



УДК 544.723.213

Расчет состава композиционного сорбента типа механической смеси для очистки воды

Печенюк С.И., Семушина Ю.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты*

Поступила в редакцию 31.08.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/647>

Показано, каким образом, используя значения рН точки нулевого заряда и содержание кислотно-основных сорбционных центров, можно рассчитать состав смесового сорбента на основе местного технологического сырья, предназначенного для очистки воды от катионов металлов.

Ключевые слова: сорбент, точка нулевого заряда, сорбционный центр, мозаичная поверхность.

The calculation of composition for mechanical mixture sorbent

Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P.

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS,
Apatity*

At present, it is well known how widely the sorption method of water purification from polluting ions is used. However, the sorption method of purification is quite expensive, and a large share of the cost falls exactly on the sorbent itself. Therefore, it is necessary to look for the cheapest methods and materials for obtaining sorbents. These are, the preparation of the sorbent in the form of a mechanical mixture of components. The composition and properties of the mixture sorbent should provide a certain degree of purification, a sufficiently long service life due to the sorption capacity, a moderate sorbent consumption per unit volume of purified water, a neutral water reaction. The purpose of this paper is to show how it is possible to calculate the capacity of a mixture sorbent based on local technological raw materials, using its characteristics such as specific surface area, content of acid-base sorption centers and pH of the zero-charge point, taking into account the nature of the sorbed ions and the required neutral reaction purified water (pH = 5-8).

Theoretical positions are supported by the calculations given for the following types of natural raw materials in the Murmansk region: dolomite of the Titanovskoye deposit, quartz sand - a product of nepheline processing and Kovdorsky carbonate concentrate. Thus, it was found that the ratio of these components in the mixture sorbent should be as follows: for the goethite-quartz system - 1:680; carbonatite-quartz - 1:5.7; goethite-carbonatite - 1:120 and quartz-dolomite - 1:8. In the present article, we give literature data on the physical meaning of the pH_{PZC} value, a number of pH_{PZC} values for natural and synthetic oxyhydroxides. A description is given of the method for the experimental determination of pH_{PZC} using the example of dolomite, quartz sand, carbonate concentrate, and synthetic goethite. The article can be a direct guide for calculating the composition of a mixture sorbent from two components.

Keywords: sorbent, zero charge point, sorption center, mosaic surface

Введение

В наши дни достаточно общеизвестно, насколько широко применяются сорбенты для очистки всякого рода растворов, и прежде всего – воды от загрязняющих

ее ионов. Однако сорбционный метод очистки довольно дорог, и большая доля стоимости приходится на сам сорбент. Поэтому естественно искать самые дешевые способы и материалы для получения сорбентов. Таковыми являются, получение сорбента в виде механической смеси компонентов (см. например, сорбенты ОДМ-2Ф, Суперферокс и др.) и использование природных материалов или подходящих технологических отходов в качестве компонентов смеси. В каждом регионе имеются такие материалы, например, кварцевый песок, опока, известняк, доломит, гетит, алюмосиликаты, природные цеолиты и пр.

Состав и свойства смесового сорбента должны обеспечивать определенную степень очистки, достаточно большой срок службы, обусловленный сорбционной емкостью, умеренный расход сорбента на единицу объема очищаемой воды, нейтральную реакцию воды на выходе и зернение, обеспечивающее хороший гидродинамический режим при использовании сорбента в колоннах.

Настоящая статья предлагается к публикации с целью показать, каким образом можно рассчитать емкость смесового сорбента на основании таких характеристик материалов-компонентов, как удельная поверхность и рН точки нулевого заряда, с учетом природы сорбируемых ионов и требуемой нейтральной реакции очищенной воды (рН=5-8).

Теоретическая часть

Поведение твердых малорастворимых веществ при контакте с жидкостями и прежде всего водой, обусловлено строением двойного электрического слоя (ДЭС), образующегося на границе раздела жидкость-раствор [1]. Важнейшей характеристикой ДЭС является рН точки нулевого заряда (рН_{ТНЗ}). Понятие «точки нулевого заряда (ТНЗ)» было введено Парксом и де Бруином в 1965 г. [2]. Физический смысл понятия «точка нулевого заряда»: это такое состояние поверхности, когда число положительно и отрицательно заряженных центров одинаково. Когда сорбенты представляют собой гидроксиды, оксиды, карбонаты, труднорастворимые гидролизующиеся соли, потенциалопределяющими ионами чаще всего являются гидроксильные группы ОН⁻ и ионы гидроксония Н₃О⁺. То есть, например, в точке нулевого заряда число центров, занятых гидроксильными группами, равно числу положительных центров, занятых Н₃О⁺. Положение ТНЗ определяет сродство поверхности к ионным сорбатам. Если поместить сорбент с известным значением рН_{ТНЗ} в раствор с таким же рН, то рН суспензии останется равно исходному значению. Как и для других электрохимических явлений, такой раствор называется нулевым. В настоящее время в мировой литературе рН_{ТНЗ} является одной из обязательно приводимых характеристик твердых сорбентов [3-5].

Если образец привести в контакт с раствором, первоначальное значение рН которого отличается от рН_{ТНЗ} образца, то произойдет перераспределение протонов и гидроксильных групп таким образом, что если рН раствора меньше рН_{ТНЗ}, часть протонов из раствора сорбируется на поверхности с образованием положительного заряда, часть противоионов (ОН⁻) в приповерхностном слое раствора высвободится и рН контактирующего раствора повысится, приближаясь к рН_{ТНЗ}; в противном случае произойдет сорбция части ОН-групп, и рН контактирующего раствора понизится, также приближаясь к рН_{ТНЗ}. Это соответствует принципу Ле-Шателье. Чем больше разница между рН_{ТНЗ} сорбента и рН раствора, тем выше будет заряд контактирующей поверхности и концентрация противоионов. Однако заряд не будет возрастать бесконечно, а будет ограничен числом сорбционных центров (СЦ) на единице поверхности. Величина возникающего заряда зависит также от концентрации фоновых, или инертного электролита [6]. На рис. 1 показана зависимость поверхностного

заряда от рН суспензии и концентрации фонового электролита [7]. Видно, что $pH_{ТНЗ}$ не зависит от концентрации фонового электролита. Когда в систему вносят какое-либо вещество (ионы), способные сорбироваться более чем фоновый электролит (инертный электролит, хлорид или перхлорат натрия), сорбируемый ион проникает в глубину ДЭС в область повышенной концентрации противоионов вблизи противоположно заряженной поверхности и образует гидратированный сорбционный комплекс внутри слоя Гельмгольца (специфическая сорбция). Баланс зарядов при этом нарушается, и часть противоионов из ДЭС переходит во внешний раствор. Доказано [8], что при отсутствии специфической сорбции ионов электролита $pH_{ТНЗ}$ не зависит от его концентрации, а при наличии – зависит.

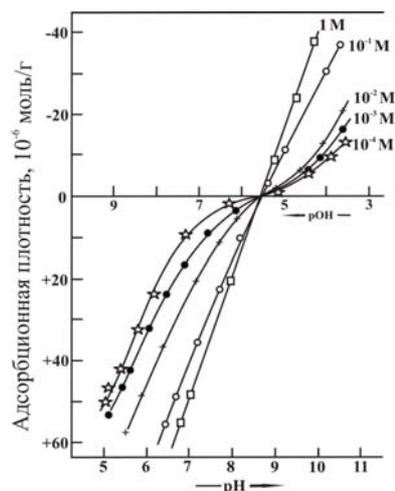


Рис. 1. Зависимость поверхностного заряда от рН суспензии и концентрации фонового электролита в системе Fe_2O_3 + раствор KNO_3 при температуре $21^\circ C$ [2].

Способы приближенного и точного определения величины $pH_{ТНЗ}$ подробно описаны в источниках [2, 6]. Величина $pH_{ТНЗ}$ является интенсивной характеристикой вещества – она не зависит от количества вещества, взятого для эксперимента. В настоящее время величина $pH_{ТНЗ}$ является общепринятой характеристикой сорбентов и приводится в большинстве зарубежных работ по сорбции. Величина $pH_{ТНЗ}$ очень сильно зависит от способа получения и обработки образца, т.е. от состояния поверхности. Образцы, совершенно одинаковые по своей химической природе и составу, могут иметь сильно различающиеся значения $pH_{ТНЗ}$ (см. таблицу 1 [7]).

Если противоионы – протоны или ОН-группы, изменение концентрации противоиона можно особенно хорошо экспериментально определить методом рН-метрии. Если очищаемый раствор фильтруется сквозь слой сорбента, регулировать в нем рН невозможно, и нейтральность раствора на выходе должна автоматически обеспечиваться протеканием в системе двух взаимно противоположно действующих на рН процессов.

Предлагаемая модель сорбции в указанных условиях состоит в следующем. Смешанная набивка колонны образует в сечении мозаичную поверхность границы раздела фаз, сложенную участками с отрицательным и положительным зарядом размером по меньшей мере в сотни или тысячи nm^2 . $pH_{ТНЗ}$ участков, созданных доломитом, оксидами железа или алюминия, близка к 8-10 (см. таблицу 1), а участков, созданных SiO_2 или силикатами, могут достигать 2-4. В контакте с водой, например, с $pH=6,5$, первые имеют избыток ОН-групп в слое Гельмгольца и поглощают частично гидролизованные катионы двух или трехвалентных металлов, а вторые, наоборот –

выделяемые соседними участками протоны. Поскольку вода – среда гомогенная, то, измеряя рН, мы получаем его усредненное значение.

Таблица 1. рНтнз различных оксидов (гидроксидов) [3]

Название оксида (гидроксида)	Модификация	рНтнз
TiO ₂ ·nH ₂ O	рутил	5.6
	рутил	5.7
	рутил	8.2
	анатаз	6.6
	рентгеноаморфный	6.7
Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	гетит	8.5
	гетит	8.3
	аморфный	7.1
	акаганеит	7.25
ZrO ₂ ·nH ₂ O	моноклинная	6.5
	рентгеноаморфный	6.6
	рентгеноаморфный	4.0
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	рентгеноаморфный	7.7
	γ-Al ₂ O ₃	6.45
	γ-Al ₂ O ₃	7.3
	бемит	7.2
	γ-Al ₂ O ₃	5.6
	алюмогель	6.8
Cr ₂ O ₃ ·nH ₂ O	рентгеноаморфный Cr(OH) ₃ ·0.8H ₂ O	7.9-8.4
Ni(OH) ₂	рентгеноаморфный	11.3
Bi ₂ O ₃ ·nH ₂ O	-	9.4
RuO ₂	-	5.5
Ca(OH) ₂	-	12.7
SiO ₂ ·nH ₂ O	силикагель	2.0
SnO ₂ ·nH ₂ O	-	3.0
MnO ₂ ·nH ₂ O	пирролюзит	6.8
CeO ₂	церианит (кубическая)	8.1
In ₂ O ₃ ·nH ₂ O	кубическая	7.3 (в 1 М NaCl)

Для расчета емкости необходимо также знать число сорбционных центров (СЦ) на единицу поверхности, которое легко определяется сорбционными экспериментами. Сорбционный центр – позиция на поверхности с единичным зарядом, обычно занимает протон или гидроксил. Для вышеперечисленных природных сорбентов число СЦ колеблется в очень широких пределах, от долей единицы до 15-20 [6].

Формула, представленная ниже, позволяет рассчитать необходимое количество сорбента:

$$m = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{M \cdot N_A \cdot S_{уд} \cdot СЦ},$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация извлекаемого иона; $C_{равн}$ – равновесная концентрация извлекаемого иона; V – объем воды; M – молярная масса; N_A – число Авогадро; $S_{уд}$ – удельная поверхность сорбента; $СЦ$ – количество сорбционных центров сорбента. Пример такого расчета приведен в разделе обсуждения результатов.

Эксперимент

Для экспериментальной проверки высказанных выше положений мы взяли несколько объектов:

1. Доломит Титановского месторождения, состав, масс. %: CaO – 22-26; MgO – 12-18, оксидов Fe, Al, Mn, Ti <1%, кварца 7-17, ППП – 37-42%. Фракция 1.6 мм, $S_{уд} = 0.09 \text{ м}^2/\text{г}$, $pH_{ТНЗ} = 10.8$.

2. Кварцевый песок – продукт переработки нефелина, 98.4% SiO₂, фракция 0.8-0.9 мм, $S_{уд}=584 \text{ м}^2/\text{г}$, $pH_{ТНЗ}=4.5$. Произведен в 1998 г.

3. Ковдорский карбонатный концентрат, 93 масс. % CaCO₃, $S_{уд}=0.22 \text{ м}^2/\text{г}$, $pH_{ТНЗ}=10.9$

4. Синтетический гетит, $S_{уд}=206 \text{ м}^2/\text{г}$, $pH_{ТНЗ}=7.3$.

Величины $pH_{ТНЗ}$ определили потенциометрическим титрованием по методу Паркса в 0.01 М растворе NaCl при Т:Ж=1:200 на иономере И.160М со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1. «Холостой» опыт – титрование раствора электролита с добавлением стандартного объема раствора NaOH. В остальных случаях производится титрование раствора электролита с добавлением навески твердого материала и стандартного объема NaOH. Условия выбраны исходя из того, что ионный фон в очищаемых водах крайне низок. На рис. 2 приведены кривые титрования экспериментальных образцов. Точка пересечения кривой титрования с «холостой» кривой соответствует $pH_{ТНЗ}$.

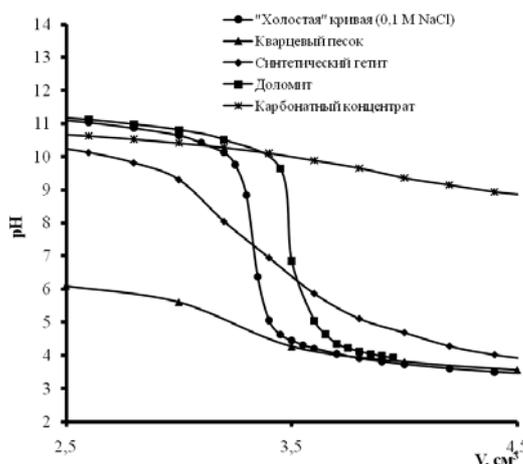


Рис. 2. Примеры кривых потенциометрического титрования экспериментальных образцов.

Количество СЦ определяли статическим методом, измеряя pH свежеприготовленных суспензий вещества в дистиллированной воде при различных соотношениях Т:Ж.

Обсуждение результатов

Для того, чтобы показать как рассчитать состав сорбента типа механической смеси для очистки воды приведем пример такого расчета. В качестве компонентов сорбента возьмем кварцевый песок и гетит. Пусть $pH_{ТНЗ}$ кварца будет 5, удельная поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$ и число сорбционных центров $3 \text{ СЦ}/\text{нм}^2$, а для гетита соответствующие величины: 8, 100 и 12. Возьмем колонну с загрузкой около 50 кг сорбента и очищаемую неаэрируемую воду с содержанием катионов FeOH^+ $5 \text{ мгFe}/\text{дм}^3$ и $pH=6$. На выходе остаточное содержание железа $0.3 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Необходимо очистить

250 м³ воды до указанного уровня, используя 80 % емкости колонны (недоиспользование сорбента в хвостовой части сорбционного слоя).

Из указанного объема воды извлекается $(5.0-0.3) \text{ мг/дм}^3 \cdot 2.5 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 / 55.84 = 2.1 \cdot 10^4$ ммоль железа. Для сорбции ему требуется $21 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 1.26 \cdot 10^{25}$ СЦ. Этому количеству СЦ соответствует $1.26 \cdot 10^{25} / 12 \cdot 100 \cdot 10^{18} = 1.05 \cdot 10^4 \text{ г} = 10.5 \text{ кг} / 0.8 = 13.1 \text{ кг}$ гетита. За счет сорбции выделяется $1.26 \cdot 10^{25} \text{ Н}^+ = 21$ моль, что должно создать концентрацию протонов $21 / 2.5 \cdot 10^5 = 8.4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, что соответствует $\text{pH} = 4.08$. Избыточные (неиспользованные) 2.6 кг гетита поглощают $8.4 \cdot 10^5 \cdot 2.6 \cdot 10^3 = 0.22$ моля Н^+ . Кремнезем должен поглотить $(8.4 \cdot 10^{-5} - 3.2 \cdot 10^{-6}) \cdot 2.5 \cdot 10^5 = (20.2 - 0.22) = 20$ моль Н^+ . Необходимое количество СЦ $= 20 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 1.2 \cdot 10^{25}$. Необходимое количество кремнезема $1.2 \cdot 10^{25} / 3 \cdot 120 \cdot 10^{18} = 0.33 \cdot 10^5 \text{ г} = 33 \text{ кг} / 0.8 = 41.25 \text{ кг} + 13.1 = 54 \text{ кг}$. Таким образом, состав композиционного сорбента: 24% гетита и 76% кремнезема.

Зная состав сорбента и характеристики его составляющих, можно рассчитать объем воды, который может быть очищен и pH воды на выходе колонны. Возьмем 50 кг смесового сорбента, состоящего из 80% кремнезема с $S_{\text{уд}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 5$ и числом СЦ 2 $1/\text{нм}^2$ и 20% доломита с $S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 9$ и числом СЦ 10 $1/\text{нм}^2$. Извлекаемый катион NiOH^+ , 6 мг $\text{Ni}/\text{дм}^3$, остаточная концентрация 0.2 мг/дм³. Степень использования сорбента 80%.

Число СЦ, доступных для использования: $10^4 \text{ г} \cdot 0.8 \cdot 40 \text{ м}^2/\text{г} \cdot 10^{18} \cdot 10 = 3.2 \cdot 10^{24}$, равное количеству сорбированных ионов $3.2 \cdot 10^{24} / 6.023 \cdot 10^{23} = 5.3$ г-ион. Это же количество противоионов Н^+ выделяется в раствор. Вблизи $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ кремнезем способен поглотить $40000 \cdot 0.8 \cdot 50 \cdot 10^{18} \cdot 2 = 32 \cdot 10^{23} / 6.023 \cdot 10^{23} = 5.3$ г-ион Н^+ . Расход воды: $5300 / (6 - 0.2) = 914 \text{ дм}^3$. 5.3 г-ион Н^+ поставляет сорбция металла, все они поглощаются. pH воды будет около 5.

Количество протонов, поставляемых кварцем в раствор с $\text{pH} = 6-7$, в среднем равно $4.8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/г, протонов, поглощаемых гетитом – $3.3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/г, а гидроксильных групп, отщепляемых карбонатом – $2.77 \cdot 10^{-6}$ г-ион/г. Следовательно, удельное содержание СЦ равно: количество ионов, $[\text{г-ион}] N_A / S_{\text{уд}}$, $[\text{м}^2/\text{г}] \cdot 10^{18}$, $[\text{нм}^2]$, а именно, для кварца – $5 \cdot 10^{-4}$ СЦ/нм², а для карбоната – 7.6 СЦ/нм². Столь низкое содержание СЦ на кварце объясняется его длительным пребыванием в обезвоженном состоянии.

Кварцевый песок поглощает из раствора до ТНЗ количество ОН-групп (или поставляет протонов, что то же), равное $5 \cdot 10^{-4} \cdot 584 \cdot 10^{18} \cdot 1000 / N_A = 4.85 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Гетит, в соответствии с положением его ТНЗ, будет вести себя по отношению к кварцу как основание, а по отношению к доломиту и карбонатиту – как кислота. Соотношение гетит-кварц составляет 1:680. Карбонатит поставляет в раствор $2.77 \cdot 10^{-3}$ моль ОН/кг, которое может быть нейтрализовано 5.7 кг кварца. Следовательно, соотношение карбонатит:кварц должно быть здесь 1:5.7. Смесь должна состоять из 15% карбонатита и 85% кварца, чтобы обеспечить на выходе pH воды, близкое к нейтральному (здесь равно 7.4). Соотношение гетит:карбонатит составляет 1:120. Очевидно, что смеси с гетитом неудобны для практического использования, так как очень трудно обеспечить однородность таких смесей. Ввиду очень низкой удельной поверхности доломит не обеспечивает нейтрализации протонов, поставляемых кварцем при указанном соотношении для карбонатита, и pH воды достигает 6 только при соотношении кварц:доломит = 1:8.

Заключение

Показано, что на основании таких характеристик материалов-компонентов, как удельная поверхность и pH точки нулевого заряда, а также с учетом природы

сорбируемых ионов и требуемой нейтральной реакции очищенной воды (pH=5-8) можно рассчитать емкость и состав смесового сорбента;

Для того, чтобы добиться требуемой нейтральной реакции очищаемой воды, нужно, чтобы используемые компоненты смеси имели близкие значения удельной поверхности. Статья может являться непосредственным руководством для расчета состава смесового сорбента из двух компонентов.

Список литературы

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. М. Химия. 1982. 400 с.
2. Parks G.A., de Bruyn P.L. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. No 6. pp. 967-973.
3. Джигола Л.А., Тихонова А.С. // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2017. Т. 5. № 9(35). С. 144-147.
4. Kosmulski M. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2002. Vol. 253. No 1. pp. 77-87.
5. Handbook of Soil Sciences resource management and environmental impacts second edition edited by Huang P.M., Li Y., Sumner M.E., 2012.
6. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Ленинград. Наука. 1991. 248 с.
7. Pechenyuk S.I. // *Russian Chemical Bulletin.* 1999. Vol. 48. No 6. pp. 1017-1023.
8. Печенюк С.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8. № 3. С. 380-429.

References

1. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy khimii (Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy): uchebnik dlya vuzov.* Moskva, Khimiya Publ., 1982, 400 p.
2. Parks G.A., de Bruyn P.L., *J. Phys. Chem.*, 1962, Vol. 66, No 6, pp. 967-973.
3. Dzhigola L.A., Tikhonova A.S., Aktualnyye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika, 2017, Vol. 5, No 9(35), pp. 144-147.
4. Kosmulski M., *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002, Vol. 253, No 1, pp. 77-87.
5. Handbook of Soil Sciences resource management and environmental impacts second edition edited by Huang P.M., Li Y., Sumner M.E., 2012.
6. Pechenyuk S.I. Sorbtсионно-гидролитическое osazhdeniye platinovykh metallov na poverkhnosti neorganicheskikh sorbentov. Leningrad, Nauka Publ., 1991, 248 p.
7. Pechenyuk S.I., *Russian Chemical Bulletin*, 1999, Vol. 48, No 6, pp. 1017-1023.
8. Pechenyuk S.I., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2008, Vol. 8, No 3, pp. 380-429.

Печенюк София Ивановна – д.х.н., проф., главный научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты

Семущина Юлия Петровна – к.х.н., старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты

Pechenyuk Sofia I. – grand Ph.D (chemistry), prof., main researcher Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS, Apatity, e-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Semushina Yuliya P. - Ph.D (chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS, Apatity, e-mail: semushinajp@mail.ru