

Таким образом, последовательное нанесение оксида празеодима и кобальтита лантана-стронция на поверхность электродов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$  приводит к значительному уменьшению эффективного поляризационного сопротивления.

1. Stonehart P. // Proc. 1st Europ.SOFC Forum (Lucerne, Switzerland, 3–7.10.1994). P.15.
2. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978.
3. Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. Высокотемпературный электролиз газов, М., 1988.
4. Takahashi T., Iwahara H. // Rep. of Special Project Research Under Grant in Aid of Scientific Research of the Ministry of Education, Science and Culture. Japan, 1980. P.727.
5. Sasaki K., Goedickemeier M., Bohac P., Orliukas A., Gauckler L.J. // Proc. 5th IEA Workshop (Juelich, Germany, 2–4.3.1993). P.187.
6. Nicolaev A.V., Kharton V.V., Naumovich E.N., Vecher A.A. // Proc. 1 Europ.SOFC Forum (Lucerne, Switzerland, 3–7.10.1994). P.415.
7. Isenberg A.O. // Sol. State Ionics. 1981. V.3/4. P.431.
8. Фадеев Г.И., Перфильев М.В. // Электродные процессы в твердоэлектролитных системах. Свердловск, 1988, С.85.
9. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П., Демин А.К., Николаев А.В. // Электрохимия. 1992. Т.28. №11. С.1693.
10. Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990.
11. Хартон В.В., Наумович Е.Н. // Электрохимия. 1993. Т.29. №12. С.1481.

УДК 546.47:66.08:628.16

Н.В. ГАЛИЦКИЙ, В.В. ЯСИНЕЦКИЙ, В.А. ОГОРОДНИКОВ

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ НА КАТИОНИТЕ КУ-2×8

The sorption processes of zinc ions on  $\text{H}^+$ - and  $\text{Na}^+$ -forms of KY-2×8 cation-exchange resin both in static and dynamic regimes from the solutions, containing  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  with initial concentrations 0,02–0,15, 0,2–2, 2–6 grams per liter respectively are delt with. It has been shown that degree of the extraction of zinc ions from the solution in static regime is little dependent on the composition of the solution and the form of ion-exchange resin. The conclusion has been made that  $\text{H}^+$ - or mixed  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ -forms of ion-exchange resin are more preferable ones for purification of sewage in dynamic regime, especially in those cases, when the initial concentration of zinc ions is small and that of sodium ions is high.

### Введение

Проблема очистки сточных вод помимо экологического аспекта имеет еще и экономическую сторону — при сбросе предприятием большого объема стоков с концентрацией тяжелых металлов даже ниже ПДК имеют место значительные потери дефицитного сырья. Поэтому изучение вопроса очистки низкоконтентрированных стоков представляет особый интерес. Очистка сточных вод широко применяющимся в настоящее время реагентным способом в принципе позволяет удовлетворительно решить задачу снижения содержания ионов тяжелых металлов в сбрасываемых стоках ниже ПДК. Однако при таком способе очистки часто оказывается труднорешаемой проблема возврата цветных металлов в производство, т.е. экономическая сторона рассматриваемого вопроса. По этой причине особого внимания заслуживает изучение ионообменного метода очистки, позволяющего вернуть сорбированные ионы в первоначальной химической форме.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов сорбции ионов цинка из растворов, содержащих сульфаты цинка, натрия и серную кислоту. Выбор состава и диапазона варьирования концентраций компонентов раствора был обусловлен технологическими условиями, существующими на Могилевском заводе искусственного волокна им. Куйбышева.

### Материал и методика

Для проведения опытов использовали следующие вещества: сульфат цинка семиводный (х.ч.), серную кислоту (х.ч.), сульфат натрия безводный (ч.), воду дистиллированную, трилон Б. Процессы сорбции ионов цинка изучали на катионите КУ-2×8 в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -формах в статическом и динамическом режимах. Под-

готовку ионита к работе проводили по общепринятой методике. Масса ионита, используемого для проведения эксперимента, составляла 4 г в сухом состоянии, рабочая обменная емкость этого количества катионита — около 15 ммоль эквивалентов. При проведении опытов в статическом режиме катионит заливали определенным объемом раствора, содержащего  $ZnSO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , и оставляли в контакте с раствором на сутки, периодически перемешивая, после чего раствор декантировали и определяли в нем концентрацию ионов цинка, натрия и pH. В опытах, выполненных в динамическом режиме, соответствующее количество раствора пропускали через колонку с ионитом со скоростью 2 мл/мин, после чего в фильтрате определяли общее содержание цинка. Отношение диаметра колонки к высоте слоя ионита в динамическом эксперименте равнялось 0,125. Линейная скорость движения фронта раствора составляла 2,2 см/мин.

Для проведения опытов брали такой объем раствора, чтобы в нем содержалось 5 ммоль (экв) всех катионов ( $Zn^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $Na^+$ ), находящихся в растворе. Содержание цинка в растворах до и после опыта определяли трилонометрически по методике, изложенной в [1]. Величину pH измеряли на универсальном иономере ЭВ-74 с помощью стеклянного электрода. Тот же ионномер применяли и для оценки содержания ионов  $Na^+$  с использованием натрий-селективного электрода в качестве индикаторного. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в насыщенном при 25 °С растворе KCl. Степень извлечения цинка  $\alpha$  в статическом режиме определяли по формуле  $\alpha = (C_{исх} - C) / C_{исх}$ , где  $C_{исх}$  и  $C$  — концентрации ионов  $Zn^{2+}$  до и после опыта соответственно, а в динамическом — по формуле  $\alpha = (n_{исх} - n) / n_{исх}$ , где  $n_{исх}$  и  $n$  — количество моль (экв) ионов  $Zn^{2+}$  до и после опыта соответственно.

В настоящей работе для обозначения исходного состава растворов используются обозначения, принятые в теории планирования эксперимента: минимальная концентрация компонента обозначена знаком “-”, максимальная — знаком “+”. Для исследования процессов сорбции ионов цинка использовали растворы со следующими исходными концентрациями компонентов:

$Zn^{2+}$ , г/л	$H_2SO_4$ , г/л	$Na_2SO_4$ , г/л
-(0,02)	-(0,2)	-(2)
+(0,15)	-(0,2)	-(2)
-(0,02)	+(2)	-(2)
-(0,02)	-(0,2)	+(6)
+(0,15)	+(2)	-(2)
+(0,15)	-(0,2)	+(6)
-(0,02)	+(2)	+(6)
+(0,15)	+(2)	+(6)

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили по известным методикам [2,3]. Доверительные интервалы рассчитаны для 95%-го доверительно уровня.

### Результаты и их обсуждение

Результаты изучения сорбции ионов цинка из растворов, содержащих  $ZnSO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ , представлены в табл. 1–4 и на рисунке.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2, при варьировании концентраций компонентов раствора в изучаемых пределах степень извлечения ионов цинка в статическом режиме практически не зависит от состава раствора. Значения степеней извлечения ионов цинка из растворов одинакового состава катионитами в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формах отличаются друг от друга незначительно, с практической точки зрения эту разницу можно считать малосущественной. Близость величин степени извлечения цинка из растворов, имеющих различный состав, позволяет сделать вывод о наличии прямой зависимости остаточных концентраций ионов цинка в растворе от исходных концентраций. Как видно из табл. 1, остаточная концентрация ионов цинка заметно больше в том случае, когда исходное содержание цинка в растворе составляет около 150 мг/л. Аналогичная тенденция прослеживается, хотя и менее четко, при анализе результатов сорбции на катионите в  $H^+$ -форме (см. табл. 2).

Остаточные концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в растворах, находившихся в контакте с ионитом в статических условиях, являются по сути равновесными концентрациями и в принципе могут не совпадать со значениями остаточных концентраций в растворах, очистка которых проводилась в динамическом режиме. Следствием этого может быть различие в степени извлечения цинка. В табл. 3 приведены значения степени извлечения ионов  $Zn^{2+}$  из растворов в динамическом режиме на катионитах в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формах. Сопоставление экспериментальных результатов, полученных в динамическом и статическом режимах, показывает, что при использовании катионита в  $H^+$ -форме степень извлечения цинка практически не зависит от режима сорбции. При работе с катионитом в  $Na^+$ -форме результаты отличаются: при очистке раствора состава  $-++$  степень извлечения цинка составляет 0,77 в динамическом режиме и превышает 0,96 в статическом.

Таблица 1

Изменение концентраций и степень извлечения ионов  $Zn^{2+}$  при их сорбции на катионите в  $Na^+$ -форме

Состав раствора	Концентрация ионов цинка, мг/л		Степень извлечения цинка
	до опыта	после опыта	
---	$22 \pm 1$	< 1	> 0,95
+--	$153,5 \pm 1,4$	$4,8 \pm 1,4$	$0,97 \pm 0,01$
-+-	$22 \pm 1$	< 1	> 0,95
--+	$17,8 \pm 1,2$	< 1	> 0,94
+-	$151 \pm 1$	$2 \pm 1$	$0,98 \pm 0,01$
++-	$153,5 \pm 1,3$	$3,4 \pm 1,3$	$0,98 \pm 0,01$
-++	$22,8 \pm 1,7$	< 1	> 0,96
+++	$154 \pm 2$	$4 \pm 2$	$0,97 \pm 0,01$

Была сделана попытка объяснить такое различие более медленной кинетикой сорбции ионов цинка катионитом в  $Na^+$ -форме, т.е. большим временем установления равновесия между ионами  $Zn^{2+}$  в растворе и фазе ионита, который первоначально находился в  $Na^+$ -форме, по сравнению с тем случаем, когда ионит первоначально находился в  $H^+$ -форме. Проведенные исследования показали, однако, что кинетические закономерности процесса сорбции, изученные в статических условиях, одинаковы для обеих форм ионита, что свидетельствует об одном и том же времени, необходимом для наступления равновесия, независимо от исходной формы ионита.

Таблица 2

Изменение концентраций и степень извлечения ионов  $Zn^{2+}$  при их сорбции на катионите в  $H^+$ -форме

Состав раствора	Концентрация ионов цинка, мг/л		Степень извлечения цинка
	до опыта	после опыта	
---	$20 \pm 1$	< 1	> 0,95
+--	$152,5 \pm 1,4$	< 1	> 0,99
-+-	$22 \pm 1$	< 1	> 0,95
--+	$19,0 \pm 1,2$	< 1	> 0,95
+-	$151 \pm 1$	1	$0,99 \pm 0,01$
++-	$153,5 \pm 1,3$	$1,6 \pm 1,3$	$0,99 \pm 0,01$
-++	$22,8 \pm 1,7$	< 1	> 0,96
+++	$154 \pm 2$	< 2	> 0,99

На рисунке представлена зависимость степени извлечения цинка в статическом режиме на катионитах в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формах от времени. Проверка значимости различия величин степени извлечения цинка из растворов на катионитах в разных формах с использованием t-критерия показала, что для 95%-го доверительного уровня экспериментальные результаты, полученные при использовании ионитов в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формах, почти не различаются. Доверительный ин-

тервал для каждого из значений степени извлечения цинка равен  $\pm 0,5$ . Как видно из рисунка, независимо от формы ионита степени извлечения цинка не ниже 0,95 в статических условиях удается достичь в течение 3 мин. Это время не превышает времени прохождения фронта раствора  $-++$  через слой ионита в динамическом эксперименте (3,5 мин). Таким образом, предположение о различной скорости сорбции ионов цинка из растворов, имеющих состав  $-++$ , ионитами, которые вначале находятся в  $\text{Na}^+$ - и  $\text{H}^+$ -формах, не подтверждается экспериментально.

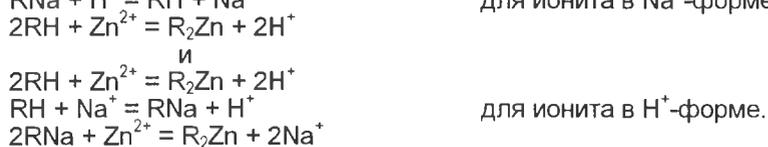
Таблица 3

Степень извлечения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  из растворов в динамическом режиме

Состав раствора	Степень извлечения ионов цинка из раствора	
	на катионите в $\text{H}^+$ -форме	на катионите в $\text{Na}^+$ -форме
---	1	$0,98 \pm 0,02$
+--	$0,998 \pm 0,002$	$0,998 \pm 0,002$
-+-	$0,97 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,03$
--+	$0,97 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,03$
++-	1	$0,995 \pm 0,005$
+ - +	$0,997 \pm 0,006$	$0,965 \pm 0,006$
- + +	$0,95 \pm 0,04$	$0,77 \pm 0,04$
+ + +	$0,99 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,01$

Если при обсуждении процессов, протекающих при очистке кислых растворов от ионов цинка на катионитах в  $\text{Na}^+$ -форме, пренебречь возможностью активного участия ионов водорода в процессах сорбции-десорбции, то результаты, полученные в статических условиях, могут показаться неожиданными по той причине, что ион  $\text{Na}^+$  имеет несколько большее сродство к иониту, чем ион  $\text{H}^+$ . Так, в работе [4] приводятся следующие значения коэффициентов обмена для реакций  $\text{RH} + \text{A}^+ = \text{RA} + \text{H}^+$  и  $2\text{RH} + \text{A}^{2+} = \text{R}_2\text{A} + 2\text{H}^+$  на сильнокислотных катионитах:  $\text{Li}^+(0,8) < \text{H}^+ < \text{Na}^+(1,5) < \text{Mg}^{2+}(3) < \text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$  (4). Вследствие этого равновесная концентрация ионов цинка в растворе должна была бы быть большей (а степень извлечения меньшей), если сорбция проводится на ионите в  $\text{Na}^+$ -форме, так как при одних и тех же прочих условиях равновесие процесса  $2\text{RNa} + \text{Zn}^{2+} = \text{R}_2\text{Zn} + 2\text{Na}^+$  должно быть несколько больше смещено влево по сравнению с процессом  $2\text{RH} + \text{Zn}^{2+} = \text{R}_2\text{Zn} + 2\text{H}^+$ .

Близкие же величины степени извлечения ионов цинка при сорбции на катионитах в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -формах в статических условиях, очевидно, указывают на наличие параллельно протекающих процессов:



В результате протекания этих процессов ионит переходит в смешанную водородно-натриевую форму и независимо от исходной формы катионита сорбция ионов  $\text{Zn}^{2+}$  может происходить в результате замещения ими как ионов  $\text{H}^+$ , так и ионов  $\text{Na}^+$  в матрице ионита, что и приводит к одинаковым значениям степени извлечения.

Такое предположение подтверждается экспериментальными результатами. В табл. 4 представлены данные об изменении в ходе опыта pH растворов и концентраций ионов  $\text{Na}^+$ , полученные из ионометрических измерений. Следует отметить, что концентрации ионов натрия не очень точны (особенно в области больших концентраций, где, по-видимому, возможен выход за пределы интервала линейной зависимости потенциала натрий-селективного электрода от pH) и требуют дополнительной проверки. Вместе с тем результаты этих изме-

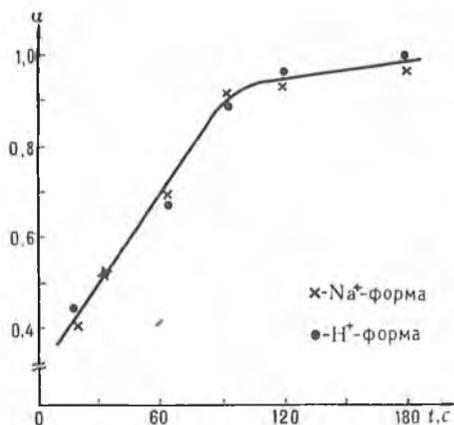
рений позволяют проследить за участием ионов  $H^+$  и  $Na^+$  в процессах сорбции– десорбции.

Таблица 4

Изменение рН и концентрации ионов  $Na^+$  при контакте растворов с ионитом в  $Na^+$ -форме в статических условиях

Состав раствора	рН		Концентрация ионов натрия, моль/л	
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта
— — —	2,75	3,2	$0,019 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,002$
+ — —	2,75	3,2	$0,019 \pm 0,002$	$0,022 \pm 0,002$
- + -	1,7	2,1	$0,019 \pm 0,002$	$0,035 \pm 0,003$
- - +	2,9	3,3	$0,066 \pm 0,009$	$0,071 \pm 0,007$
+ + -	1,7	2,1	$0,020 \pm 0,003$	$0,041 \pm 0,004$
+ - +	2,9	3,25	$0,066 \pm 0,009$	$0,066 \pm 0,006$
- + +	1,8	2,15	$0,07 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
+ + +	1,8	2,2	$0,063 \pm 0,009$	$0,097 \pm 0,009$

Анализ результатов измерений, приведенных в табл. 4, показывает, что в зависимости от состава раствора рН увеличивается на 0,35–0,45, что соответствует уменьшению концентрации ионов  $H^+$  в 2,2–2,8 раза (или степени сорбции ионов водорода 40–55%). Таким образом, примерно половина ионов водорода от их первоначального количества сорбируется на катионите, вытесняя в раствор эквивалентное количество ионов натрия. Как свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 4, при контактировании с ионитом в  $Na^+$ -форме раствора с исходной концентрацией  $H_2SO_4$  200 мг/л концентрация ионов натрия в нем возрастает незначительно. Если же исходная концентрация серной кислоты в растворе достигает 2000 мг/л, то имеет место заметное увеличение концентрации ионов натрия.



Зависимость степени извлечения ионов цинка от времени в статическом режиме

Полученные результаты позволяют выдвинуть гипотезу для объяснения аномально низкого значения степени извлечения ионов цинка из раствора состава —++ на катионите в  $Na^+$ -форме в динамическом режиме. При прохождении раствора —++ через слой катионита в  $Na^+$ -форме преимущественно происходит сорбция ионов  $H^+$  из-за их высокой концентрации и постепенное обогащение раствора ионами натрия при одновременном уменьшении кислотности. Как уже отмечалось, такие изменения должны приводить к уменьшению степени извлечения цинка из

раствора из-за более высокого сродства к иониту ионов  $Na^+$  по сравнению с ионами  $H^+$ . При движении фронта раствора через колонку с ионитом фронтальный слой раствора находится в самых неблагоприятных условиях для сорбции ионов цинка: малая концентрация ионов  $Zn^{2+}$ , высокая концентрация ионов  $Na^+$  в растворе, ионы натрия, сорбированные на поверхности ионита. Вероятно, “проскок” ионов цинка происходит именно при выходе из колонки первых порций раствора, поскольку последующие слои соприкасаются с ионитом, который уже находится в смешанной водородно-натриевой форме, что создает более благоприятные условия для сорбции цинка.

Обращает на себя внимание также и сравнительно более низкая степень извлечения ионов цинка из раствора —+- на катионите в  $Na^+$ -форме (см. табл. 3), что является еще одним подтверждением сделанного предположения о влиянии ионов водорода при их относительно высоких исходных концентрациях на эффективность сорбции ионов  $Zn^{2+}$  на катионите в  $Na^+$ -форме.

При сорбции ионов цинка на катионите в  $H^+$ -форме в статических условиях pH уменьшается на 0,3–1,5 единиц в зависимости от состава исходного раствора; степень извлечения цинка, как видно из табл. 2, в большинстве случаев приближается к 1. Степень извлечения из раствора ионов натрия достигает 80–90%.

\*\*\*

1. Проведенные исследования позволяют сделать заключение о том, что при контакте с очищаемым раствором ионит независимо от его исходной формы переходит в смешанную водородно-натриевую форму, что является причиной близких значений степени извлечения цинка из растворов в статическом режиме ионитами, которые первоначально находятся как в  $Na^+$ , так и в  $H^+$ -форме.

2. В реальных промышленных условиях при неконтролируемом изменении концентраций компонентов в стоке более предпочтительной является  $H^+$ -форма ионита или смешанная водородно-натриевая форма. При очистке растворов с низкой концентрацией ионов цинка и высокой концентрацией сульфата натрия смешанная форма является особо предпочтительной.

3. Отработанный ионит находится в смешанной  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$ -форме. Раствор, образующийся при регенерации ионита в  $H^+$ -форму серной кислотой и содержащий  $ZnSO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ , может быть снова использован для коррекции состава осадительных ванн вискозного производства.

1. Анализ минерального сырья / Под общ. ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. 2 изд. Л., 1956.
2. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. 2 изд. М., 1986. Т. 1. С. 29.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., 1984.
4. Вулих А. И. Ионообменный синтез. М., 1973.

УДК 628.356.628.336.511.512

Н.С. РУЧАЙ, Р.М. МАРКЕВИЧ, И.А. ГРЕБЕНЧИКОВА, В.Н. ГРИНЬКО, Н.В. ГРИЦ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ИММОБИЛИЗОВАННОЙ МИКРОФЛОРОЙ

The process of biotechnological production waste water purification using immobilized on fibre carriers microorganisms was investigated. The highest level of chemical oxygen demand (COD) removal of 89,8% was obtained under anaerobic conditions.

Энергетические и экологические недостатки традиционных аэробных процессов очистки сточных вод [1] обуславливают необходимость исследований по разработке альтернативных бескислородных биологических процессов, имеющих ряд преимуществ: незначительные энергетические затраты; возможность одновременного получения биогаза; небольшой прирост биомассы активного ила и легкость его обезвоживания; возможность очистки концентрированных стоков.

Широкому распространению технологий анаэробной очистки сточных вод препятствует недостаточная изученность биологического процесса и его низкая скорость. Последний недостаток может быть в значительной степени нивелирован при использовании иммобилизованной микрофлоры.

В настоящей статье представлены результаты выполненного исследования процесса очистки сточных вод биотехнологического производства в анаэробных условиях иммобилизованной микрофлорой.

### Материал и методика

В качестве носителей для иммобилизации микроорганизмов-деструкторов использованы полиакрилонитрильное (нитрон) и полиамидное (капрон) волокна. Выбор носителей, удовлетворяющих требованиям по механической прочности и химической стойкости, обусловлен результатами проведенных нами исследований, а также имеющимися в литературе данными. Сорбционная емкость волокнистых носителей по дрожжевым клеткам (*Saccharomycetes*) достигает 500 мг/г, по бактериальным (*Pseudomonas*) — 200 мг/г по сухой массе.