

УДК 544.726.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-98–103

*Д.А. Свешникова, Д.И. Рабаданова*

### **Изучение возможности сорбционного концентрирования двухтемпературным методом соединений бора и сульфат-ионов на активированном угле**

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики. Филиал ОИВТ РАН. Россия, 367015, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля 39а; jannet49@yandex.ru*

Изучено влияние температуры на адсорбцию соединений бора и сульфат-иона на активированном угле КМ-2 из водных растворов NaCl. Установлено, что сорбируемость соединений бора на данном угле увеличивается с ростом температуры, в то время как сорбируемость сульфат-ионов уменьшается. Показана возможность применения безреагентного двухтемпературного метода для концентрирования (приблизительно в 3 раза) соединений бора при невысоких концентрациях бора. Установлено, что из-за прочной адсорбции сульфат-ионов на угле КМ-2 метод двухтемпературного концентрирования данных ионов малоэффективен.

Ключевые слова: *двухтемпературная сорбция, соединения бора, сульфат-ион, концентрирование, активированный уголь.*

#### **Введение**

Широкое применение сорбционных технологий для извлечения и концентрирования ионов из водных растворов на различных сорбентах сопряжено с рядом проблем, одной из которых является использование большого количества реагентов для десорбции адсорбированных ионов. Решением этой проблемы может быть использование двухтемпературного метода сорбции, основанного на эффекте терморегулируемой селективности сорбента к определенному типу ионов. Возможность применения этого метода к конкретным системам связана с существованием сильной зависимости адсорбции целевого компонента от температуры. Теоретические основы данного метода и примеры его практического применения описаны в [1–7].

Экспериментальные исследования температурных зависимостей адсорбции соединений бора и сульфат-ионов на различных активированных углях, проведенные ранее [8], показали, что наиболее сильная зависимость сорбции от температуры, позволяющая использовать двухтемпературный метод концентрирования и разделения компонентов, наблюдалась для соединений бора и сульфат-ионов на угле КМ-2. При этом адсорбция соединений бора с ростом температуры уменьшалась, а адсорбция сульфат-ионов росла.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение принципиальной возможности осуществления двухтемпературного концентрирования соединений бора и сульфат-ионов на активированном угле КМ-2.

#### **Эксперимент**

Исследование влияния температуры на сорбцию соединений бора и сульфат-ионов проводили в модельных растворах борной кислоты или сульфата натрия в фоновом растворе NaCl концентрацией 20 г/дм<sup>3</sup>.

Эксперименты проводили в динамическом режиме с использованием стеклянных колонок с термостатирующей рубашкой. Через колонку с АУ ( $h = 15$  см,  $S = 0,785$  см<sup>2</sup>) пропускали раствор  $H_3BO_3$  со скоростью 40–45 см<sup>3</sup>/час при температуре 21 °С. После достижения равновесия через колонку, нагретую с помощью термостата до 65 °С, пропускали раствор борной кислоты, нагретый до той же температуры. Фильтрат, выходящий из колонки, охлаждали до температуры 21 °С и пропускали через колонку второй ступени. Пробы на анализ отбирали через заданные промежутки времени. Для определения содержания бора применяли метод титрования щелочью в присутствии маннита [9].

При исследовании двухтемпературной сорбции сульфат-ионов осуществляли прогрев колонки до 65 °С, затем пропускали раствор  $SO_4^{2-}$ . Далее раствор охлаждали до комнатной температуры и продолжали пропускать через колонку. Анализ содержания сульфат-ионов проводили комплексометрическим методом [9]. Процесс завершался установлением близкой к исходным значениям концентрации вне зависимости от температуры.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены выходные кривые сорбции соединений бора при температурах 21 °С (кривая 1) и 65 °С (кривая 2), анализ которых показал, что при повышении температуры происходит уменьшение емкости угля КМ-2 по бору.

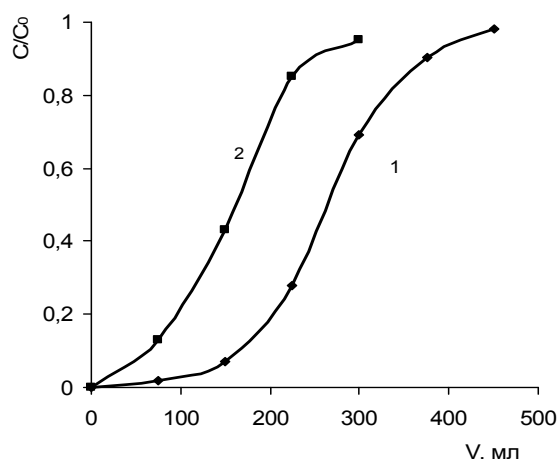


Рис. 1. Выходные кривые сорбции соединений бора из модельного раствора при температурах 21 °С (1) и 65 °С (2)

На рис. 2 представлены последовательные циклы сорбции-десорбции соединений бора. В начале цикла через слой угля пропускался раствор  $H_3BO_3$  (концентрация по В  $\sim 40$  мг/дм<sup>3</sup>) при температуре 21 °С, а затем – при 65 °С.

В данном случае при более низкой температуре на стадии сорбции наблюдается очистка раствора от соединений бора. На стадии десорбции, соответствующей повышенной температуре, наблюдается увеличение концентрации соединений бора в выходящем растворе приблизительно в 2,9 раза по сравнению с исходной. Аналогичные результаты были получены и при концентрации раствора по бору 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Полученные результаты на качественном уровне соответствуют данным, приведенным в [10, 11], но степень концентрирования ниже, чем в работе [10], что может быть связано с более низкими концентрациями бора в растворах, используемых авторами [10].

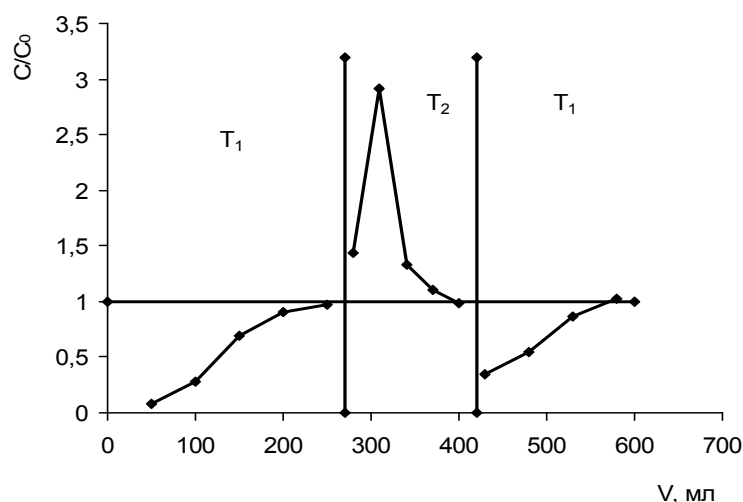


Рис. 2. Выходные кривые последовательных циклов двухтемпературного процесса сорбции-десорбции соединений бора при пропускании раствора ( $C_B = 40 \text{ мг/дм}^3$ ) через АУ при  $21^\circ\text{C}$  ( $T_1$ ) и  $65^\circ\text{C}$  ( $T_2$ )

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения двухтемпературного безреагентного метода для концентрирования растворов, содержащих невысокие концентрации соединений бора. Более высокой степени концентрирования данного компонента можно достичь, используя различные способы умножения однократного эффекта концентрирования, например, используя многоступенчатые каскадные схемы.

В случае более высокого содержания соединений бора в растворе ( $\sim 150 \text{ мг/дм}^3$ ) при повышенной температуре десорбируется меньшее количество целевого компонента, и концентрация выходного раствора превышает исходную в  $\sim 1,2$  раза (рис. 3).

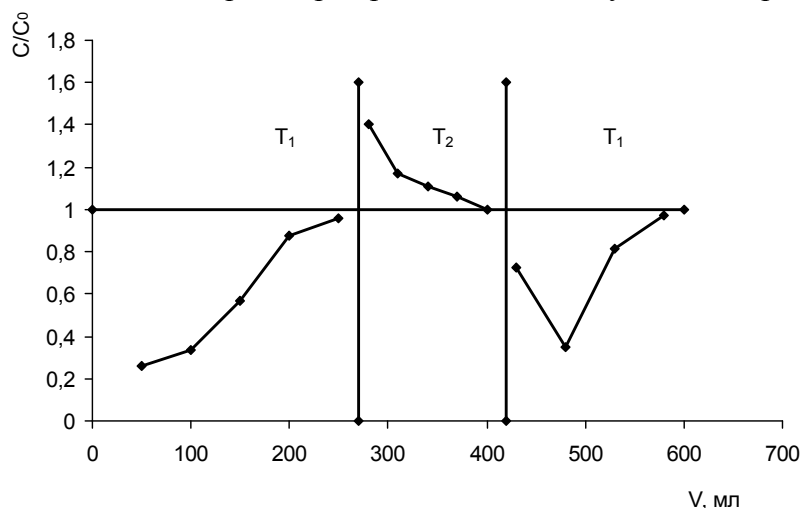


Рис. 3. Выходные кривые последовательных циклов двухтемпературного процесса сорбции-десорбции соединений бора при пропускании раствора ( $C_B = 150 \text{ мг/дм}^3$ ) через АУ при  $21^\circ\text{C}$  ( $T_1$ ) и  $65^\circ\text{C}$  ( $T_2$ )

Для ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , адсорбция которых увеличивается с ростом температуры, первый цикл начинается с адсорбции при температуре 65 °С. В «горячей» части цикла (адсорбция) происходит насыщение сорбента адсорбируемыми ионами. В «холодной» части цикла (десорбция) увеличивается концентрация ионов в растворе.

Из рис. 4, на котором показаны выходные кривые сульфат-ионов, видно, что на низкотемпературной стадии, соответствующей десорбции сульфат-ионов, значительного увеличения концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе не наблюдается, что может свидетельствовать о практически необратимой сорбции данных ионов на активированном угле КМ-2. Таким образом, двухтемпературный метод сорбции на АУ КМ-2 неприменим в концентрировании ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Противоположное влияние температуры на селективность сорбента к различным ионам используется для их разделения двухтемпературным методом. Для разделения же ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и соединений бора, вероятно, более эффективным может оказаться комбинированный способ, сочетающий реагентную десорбцию и двухтемпературное разделение.

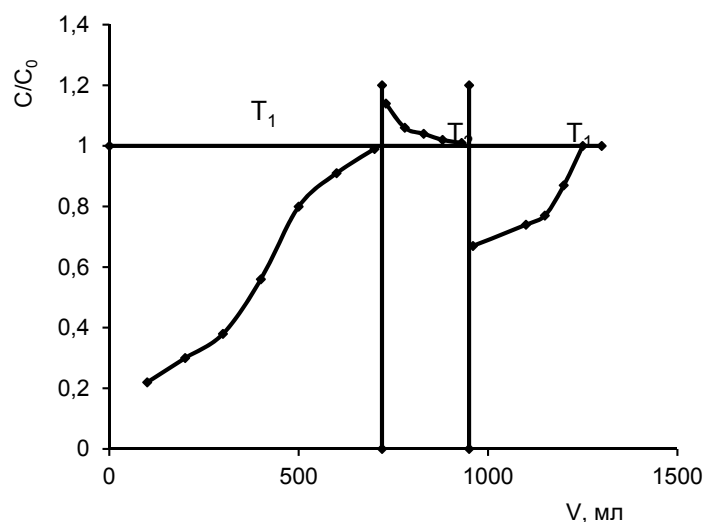


Рис. 4. Выходные кривые последовательных циклов двухтемпературного процесса сорбции-десорбции сульфат-ионов при пропускании раствора ( $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1500 \text{ мг/дм}^3$ ) через АУ при 65 °С ( $T_1$ ) и 21 °С ( $T_2$ )

### Заключение

Исследовано влияние температуры на сорбцию соединений бора и сульфат-ионов из водных растворов на активированном угле КМ-2.

Изучен двухтемпературный процесс сорбции-десорбции соединений бора. Показана возможность их концентрирования этим методом при исходной концентрации бора, не превышающей 100 мг/дм<sup>3</sup>, соединений бора двухтемпературным методом сорбции.

Установлено, что метод двухтемпературной сорбции нерентабелен для концентрирования сульфат-ионов на угле КМ-2.

### Литература

1. *Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V.* The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification // *J. Radioanalyt. Nucl. Chemistry.* – 1996. – V. 208. – P. 23–45.
2. *Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I.* Dual-temperature reagent-less ion exchange separations of alkali metal salts on zeolites // *Micropor. Mesopor Mater.* – 2003. – V. 65. – P. 257–265.
3. *Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A.* Dual-temperature ion exchange: A review // *React. Funct. Polym.* – 2010. – V. 70. – P. 521–530.
4. *Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T., Kargov S.I.* Seperheated solutions dual – temperature ion exchange separations // *React. Funct. Polym.* – 2017. – V. 122. – P. 107–115.
5. *Окуджава Н.Г., Бериашвили Ц.А., Мамукашвили Н.Ш.* Получение обогащенного калием природного цеолита двухтемпературным ионообменным методом с использованием морской воды // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – Т. 8. – С. 875–880.
6. *Гоцеридзе З.С., Истриян А.Г., Лория Л.И., Мепаришвили Н.А., Бериашвили Ц.А.* Концентрирование и разделение продуктов электродиализной переработки морской воды ионообменным двухтемпературным методом с использованием природного цеолита // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9. – С. 254–260.
7. *Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Кузьмина И.Г.* Двухтемпературный безреагентный и комбинированный методы выделения тиоцианатов из растворов на высокоосновном анионите // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2016. – Т. 16. – С. 8–16.
8. *Юсупова (Рамазанова) А.А., Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш.* Электросорбция соединений бора на активированных углях. Адсорбция бора на поляризованном активированном угле КМ-2 // *Вестник Дагестанского государственного университета.* – 2006. – Вып. 1. – С. 38–44.
9. *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. – М.: Недра. 1970. – 488 с.
10. *Герасимова Т.А., Сумина О.А., Хамизов Р.Х.* Исследование возможности сорбционной доочистки опресненной морской воды от соединений бора. Сообщение 1. Сорбция бора активированными углями // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2003. – Т. 3. – С. 169–178.
11. *Герасимова Т.А., Хамизов Р.Х., Сумина О.А.* Исследование возможности сорбционной доочистки опресненной морской воды от соединений бора. Сообщение 2. Использование активированного угля с терморегулируемой селективностью // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2003. – Т. 3. – С. 399–406.

*Поступила в редакцию 17 июня 2020 г.*

UDC 544.726.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-98–103

**Study of the Possibility of Two-Temperature Sorption Concentration of Boron and Sulfate-ion Compounds on Activated Carbon**

***D.A. Sveshnikova, D.I. Rabadanova***

*Institute of Geothermy and Renewable Energy Problems. Branch of JIHT RAS. Russia, 367015, Makhachkala, Imam Shamil avenue, 39a; jannet49@yandex.ru*

The influence of temperature on the adsorption of boron and sulfate ion on activated carbon KM-2 from aqueous NaCl solutions was studied. It was found that the sorbability of boron compounds on this carbon increases while that of sulfate ions decreases with temperature. The possibility of using a reagent-free dual-temperature method for concentration (approximately 3 times) of boron compounds at low boron concentrations is shown. It was found that due to the strong adsorption of sulfate ions at the KM-2 carbon, the method of dual-temperature concentration of these ions is not very effective.

Keywords: *two-temperature sorption, boron compounds, sulfat-ion, concentration, activated carbon.*

*Received 17 July's 2020*