

Оригинальная статья / Original article

УДК 66.067.8.081.3 + 66.011

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-564-572>



Компьютерное моделирование закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов серосодержащим модифицированным цеолитом

© В.С. Асламова*, Л.В. Шалунц**, А.А. Асламов***, В.А. Грабельных****

*Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Российская Федерация,

**Центр охраны окружающей среды ВСЖД – филиал ОАО «РЖД», г. Иркутск, Российская Федерация

***Ангарский государственный технический университет, г. Ангарск, Российская Федерация,

****Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Рассмотрены комплексно-хелатный и комплексно-координационный механизмы сорбции серосодержащими сорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов, которые обладают сродством с атомами серы. Показаны преимущества и недостатки серосодержащих сорбентов, полученных модификацией природных материалов. В среде Statgraphics Plus выполнен анализ применимости классических линеаризованных уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра для описания изотерм адсорбции ионов цинка, меди и никеля из водных растворов цеолитом Холинского месторождения модифицированным серосодержащим полимером. Показано, что изотермы сорбции Zn^{2+} исследованным сорбентом довольно точно описываются классическим уравнением Фрейндлиха при температуре водного раствора от 20 до 40 °С, а изотермы Ni^{2+} – $T = 20$ °С. Использование уравнения Фрейндлиха для описания изотерм сорбции Cu^{2+} нецелесообразно ввиду его невысокой точности. Наиболее применимы для названных целей регрессионные модели аппроксимации экспериментальных данных или линеаризованное уравнение Ленгмюра. Показано, что уравнение Ленгмюра при температурах водного раствора 20, 40 и 60 °С описывает соответственно 99,35; 98,41 и 92,12% экспериментальных величин сорбции Cu^{2+} . Отмечено, что с увеличением температуры модельного раствора константа равновесия и равновесная адсорбционная емкость возрастают, а точность описания изотерм убывает. Изотермы сорбции Zn^{2+} , Ni^{2+} не подчиняются уравнению Ленгмюра, что можно объяснить с привлечением теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона, согласно которой ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} относятся к кислотам промежуточной жесткости, а ион Cu^{2+} – к «мягким» кислотам, которые образуют наиболее прочные соединения с мягкими основаниями (атомами серы полимера). Ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} связываются не только с атомами серы, но и с атомами кислорода (жесткое основание) цеолитной матрицы и могут перемещаться по поверхности сорбента «в поиске более удобных для координации мест». Таким образом, для ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} нарушается один из принципов теории Ленгмюра – локализация сорбата на поверхности сорбента. Видимо, по этой причине уравнение Ленгмюра для них «не работает».

Ключевые слова: цинк, медь, никель, модифицированный цеолит Холинского месторождения, серосодержащий полимер, механизм сорбции, уравнение Фрейндлиха, уравнение Ленгмюра

Для цитирования: Асламова В.С., Шалунц Л.В., Асламов А.А., Грабельных В.А. Компьютерное моделирование закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов серосодержащим модифицированным цеолитом. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 4. С. 564–572. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-564-572>

Computer simulation of the sorption of heavy metal ions by a sulphur-containing modified zeolite

Vera S. Aslamova*, Liana V. Shalunc**, Alexander A. Aslamov***, Valentina A. Grabel'nykh****

* Irkutsk State Transport University, Irkutsk, Russian Federation

** Center of environmental protection of East-Siberian Railway – branch of OJSC “RRW”, Irkutsk, Russian Federation

*** Angarsk State Technical University, Angarsk, Russian Federation

**** A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: This paper considers complex-chelating and complex-coordinating mechanisms of sorption of heavy metal ions, which have an affinity for sulphur atoms, by sulphur-containing sorbents. The advantages and disadvantages of sulphur-containing sorbents obtained by modification of natural materials are shown. The STATGRAPHICS Plus environment was used to analyse the applicability of classical linearized Freundlich and Langmuir equations for describing the adsorption isotherms of zinc, copper and nickel ions from aqueous solutions by the Kholinsky zeolite modified with a sulphur-containing polymer. It is shown that the classical Freundlich equation accurately describes the sorption isotherms of Zn^{2+} and Ni^{2+} by the sorbent under study at the aqueous solution temperatures of 20–40 °C and 20 °C, respectively. The use of the Freundlich equation to describe the sorption isotherms of Cu^{2+} is impractical due to its low accuracy. For this purpose, regression models for approximating experimental data or a linearized Langmuir equation are more suitable. It is shown that the Langmuir equation describes 99.35, 98.41 and 92.12% of the experimental values of Cu^{2+} sorption at the aqueous solution temperatures of 20, 40 and 60 °C, respectively. It was established that an increase in the temperature of the model solution leads to an increase in the equilibrium constant and equilibrium adsorption capacity, at the same time as decreasing the accuracy of isotherm description. The sorption isotherms of Zn^{2+} and Ni^{2+} do not obey the Langmuir equation, which can be explained by the Pearson acid-base concept (HSAB). According to this concept, Zn^{2+} and Ni^{2+} ions are acids of intermediate hardness, while Cu^{2+} ions refer to 'soft' acids capable of forming the strongest compounds with 'soft' bases (polymer sulphur atoms). Zn^{2+} and Ni^{2+} ions bind not only to sulphur atoms, but also to oxygen atoms ('hard' base) of the zeolite matrix, thus moving along the sorbent surface in search of sites more convenient for coordination. Therefore, for Zn^{2+} and Ni^{2+} ions, one of the basic principles of the Langmuir theory is violated, i.e. localization of the sorbate on the sorbent surface. Apparently, it is for this reason that the Langmuir equation is not applicable for describing the Zn^{2+} and Ni^{2+} sorption.

Keywords: zinc, copper, nickel, modified zeolite of the Kholinsky deposit, sulphur-containing polymer, sorption mechanism, Freundlich equation, Langmuir equation

For citation: Aslamova VS, Shalunc LV, Aslamov AA, Grabelnykh VA. Computer simulation of the sorption of heavy metal ions by a sulphur-containing modified zeolite. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(4):564–572. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-564-572>

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные процессы играют важную роль при решении экологических задач. Особенно они актуальны при извлечении ионов тяжелых металлов (ИТМ) из сточных вод, так как позволяют снизить их остаточное содержание до требований нормативов.

Согласно общим положениям современной токсикологии [1], ИТМ относятся к тиоловым ядам, поскольку их токсическое действие основано на блокировании серосодержащих групп, входящих в состав белковых молекул. На принципе сродства ИТМ с атомами серы органических молекул базируется создание экстрагентов, которые используются в процессах выделения металлов из технологических растворов¹ [2].

Еще в середине прошлого века для поглощения ИТМ были получены полимерные материалы, содержащие группы –SH и –S–, которые образуют с ИТМ хелатные комплексы [3–5] (рис. 1).

Сорбция с использованием полимерных хелатообразующих сорбентов протекает по хелатному (комплексному) механизму. Однако такие сорбенты являются довольно дорогостоящими и используются лишь в аналитической химии [4, 5].

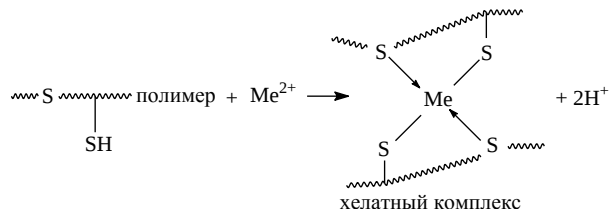


Рис. 1. Комплексно-хелатный механизм сорбции ионов тяжелых металлов

Fig. 1. Complex chelating mechanism of sorption of heavy metal ions

Дальнейшими исследованиями было показано, что и серосодержащие сорбенты, в которых отсутствует меркапто-группа (–SH), также способны к комплексообразованию с ИТМ. Сорбция ИТМ в этих случаях также происходит с образованием комплексов, но все связи в них имеют координационную природу [6], поэтому такой механизм получил название «комплексно-координационный» механизм (рис. 2).

Теория адсорбции разработана, в основном, для систем «газ – твердое» [7]. А адсорбция в системе «жидкость – твердое» является одним из наиболее сложных, с математической точки

¹Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности основы энвайронменталистики): учебник для студентов технических и технологических специальностей; 3-е изд., перераб. и доп. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.

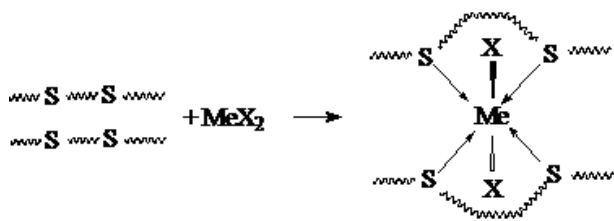


Рис. 2. Комплексно-координационный механизм сорбции

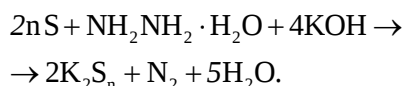
Fig. 2. Complex coordination mechanism of sorption

зрения, процессов химической технологии. Особенно трудно теоретически описать процесс извлечения ИТМ из сточных вод твердыми адсорбентами, которые функционируют по комплексно-координационному механизму сорбции.

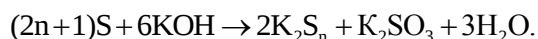
Методы получения полисульфидных полимеров весьма разнообразны [8]. Однако большинство полисульфидных полимеров представляет собой каучукоподобные вещества, которые не могут быть использованы в качестве сорбентов и применяются главным образом в качестве герметиков [9].

Перспективным оказалось получение сорбентов путем нанесения сетки серосодержащего полимера на твердую поверхность диспергированных частиц. В качестве центров поликонденсации были использованы частицы золошлакового материала [10] или раздробленного кокса [11, 12].

Полисульфидный полимер в перечисленных и других подобных случаях получен путем использования элементарной серы (отхода нефтехимических производств и некоторых отраслей металлургии), которую растворяли в системе «гидразингидрат – щелочь»:



При получении полисульфидных герметиков серу растворяют просто в щелочи [9]:



Однако в этом случае часть серы переходит в состояние SO_3^{2-} . Присутствие этих анионов увеличивает засоленность сточных вод при синтезе полимеров.

Авторы работ [10–12] получали полисульфидный полимер, покрывающий твердые частицы, поликонденсацией анионов SO_n^{2-} , адсорбированных на поверхности частиц твердой фазы, с отходами хлорорганических производств, в частности, производства эпихлоргидрина (важного мономера для получения эпоксидных смол). Главный компонент отхода – 1,2,3-трихлорпропан (рис. 3).

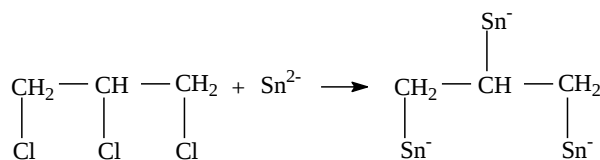


Рис. 3. Схема получения полисульфидного полимера

Fig. 3. Scheme of a polysulfide polymer preparation

Полученный из золошлакового материала сорбент обладает хорошими технологическими характеристиками: низкое гидравлическое сопротивление, отсутствие слеживаемости, невысокая стоимость (поскольку получен из отходов производства). Однако такой сорбент имеет недостаточно хорошую сорбционную активность: для Zn^{2+} – 32 мг/г; для Cu^{2+} – 25 мг/г [10]. Кроме того, некоторые примеси токсичных металлов, присутствующие в золе и шлаке (например, соединения ванадия), могут переходить в сточные воды.

Для сорбентов, полученных с использованием нефтекокса, сорбционная активность составляет: для Zn^{2+} – до 72 мг/г; для Cu^{2+} – до 50 мг/г [11, 12]. Полученные сорбенты показали высокое значение теплоты сорбции (до 623 кДж/моль для ионов Cu^{2+}), что, по мнению авторов работы [12], служит дополнительным доказательством комплексно-координационного механизма сорбции.

Авторами работ [13, 14] серосодержащий сорбент получен также с использованием твердого отхода лесохимии – лигнина. Сорбент показал высокие адсорбционные характеристики, однако имел высокую дисперсность, которая придает ему при использовании большое гидравлическое сопротивление.

Таким образом, нанесение серосодержащего полимера на твердые частицы исследуется достаточно интенсивно. Но до настоящих исследований цеолиты в качестве центров поликонденсации при нанесении на их поверхность полисульфидных полимеров не использовались, хотя примеры их модификации другими полимерами, не содержащими серу (полиэтиленгликоль, себацинат, хитозан, полигексаметиленгуанидин), в технической литературе есть. Поскольку эта модификация направлена не на увеличение адсорбции ИТМ, в данном исследовании она не рассматривалась.

Возможной причиной отсутствия данных по модификации цеолита серосодержащим полимером является невозможность сорбции анионов (в нашем случае S_n^{2-}) цеолитами [15]. Поэтому в дальнейшем для такой модификации цеолита нами был использован специальный прием, заключающийся в замене щелочи (NaOH или KOH) на органическое основание – моноэтаноламин, который также используется для генерирования из серы анионов S_n^{2-} [16].

Цель настоящего исследования – моделирование процесса адсорбции в системе «твердое – жидкость», анализ применимости уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра для описания изотерм адсорбции ионов цинка, меди и никеля из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новый сорбент получен модификацией цеолита клиноптилолитового типа Холинского месторождения серосодержащим полимером [17, 18].

Следует учитывать, что цеолиты, в отличие от нефтекокса, обладают высокой теплотой гидратации – 2650 кДж/кг [15, 19], поэтому при их использовании теплота адсорбции может быть невысокой, что и было обнаружено экспериментально (поэтому в дальнейшем этот вопрос не обсуждается).

Экспериментальное исследование сорбции ИТМ выполняли по следующей методике. Шейкером S-3.02.08.М встряхивали 3 ч навеску модифицированного цеолита массой 0,2 г с соевым раствором исследуемого металла объемом 20 мл. Концентрация оставшихся ИТМ определялась дитизоновым методом с помощью анализатора жидкости Флюорат-02 [20]. Величину C_k ионов Cu определяли фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-3-30МЗ. Для снятия изотерм сорбции в статических условиях использовали метод постоянных навесок сорбента с разными C_0 ИТМ.

Значение величины сорбции A , мг/г, оценивалось по изменению содержания ИТМ в бидистиллированном водном растворе:

$$A = V(C_0 - C_k) / m,$$

где C_0 и C_k – начальная и конечная концентрации ионов металлов в растворе соответственно, мг/л.

Выполнен большой объем экспериментальных исследований. Для рассматриваемых ИТМ установили оптимальные значения всех влияющих на сорбцию параметров (рН, C_0 , температура раствора, время сорбции), которые обеспечивают наибольшие значения сорбционной емкости разработанного сорбента [17, 18, 21–23].

Для всех ИТМ использовался водный раствор с рН = 3, получаемый при разведении бидистиллированной водой модельных государственных стандартных образцов исследуемых солей до нужной концентрации. Проводили не менее трех экспериментов для каждого значения C_0 . При отклонении результатов эксперимента более чем на 10% осуществлялись дополнительные опыты. Точки, представленные на графиках, – среднее арифметическое значение экспериментальных данных.

Параметры линеаризованных уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра находили в пакете Statgraphics Plus. Достоверность моделей оценивали по величине коэффициента детерминации R^2 , который определял процент экспериментальных данных, соответствующих выбранному теоретическому уравнению.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Линеаризованное уравнение Фрейндлиха, описывающее изотерму адсорбции, записывается в виде равенства [7]:

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_0. \quad (1)$$

Значения параметров уравнения (1) находили с использованием пакета Statgraphics Plus. Была получена линейная регрессия, описывающая изотерму сорбции Cu^{2+} (рис. 4). Коэффициент R^2 , %, указан в табл. 1.

$$\lg A = 0,959 + 0,149 \lg C_0 \quad (2)$$

$$\lg K = 0,959 \rightarrow K = 10^{0,959} = 9,093; \quad \frac{1}{n} = 0,149 \rightarrow n = 9,093.$$

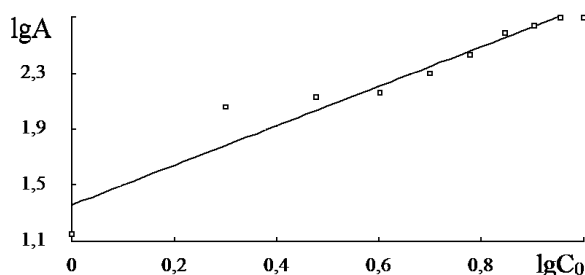


Рис. 4. Аппроксимации экспериментальной изотермы адсорбции Cu(II) линеаризованным уравнением Фрейндлиха (2)

Fig. 4. Approximations of the experimental adsorption isotherm of Cu(II) by the linearized Freundlich equation (2)

О достоверности регрессии можно также судить по рис. 5, на котором приведено сравнение экспериментальных значений $\lg A_e$, мг/г, со значениями $\lg A_p$, вычисленными по модели (2).

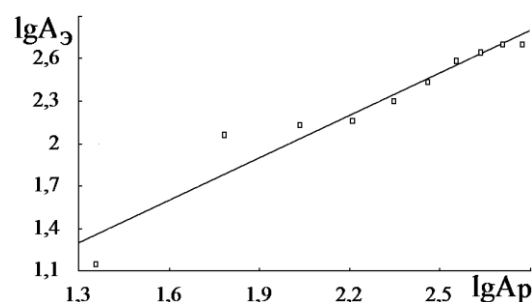


Рис. 5. Сопоставление вычисленных значений $\lg A_p$ по модели (2) с $\lg A_e$

Fig. 5. Comparison of the calculated values of $\lg A_p$ according to model (2) with $\lg A_e$

Таблица 1. Значение параметров уравнения Фрейндлиха
Table 1. Freundlich equation parameter values

Катион	Температура, T, °C								
	20			40			60		
	k	n	R ² , %	k	n	R ² , %	k	n	R ² , %
Zn ²⁺	101,531	1,038	93,20	101,368	1,038	93,20	114,196	1,117	89,31
Ni ²⁺	22,767	0,706	92,76	67,019	0,832	81,23	100,302	0,947	77,56
Cu ²⁺	9,093	6,702	88,14	18,271	2,892	71,37	20,873	2,484	65,78

Линеаризованное уравнение Ленгмюра представлено в координатах C_0/A , C_0 [7]:

$$\frac{C_0}{A} = \frac{1}{A_\infty \cdot K_{\text{равн}}} + \frac{1}{K_{\text{равн}}} C_0 \quad (3)$$

Уравнение (3) аппроксимировано линейной регрессией:

$$\frac{C_0}{A} = 0,001 + 0,151 C_0 \quad (4)$$

$$\frac{1}{K_{\text{равн}}} = 0,151 \rightarrow K_{\text{равн}} = 150,6;$$

$$\frac{1}{A_\infty \cdot K_{\text{равн}}} = 0,001 \rightarrow A_\infty = \frac{1}{0,001 \cdot K_{\text{равн}}} = 6,640.$$

График регрессии (4) представлен на рис. 6. Коэффициент R^2 регрессии (4) указан в табл. 2.

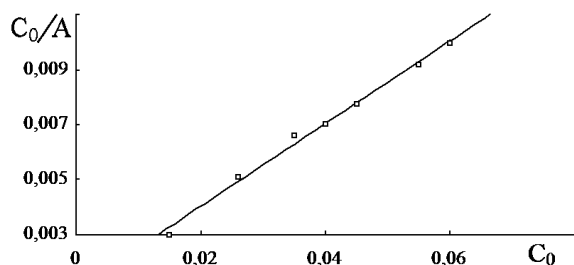


Рис. 6. Аппроксимация экспериментальной изотермы адсорбции Cu(II) линеаризованным уравнением Ленгмюра (4)

Fig. 6. Approximation of the experimental adsorption isotherm of Cu (II) by the linearized Langmuir equation (4)

О достоверности регрессии можно также судить по рис. 7, на котором представлено сравнение экспериментальных значений C_0/A_p с вычисленными по модели (4) значениями C_0/A_p .

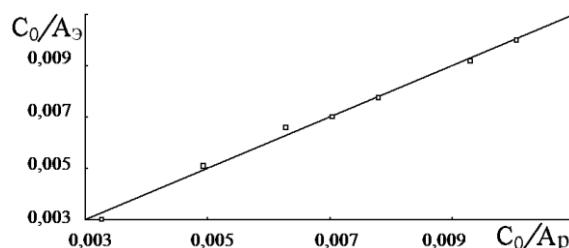


Рис. 7. Сопоставление значений C_0/A_p , вычисленных по модели (4), с экспериментальными данными C_0/A_p

Fig. 7. Comparison of calculated values of C_0/A_p according to model (4) with experimental data of C_0/A_p

Аппроксимация экспериментальной изотермы адсорбции Ni(II) при температуре 20 °C, pH = 3 уравнением Фрейндлиха представлена на рис. 8 и описывается регрессией:

$$\lg A = 1,357 + 1,416 \lg C_0 \quad (5)$$

$$\lg K = 1,357 \rightarrow K = 10^{1,357} = 22,767;$$

$$\frac{1}{n} = 1,416 \rightarrow n = 0,706.$$

Коэффициент R^2 для равенства (5) указан в табл. 1/

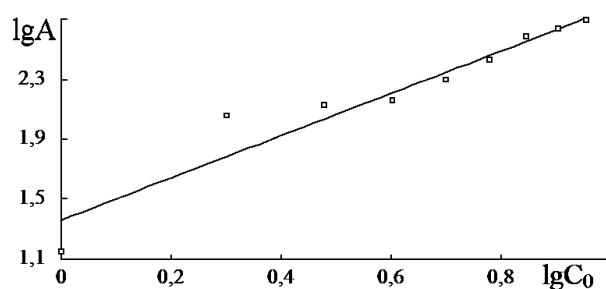


Рис. 8. Аппроксимация экспериментальной изотермы адсорбции Ni(II) уравнением Фрейндлиха в логарифмических координатах

Fig. 8. Approximation of the experimental adsorption isotherm of Ni(II) by the Freundlich equation in logarithmic coordinates

Таблица 2. Значение параметров уравнения Ленгмюра
Table 2. Langmuir equation parameter values

Катион	Температура, T, °C								
	20			40			60		
	A [∞] , мг/г	K равновес.	R ² , %	A [∞] , мг/г	K равновес.	R ² , %	A [∞] , мг/г	K равновес.	R ² , %
Zn ²⁺	Не описывается		12,26	Не описывается		12,26	Не описывается		29,10
Ni ²⁺	Не описывается		32,94	Не описывается		6,60	Не описывается		0,24
Cu ²⁺	6,640	150,6	99,35	6,636	206,438	98,41	7,640	76,099	92,12

О достоверности регрессии можно также судить по рис. 9, на котором представлено сравнение экспериментальных значений $\lg A_p$, мг/г, с вычисленными по модели (5) значениями $\lg A_p$.

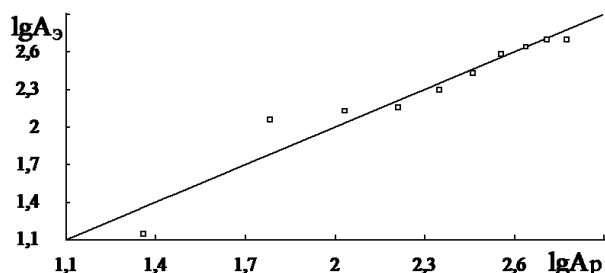


Рис. 9. Сопоставление вычисленных значений $\lg A_p$ по модели (5) с экспериментальными данными $\lg A_p$

Fig. 9. Comparison of the calculated values of $\lg A_p$ according to model (5) with experimental data of $\lg A_p$

Аппроксимация экспериментальной изотермы адсорбции $Zn(II)$ при температуре 20 °С, pH = 3 уравнением Фрейндлиха представлена на рис. 10 и описывается регрессией:

$$\lg A = 2,006 + 0,964 \lg C_0. \quad (6)$$

$$\lg K = 2,006 \rightarrow K = 10^{2,006} = 101,531;$$

$$\frac{1}{n} = 0,964 \rightarrow n = 1,0378.$$

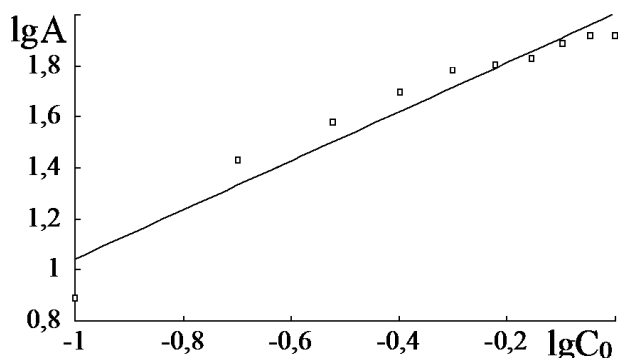


Рис. 10. Аппроксимация экспериментальной изотермы адсорбции ионов $Zn(II)$ линеаризованным уравнением Фрейндлиха (6)

Fig. 10. Approximations of the experimental adsorption isotherm of $Zn(II)$ by the linearized Freundlich equation (6)

Коэффициент R^2 для регрессии (6) см. в табл. 1. О достоверности регрессии можно также судить по рис. 11, на котором представлено сравнение экспериментальных значений $\lg A_p$, мг/г, со значениями $\lg A_p$, вычисленными по модели (6).

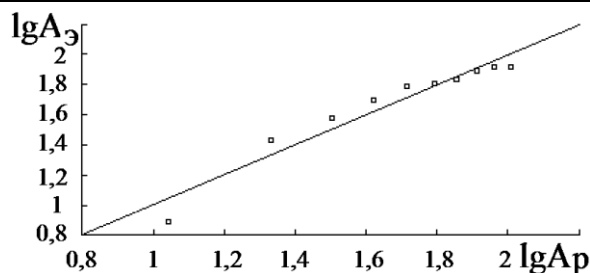


Рис. 11. Сопоставление вычисленных значений $\lg A_p$ по модели (6) с $\lg A_p$

Fig. 11. Comparison of the calculated values of $\lg A_p$ according to model (6) with $\lg A_p$

Аналогично изложенному было выполнено моделирование изотерм сорбции изучаемых ИТМ при температурах 40 и 60 °С. Результаты компьютерного исследования представлены в табл. 1 и 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что изотермы сорбции Zn^{2+} цеолитом Холинского месторождения модифицированным серосодержащим полимером довольно точно описываются классическим уравнением Фрейндлиха при температуре водного раствора от 20 до 40 °С, а изотермы Ni^{2+} – при $T = 20$ °С (см. табл. 1). Ввиду невысокого значения R^2 для описания изотерм сорбции Cu^{2+} уравнение Фрейндлиха использовать нецелесообразно. В этом случае лучше применять регрессионные модели аппроксимации экспериментальных данных [18, 21–23].

Изотермы сорбции Cu^{2+} модифицированным цеолитом Холинского месторождения достаточно точно описываются классическим уравнением Ленгмюра, что следует из данных, представленных в табл. 2. Причем с увеличением температуры модельного раствора константа равновесия и равновесная адсорбционная емкость возрастают, а точность описания убывает. Изотермы сорбции Zn^{2+} , Ni^{2+} не подчиняются уравнению Ленгмюра (R^2 не превышает 33%), что можно объяснить преобладанием комплексно-координационного механизма сорбции над ионнообменным.

Разницу в поведении ионов Cu^{2+} по сравнению с Zn^{2+} , Ni^{2+} можно объяснить с привлечением теории «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона, которая в настоящее время широко используется в химии координационных соединений [24, 25]. Согласно этому принципу, ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} относятся к кислотам промежуточной жесткости, а ион Cu^{2+} некоторые авторы² относят также к кислотам промежуточной жесткости, а другие³ – к «мягким» кислотам Льюиса. Сообразно

²Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарноковский А.Д. Координационная химия: учеб. пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.

³Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии: учеб. пособие. Л.: Химия, 1991. 560 с.

принципу ЖМКО «мягкие» кислоты дают наиболее прочные соединения с мягкими основаниями, поэтому ионы Cu^{2+} прочно связываются с атомами серы полимера, а ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} связываются не только с атомами серы, но и с атомами кислорода (жесткое основание) цеолитной матрицы и могут

перемещаться по поверхности сорбента «в поиске более удобных для координации мест». Таким образом, для ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} нарушается один из принципов теории Ленгмюра – локализация сорбата на поверхности сорбента. Видимо, по этой причине уравнение Ленгмюра для них «не работает».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Общая токсикология / под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова. М.: Медицина, 2002. 606 с.
2. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. М.: Наука, 1984. 152 с.
3. Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Атаева Н.И. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 89–96.
4. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
5. Burba P. Anion exchangers functionalized by chelating agents (AnChel) for preconcentration of trace elements: capabilities and limitations // Fresenius Journal Analytical Chemistry. 1991. Vol. 341. Issue 12. P. 709–715. <https://doi.org/10.1007/BF00321572>
6. Рафиков С.Р. Особенности свойств серосодержащих полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. (А) XXI. N 11. С. 2518–2528.
7. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах: монография. М.: Физматлит, 2013. 624 с.
8. Lucke H. Aliphatic Polysulfides. Publisher Hu-thing & Wepf, Verlag Basel, 1994.
9. Хакимуллин Ю.Н., Минкин В.С., Полютин Ф.М., Дербердеев Т.Р. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение. М.: Наука, 2007. 300 с.
10. Дарманская Т.А., Корчевин Н.А., Асламова В.С. Утилизация зольных отходов // Экология и промышленность России. 2010. N 1. С. 39–41.
11. Пат. № 2475299. Российская Федерация. Способ получения серосодержащих сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов / А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, С.В. Терек [и др.]; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный университет путей сообщения; заявл. 27.12.2010; опубл. 20.02.2013. Бюл. № 5.
12. Рединова А.В., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Извлечение ионов тяжелых металлов серосодержащими полимерными сорбентами // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. N 1 (72). С. 113–116.
13. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Новый подход к реализации адсорбционных свойств лигнина: получение серосодержащих сорбентов для ионов тяжелых металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. Вып. 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.15372/>
14. Пат. № 2558896, Российская Федерация. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов / Е.А. Чернышева, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, О.Н. Игнатова, И.Б. Розенцвейг, Руссавская Н.В. [и др.]; заявл. 06.06.2014; опубл. 10.08.2015. Бюл. № 22.
15. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 82 с.
16. Deryagina E.N., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Sukhomazova E.N., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. Thiylolation of polyelectrophiles with sulfur in hydrazine – hydrate – amine systems // Russian Journal of General Chemistry. 2005. Vol. 75. Issue 2. P. 194–199. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0197-y>
17. Пат. № 2624319, Российская Федерация. Способ получения сорбента для извлечения соединений тяжелых металлов из сточных вод / М.В. Обуздина, Е.А. Руш, А.В. Днепровская, Л.В. Шалунц, О.Н. Игнатова, Е.П. Леванова, В.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный университет путей сообщения; заявл. 30.03.2016; опубл. 03.07.2017. Бюл. № 19.
18. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А. Моделирование процесса адсорбции в системе жидкость – твердое тело: регрессионный анализ извлечения меди из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 2. С. 351–359.
19. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов: монография. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
20. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / пер. с польского И.В. Матвеевой, А.А. Немодрука; под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1971. 502 с.
21. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Руш Е.А. Регрессионные модели извлечения ионов никеля из водных растворов модифицированным цеолитом // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-31): сб. тр. XXXI Междунар. науч. конф. (г. Санкт-Петербург, 10–14 сентября 2018 г.). В 12 т. Т. 10. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2018. С. 37–40.
22. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Грабельных В.А., Асламов А.А. Регрессионные модели процесса адсорбции ионов цинка из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, мо-

дифицированным серосодержащим полимером // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 29–38. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

23. Aslamova V.S., Chernysheva E.A., Grabel'nykh V.A., Levanova E.P., Russavskaya N.V. Regression analysis of the regularities of extraction of zinc and cadmium ions from aqueous solutions with a sulfur-based sorbent based on lignin // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.

2018. Vol. 8. No. 4. P. 174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

24. Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы: монография. М.: Физматлит, 2011. 400 с.

25. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений: монография. Л.: Наука, 1990. 259 с.

REFERENCES

1. *General toxicology*. Kurlyandskii BA, Filov VA (eds.) Moscow: Meditsina; 2002. 606 p. (In Russian)

2. Chekushin VS, Borbat VF. *Extraction of noble metals by sulfides and sulfoxides*. Moscow: Nauka; 1984. 152 p. (In Russian)

3. Zeynalov RZ, Tatayeva SD, Atayeva NI. Pre-concentration and determination of copper, zinc and cadmium chelating modified sorbent. *Analitika i kontrol = Analytics and Control*. 2013;17(1):89–96. (In Russian)

4. Myasoedova GV, Savvin SB. *Chelating sorbents*. Moscow: Nauka; 1984. 171 p. (In Russian)

5. Burba P. Anion exchangers functionalized by chelating agents (AnChel) for preconcentration of trace elements: capabilities and limitations. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1991;341(12):709–715. <https://doi.org/10.1007/BF00321572>

6. Rafikov SR. Peculiarities of properties of Sulphur containing polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science. Series A*. 1979;21(11):2518–2528. (In Russian)

7. Tovbin Yu.K. *Molecular Theory of Adsorption in Porous Bodies*. Moscow: Fizmatlit; 2013. 624 p. (In Russian)

8. Lucke H. *Aliphatic Polysulfides*. Publisher Huthing & Wepf, Verlag Basel; 1994.

9. Hakimullin YuN, Minkin VS, Polyutin FM, Derberdeev TR. *Sealants based on polysulfide oligomers. Synthesis, properties, application*. Moscow: Nauka; 2007. 301 p. (In Russian)

10. Darmanskaya TA, Korchevin NA, Aslamova VS. Recycling of ashy waste products. *Ekologiya i promyshlennost Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2010;1;39–41. (In Russian)

11. Redinova AV, Ignatova ON, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV, Terek SV, et al. *Method for producing sulfur sorbents for wastewater treatment of heavy metals*. Patent RF, no. 2475299; 2013. (In Russian)

12. Redinova AV, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Korchevin NA. Extraction of heavy metal ions from water solutions by sulfur-containing polymer sorbents. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2013;1:113–116. (In Russian)

13. Chernysheva EA, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV, Rozencvejg IB, Korchevin NA.

New Approach to the Realisation of Adsorption Properties of Lignin: Preparation of Sulphur-Containing Sorbents for Heavy Metal Ions. *Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. 2017;25(3):327–332. (In Russian) <https://doi.org/10.15372/KhUR20170312>

14. Chernysheva EA, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Ignatova ON, Rozentsvejg IB, Russavskaya NV, et al. *Method of producing sorbent for removing heavy metals from waste water*. Patent RF, no. 2558896. (In Russian)

15. Chelishchev NF, Berenshtein BG, Volodin VF. *Zeolites are a new type of mineral raw materials*. Moscow: Nedra; 1987. 82 p. (In Russian)

16. Deryagina EN, Levanova EP, Grabel'nykh VA, Sukhomazova EN, Russavskaya NV, Korchevin NA. Thiylation of polyelectrophiles with sulfur in hydrazine – hydrate – amine systems. *Russian Journal of General Chemistry*. 2005;75(2):194–199. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0197-y>

17. Obuzdina MV, Rush EA, Dneprovskaya AV, Shalunts LV, Ignatova ON, Levanova EP, et al. *Method of obtaining a sorbent to extract heavy metals from wastewater*. Patent RF, no. 2624319; 2016. (In Russian)

18. Aslamova VS, Shalunc LV, Obuzdina MV, Grabel'nykh VA. Modelling the process of adsorption in the liquid-solid system: Regression analysis of copper extraction from aqueous solutions by zeolite from the Kholinskoye deposit modified by a sulphur-containing polymer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2019;9(2):351–359. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359>

19. Karnaukhov AP. *Adsorption. Texture of dispersed and porous materials*. Novosibirsk: Nauka; 1999. 470 p. (In Russian)

20. Marchenko Z. *Photometric determination of elements*. Moscow: Mir; 1971. 376 p.

21. Aslamova VS, Shalunc LV, Obuzdina MV, Rush EA. Regression models for the extraction of nickel ions from aqueous solutions by modified zeolite. In: *Matematicheskie metody v tekhnike i tekhnologiyah: sbornik trudov XXXI mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii = Mathematical methods in engineering and technology: Proceedings of XXXI International Scientific Conference*. 10–14 Septem-

ber, 2018. St. Petersburg: Polytechnical University; 2018, vol. 10, p. 37–40. (In Russian)

22. Aslamova VS, Shalunc LV, Grabel'nykh VA, Aslamov AA. Regression models of zinc ion adsorption from aqueous solutions on zeolite from Kholinski deposit, modified with a sulphur-containing polymer. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(1):29–38. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-29-38>

23. Aslamova VS, Chernysheva EA, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Russavskaya NV. Regression analysis of the regularities of extraction of zinc

and cadmium ions from aqueous solutions with a sulfur-based sorbent based on lignin. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(4):174–183. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-174-183>

24. Mamonova MV, Prudnikov VV, Prudnikova IA. *Surface physics. Theoretical models and experimental methods*. Moscow: Fizmatlit; 2011. 400 p. (In Russian)

25. Kukushkin VYu, Kukushkin YuN. *Theory and practice of synthesis of coordination compounds*. Leningrad: Nauka; 1990. 259 p. (In Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Асламова Вера Сергеевна,

д.т.н., профессор,
Иркутский государственный университет
путей сообщения,
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
✉ e-mail: aslamovav@yandex.ru

Шалунц Лиана Валерьевна,

соискатель,
Центр охраны окружающей среды ВСЖД –
филиал ОАО «РЖД»,
664033, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 7,
Российская Федерация,
e-mail: liana_shalunc@list.ru

Асламов Александр Анатольевич,

к.т.н., доцент,
Ангарский государственный технический
университет,
665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60,
Российская Федерация,
e-mail: aaa_mx@angtu.ru

Грабельных Валентина Александровна,

к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

*Статья поступила в редакцию 07.07.2020;
одобрена после рецензирования 21.09.2020;
принята к публикации 30.11.2020.*

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vera S. Aslamova,

Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Irkutsk State Transport University,
15, Chernyshevsky St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: aslamovav@yandex.ru

Liana V. Shalunc,

Applicant,
Center of environmental protection
of East Siberian railway – branch of JSC "RRW",
7, Karl Marx St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
e-mail: liana_shalunc@list.ru

Alexander A. Aslamov,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Angarsk State Technical University,
60, Tchaikovsky St., Angarsk, 665835,
Russian Federation,
e-mail: aaa_mx@angtu.ru

Valentina A. Grabel'nykh,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regard-
ing the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

*The article was submitted 07.07.2020;
approved after reviewing 21.09.2020;
accepted for publication 30.11.2020.*