

В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування
virasabadash@gmail.com

ОЦІНКА СОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ ЩОДО FE(III) МЕТОДАМИ БАГАТОМІРНОГО КЛАСТЕРНОГО АНАЛІЗУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.145>

Кластеризовано результати дослідження адсорбційної здатності низки сорбентів природного та синтетичного походження щодо іонів заліза. Досліджено сорбційну ємність таких сорбентів: природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний сорбент на основі золи виносу Добровірської ДРЕС, Al_2O_3 , SiO_2 , а також деяких типів ґрунтів: супіщаний ґрунт, чорнозем та глина. Одержано рівняння, що описують закономірності процесів адсорбції залежно від типу сорбента. Згідно з одержаними дендрограмами процесу адсорбції виділено два основні кластери сорбентів. Розраховано статистичні параметри процесу і значущість одержаних результатів. Коефіцієнт детермінації дослідних даних становив 0,87–0,99, стандартне відхилення становило 0,017–0,026.

Ключові слова: адсорбція, іони заліза (III), сорбенти, стічні води, кластерний аналіз.

Вступ

Важкі метали та радіоактивні елементи наявні в природних поверхневих та підземних водах. Форма, в якій вони трапляються у водах, залежить від їх концентрації, вмісту розчиненого кисню, рН, жорсткості карбонатної води та присутності органічних речовин. Природним джерелом металів є насамперед явища гідролітичного розчинення мінералів та вимивання осадових порід. Однак основним джерелом важких металів у природних водах є антропогенні забруднювачі, особливо промислові стічні води. Найбільшу частку тут становлять: металургійна, гірничодобувна, електротехнічна та хімічна промисловість. Сьогодні існує проблема очищення стічних вод від іонів заліза [1, 2]. Ефективність поглинання іонів залежить від багатьох факторів, зокрема внаслідок зовнішньо та внутрішньодифузійного перенесення. Іонообмінний процес відбувається тоді, коли концентрація сорбованого катіону є рівною або меншою за концентрацію обмінних катіонів. Із зростанням концентрації посилюється адсорбційне поглинання [3, 4]. Як відомо, цеоліти здатні поглинати іони не лише за механізмом фізичної адсорбції, але й за рахунок іонного

обміну та проявляють себе як катіонообмінники. У літературних джерелах описано механізми адсорбції, приведено ізотерми поглинання різних речовин на клиноптилоліті [5]. Проте необхідно визначити механізм взаємодії іонів заліза з клиноптилолітом та оцінити адсорбційну ємність цеоліту щодо іонів заліза. У літературних джерелах наведені дані про адсорбцію іонів заліза на природних цеолітах. Приведено результати про сорбцію заліза із модельних розчинів $FeCl_3$ в статичних умовах. Одержано дані про дослідження сорбційної ємності цеоліту щодо іонів Fe^{3+} . Вказується про механізм іонної адсорбції катіонів цеолітом, що веде до заміни компенсувальних іонів Ca^{2+} та Na^+ , а також іонів H^+ що утримуються на зв'язку $Si-OH-Al$ на іони амонію [7]. У попередніх публікаціях наведено результати досліджень адсорбції іонів амонію, фосфатів, фтору, органічних сполук, важких металів – хрому, міді свинцю [5, 6]. Проте в літературі мало уваги звернено на вилучення заліза з природних та стічних вод. Метою цієї публікації було узагальнення результатів дослідження процесу адсорбції іонів заліза (III) методами багатомірного кластерного аналізу.

Матеріали та методи досліджень

Для дослідження морфології поверхні сорбентів застосовували рентгенофазовий аналіз, мікрозондовий рентгеноспектральний аналіз за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки Nova 200 NanoSEM. Кількісний оксидний та хімічний склад сорбційних матеріалів та ґрунтів виконували за допомогою рентгеноспектрометра ARL-9800-XP. Для визначення адсорбційної ємності кожного типу сорбенту щодо заліза у статичних умовах застосовували модельні системи. У скляні колби поміщали по 50 см³ розчину заліза(III) хлориду і відповідний сорбент (-0.5 г). У дослідженнях використовували модельні розчини заліза(III) хлориду з початковими концентраціями заліза(III) $C = 0,05 - 5$ г/дм³. Колби герметично закривали і залишали при періодичному перемішуванні на 48 год за температури +20 °С. Сорбент відділяли від розчину та аналізували на вміст йонів Fe(III) за допомогою спектрофотометра Specord75IR та фотоколориметра КФК-2.[4]

Модельний розчин FeCl₃ одержували через розчинення фіксаналів. Одержаний 0,1Н розчин розбавляли для одержання потрібної концентрації. Початкова концентрація розчину становила 2,030 г/л. Концентрацію іонів заліза у розчинах визначали за допомогою методів фотометрії, або атомно-абсорбційної спектроскопії [8, 9].

Методика проведення статистичних розрахунків

Для статистичної інтерпретації результатів досліджень адсорбції іонів заліза проводили визначення коефіцієнтів детермінації моделей Ленгмюра та Фрейндліха, що були побудовані згідно з результатами експериментальних досліджень. Додатково проводили кластерний аналіз результатів з метою виявлення класифікаційних ознак ефективності сорбентів. У результаті було одержано матрицю з 8 категорій та 8 змінних. Значення змінних у відповідних категоріях становили сорбційну ємність у певний момент часу. Для виявлення просторових та тимчасових відмінностей сорбційної ємності досліджуваних сорбентів щодо іонів заліза використовували кластерний аналіз у середовищі STATISTICA 7.0. Для цього всі дані були нормовані (відношення відкладеного від середнього значень до

стандартного відхилення). Кластеризацію об'єктів проводили методом Уорда. Ми застосували ієрархічний кластерний аналіз і кластеризація К-середніх. Дані методів використані для класифікації досліджуваних сорбентів на основі їх сорбційної ємності. Експериментальні дані імпортували в пакет STATISTICA 7.0 [10].

Алгоритм кластеризації полягав у визначенні відповідності множини об'єктів множинам номерів кластерів. Результати кластеризації були сформовані у дендрограму. Квадрат Евклідової відстані для досліджуваних об'єктів розраховували за формулою:

$$\text{Distance}(Q_i, Q_j) = \sum_{j=1}^n (X_{1j} - X_{2j})^2, \quad (1)$$

де Q_i – і-й сорбент, а X_{ij} означає сорбційну ємність j для i -го сорбента

Квадрати Евклідових відстаней, що використовували для визначення співвідношення кластерів, розраховували за методом Уорда.

Для розрахунків достовірності результатів застосовували кореляційний метод у пакеті STATISTICA 7.0.

Визначення адсорбційної здатності цеолітів щодо іонів заліза (III)

Суть методу визначення Fe³⁺ у розчині полягає в отриманні забарвленої комплексної сполуки заліза та сульфосаліцилової кислоти та спектрофотометричному визначенні концентрації іонів заліза відповідно до оптичної густини одержаного розчину [8].

Результати досліджень та їх обговорення

Адсорбційна здатність сорбентів залежить від їх хімічних та структурно-механічних властивостей [10, 11]. Морфологію поверхні досліджували згідно з п. 2. Результати рентгенофазового аналізу представлено у табл. 1.

Досліджено статичні закономірності низки систем, які наведено у табл. 2. Ці рівняння ізотерм адсорбції отримані експериментально для однорідних адсорбційних систем, що містили сорбент та адсорбат. Дослідження адсорбції іонів заліза на силікагелі та алюмінію оксиді були спрямовані на встановлення механізмів адсорбції та цеоліті, оскільки SiO₂ та Al₂O₃ є складовими цеоліту, але не як самостійні сполуки, а в складі алюмосилікатного каркасу.

Характеристики сорбента

Тип сорбента	Питома поверхня сорбента S, м ² /Г	Середній радіус пор сорбента r, нм	Густина сорбента ρ, кг/м ³	Пористість сорбента ε, %
Цеоліт Сокирницького родовища	14,09	27	1533	28,3
Зола виносу	14,82	14,191	1701	25
Al ₂ O ₃	6,179	6,92	3991	23
SiO ₂	8	3,7	701	36
Пісок	1	–	2601	31
Чорнозем	5	–	2101	21
Торф	–	–	1901	35
Глина	–	–	2721	23

Таблиця 2

Рівняння ізотерм адсорбції заліза (III) на різних сорбентах

Сорбент	Рівняння ізотерми Ленгмюра	R ²	Рівняння ізотерми Фрейндліха	R ²
Цеоліт	$a^* = 0,07 \cdot \frac{65,28 \cdot C}{1 + 65,28C}$	0,9944	$a^* = 0,291C^{1,49}$	0,9454
Зола виносу	$a^* = 0,011 \cdot \frac{1,3 \cdot C}{1 + 1,3 \cdot C}$	0,9994	$a^* = 1,17 \cdot C^{0,38}$	0,9954
Al ₂ O ₃	$a^* = 0,011 \cdot \frac{19487 \cdot C}{1 + 19487 \cdot C}$	0,9494	$a^* = 2,013 \cdot C^{0,98}$	0,9828
SiO ₂	$a^* = 0,018 \cdot \frac{18516 \cdot C}{1 + 18516 \cdot C}$	0,9839	$a^* = 2,013 \cdot C^{0,91}$	0,9728
Пісок	$a^* = 0,0276113 \cdot \frac{6584,9091 \cdot C}{1 + 6584,9091 \cdot C}$	0,82	$a^* = 2,44 \cdot C^{0,72}$	0,9532
Чорнозем	$a^* = 0,017231 \cdot \frac{19345 \cdot C}{1 + 19345 \cdot C}$	0,4747	$a^* = 2,42 \cdot C^{0,69}$	0,9521
Торф	$a^* = 0,0052863 \cdot \frac{2101888,9 \cdot C}{1 + 2101888,9 \cdot C}$	0,937	$a^* = 2,2 \cdot C^{0,59}$	0,9494
Глина	$a^* = 0,0227894 \cdot \frac{5850,6667 \cdot C}{1 + 5850,6667 \cdot C}$	0,8304	$a^* = 2,13 \cdot C^{0,44}$	0,9444

Згідно з табл. 2 сорбційна ємність природних сорбентів зростала у ряду: торф < зола виносу = Al₂O₃ < SiO₂ < чорнозем < пісок < глина < цеоліт. Усі досліджувані матеріали мали приблизно однаковий гранулометричний склад d = 0,01–0,02 м. Тому різна сорбційна здатність досліджуваних сорбентів залежить від їх хімічного складу. Нашою метою було встановлення можливості проходження процесів хемосорбції на поверхні сорбентів. Оскільки очевидним є те, що сорбційна ємність матеріалів залежить від співвідношення в них атомів алюмінію та кремнію, ми побудували діаграму розподілу концентрацій продуктів взаємодії хлориду заліза з алюмосилікатом (рис. 3). Під час побудови

діаграми складу продуктів взаємодії сорбента з хлоридом заліза та для отримання розрахункових залежностей було враховано співвідношення Al₂O₃ до SiO₂ як 1: 6.

З рис. 3 бачимо, що за взаємодії FeCl₃ з поверхнею сорбента в інтервалі рН 0,3–5,8 може утворитися низка нерозчинних сполук, наприклад, Fe₂O₃, Fe(OH)_{2,3}Cl_{0,3}. Таким чином, утворення нерозчинних сполук заліза на поверхні силікатів та алюмосилікатів сприяє підвищенню їх сорбційної здатності. Проходження процесу хемосорбції, на відміну від іонного обміну, не залежатиме від вмісту алюмінію в сорбенті. Сорбційна ємність досліджуваних сполук також залежатиме від питомої поверхні сорбента

Дані кластеризації відповідають табл. 2. Зокрема такі сорбенти як силікагель (SiO₂) та цеоліт поміщено в кластер з високою сорбційною здатністю. Щодо золи виносу, то без попередньої модифікації її недоцільно застосовувати як сорбент. Торф, глину, пісок та ґрунт також не варто застосовувати як сорбенти, проте вони можуть мати барєрну функцію щодо проникнення забруднень у підземні води.

Результати статистичної оцінки результатів кластеризації ізотерм адсорбції досліджуваних іонів природними та синтетичними сорбентами показали задовільну збіжність експериментальних результатів та одержаних теоретичних розрахунків. Зокрема статистично значущими виявилися всі експериментальні дані. Значення середньоквадратичного відхилення становило SD = 0,018–0,021. Значення медіани становило MEDIAN = 0,007–0,043.

Таблиця 3

Статистична оцінка адсорбції іонів заліза природним цеолітом методом багатомірної кластерного аналізу

Статистичний параметр	цеоліт	SiO ₂	Al ₂ O ₃	зола виносу	пісок	чорнозем	торф	глина
MEAN case 1-6	0,043	0,039	0,039	0,016	0,015	0,015	0,015	0,015
MEDIAN case 1-6	0,043	0,043	0,043	0,005	0,007	0,007	0,007	0,007
SD case 1-6	0,026	0,021	0,021	0,020	0,018	0,018	0,018	0,018
VALID_N case 1-6	6	6	6	6	6	6	6	6
SUM case 1-6	0,260	0,237	0,237	0,094	0,090	0,091	0,092	0,092
MIN case 1-6	0,009	0,009	0,009	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
MAX case 1-6	0,081	0,062	0,062	0,050	0,048	0,048	0,048	0,049
_25th% case 1-6	0,021	0,021	0,021	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
_75th% case 1-6	0,062	0,058	0,058	0,032	0,024	0,025	0,025	0,025

Висновки

У роботі представлено результати математичної обробки адсорбційної здатності найпоширеніших сорбентів та типових ґрунтів Львівської області щодо іонів Fe(III). Одержано аналітичні залежності для розрахунку процесів адсорбції згідно з рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха. Методами багатомірного кластерного аналізу досліджено закономірності адсорбції іонів Fe(III) рядом сорбентів синтетичного та природного походження. У результаті кластеризації експериментальних даних побудовано дендрограму, що відображає основні закономірності спорідненості сорбентів до адсорбата. Перший кластер містив сорбенти з високою питомою поверхнею та вищим вмістом алюмінію. У другому кластері були згруповані сорбенти з меншою питомою поверхнею і, відповідно, нижчою спорідненістю до Fe(III). Статистична оцінка одержаних результатів показала задовільну значимість результатів, стандартне відхилення знаходилося в межах 0.017977–0.26325. Коефіцієнт детермінації R² становив 0.6767– 0.9998.

References

1. Lin S., Man Y. B., Chow K. L., Zheng C., Wong M. H. (2020). Impacts of the influx of e-waste into Hong Kong after China has tightened up entry regulations. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(2), 105–134.
2. Deng H., Wei R., Luo W., Hu L., Li B., Shi H. (2020). Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area. *Environmental Pollution*, 258, 113658.
3. Ramesh, V., George, J. (2020). Carbon and Nutrient Sequestration Potential of Coal-Based Fly Ash Zeolites. In *Circular Economy and Fly Ash Management* (pp. 47–55). Springer, Singapore.
4. Coignet P. A., Kratzer D. W., Kulkarni S. S., Sanders Jr. E. S. (2020). *U.S. Patent No. 10,525,400*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
5. Zeng X., Xu Y., Zhang B., Luo G., Sun P., Zou R., Yao H. (2017). Elemental mercury adsorption and regeneration performance of sorbents FeMnOx enhanced via non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 309, 503–512.
6. Akpomie K. G., Onyeabor C. F., Ezeofor C. C., Ani J. U., Eze S. I. (2019). Natural aluminosilicate clay obtained from South-Eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*, 155, 118–123.

7. Zagklis D. P., Paraskeva C. A. (2020). Preliminary design of a phenols purification plant. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(2), 373–383.
8. Sabadash V., Gumnitsky J., Hyvlyud A. (2016) Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. *Chemistry & Chemical Technology*; 10.2: 235–240.
9. Kalvachev Y., Zgureva D., Boycheva S., Barbov B., Petrova N. (2016). Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(1), 101–106.
10. Lazarova K., Boycheva S., Vasileva M., Zgureva D., Georgieva B., Babeva T. (2019, March). Zeolites from fly ash embedded in a thin niobium oxide matrix for optical and sensing applications. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1186, No. 1, p. 012024). IOP Publishing.
11. Karanac M., Đolić M., Veličković Z., Kapidžić A., Ivanovski V., Mitrić M., Marinković A. (2018). Efficient multistep arsenate removal onto magnetite modified fly ash. *Journal of environmental management*, 224, 263–276.
12. Rentsenorov, U., Davaabal, B., & Temuujiin, J. (2018). Synthesis of Zeolite A from Mongolian Coal Fly Ash by Hydrothermal Treatment. In *Solid State Phenomena* Vol. 271, pp. 1–8). Trans Tech Publications Ltd.
13. Lee Y. R., Soe J. T., Zhang S., Ahn J. W., Park M. B., Ahn W. S. (2017). Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 821–843.

V. V. Sabadash, Ya. M. Gumnitsky

Lviv Polytechnic National University,
Department of Ecology and Balanced Nature Management
virasabadash@gmail.com

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF Fe (III) ADSORPTION BY METHODS OF MULTIDIMENSIONAL CLUSTER ANALYSIS

The results of the study of the adsorption capacity of a number of sorbents of natural and synthetic origin with respect to iron ions have been clustered. The sorption capacity of the following sorbents was studied: natural zeolite of the Sokyrnytsia deposit, synthetic sorbent based on the ash of Doborotvir heat power plant, Al_2O_3 , SiO_2 , as well as some types of soils: sandy soil, black soil and clay. Equations describing the regularities of adsorption processes depending on the type of sorbent are obtained. According to the obtained dendrograms of the adsorption process, two main clusters of sorbents were identified. The statistical parameters of the process and the significance of the obtained results are calculated. The coefficient of determination of experimental data was 0.87–0.99, the standard deviation was 0.017–0.026.

Key words: adsorption, iron (III) ions, sorbents, wastewater, cluster analysis.