

УДК 544.726

DOI: 10.46548/21vek-2021-1054-0046

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ АДсорбЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДсорбЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА КАЧЕСТВО ПРИРОДНЫХ ВОД

©2021

Борисков Дмитрий Евгеньевич, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,
доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность»

Комарова Надежда Алексеевна, магистрант

Курочкина Ольга Геннадьевна, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,
доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность»

Куликова Ольга Анатольевна, ст. преподаватель кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность»

Кузьмин Антон Алексеевич, кандидат биологических наук,
доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность»

*Пензенский государственный технологический университет
(440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, д. 1а/11, boriskovde1965@gmail.com)*

Аннотация. Работа посвящена оценке влияния способа модификации природного диатомита на эффективность его адсорбционных свойств. Под эффективностью в работе понимается величина емкости адсорбционного слоя A_{∞} . Для сравнения с природным сорбентом использовали доступные способы модификации (термический, кислотный, щелочной). В качестве модельного адсорбента применяли стандартные водные растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Адсорбцию вели в течение двух временных промежутков: короткого (1 час) и длительного (24 часа). Линейная модель зависимости $C/A = f(C)$ с учетом типа модификации адсорбента дает статистически значимые коэффициенты регрессии для кислотного (H) и щелочного (OH) типов модификации диатомита по сравнению с природным для короткого (1 час) временного интервала адсорбции ($k_H = -0.772211$, $p_H = 0.0133$, $k_{OH} = -0.679906$, $p_{OH} = 0.0298$). Сравнение выборок значений коэффициентов регрессии для кислотного и щелочного диатомитов в пределах доверительных интервалов обнаруживает статистически значимые различия между ними. Таким образом, установлено достоверное положительное влияние щелочной модификации на эффективность процессов кратковременной (1 час) сорбции модельного адсорбата.

Ключевые слова: адсорбция, диатомит, щелочная модификация, адсорбат, сорбент, загрязнение гидросферы, качество воды, линейная модель.

ESTIMATION OF THE INFLUENCE OF ADSORBENT MODIFICATION ON THE EFFICIENCY OF ADSORPTION OF HEAVY METALS EFFECTING THE QUALITY OF NATURAL WATER

©2021

Boriskov Dmitriy Evgenievich, candidate of agricultural sciences, associate professor,
associate professor of Biotechnology and Technosphere Safety Department

Komarova Nadezhda Alekseevna, master's student of Biotechnology and Technosphere Safety Department

Kurochkina Olga Gennadievna, candidate of agricultural sciences, associate professor,
associate professor of Biotechnology and Technosphere Safety Department

Kulikova Olga Anatolievna, senior lecturer of Biotechnology and Technosphere Safety Department

Kuzmin Anton Alekseevich, candidate of biological sciences,
associate professor of Biotechnology and Technosphere Safety Department

*Penza state technological university
(Russia, 440039, Penza, Pr. Baidukova/Gagarina Street, 1a / 11, boriskovde1965@gmail.com)*

Abstract. Article is devoted to estimation of a natural diatomite modification type influence on adsorption quality which is in this case an adsorption layer volume A_{∞} . For comparison with wild type available modifications were used including thermal, acidic and alkaline. As a model sorbate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ standard water solutions were used. Adsorption was conducted during short (1 hour) and long (24 hours) term periods. Linear model $C/A = f(C)$ considering sorbent modification type gives statistically significant regression coefficients for acidic and alkaline diatomite modification for short term adsorption comparing with native sorbent ($k_H = -0.772211$, $p_H = 0.0133$, $k_{OH} = -0.679906$, $p_{OH} = 0.0298$). Comparison of regression coefficients samples for acidic and alkaline diatomite in confidential intervals' limits reveals statistically significant differences between coefficients. Thus alkaline modification of diatomite significantly increases quality of short term adsorption of a model adsorbent.

Keywords: adsorption, diatomite, alkaline modification, sorbate, sorbent, hydrosphere pollution, water quality, linear model.

Введение. Вода является средообразующим элементом локальных и глобальных экосистем, биосферы в целом. Качество природных вод напрямую определяет как жизнеспособность живых организмов,

так и устойчивость всей экосистемы. Безопасность природной воды для человека зависит от концентрации поллютантов в водных резервуарах. Поэтому снижение содержания загрязнителей является актуальной

экологической проблемой. Одним из эффективных методов очистки воды является улавливание загрязнителей развитой поверхностью сорбента. В основе метода лежат механизмы адсорбции. В связи с растущим количеством техногенных стоков всё острее встает вопрос поиска дешевых, универсальных и высоко действенных адсорбентов, а также способов их модификации с целью повышения эффективности сорбционных процессов [1]. Одним из доступных природных сорбентов являются диатомиты, происхождение, местонахождение, физико-химические свойства и ограничения применения которых подробно описаны в работах [2-10]. Однако, вопросам преодоления этих ограничений путем, например, физико-химической модификации природного диатомита уделяется крайне мало внимания. Одна из немногих попыток повышения эффективности действия диатомитового сорбента предпринята коллективом авторов в работе [1]. Тем не менее, работе не достает объективной оценки влияния типа модификации на эффективность адсорбции.

Цель работы – объективно оценить влияние типа модификации природного диатомита на эффективность процесса адсорбции.

Материалы и методы исследования. Материалом работы послужили данные адсорбции ионов меди (II) на природном и модифицированных диатомитах из стандартных растворов сульфата меди. В качестве исходного адсорбента использовали диатомит инзенского природного месторождения (окрестности г. Инза, Инзенский р-н, Ульяновская обл.). Методики модификации природного диатомита, приготовления стандартных растворов ионов меди (II) и проведения эксперимента подробно изложены в работе [1]. Равновесные концентрации адсорбата определяли потенциометрически (стандартный хлорсеребряный электрод и ионоселективный мембранный индикаторный электрод «ЭЛИС-131 Си» [11, 12]) через 1 час и 24 часа адсорбции с помощью иономера модели «Эксперт 001». Исходные данные представлены в работе [1].

Под эффективностью в работе понимается величина емкости адсорбционного слоя A_∞ – число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента.

Величину адсорбции рассчитывали по формуле (1):

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

Для оценки влияния модификации адсорбента на эффективность адсорбции применяли дисперсионный анализ с помощью линейной модели [13, 14]. Модель строили в среде R, версия 4.0.3 [15]. При подгонке линейной модели использовали уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра вида $y = kx + b$:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{1}{A_\infty} C, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/л; A – адсорбция, моль/кг; A_∞ – ем-

кость адсорбционного моно слоя; K – константа адсорбционного равновесия. K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра, характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом (химическое сродство $\Delta G^0 = -RT \ln K$). Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия.

Статистическую значимость линейных моделей оценивали с помощью F -статистики при пороге достоверности $p = 0.05$ [16].

Нормальность распределения значений адсорбции оценивали с помощью теста Шапиро-Вилкса (W), порог статистической значимости $p = 0.05$ [17-19].

Для дисперсионного анализа непараметрических величин применяли тест Краскала-Уолиса ($Kruskal-Wallis\ chi-squared$), порог статистической значимости $p = 0.05$ [20].

Для выявления связи (r) между значениями C/A и C применяли тест ранговых корреляций Спирмена (S), порог статистической значимости $p = 0.05$ [21].

Для статистически достоверного сравнения коэффициентов регрессии линейной модели рассчитывали доверительные интервалы их значений (при уровне 0.95), генерировали выборки нормально распределенных величин в пределах полученных интервалов ($n = 1000$), применяли сравнительный тест Стьюдента (t) при пороге статистической значимости $p = 0.05$ [22].

Результаты исследования. Уровни статистической значимости тестов Шапиро-Вилкса указывают достоверное отличие распределений величин адсорбции от нормального как спустя 1 час, так и спустя сутки после начала процесса поглощения ($W_1 = 0.6643$, $p = 9.268 \cdot 10^{-7}$ и $W_{24} = 0.77938$, $p = 4.721 \cdot 10^{-5}$). Это обуславливает необходимость использования в работе непараметрических методов анализа.

Диаграммы разброса величин адсорбции катиона меди (II) на естественном и модифицированных диатомитах спустя 1 час и 24 часа представлены на рисунке 1.

Уровень статистической значимости теста χ^2 Краскала-Уолиса указывает на отсутствие достоверных различий между медианами выборок величин адсорбции ионов меди (II) на природном и модифицированных диатомитах как спустя 1 час, так и спустя сутки после начала процесса поглощения ($\chi^2_1 = 0.27234$, $df = 3$, $p = 0.9651$ и $\chi^2_{24} = 0.94818$, $df = 3$, $p = 0.8138$). Таким образом, адсорбция ионов меди (II) на природном и модифицированных диатомитах без учета равновесной концентрации сорбента достоверно не различается.

Значения теста Спирмена между переменными C/A и C для двух временных выборок (1 час и 24 часа) указывают на наличие высокой, статистически значимой корреляции в обеих выборках ($S_1 = 162$, $p = 2.53 \cdot 10^{-15}$, $r_1 = 0.955665$ и $S_{24} = 18.508$, $p < 2.2 \cdot 10^{-16}$, $r_{24} = 0.994935$).

Графики моделей линейной регрессии $C/A = f(C)$ для двух временных интервалов измерений (1 и 24 часа) без учета типа модификации диатомита представлены на рисунке 2.

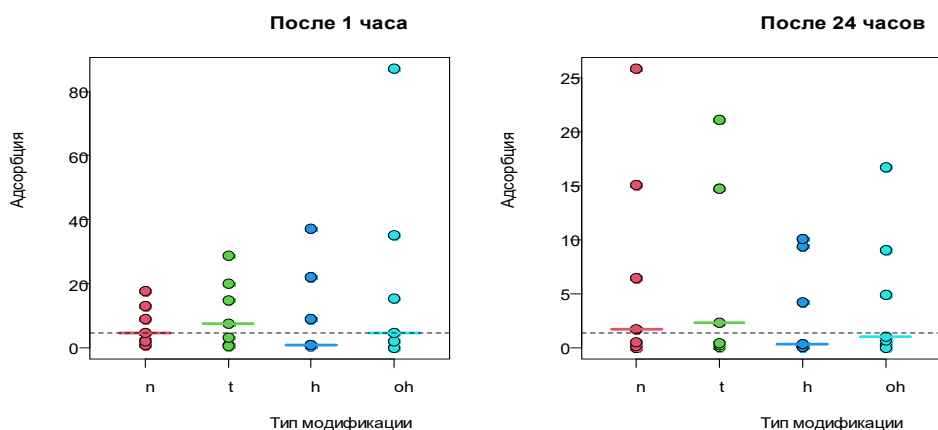


Рисунок 1 – Диаграммы разброса величин адсорбции катиона меди (II) на естественном и модифицированных диатомитах (n – природный, t – термический, h – кислотный, oh – щелочной), пунктиром обозначен уровень общей медианы, сплошные линии – медианы выборок

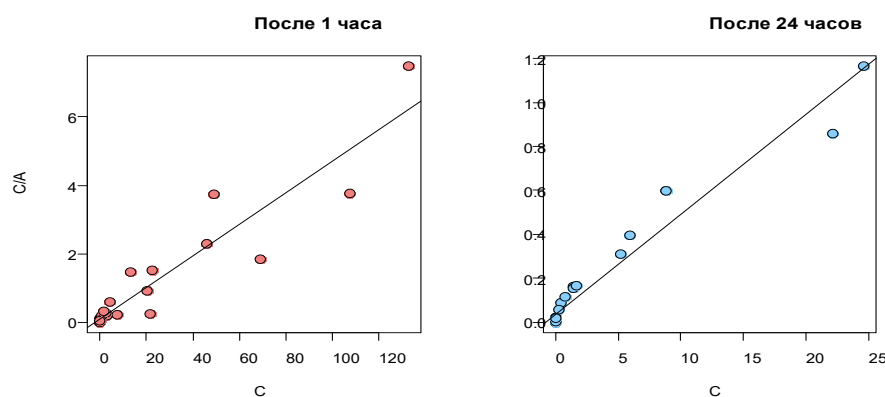


Рисунок 2 – Графики моделей линейной регрессии $C/A = f(C)$ для двух временных интервалов измерений (1 и 24 часа соответственно) адсорбции ионов меди (II) на диатомите без учета типа модификации сорбента

Обе модели являются статистически значимыми ($F_1=192.9$, $p=1.536 \cdot 10^{-13}$ и $F_{24}=467.1$, $p < 2.2 \cdot 10^{-16}$). Коэффициенты регрессии обеих моделей достоверно отличны от нуля ($k_1 = 0.046181$, $p=1.54 \cdot 10^{-13}$ и $k_{24} = 0.045422$, $p < 2 \cdot 10^{-16}$). Доля объясненной дисперсии обеих регрессий высока ($R^2_1 = 0.8812$ и $R^2_{24} = 0.9473$). Однако, эти линейные модели не позволяют оценить влияние типа модификации на эффективность адсорбции.

Линейная модель, построенная с учетом одновременного влияния на переменную (C/A) обоих предикторов (равновесная концентрация адсорбата и тип

модификации адсорбента), дает статистически значимые коэффициенты регрессии для кислотного (H) и щелочного (OH) типов модификации диатомита по сравнению с немодифицированным (природным) для короткого (1 час) интервала течения процессов сорбции ($k_H = -0.772211$, $p_H = 0.0133$, $k_{OH} = -0.679906$, $p_{OH} = 0.0298$). Аналогичная модель для данных, полученных после длительного периода сорбции (24 часа) не дают статистически значимых коэффициентов регрессии ни для одного типа модификации адсорбента. Графики моделей для короткого и длительного интервалов времени сорбции представлены на рисунке 3.

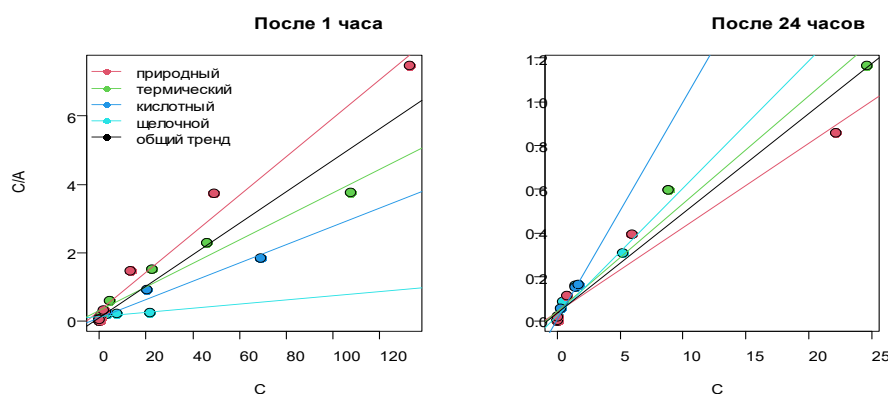


Рисунок 3 – Графики моделей, учитывающих одновременное влияние концентрации адсорбата и типа модификации адсорбента на адсорбцию

Доверительные интервалы коэффициентов регрессии модели, учитывающей влияние обоих факторов на адсорбцию, для кислотного и щелочного типа модификаций адсорбента представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Доверительные интервалы коэффициентов регрессии модели, учитывающей влияние обоих факторов на адсорбцию, для кислотного и щелочного типа модификаций адсорбента.

Тип модификации	Пороги доверительного интервала	
	2.5 %	97.5 %
Кислотный (Н)	-1.36789234	-0.17652866
Щелочной (ОН)	-1.28693485	-0.07287687

Распределение значений коэффициентов регрессии в выборках, сгенерированных в пределах порогов доверительных интервалов статистически значимо не отличаются от нормального ($W_H = W_{OH} = 0.99863$, $p < 0.6429$). Значение теста Стьюдента ($t = -10.661$) статистически значимо ($p < 2.2 \cdot 10^{-16}$) при ($df = 1997.3$) степенях свободы, поэтому коэффициенты регрессии кратковременной (1 час) адсорбции ионов меди (II) на диатомите кислотного и щелочного типов модификации при прочих равных условиях достоверно различаются. Разброс значений в выборках, сгенерированных в пределах порогов доверительных интервалов для коэффициентов регрессии кратковременной (1 час) адсорбции ионов меди (II) на кислотном и щелочном модифицированных диатомитах представлены на рисунке 4.

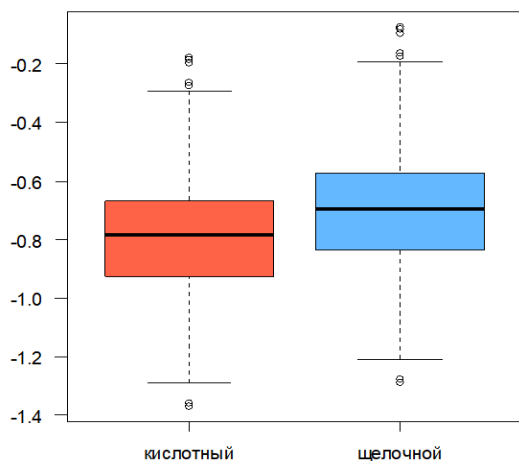


Рисунок 4 – Разброс значений (боксплот) в выборках, сгенерированных в пределах порогов доверительных интервалов для коэффициентов регрессии кратковременной (1 час) адсорбции ионов меди (II) на кислотном и щелочном модифицированных диатомитах

Значения емкости адсорбционного слоя A_{∞} , рассчитанные по формуле (2), для каждого типа модификации диатомита сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Значения емкости адсорбционного слоя A_{∞} для каждого типа модификации диатомита.

Тип модификации	A_{∞}
Природный	17.72304
Термический	28.89200
Кислотный	37.28829
Щелочной	162.58023

Заключение. Таким образом, результаты анализа построенных моделей зависимости адсорбции ионов меди (II) на диатомите различной модификации позволяют выявить статистически значимое положительное влияние щелочной модификации на эффективность процессов кратковременной (1 час) сорбции модельного адсорбата из его стандартных водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

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. Тарасевич Ю.И. Адсорбция и адсорбенты. – Москва: Наука, 1987. – 329 с.
3. Лисин С. А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 03.00.16 / Казань, 2004. 23 с.
4. Влияние щелочной активации на структуру и свойства диатомита / Е. А. Никифоров, В. И. Логанина, Е. Е. Симонов // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. – 2011. – № 2. – С. 30 – 32.
5. Физико-химические основы получения адсорбента на основе диатомита / Максатова, А. М., Везенцев, А. И., Михайлюкова, М. О., Калашникова, Л. А. // *Вестник современных исследований*. – 2017. – №7-1 (10) – С. 162 – 169.
6. Wu J., Yang Y.S. and Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite. *J. Hazard Mater.* 2005, 127, 196 – 203.
7. Демидов И.Н., Шелехова Т.С. Диатомиты Карелии (особенности формирования, распространения, перспективы использования). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006, 89 с.
8. Министерство промышленности, транспорта и инновационной политики Пензенской области [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://prom.pnzreg.ru/>.
9. Борисков Д.Е., Блинохватов А.А. Диатомиты Пензенской области и их использование в качестве универсальных сорбентов при очистке воды для нужд пищевой промышленности // *Инновационная техника и технология*. Пенза, Изд-во «Фролов Дмитрий Иванович» 2018. № 1(14), С. 47 – 49
10. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
11. ГОСТ 22261-94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия.
12. ТУ 4215-015-35918409-2007 Электроды ионоселективные ЭЛИС-1. Технические условия.
13. Chambers, J. M. (1992) Linear models. Chapter 4 of *Statistical Models in S* eds J. M. Chambers and T. J. Hastie, Wadsworth & Brooks/Cole.
14. 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.
15. 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/>.
16. Fox, J. 2008. *Applied Regression Analysis and Generalized Linear Models*.
17. Patrick Royston (1982). Algorithm AS 181: The W test for Normality. *Applied Statistics*, 31, 176–180. doi: 10.2307/2347986.
18. Patrick Royston (1982). Algorithm AS 181: The W test for Normality. *Applied Statistics*, 31, 176–180. doi: 10.2307/2347986.
19. Patrick Royston (1995). Remark AS R94: A remark on Algorithm AS 181: The W test for normality. *Applied Statistics*, 44, 547–551. doi: 10.2307/2986146.
20. Myles Hollander and Douglas A. Wolfe (1973), *Nonparametric Statistical Methods*. New York: John Wiley & Sons. Pages 115–120.
21. Myles Hollander and Douglas A. Wolfe (1973), *Nonparametric Statistical Methods*. New York: John Wiley & Sons. Pages 185–194 (Kendall and Spearman tests).
22. Ronald Aylmer Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh: Oliver & Boyd. 1925.

Статья поступила в редакцию 12.05.2021

Статья принята к публикации 16.06.2021