

Изучение адсорбции ионов цинка на природном и модифицированном диатомитах при низких концентрациях адсорбата

Борисков Д.Е., Комарова Н.А., Кузьмин А.А.

Аннотация. В работе рассчитана величина предельной адсорбции цинка (II) на природных диатомитах и модифицированных (термические, кислотные, щелочные) при кратковременном и долгосрочном времени контактировании адсорбата с адсорбентом. Представлены графики зависимости $A = f(C)$. Произведена оценка уровней достоверности значений. Получены результаты по одновыборочным тестам Стьюдента. Выявлено влияние типа модификации на эффективность адсорбции.

Ключевые слова: диатомит, ионы цинка (II), адсорбция, модификация.

Для цитирования: Борисков Д.Е., Комарова Н.А., Кузьмин А.А. Изучение адсорбции ионов цинка на природном и модифицированном диатомитах при низких концентрациях адсорбата // Инновационная техника и технология. 2022. Т. 9. № 2. С. 52–57. EDN: XFOIGP.

Study of the adsorption of zinc ions on natural and modified diatomites at low concentrations of adsorbate

Boriskov D.E., Komarova N.A., Kuzmin A.A.

Abstract. The value of the maximum adsorption of zinc (II) on natural diatomites and modified (thermal, acid, alkaline) during short-term and long-term contact of the adsorbate with the adsorbent was calculated. Graphs of the dependence $A = f(C)$ are presented. The assessment of the levels of reliability of the values was made. The results of the Student's single-sample test were obtained. The influence of the modification type on the adsorption efficiency was revealed.

Keywords: diatomite, zinc (II) ions, adsorption, modification.

For citation: Boriskov D.E., Komarova N.A., Kuzmin A.A. Study of the adsorption of zinc ions on natural and modified diatomites at low concentrations of adsorbate. Innovative Machinery and Technology [Innovatsionnaya tekhnika i tekhnologiya]. 2022. Vol. 9. No. 2. pp. 52–57. EDN: XFOIGP. (In Russ.).

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется очистке сточных вод от различных загрязняющих веществ. Цинк и его соединения довольно часто встречаются в различных отраслях промышленности, в том числе и в сточных водах. Такие сточные воды образуются в результате технологических процессов (нанесение цинкового покрытия в гальванической промышленности), так же вследствие промывки металлических изделий. Для очистки сточных вод, содержащие в своём составе ионы Zn^{2+} , применяют различные методы, в том числе и адсорбцию с использованием различных видов природных адсорбентов (например, диатомит).

Объекты и методы исследований

Материалом работы являются данные адсорбции ионов цинка (II) из стандартных водных растворов цинка сернокислого ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). В качестве адсорбентов использовали диатомит Ахматовского природного месторождения (окрестности г. Никольск, Никольский р-н, Пензенская область) и три его модификации: термическая, щелочная и кислотная.

Для приготовления стандартных растворов адсорбата, модификации исходного адсорбента, проведения адсорбции использовали методики, аналогичные изложенным в работе [1]. Для определения равновесной концентрации ионов цинка (II) были определены два временных интервала: 1 час (крат-

Таблица 1 – Данные адсорбции ионов цинка (II) на диатомитах

Концентрация адсорбата, М	Время адсорбции, ч	Адсорбция, мг/кг			
		Модификация диатомита			
		Природная	Термическая	Щелочная	Кислотная
0,000	1	0,002	-0,012	0,002	0,002
0,001	1	0,009	0,002	0,011	0,012
0,001	1	0,015	-0,007	0,017	0,023
0,005	1	0,033	-0,012	0,047	0,065
0,01	1	0,147	0,046	-0,001	0,041
0,05	1	0,654	0,374	0,302	0,078
0,000	24	-0,003	0,002	0,002	0,002
0,001	24	0,005	0,010	0,012	0,012
0,001	24	0,012	0,007	0,020	0,021
0,005	24	0,027	0,076	0,062	0,079
0,01	24	0,144	0,066	0,092	0,145
0,05	24	0,630	0,420	0,483	0,613

ковременная адсорбция) и 24 часа (долгосрочная адсорбция).

Равновесные концентрации адсорбата измеряли потенциометрически с помощью иономера модели «Эксперт-001» с применением стандартного

Таблица 2 – Значения предельной адсорбции ионов цинка (II) на диатомитах разного типа модификации

Время (ч)		
Модификация	1	24
природная	45,006	4,925
термическая	0,342	1,149
щелочная	-0,000	0,935
кислотная	0,082	1,552

хлорсеребряного электрода сравнения и ионоселективного мембранного индикаторного электрода пленочного типа «ХС-Zn-001» [2, 3]. Исходные данные адсорбции представлены в таблице 1.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V_{p-ра}}{m_{адсорбента}}; [A] = [мг / кг] \quad (1)$$

Для оценки влияния на сорбционные процессы иных (помимо концентрации адсорбата) факторов (тип модификации адсорбента, длительность адсорбции) строили линейные модели [4, 5]. Модели

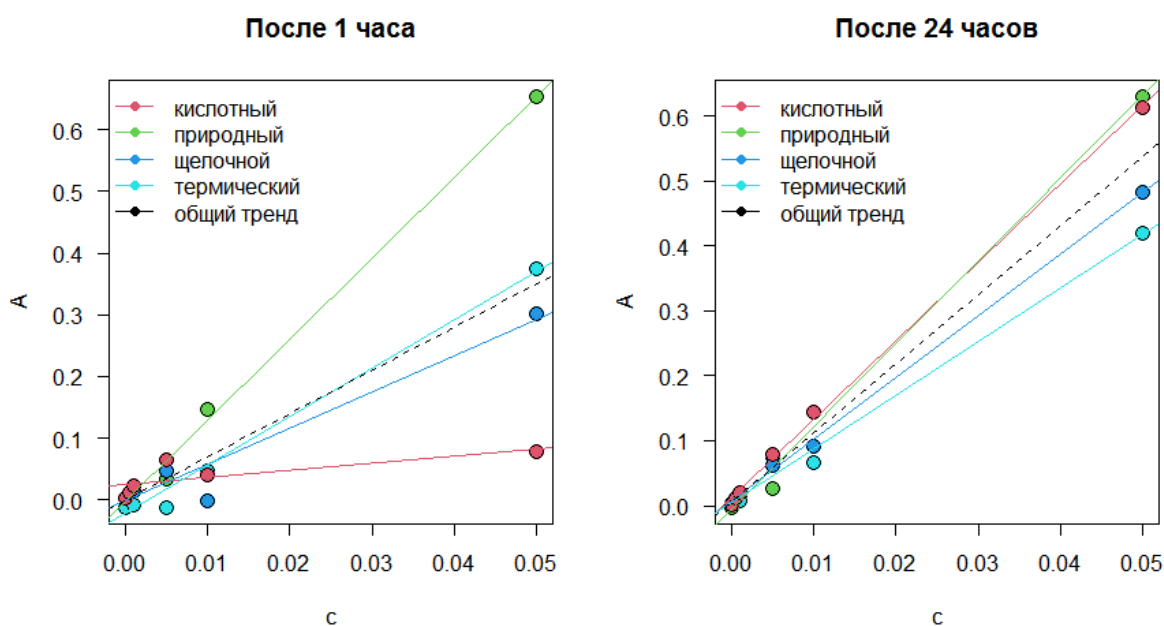


Рис. 1. Графики зависимости $A = f(C)$ с учетом типа модификации диатомита и времени адсорбции. Пунктиром показаны общие тренды.

Таблица 3 – Уровни достоверности значений коэффициента регрессии k в уравнении прямой $A = f(C)$

Время (ч)	1		24	
	k	p	k	p
природная	13.147329	$5.670104 \cdot 10^{-6}$	12.729769	$8.668161 \cdot 10^{-6}$
термическая	7.832646	$6.184441 \cdot 10^{-5}$	8.258080	$4.124538 \cdot 10^{-5}$
щелочная	5.901192	$1.303164 \cdot 10^{-3}$	9.515054	$4.506104 \cdot 10^{-7}$
кислотная	1.169654	$8.034261 \cdot 10^{-2}$	12.104465	$6.639816 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4 – Значения свободного члена уравнения прямой $A = f(C)$ и уровни их статистической значимости

Время (ч)	1		24	
	Значение	p	Значение	p
природная	-0.002874576	0.75470788	-0.005529431	0.58225960
термическая	-0.021960336	0.07830783	0.005114036	0.59575017
щелочная	-0.002323630	0.88714354	0.006314137	0.12798706
кислотная	0.023829509	0.08592454	0.010902391	0.07774175

Таблица 5 – Значения уровней достоверности t -критерия при сравнении средних величин адсорбции на модифицированном диатомите

1 ч \ 24 ч	природная	термическая	щелочная	кислотная
природная	-	0.7544	0.8543	0.9471
термическая	0.4837	-	0.8828	0.6871
щелочная	0.5338	0.9145	-	0.7909
кислотная	0.5752	0.8783	0.9580	-

строили в среде R, версия 4.1.3 [6]. При подгонке линейной модели использовали уравнение Генри ($A = kC$), справедливое при малых концентрациях адсорбата [7]. Для выявления статистически значимого отличия среднего выборки нормально распределенных величин от нуля, а также средних значений

двух выборок, использовали тест Стьюдента (t) при пороге достоверности $p = 0.05$ [8]. При сравнении значений адсорбции на диатомите различной модификации применяли дисперсионный анализ [9]. Статистическую значимость линейных моделей оценивали с помощью F -статистики, коэффициента регрессии (порог достоверности $p = 0.05$), а также на основе величины объясненной дисперсии значимой зависимой переменной (R_2) [10]. Структурирование и первичную обработку данных проводили в программе Microsoft Excel [11], анализ и графическое представление результатов – в среде программирования RStudio [12].

Таблица 6 – Результаты дисперсионного анализа средних значений адсорбции ионов цинка (II) на диатомите

Пары сравнения	p (1 час)	p (24 часа)
природный-кислотный	0.6684649	0.9998228
щелочной-кислотный	0.9918008	0.9925484
термический-кислотный	0.9900501	0.9778688
щелочной-природный	0.8256301	0.9972302
термический-природный	0.8350605	0.9882099
термический-щелочной	0.9999973	0.9992817

Таблица 7 – Результаты теста Стьюдента на сравнение средних значений адсорбции ионов цинка на диатомите одной модификации за разные промежутки времени

Модификация	t -критерий	p
природная	2.135577	0.08579624
термическая	-2.569762	0.05004976
щелочная	-1.611853	0.16791131
кислотная	-1.247766	0.26736747

Результаты и их обсуждение

1) Расчет величин предельной адсорбции.

При исследовании кратковременной адсорбции (1 час) для всех типов модификации диатомита, кроме природного, получены недостоверные величины A_{∞} . Это может быть связано с непродолжительным временем контактирования адсорбата с адсорбентом, интерферирующим (мешающим) влиянием посторонних ионов (в том числе, содержащихся в диатомите), недостаточной селективностью рабочего электрода (рабочий предел pH составляет 5,5–7,0).

Значения предельной адсорбции ионов цинка (II) на диатомитах разного типа модификации представлены в таблице 2.

2) Применимость уравнения Генри к исследуемым процессам адсорбции.

Графики зависимости $A = f(C)$ с учетом типа

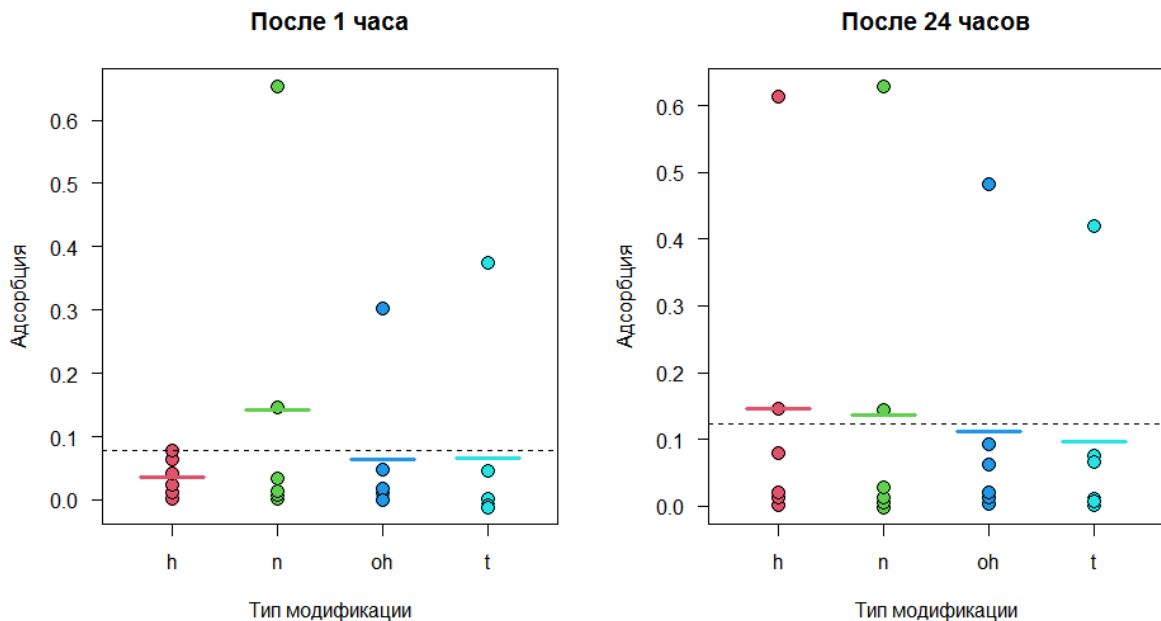


Рис. 2. Диаграммы разброса значений адсорбции в зависимости от типа модификации диатомита (h – кислотный, n – природный, oh – щелочной, t – термический). Сплошными линиями показаны уровни средних значений адсорбции на диатомитах различной модификации, пунктиром – общее среднее значение адсорбции

модификации диатомита и времени адсорбции представлены на рисунке 1.

Уровни достоверности значений коэффициента регрессии k в уравнении прямой $A = f(C)$ для всех типов модификации диатомита на модельных интервалах адсорбции (1 и 24 ч) представлены в таблице 3.

Отсутствие статистически значимой линейной зависимости наблюдается только при адсорбции ионов цинка в течение 1 часа на диатомите кислотной модификации.

При проверке достоверности отличия свободного члена уравнения прямой $A = f(C)$ от нуля получены следующие данные (табл. 4).

Ни для одного типа модификации адсорбента свободный член уравнения прямой $A = f(C)$ не отличается от нуля достоверно.

Результаты одновыборочных тестов Стьюдента среднего значения свободных членов уравнения прямой $A = f(C)$ указывают на отсутствие достоверных отличий среднего от нуля как для часовой ($t = -0.08851$, $df = 3$, $p = 0.935$), так и для суточной ($t = 1.2088$, $df = 3$, $p = 0.3133$) адсорбции.

Низкие концентрации адсорбата и ход изотерм адсорбции позволяют использовать уравнение Генри в описании процессов сорбции ионов цинка (II) на модифицированном диатомите.

3) Влияние типа модификации адсорбента на средние значения адсорбции.

Диаграммы разброса значений адсорбции в зависимости от типа модификации диатомита представлены на рисунке 2.

Значения уровней достоверности t -критерия при сравнении средних величин адсорбции на модифицированным диатомите в течение 1 часа и 24 часов представлены в таблице 5.

Достоверных отличий средних значений адсорбции ионов цинка на диатомитах различной модификации не выявлено.

Дисперсионный анализ средних значений адсорбции также не выявил достоверного влияния типа модификации диатомита на сорбционные процессы (табл. 6).

4) Влияние типа модификации диатомита на зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата.

Линейные модели зависимости $A = f(C)$, построенные с учетом типа модификации диатомита, статистически значимы (1 час: F -критерий: 13.15, $p = 2.685 \cdot 10^{-5}$, 24 часа: F -критерий: 142.8, $p = 6.78 \cdot 10^{-14}$), описывают значительную часть дисперсии значений адсорбции (1 час: $R_2 = 0.6787$, 24 часа: $R_2 = 0.961$). Регрессионные коэффициенты моделей достоверно отличаются от случайных ($k_1 = 7.01271$, $p = 1.38 \cdot 10^{-6}$; $k_{24} = 10.651842$, $p = 1.34 \cdot 10^{-15}$). Отмечены статистически значимые положительный эффект природного типа диатомита на зависимость $A = f(C)$ для кратковременной ($k_1 = 0.10625$, $p = 0.05$) и отрицательный эффект термической модификации адсорбента ($k_{24} = -0.048483$, $p = 0.0439$) при долговременной адсорбции.

5) Влияние длительности процесса на средние значения адсорбции.

Результаты теста Стьюдента на сравнение средних значений адсорбции ионов цинка на диатомите одной модификации за разные промежутки времени представлены в таблице 7.

Значения и уровни достоверности t -критерия указывают на статистически значимое различие средних значений краткосрочной и долговременной адсорбции на термически модифицированном диатомите.

Таблица 8 – Характеристики линейных моделей зависимости $A = f(C)$, построенных с учетом длительности сорбционных процессов

Модификация	F-критерий	p	R ²	Коэффициент регрессии	p
природная	976.2	$3.002 \cdot 10^{-11}$	0.9944	12.9385489	$7.79 \cdot 10^{-12}$
термическая	366.7	$2.378 \cdot 10^{-9}$	0.9852	8.045363	$6.53 \cdot 10^{-10}$
щелочная	62.78	$5.174 \cdot 10^{-6}$	0.9183	7.70812	$1.57 \cdot 10^{-6}$
кислотная	Jul-88	0.01052	0.5557	6.63706	0.0057

6) Влияние длительности процесса на зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата

Характеристики линейных моделей зависимости $A = f(C)$, построенных с учетом длительности сорбционных процессов, представлены в таблице 8.

Линейные модели статистически значимы, описывают значительную часть дисперсии значений адсорбции. Регрессионные коэффициенты моделей достоверно отличаются от случайных. Отмечен статистически значимый положительный эффект длительности сорбционных процессов ($k = 0.031796681$, $p = 0.01497954$) на зависимость величины адсорбции

ионов цинка (II) на термически обработанном диатомите.

Выводы

Таким образом, при исследовании кратковременной (1 час) и долгосрочной (24 часа) адсорбции ионов цинка (II) на природном и модифицированных диатомитах в области низких концентраций адсорбата выявлено статистически значимое влияние термической обработки адсорбента на эффективность адсорбции.

Литература

- [1] Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А. (2019). Влияние типа модификации диатомита на его сорбционную способность. *Инновационная техника и технология*. № 3 (20). С. 68 – 74.
- [2] ГОСТ 22261-94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия.
- [3] ТУ 4215-015-35918409-2007 Электроды ионоселективные ЭЛИС-1. Технические условия.
- [4] Chambers, J. M. (1992) Linear models. Chapter 4 of Statistical Models in S eds J. M. Chambers and T. J. Hastie, Wadsworth & Brooks/Cole.
- [5] Wilkinson, G. N. and Rogers, C. E. (1973). Symbolic descriptions of factorial models for analysis of variance. *Applied Statistics*, 22, 392–399. doi: 10.2307/2346786.
- [6] R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- [7] William Henry: Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* January 1, 1803 93:29-274; doi:10.1098/rstl.1803.0004.
- [8] Ronald Aylmer Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh: Oliver & Boyd. 1925.
- [9] Chambers, J. M. and Hastie, T. J. (1992) *Statistical Models in S*, Wadsworth & Brooks/Cole.

References

- [1] Boriskov D.E., Kuzmin A.A., Komarova N.A., Davydova M.A. (2019). Influence of the type of modification of diatomite on its sorption capacity. *Innovative equipment and technology*. No. 3 (20). pp.68-74.
- [2] GOST 22261-94 Measuring instruments of electric and magnetic quantities. General technical conditions.
- [3] TU 4215-015-35918409-2007 Ion-selective electrodes ALICE-1. Technical conditions.
- [4] Chambers, J. M. (1992) Linear models. Chapter 4 of *Statistical Models in S* eds J. M. Chambers and T. J. Hastie, Wadsworth & Brooks/Cole.
- [5] Wilkinson, G. N. and Rogers, C. E. (1973). Symbolic descriptions of factorial models for analysis of variance. *Applied Statistics*, 22, 392–399. doi: 10.2307/2346786.
- [6] R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- [7] William Henry: Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* January 1, 1803 93:29-274; doi:10.1098/rstl.1803.0004.
- [8] Ronald Aylmer Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh: Oliver & Boyd. 1925.
- [9] Chambers, J. M. and Hastie, T. J. (1992) *Statistical Models in S*, Wadsworth & Brooks/Cole.
- [10] Fox, J. 2008. *Applied Regression Analysis and Generalized Linear Models*.
- [11] Microsoft Corporation, 2018 Microsoft Excel, Available at: <https://office.microsoft.com/excel>.

- [10] Fox, J. 2008. Applied Regression Analysis and Generalized Linear Models.
- [11] Microsoft Corporation, 2018 Microsoft Excel, Available at: <https://office.microsoft.com/excel>.
- [12] RStudio Team (2019). RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.

Сведения об авторах

Information about the authors

<p>Борисков Дмитрий Евгеньевич кандидат сельскохозяйственных наук доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(903) 323-56-29 E-mail: boriskovde@yandex.ru</p>	<p>Boriskov Dmitry Evgenevich PhD in Agricultural Sciences associate professor at the department of «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(903) 323-56-29 E-mail: boriskovde@yandex.ru</p>
<p>Комарова Надежда Алексеевна ассистент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(996) 961-59-15 E-mail: sss-potr@yandex.ru</p>	<p>Komarova Nadezhda Alekseevna assistant of the department «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(996) 961-59-15 E-mail: sss-potr@yandex.ru</p>
<p>Кузьмин Антон Алексеевич кандидат биологических наук доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(927) 399-22-76 E-mail: kuzmin-puh@yandex.ru</p>	<p>Kuzmin Anton Alekseevich PhD in Biology associate professor at the department of «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(927) 399-22-76 E-mail: kuzmin-puh@yandex.ru</p>