanced arsenic (V) and arsenic (III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, pp. 1224–1230.
 26. Thanh D.N., Singh M., Ulbrich P., Strnadova N., Stepanek F. Perlite incorporating $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-MnO}_2$ nanomaterials: preparation and evaluation of a new adsorbent for As (V) removal. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, vol. 82, pp. 93–101.

Received: 15 May 2018.

Information about the authors

Tatyana A. Yurmazova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Nina B. Shakhova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Hoang Tran Tuan, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Marina V. Plankina, teacher, Tomsk Industrial and Humanitarian College.