



УДК 541.182.7

Кинетика сорбции Sr, Ni, Zn из поверхностной воды методом «тонкого слоя» на природном цеолите КЛТ и органоцеолите ПЭИ–КЛТ

Кац Э.М., Кузьмина Т.Г.

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, Москва*

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/558>

Изучена кинетика сорбции тяжелых металлов Sr, Ni, Zn из поверхностной воды с pH 6-8 на природном цеолите Холинского месторождения (КЛТ) и полученном на его основе органоцеолите (ПЭИ-КЛТ). Использован метод «тонкого слоя». Получены кинетические кривые сорбции. Показано, что лимитирующим фактором кинетики сорбции в «тонком слое» является внутренняя диффузия. Рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии Sr, Zn, Ni и Ca на КЛТ и эффективные коэффициенты внутренней диффузии на ПЭИ-КЛТ при pH 6, 7, и 8. Показана зависимость коэффициентов распределения металлов от pH раствора.

Ключевые слова: поверхностная вода, природный цеолит и органоцеолит, тяжелые металлы, метод «тонкого слоя», рентгенофлуоресцентный метод, сорбционные характеристики.

The kinetics of sorption of Sr, Ni, Zn from surface waters by the method of «thin layer» on natural zeolite CLT and organozeolite PEI–CLT

Kats E.M., Kuzmina T.G.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
Russian Academy of Sciences, Moscow*

The solution of the problem of purification of surface waters from heavy metals is associated with the selection and use of the most effective sorbents. To predict the process of purification from pollution with the help of selected sorbents, it is necessary to obtain appropriate sorption characteristics (equilibrium and kinetic). The aim of this work is to study the kinetics of the sorption of heavy metals Sr, Ni, Zn in the region of low concentrations (1.0-0.3 mg/l) from surface water with pH 6-8 by the “thin layer” method on the natural clinoptilolite of the Kholinsky deposit (CLT) and modified clinoptilolite (PEI-CLT). The sorption time continued from 0.5 hour to 2.5 months. Approximately 10 samples were taken at different sorption time for every sorbents and values of pH solution. XRF method was used for analysis the concentrations of metals in initial and used samples of sorbents.

The kinetic curves of the sorption of Ni, Zn, Sr and the macrocomponent Ca were obtained by the «thin layer» method with their joint presence from surface water. It was shown that the internal diffusion is the limiting factor of the sorption kinetics in a "thin layer". The coefficients of internal diffusion of Sr, Zn, Ni and Ca on CLT (D) and the effective coefficients of internal diffusion at PEI-CLT (D_{eff}) at pH 6, 7, and 8 were calculated. For CLT the values of particle diffusions coefficients felt down in order: – Ca > Sr > Zn > Ni; for PEI-CLT the values of D_{eff} were less, then for CLT with the exception of Ni and felt down in order: - Ca > Sr > Ni > Zn.

The dependence of the metal distribution coefficients (G) on solution pH was shown. So it was established that for Sr at all pH G_{Sr} is higher than for PEI-CLT, G_{Zn} - at pH 7.8 for both sorbents are close, and G_{Ni} for CLT is lower than for PEI-CLT. Using the example of a solution with pH 7 and 8, a comparison was made of the distribution coefficients of heavy metals obtained and Ca on the sorbent on CLT and PEI-CLT with the corresponding data of the sorption dynamics.

Keywords: surface water, natural and modified clinoptilolite, heavy metals, «thin layer» method, XRF-method, sorption characteristics.

Введение

Задача очистки поверхностных вод от Sr, Ni, Zn с помощью природных цеолитов – важная и, одновременно, сложная, что связано с многообразием форм нахождения Ni, Zn в поверхностных водах (pH 6-8) и с особенностями структуры цеолитов различных месторождений. Из литературных данных следует, что при pH < 7 Ni и Zn, в основном, присутствуют в катионной форме; при pH > 7 - присутствуют в растворах в более сложном состоянии - гидратированных ионов разной валентности, нейтральных форм и полиядерных комплексов [1-3]. Поверхностные воды разнообразны, как по химическому составу, так и по величине pH. Однако pH большинства поверхностных вод соответствует интервалу 6-8 [3]. Природные цеолиты характеризуются определенными параметрами кристаллической решетки (размерами микрокристаллитов, каналов и полостей), ограничивающих сорбцию крупных частиц.

Сорбция катионов на цеолитах, как правило, лимитируется внутридиффузионной кинетикой [4,5]. Для цеолитов с большими размерами микрокристаллитов (Белый пласт, Хонгуруу) сорбция Sr сопровождается наличием 2-ой ступени кинетики. Клиноптилолит Холинского месторождения характеризуется наименьшими размерами микрокристаллитов по сравнению размерами микрокристаллитов Белого Пласта и Хонгуруу, вследствие чего особенности кинетики, связанные со 2-ой ступенью, проявляются незначительно [6].

Решение задачи очистки поверхностных вод от тяжелых металлов (ТМ) связано с выбором и использованием наиболее эффективных сорбентов. Для прогноза процесса очистки от загрязнений с помощью выбранных сорбентов необходимо получить соответствующие сорбционные характеристики (равновесные и кинетические). На цеолите Холинского месторождения (КЛТ) и органоцеолите, полученном на его основе (ПЭИ-КЛТ), в статических условиях представлены зависимости коэффициентов распределения ТМ от различных параметров ($C_{равн}$, pH раствора, времени сорбции и т.д.) [7]. Методом динамических выходных кривых на этих сорбентах получены равновесные и кинетические характеристики из поверхностной воды при pH 6,7. Возможность расчета процесса очистки вод от тяжелых металлов на КЛТ и ПЭИ – КЛТ показана для области малых концентраций металлов [8].

Для создания проницаемых и непроницаемых барьеров, проектирования эколого-опасных предприятий и других процессов требуется знание коэффициента внутренней диффузии (D). Наиболее распространенным методом получения сорбционных характеристик для ионообменных процессов является метод динамических выходных кривых [9,10]. Сорбция микрокомпонентов из разбавленных растворов на цеолитах и органоцеолитах требует большого времени для завершения процесса [7]. Однако, несмотря на трудоемкость, метод «тонкого слоя» позволяет выявить предельные возможности сорбента и является более строгим для изучения внутридиффузионной кинетики, обеспечивающим минимальное влияние внешнедиффузионного механизма на сорбционный процесс [11].

Цель работы - изучение кинетики сорбции тяжелых металлов Sr, Ni, Zn из поверхностной воды с рН 6-8 методом «тонкого слоя» на природном цеолите КЛТ и органоцеолите ПЭИ-КЛТ.

Эксперимент

В работе исследованы клиноптилолит Холинского месторождения КЛТ и модифицированный ПЭИ – КЛТ [11] зернением 0.25-0.5 мм. Методом «тонкого слоя» получены кинетические кривые сорбции Ni, Zn, Sr и макрокомпонента Ca из поверхностной воды при их совместном присутствии.

Рабочий раствор общим объемом 100 дм³ через каждые ~20 минут перекачивался из нижнего бака в верхний; расход воды в противотоке через сорбенты составлял от 500 до 1500 см³/мин. При изучении кинетики были использованы две параллельные ячейки диаметром 3 см. В каждую ячейку загружали по ~ 2 г сорбента. Через определенные промежутки времени из ячеек извлекали пробы сорбентов (~0.15 г) после чего кинетический опыт продолжали. В каждом опыте отбирали ~ 10 проб отработанных сорбентов. Для уточнения предельных значений емкостей также использовали сорбенты с более мелкими фракциями зерен (0.1-0.25 мм).

Для приготовления рабочих растворов необходимые количества исследуемых металлов вносили в рабочий раствор объемом 100 дм³. В качестве поверхностной воды использовали водопроводную воду г. Москвы. Содержание металлов в растворе при рН 8 (раствор 1) составили: $C_{Ni}=0.63$; $C_{Zn}=0.6$; $C_{Sr}=2.7$; $C_{Ca}=50$ мг/дм³. Раствор с рН 7 (раствор 2) готовили разбавлением раствора 1 в 3 раза дистиллированной водой. Концентрация металлов в нем: $C_{Ni}=0.23$; $C_{Zn}=0.36$; $C_{Sr}=3.08$, $C_{Ca}=17$ мг/дм³. Раствор с рН 6 (раствор 3) готовили из раствора 1 путем его нейтрализации. Содержание металлов в нем было: $C_{Ni} = 0.4$; $C_{Zn}=0.88$; $C_{Sr}=2.7$; $C_{Ca}=74.5$ мг/дм³. Низкие концентрации исследуемых металлов в рабочих растворах обеспечивали их сорбцию на КЛТ и ПЭИ – КЛТ на линейных участках изотерм сорбции.

Для выявления механизма сорбции Ni, Zn, Sr и макрокомпонента Ca на КЛТ и ПЭИ – КЛТ в NaCl форме на каждом сорбенте проведено по 3 кинетических опыта – при рН раствора 6, 7 и 8. Время кинетических опытов – от 0.5 часа до 2.5 месяца. Образцы отработанных сорбентов промывали дистиллированной водой, высушивали и растирали для определения их химического состава рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском спектрометре AXIOS Advanced (фирмы «PANalytical B.V.», Holland). Излучатели для РФА готовили путем прессования в таблетку диаметром 10 мм 100 мг сорбента с добавлением в качестве связующего вещества 20 мг полистирола (C₈H₈). Относительные стандартные отклонения, характеризующие ошибку пробоподготовки, составили для макроэлементов от 2 до 10%, для Sr - 7% и для Ni и Zn - 10%. Для градуировки использованы стандартные образцы горных пород, близкие по своему химическому составу к цеолитам. Относительные стандартные отклонения, характеризующие погрешность градуировки, составили для Sr, Ni и Zn 5-7%.

Оценку доли катионных форм Ni, Zn, Sr и макрокомпонента Ca в рабочих растворах проводили по сопоставлению концентраций металлов в исходных растворах (C₁) и после их пропускания через колонну с КУ-2 (C₂) в Na форме (скорость пропускания раствора (W)- 0.5 см³/мин и высота слоя КУ-2 (L) - 10 см). Анализ содержания Ni, Zn, Sr и Ca в растворах осуществляли методами ИСП-МС, ИСП-АЭС. Полученные результаты (табл. 1) согласуются с литературными данными [1,2].

Расчет коэффициентов распределения металлов проводился по предельным значениям емкостей в каждом кинетическом опыте с учетом его концентрации в исходных растворах. Значения коэффициентов внутренней диффузии рассчитывали из

зависимости отношения емкости при заданном времени к максимальной емкости (A/A_{∞}) от t по уравнению Бойда [10].

Таблица 1. Оценка доли катионных форм ТМ в рабочих растворах с рН 8, 7 и 6. Концентрации металлов в растворах определялись методами ИСП-МС, ИСП-АЭС*.

Элемент	рН 8			рН 7			рН 6		
	C_1 , мкг/дм ³	C_2 , мкг/дм ³	% катион. форм	C_1 , мкг/дм ³	C_2 , мкг/дм ³	% катион. форм	C_1 , мкг/дм ³	C_2 , мкг/дм ³	% катион. форм
Ni	120	25.4	78.8	266	5	98.1	390*	10.4*	99.8
Zn	442	352	20.4	420	28	93.3	881*	2.1*	98.6
Sr	1885	3.53	99.8	2440	6	99.8	2730*	2.5*	99.9
Sr	11000*	13*	99.9*						
Ca	61000*	170*	99.7*						

Обсуждение результатов

Предварительно было исследовано влияние различных исходных форм сорбентов на кинетику сорбции тяжелых металлов. Также представлялось важным оценить отработку сорбентов по макрокомпонентам поверхностной воды в процессе кинетических опытов при различных значениях рН раствора,

На примере раствора с рН 8 было изучено влияние исходных форм КЛТ (NH_4^+ , природная форма Ca^{2+} и Na^+) на кинетику сорбции Sr и показано практически полное его отсутствие (рис. 1). По-видимому, во всех случаях обмен Sr идет на Na^+ или на Ca^{2+} , которые всегда присутствуют в сорбентах. Дальнейшее изучение кинетики сорбции ТМ проводили на исходной NaCl форме КЛТ и ПЭИ-КЛТ.

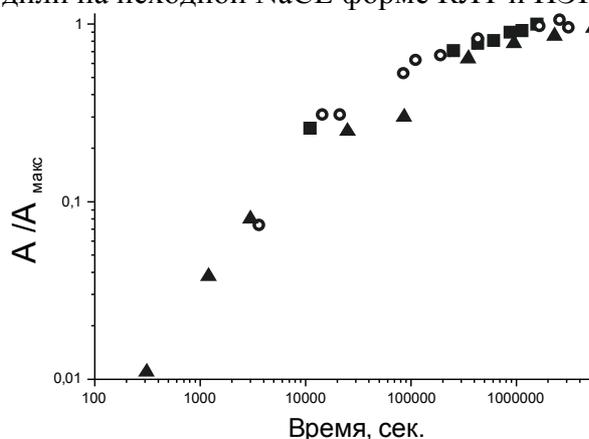


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции Sr из водопроводной воды рН 8 на NH_4^+ форме (▲), на Ca^{2+} (●) и на Na^+ форме (■) КЛТ.

В процессе кинетического опыта оба сорбента в значительной мере переходят в Ca форму. Данные по убыли Na^+ и накоплению Ca^{2+} согласуются между собой для обоих сорбентов. При всех значениях рН раствора и максимальных временах сорбции емкость по Ca на КЛТ составляют (0.9-1.2) мгэкв/г. Емкость по Ca на ПЭИ-КЛТ существенно ниже - при рН 7 и 8 она составляет (0.6-0.7) мгэкв/г; при рН 6 ~0.3 мгэкв/г.

ПЭИ-КЛТ обладает заметной анионообменной емкостью – 0.9 мгэкв/г [11], а модификатор ПЭИ характеризуется высоким сродством к OH^- ионам. Анализ образцов ПЭИ-КЛТ, отработанных в кинетическом опыте при различных временах сорбции РФА методом, показал, что из исходной NaCl формы сорбент частично переохо-

дит RSO_4 ($ASO_4^{2-} \sim >0.2$ мгэкв/г) форму. Затем сорбент постепенно переходит в равновесную, в основном, в RON форму. В зависимости от pH рабочего раствора требуется различное время для перехода в равновесную форму. Так, при pH 8 время установления равновесия в кинетическом опыте на ПЭИ-КЛТ составляет ~ 1 час; при pH 6 - сорбция OH^- ионов происходит медленно, ~ 2.5 дня (табл. 2).

Таблица 2. Данные по переводению ПЭИ-КЛТ из $NaCl$ формы в равновесную форму в растворах при pH 8 и pH 6.

Время сорбции, сек	pH 8		pH 6		
	($S-S_{хол}$), %	ASO_4^{2-} , мгэкв/г	Время сорбции, сек	($S-S_{хол}$), %	ASO_4^{2-} , мгэкв/г
$0.9 \cdot 10^3$	0.68	0.22	$5.7 \cdot 10^3$	0.64	0.2
$1.8 \cdot 10^3$	0.45	0.14	$1.5 \cdot 10^4$	0.59	0.18
$2.7 \cdot 10^3$	0.18	0.06	$9.4 \cdot 10^4$	0.4	0.13
			$1.9 \cdot 10^5$	0.14	0.04

Для макрокомпонента Ca основным фактором, влияющим на значение коэффициента распределения (Γ_{Ca}) является ионная сила раствора. При pH 7 Γ_{Ca} имеет максимальное значение на обоих сорбентах, т.к. в этом растворе концентрация Ca наименьшая. Для микрокомпонентов Sr , Ni и Zn основным фактором является протекание процесса сорбции в линейной области изотерм. Коэффициенты распределения Γ_{Sr} на КЛТ для всех pH практически одинаковы; на ПЭИ-КЛТ эти значения, как правило, несколько ниже.

При pH 7, 8 коэффициенты распределения Zn (табл. 3) для обоих сорбентов близки между собой (КЛТ -катионит и ПЭИ-КЛТ с поверхности - анионит). В этих растворах при pH 8 только $\sim 20\%$ Zn присутствует в катионной форме (табл.1). Это указывает на возможное осаждение Zn на поверхности зерен обоих сорбентов в виде более сложных форм нахождения. Аналогичные выводы приводятся в работе [13] при изучении сорбции Zn на клиноптилолите Сербского месторождения.

Особая картина наблюдается по Ni . Механизм сорбции Ni на КЛТ при всех значениях pH раствора является ионообменным, а величина коэффициента распределения Ni на КЛТ ниже данных на ПЭИ-КЛТ. При pH 7 и 8 коэффициент распределения Ni на ПЭИ-КЛТ в 2-3 раза больше, чем на КЛТ, при pH 6 – в 15 раз, табл.3.

Таблица 3. Коэффициенты распределения Ni , Zn , Sr и Ca на КЛТ и ПЭИ-КЛТ (зернение 0.25-0.5 мм) из растворов при pH 8, 7 и при pH 6.

Сорбент	Элемент	pH 8		pH 7		pH 6	
		C_0 , мг/дм ³	Γ , см ³ /г	C_0 , мг/дм ³	Γ , см ³ /г	C_0 , мг/дм ³	Γ , см ³ /г
1	2	3	4	5	6	7	8
КЛТ	Ca	50	350	17	$1.2 \cdot 10^3$	74.5	250
ПЭИ-КЛТ			160 260*		710		280
КЛТ	Sr	2.7	$4.2 \cdot 10^3$	3.1	$3.9 \cdot 10^3$	2.7	$3.4 \cdot 10^3$
ПЭИ-КЛТ			$3.7 \cdot 10^3$ * $>10^3$ $2 \cdot 10^3$ *		$1.7 \cdot 10^3$		$1.5 \cdot 10^3$
КЛТ	Ni	0.6	$4.4 \cdot 10^3$	0.24	$3.6 \cdot 10^3$	0.4	500
ПЭИ-КЛТ			$>1.1 \cdot 10^4$ * $>9 \cdot 10^3$ $2.8 \cdot 10^4$ *		$1.1 \cdot 10^4$		$7.7 \cdot 10^3$

1	2	3	4	5	6	7	8
КЛТ	Zn	0.6	$1.6 \cdot 10^4$ $1.2 \cdot 10^{4*}$	0.36	$9.6 \cdot 10^3$	0.9	$>1.7 \cdot 10^3$
ПЭИ-КЛТ		0.6	$>1 \cdot 10^4$ $1.2 \cdot 10^{4*}$		$>10^4$		$2.8 \cdot 10^3$

*- зернение сорбента 0.1-0.25 мм.

Поскольку при всех значениях pH растворов оба сорбента обрабатывались по тяжелым металлам одновременно, одинаковым раствором (2 параллельные колонны) и оба сорбента имеют одинаковую матрицу (Холинское месторождение КЛТ), то разница в значениях емкостей $\Delta = A_{\text{ПЭИ-КЛТ}} - A_{\text{КЛТ}}$ указывает на особенности механизма их сорбции на ПЭИ-КЛТ. Увеличение Δ_{Ni} со временем наблюдается на протяжении всех кинетических опытов (табл. 4). Значение $\Delta/A_{\text{ПЭИ-КЛТ}}$ для всех времен и pH растворов составляет 80 -100 %. При малых временах сорбции и pH 7, 8 это, возможно, указывает на преобладание механизма ионного обмена и адсорбции (не более 10-20% Ni); при pH 6 – на преобладании механизма комплексообразования Ni с модификатором ПЭИ. Как было показано ранее, наибольшие коэффициенты распределения Ni на ПЭИ соответствуют области pH 4-6 [6].

Таблица 4. Зависимость $\Delta_{\text{Ni}} = (A_{\text{ПЭИ-КЛТ}} - A_{\text{КЛТ}})$ от времени сорбции ($C_{\text{Ni}}=0.63$ мг/дм³, зернение- 0.25-0.5 мм).

Время, сек	pH 8				pH 7		pH 6	
	Δ , мг/г	$\Delta/A_{\text{ПЭИ-КЛТ}}$, %	Δ^* , мг/г	$\Delta/A^*_{\text{ПЭИ-КЛТ}}$, %	Δ , мг/г	$\Delta/A_{\text{ПЭИ-КЛТ}}$, %	Δ , мг/г	$\Delta/A_{\text{ПЭИ-КЛТ}}$, %
$2,2 \cdot 10^4$	0.52	93.6	0.6	90	0.43	96.4	-	-
$1,8 \cdot 10^5$	1.13	81.9	1.8	87	0.67	90.5	0.29	93.0
$4,3 \cdot 10^5$	1.96	78.1	2.5	85	0.92	92.0	0.79	96.3
$1,7 \cdot 10^6$	-	-	3.9	80	1.74	82.9	2.07	99.5

*- зернение 0.1-0.25 мм; $C_{\text{Ni}}=0.16$ мг/дм³.

Таким образом, механизм сорбции Ni на КЛТ является ионообменным, в то время как на ПЭИ-КЛТ - механизм комплексообразования Ni с модификатором ПЭИ, т.к. константа устойчивости комплекса Ni с ПЭИ составляет 10^{16} [12].

Проведено сопоставление коэффициентов распределения тяжелых металлов и Ca, полученных в условиях «тонкого слоя» сорбента на КЛТ и ПЭИ-КЛТ (табл.3), с соответствующими данными динамики сорбции Ca^{2+} при pH 8 [14] и тяжелых металлов при pH 7 [8]. Коэффициенты распределения Ca и Sr практически полностью реализуется уже в динамическом опыте - ионообменный механизм сорбции. Коэффициенты распределения Ni и Zn в динамических условиях реализуется незначительно (7-8%) по сравнению с данными «тонкого слоя» сорбента из-за более сложных форм нахождения Ni и Zn в растворах по сравнению с катионами Ca и Sr. На ПЭИ-КЛТ сорбция Ca, Sr в динамических условиях протекает не полностью, поскольку модификатор ПЭИ препятствует катионному обмену; в то время как Ni - реализуется в большей степени, чем на КЛТ, за счет комплексообразования с модификатором ПЭИ [12] (табл. 5).

Кинетические кривые сорбции Sr и Ca на КЛТ (рис.2 а) и ПЭИ-КЛТ (рис.2б), получены при различных значениях pH раствора. Поскольку в исследуемых растворах Sr и Ca находятся в виде катионов и структура цеолита одинакова (Холинское месторождение), то кинетические кривые, полученные для растворов с различными значениями pH (6. 7 и 8), совпадают как для КЛТ, так и для ПЭИ-КЛТ. Кинетические кривые катионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на ПЭИ-КЛТ сдвинуты в область больших времен сорб-

ции и характеризуются несколько большим тангенсом угла наклона, чем на КЛТ. Тангенс угла наклона кривой по Sr составляет 0.5 для КЛТ и 0.65 для ПЭИ-КЛТ. Для Ca на КЛТ $\text{tg } \alpha = 0.40$, для ПЭИ-КЛТ $\text{tg } \alpha = 0.55$.

Таблица 5. Коэффициенты распределения Sr, Ni, Zn и Ca на КЛТ и ПЭИ – КЛТ, полученные методом «тонкого слоя», и в динамических условиях при рН 7 и 8.

Элемент	рН	Коэффициенты распределения металлов, мл/г					
		КЛТ			ПЭИ - КЛТ		
		Динамика $\Gamma_{\text{эфф.}}$	ТС	Дин/ ТС, %	Динамика $\Gamma_{\text{эфф.}}$	ТС	Дин/ ТС, %
Ca	8	308 [14]	242	100	90 [14]	190	47
Sr	7	$4.3 \cdot 10^3$ [8]	$4.5 \cdot 10^3$	100	640 [8]	$1.8 \cdot 10^3$	36
Ni	7	274 [8]	$4.1 \cdot 10^3$	7	$3.6 \cdot 10^3$ [8]	$1 \cdot 10^4$	33
Zn	7	800 [8]	$9.6 \cdot 10^3$	8	$2.3 \cdot 10^3$ [8]	$>10^4$	23

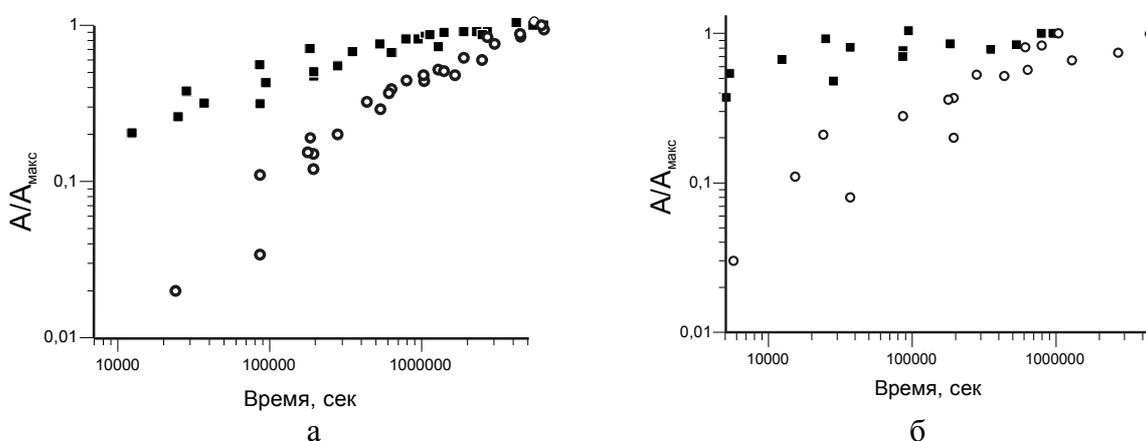


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Sr (а) и Ca (б) на КЛТ (■), на ПЭИ-КЛТ (○)

Кинетические кривые Ni на КЛТ (рис 3а), полученные при различных значениях рН раствора совпадают; тангенс угла наклона кривой составляет 0.56, что указывает на внутридиффузионный механизм кинетики сорбции. При уменьшении рН раствора на ПЭИ-КЛТ наблюдается сдвиг кинетических кривых в область больших времен сорбции и возрастание тангенса угла наклона кинетических кривых от 0.55 при рН 8 и 7 до 0.95 при рН 6 (рис.3б). Возможно, ускорение процесса на ПЭИ-КЛТ по сравнению с КЛТ связано с наличием промежуточной стадии – комплексообразования Ni с функциональными группами модификатора ПЭИ.

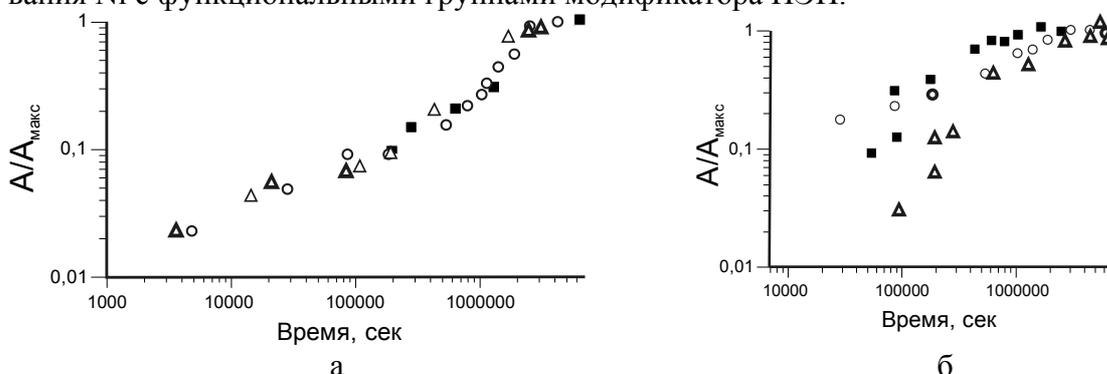


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Ni на КЛТ (а) и на ПЭИ-КЛТ (б) при рН 8 (■), рН 7 (○), рН 6 (Δ)

Кинетические кривые Zn при pH 7 и 8 близки между собой для КЛТ и ПЭИ-КЛТ. В этих условиях доля катионных форм Zn в растворе невелика ~ 20% (табл.1), и в значительной мере Zn адсорбируется на поверхности зерен сорбентов. Аналогичные мнение о механизме сорбции Zn имеются в литературе [13]. Характер кинетических кривых сорбции Zn на КЛТ и ПЭИ-КЛТ при pH 6 (рис.4) указывает на то, что имеет место ионообменный механизм сорбции, аналогично механизму сорбции Sr и Ca (рис.2).

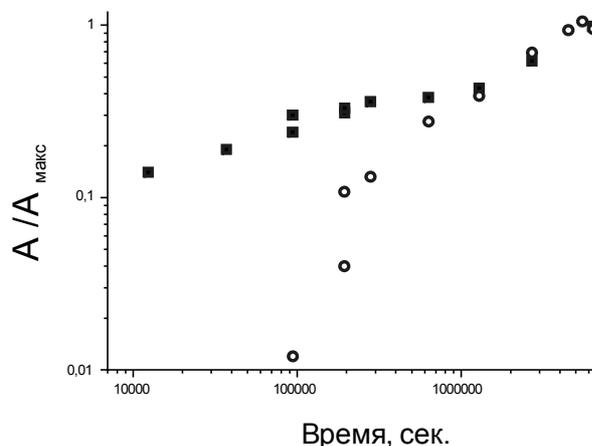


Рис.4. Кинетические кривые сорбции Zn при pH 6 на КЛТ (■) и на ПЭИ-КЛТ (◆).

Таким образом, показано, что лимитирующей стадией кинетики сорбции в «тонком слое» сорбентов КЛТ и ПЭИ-КЛТ является внутренняя диффузия. Коэффициенты внутренней диффузии макрокомпонента поверхностной воды Ca, а также Sr, Ni и Zn (при pH 6) рассчитаны по уравнению Бойда [10] и приведены в таблице 6. Кинетические кривые на ПЭИ-КЛТ на начальном участке искривлены по сравнению с кривой Бойда из-за наличия модификатора. Расчет значения $D_{эфф}$ на ПЭИ-КЛТ проводился для участков кинетических кривых $A/A_{\infty} > 0.1$.

Таблица 6. Коэффициенты внутренней диффузии Sr, Ni, Zn и Ca на КЛТ и на ПЭИ-КЛТ

Элемент	pH	D, см ² /сек	
		КЛТ	ПЭИ-КЛТ
Sr	6-8	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Ca	6-8	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Zn	6	$2 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Ni	6-8	$4 \cdot 10^{-12}$	$(3-4) \cdot 10^{-11}$

Коэффициент внутренней диффузии макрокомпонента поверхностной воды Ca согласуется с ранее полученным значением методом динамических выходных кривых [14]. Для КЛТ значения D падают в ряду – Ca > Sr > Zn > Ni; для ПЭИ-КЛТ значения D ниже, чем на КЛТ, за исключением Ni, и падают в ряду - Ca > Sr > Ni > Zn.

Заключение

Получены коэффициенты внутренней диффузии микрокомпонентов Sr, Ni и Zn и макрокомпонента поверхностной воды Ca на КЛТ и эффективные коэффициенты

внутренней диффузии на ПЭИ-КЛТ при pH 6, 7, и 8. Эффективные значения коэффициент внутренней диффузии Ni на ПЭИ-КЛТ больше, чем на КЛТ.

Коэффициенты распределения Zn и Ni из поверхностной воды, полученные на КЛТ и ПЭИ-КЛТ из кинетического опыта, значительно превышают соответствующие значения, полученные в динамическом опыте. Данные по Zn близки между собой для природного КЛТ и модифицированного ПЭИ-КЛТ цеолитов; данные по Ni на ПЭИ-КЛТ превышают соответствующие значения на КЛТ.

Список литературы

1. Malamis S., Katsou E. // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. 252-253, pp. 428-461
2. Назаренко В.Д. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М. Атомиздат. 1979. 192 с.
3. Никаноров А.М. Гидрохимия. НОК. 2008. 458 с.
4. Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Argin B.G. et al. "Evaluation of clinoptilolite-rich tuffs as ion-exchangers", Proceeding of the International Conference on the Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolites. 1995. New York. pp. 289-298.
5. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 1. С. 36-43.
6. Nikashina V.A., Serova I.B., Kusmina T.G., Roschina I.A. et al. "Study of Sr²⁺ sorption kinetic from surface drinking water on clinoptilolites from Russian and Bulgarian deosites". Proceeding of the 9th International Conference on the Occurrences, Properties and Utilization of Natural Zeolites. 8-13 June 2014. Belgrade. Serbia. pp.173-174.
7. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 6. С. 808-814.
8. Комарова И.В., Галкина Н.К., Никашина В.А. Анфилов Б.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1. № 4. С. 606-612.
9. Сенявин М.М, Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М. Наука. 1972. 175 с.
10. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматографический метод разделения ионов. М. ИЛ. 1969. 333 с.
11. Никашина В.А, Гембицкий П.А, Кац Э.М, Бокша Л.Ф. и др. // *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. № 9. С. 1410-1412.
12. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. М. Наука, 1971. 203 с.
13. Stefanovic S.C. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 105. pp. 251-259.
14. Кац Э.М., Галкина Н.К., Серова И.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 3. С.363-369.

References

1. Malamis S., Katsou E., *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252-253, pp. 428-461
2. Nazarenko V.D. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennyh rastvorah*, M., Atomizdat, 1979, 192 p.
3. Nikanorov A.M. *Gidrohimiya*. NOK, 2008, 458 p.
4. Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Argin B.G. et al., "Evaluation of clinoptilolite-rich tuffs as ion-exchangers", Proceeding of the International Conference on the Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 1995, New York, pp. 289-298.
5. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 1, pp. 36-43.
6. Nikashina V.A., Serova I.B., Kusmina T.G., Roschina I.A. et al., "Study of Sr²⁺ sorption kinetic from surface drinking water on clinoptilolites from Russian and Bulgarian deosites". Proceeding of the 9th International Conference on the Occurrences, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 8-13 June 2014, Belgrade, Serbia, pp.173-174.
7. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 6, pp. 808-814.
8. Komarova I.V., Galkina N.K., Nikashina V.A. Anfilov B.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 4, pp. 606-612.
9. Senyavin M.M, Rubinshtein R.N., Venitsianov E.V., Galkina N.K. et al., *Osnovy ra-*

scheta i optimizatsii ionoobmennykh protsessov, M., Nauka, 1972, 175 p.

10. Boid D.E., Adamson A.V., Maiers L.S. Khromatograficheskii metod razdeleniya ionov. M., IL, 1969, 333 p.

11. Nikashina V.A., Gembitskii P.A., Kats E.M., Boksha L.F et al., *J. of prikladnoi khimii*, 2001, Vol. 74, No 9, pp.1410-1412.

12. Gembitskii P.A., Zhuk D.S., Kargin V.A. Polietilenimin, M., Nauka, 1971, 203 p.

13. Stefanovic S.C., *J. of Microporos and Mesoporous Materials*, 2007, Vol. 105, pp. 251-259.

14. Kats E.M., Galkina N.K., Serova I.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol.12, No 3, pp. 363-369.

Кац Эсфирь Моисеевна - научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, тел. 499 -137-86-17

Кузьмина Татьяна Георгиевна – старший научный сотрудник лаборатории Методов исследования и анализа веществ и материалов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, тел. 8-916-887-27-70

Kats Esfir M. – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, e-mail esfirira@gmail.com, nikashina@geokhi.ru

Kuzmina Tatjana G. – senior researcher of Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, e-mail kuzminatg@inbox.ru