

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ Cd (II) И Cr (VI) КОМПЛЕКСНЫМ ГУМИНОВЫМ
СОРБЕНТОМ: КИНЕТИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

© 2024 г. Е.В. Линкевич^{а,*}, В.М. Прокопюк^а

^а Отдел комплексных научных исследований Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, 185910, Россия

*e-mail: maltseva2@gmail.com

Поступила в редакцию 22.04.2023

После доработки 07.08.2023

Принята к публикации 12.08.2023

Изучена предельная насыщаемость гуминовых кислот ионами Fe(III) в процессе получения комплексного гуминового сорбента. Комплексный сорбент $GK_{\text{мод}}Fe$ сохраняет 16.5 ммоль/г функциональных групп гуминовых кислот от общего количества групп 25 ммоль/г, которые способны участвовать в обменных реакциях с ионами металлов. Предельная адсорбция Cd(II) сорбентом наблюдается через 5 ч контакта «сорбат – сорбент» и составляет 76 ± 2 мг/г. Увеличение времени контакта до 24 ч приводит к десорбции Cd(II) и снижению сорбционной обменной емкости сорбента до 55 ± 2 мг/г. Предельная адсорбция Cr(VI) наступает через 250 ч контакта «сорбат – сорбент». Присутствие Cd(II) в растворе не влияет на сорбцию Cr(VI) комплексным сорбентом, которая соответствует 61 ± 1 мг/г. Скорость адсорбции рассматриваемых ионов металлов описывается уравнением псевдопервого порядка и сопровождается смешанными диффузионными процессами. Окислительно-восстановительный потенциал системы сорбент+Cr(VI) снижается на 77 мВ и на 38 мВ – в системе сорбент+Cr(VI)+Cd (II) за время контакта 250 ч.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, диффузия, сорбент, кинетика сорбции, окислительно-восстановительный потенциал.

DOI: 10.31857/S0044453724020152, EDN: RCIDBD

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества являются природными органическими образованиями, участвующими в регуляции потоков загрязняющих ионов, антропогенных биоцидов и других соединений, попадающих и накапливающихся в окружающей среде [1, 2]. Растворимые и нерастворимые в воде фракции гуминовых веществ формируют особые структуры с минеральными частицами в результате физико-химических процессов. Высокое разнообразие минеральных компонентов в различных водоемах, почвах, торфах, углях создает условия существования специфических взаимодействий в системе гуминовое вещество – твердая минеральная фаза.

Fe- и Al-содержащие породы вступают во взаимодействие с органическим веществом,

источником которого являются почва, торф, уголь, сапрпель и др. В зависимости от степени зрелости и преобразованности гуминовые кислоты участвуют в формировании комплексной частицы и «захватывают» растворенные формы металла, образуя устойчивые агрегаты.

Общий отрицательный заряд частиц-мицелл объясняет свойства гуминовых кислот связывать катионы металлов и регулировать их перемещение [3–12]. Адсорбционные емкости других сорбентов природного происхождения незначительно различаются между собой (лигнин – 25.4 мг/г, активированный уголь – 27.3 мг/г, GK-Fe₃O₄ – 18.3 мг/г) [6, 13, 14]. Сорбция катионов тяжелых металлов гуминовыми кислотами стала основой поисковых работ получения высокосорбционных композитов на основе минеральных или углеродных частиц

[15–17]. Продолжительность оценки связывающих свойств гуминовых сорбентов в большинстве случаев не превышает 48 ч, что является недостаточным для определения механизма взаимодействия с сорбатом. Также адсорбция ионов металлов гуминовыми кислотами или их модифицированными продуктами ярко зависит от pH [2].

Изучение сорбции анионов металлов Cr(VI) гуминовыми кислотами представляет значительный интерес из-за их одинаковых зарядов [18–19]. Например, нанесение гуминовых кислот на магнитные пористые углеродные поверхности является одним из технологических способов удаления Cr(VI) из загрязненных вод [20]. Обычно принимается, что сорбция анионов происходит только после окислительно-восстановительного превращения в катион данного металла. Сами гуминовые кислоты слабо сорбируют анионы и являются промежуточным компонентом в механизме удаления Cr(VI) [16, 21–24].

Роль гуминовых кислот в комплексной системе минеральная частица – гуминовые кислоты – ионы тяжелых металлов считается вторичной. Принято считать, что минеральные частицы выполняют основную функцию сорбировать ионы металлов. Гуминовые кислоты могут увеличивать растворимость минеральных частиц в водной среде и улучшать сорбционные свойства минерального компонента [15, 25]. Такой подход ограничивает значимость природных гуминовых веществ в детоксикации накапливающихся биоцидов в окружающей среде.

Актуальность данной работы заключается в получении новых данных об особенностях взаимодействия комплексного сорбента на основе модифицированных гуминовых кислот и Fe(III) с растворами ионов металлов индивидуальных и смешанных систем. Полученный комплексный сорбент позволит оценить взаимное влияние его компонентов на сорбцию катионов и анионов металлов, что играет важную роль в оценке природных геохимических барьеров для восстановления загрязненных территорий в окружающей среде. Поэтому цель данной работы – оценить кинетические и окислительно-восстановительные характеристики сорбционной способности гуминового комплекса, образованного из модифицированных гуминовых кислот и Fe(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуминовые кислоты (ГК_{мод}) выделяли из модифицированного окисленного бурого угля. В ранних работах авторами подробно изучались структурно-групповой состав и физико-химические свойства гуминовых кислот [26–28].

Элементный состав гуминовых кислот определяли на элементном анализаторе CHNS Flash2000.

Сорбционная обменная емкость гуминовых кислот представляет собой совокупность ионизированных функциональных групп (-COOH, -ArOH), количество которых определяли методом потенциометрического титрования при постоянной ионной силе 2.5 М KCl. Расчет количества групп выполняли по формуле:

$$E = \frac{C(V_0 - V_1)}{m}, \quad (1)$$

где E – количество функциональных групп, ммоль/г; C – концентрация HCl, н; V_0 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование раствора KOH, мл; V_1 – объем раствора HCl, пошедший на титрование раствора ГК, мл; m – навеска ГК, г [29].

Поверхность гуминовых кислот изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Bruker AXS Microanalysis GmbH (Germany). Дисперсионный анализ поверхности образца проводили по методике, представленной в работе [30].

Введем допущение, что поры имеют сферическую форму. Тогда:

$$S_i = \pi d^2 \times n_i \quad (2)$$

где S_i – общая площадь пор i -фракции, d – средний диаметр пор i -фракции, n_i – число частиц данной фракции. Процентное содержание поверхности частиц i -фракции по отношению к их общей поверхности (ΔQ_{si}):

$$\Delta Q_{si} = \frac{n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^2} \times 100. \quad (3)$$

Общий объем сферических пор i -фракции (V_i) рассчитывают по формуле:

$$V_i = \frac{1}{6} \pi \cdot d^3 \times n_i. \quad (4)$$

Процентное содержание объема частиц данной фракции по отношению к общему объему (ΔQ_{wi}):

$$\Delta Q_{wi} = \frac{n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^3} \times 100. \quad (5)$$

Получение комплексного гуминового сорбента
ГК_{мод}Fe

Навеска ГК_{мод}Fe 0.022, 0.023, 0.025, 0.049, 0.100 г помещалась в мерный стакан объемом 50 мл и растворялась в 20 мл 0.1н КОН при автоматическом перемешивании. После полного растворения навески приливали 10 мл раствора KCl 2.5М. При дальнейшем перемешивании постепенно приливали свежеприготовленный раствор FeCl₃ (C=0.03 М) до pH 3.8–4.0.

Взаимодействие ГК_{мод} и ГК_{мод}Fe с ионами токсичных металлов

Адсорбционные свойства ГК_{мод} и ГК_{мод}Fe изучали в растворах, содержащих ионы Cd(II) и Cr(VI). Навески солей CdCl₂ (0.6069 г/л), K₂Cr₂O₇ (0.8480 г/л) растворяли в дистиллированной воде в мерных колбах объемом 250 мл. Свежеприготовленные сорбенты ГК_{мод} и ГК_{мод}Fe многократно промывали деионизированной водой. Сорбенты аккуратно переносили в мерную колбу (50 мл), добавляли 10 мл раствора металла (индивидуальный раствор) или 20 мл суммарного объема обоих индивидуальных растворов (смешанный раствор), контролировали pH до 4.0 и доводили деионизированной водой до метки при постоянном взбалтывании. Максимальное время контакта составляло 256 ч. Через определенные интервалы времени измеряли окислительно-восстановительный потенциал каждого раствора в процессе сорбции (E_{redox}) и pH на иономере И-160МИ с платиновым и хлоридсеребряным электродами. Остаточное содержание Me(II/VI) и Fe(II) в растворе анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ThermoScientific iCAP 6500.

Расчет адсорбции проводили по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m}, \quad (6)$$

где A – количество адсорбированного вещества, приходящее на единицу массы сорбента, мг/г;

C_0 – начальная концентрация иона в растворе, мг/л; C_1 – равновесная концентрация иона в растворе, мг/л; m – масса адсорбента, г.

Константы скорости адсорбции псевдопервого и псевдovторого порядка рассчитывали графически по формулам [12, 31, 32]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (7)$$

где q_e – количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г, q_t – количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в момент времени t , мг/г.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (8)$$

Оценка внутричастичной диффузии проводилась согласно модели Вебера – Мориса:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C, \quad (9)$$

где k_i – константа скорости внутричастичной диффузии.

Определение завершенности сорбционного процесса (F) рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{q_t}{q_e}. \quad (10)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гуминовые кислоты окисленного бурого угля являются высокопреобразованными органическими веществами. Поэтому они имеют высокое содержание углерода (57.1 % мас.) и низкое количество азота (1 мас.%). Механохимическое модифицирование окисленного угольного образца приводит к увеличению доли зольных элементов в ГК_{мод}, снижению практически в 2 раза содержания азота и увеличению доли кислорода (табл. 1). Как показано в работе [27], гуминовые кислоты имеют преобладающее количество фенольных групп, которые диссоциируют при pH > 8. Карбоксильные группы при ароматическом кольце и на концах углеводородных цепочек находятся в диссоциированном состоянии практически во всем диапазоне pH. В зависимости от типа кислотного остатка фрагменты гуминовых кислот способны сохранять ионизированное состояние до pH 3. По результатам табл. 1 видно, что общее содержание

Таблица 1. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот окисленного бурого угля

Объект	A^d , мас.%	Элементный состав, %				RAr-ОН, ммоль/г, рН >8	RAr-, Cn-COОН, ммоль/г, рН 6–8	RAr-, Cn-COОН, ммоль/г, рН < 6
		С	Н	Н	О			
ГК _{исх.}	0.9	57.1	5.7	1.0	36.2	11.8±0.8	7.9±0.1	2.3±0.2
ГК _{мод.}	11.7	54.5	5.0	0.5	40.0	13.3±0.6	8.1±0.4	3.6±0.2
ГК _{мод.} Fe	49.0					9.4±0.1	5.3±0.1	0.8±0.1

Примечание. Указан доверительный интервал, $m = 3$, $P = 0.95$.

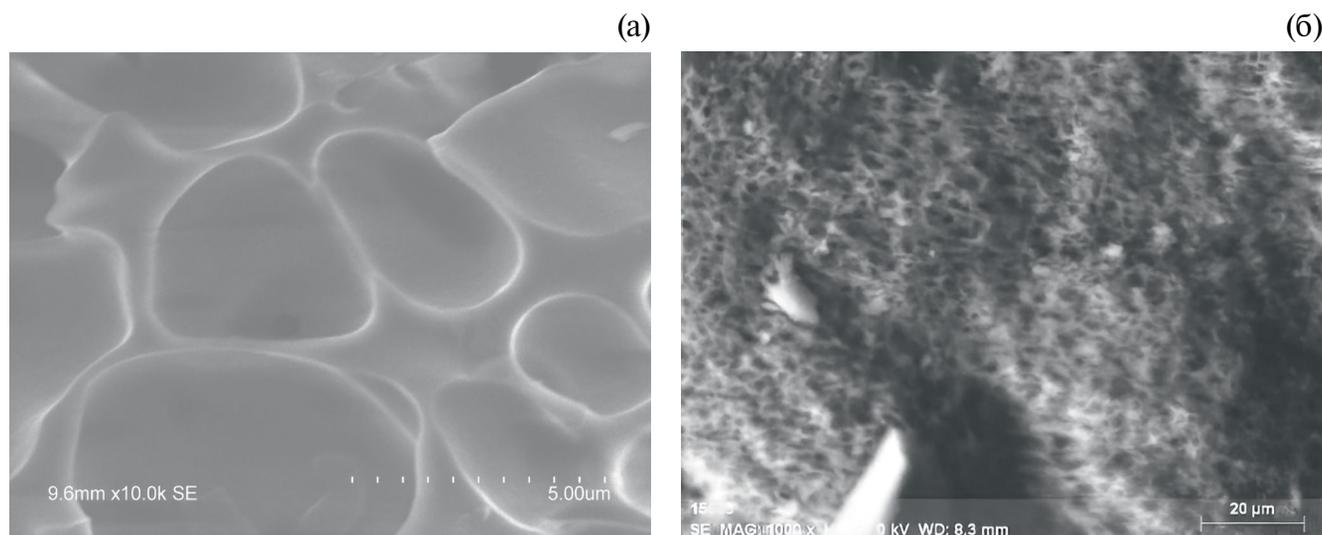


Рис. 1. Фотографии поверхности гуминовых кислот при различном увеличении: а – вид пор гуминовых кислот, б – общая пористая поверхность гуминовых кислот.

количества функциональных групп в ГК_{мод.} возрастает, поэтому ГК_{мод.} являются более окисленными по сравнению с ГК, выделенными из исходного окисленного бурого угля. Введение Fe(III) в структуру ГК_{мод.} снижает долю свободных функциональных групп во всех диапазонах рН. Сорбционная обменная емкость ГК_{мод.} составила 25 ммоль/г. После взаимодействия с Fe(III) в соотношении 25 мг ГК_{мод.}:19 мг Fe(III) сорбционная обменная емкость комплексного сорбента снизилась в 1.6 раза, что указывает на частичную занятость активных центров гуминовых кислот (рис. 1). При этом 60% активных центров ГК_{мод.} в составе гуминового комплекса остаются свободными и способными участвовать в сорбции с ионами металлов. Содержание зольных элементов при этом увеличивается до 49 мас. %

Капиллярно-пористая структура окисленного бурого угля проанализирована в работе [28]. Как было показано, механохимическая модификация с реагентами приводит к увеличению площади удельной поверхности угля

и участию мезопор в адсорбционном процессе. Измерение сорбционных свойств угля на приборе «Sorbtometer M» позволило получить только приблизительные результаты по объему пор ввиду низкой разрешающей способности прибора. Поэтому анализ поверхности гуминовых кислот проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Фотографии поверхности гуминовых кислот получены при различном увеличении (рис. 1). Как видно из приведенных рисунков, поверхность гуминовых кислот представляет собой пористую структуру.

На рис. 2 приведены результаты различного распределения пор гуминовых кислот (2)–(6). Кривая 1 показывает монодисперсный характер численного распределения размеров пор с преобладанием среднего диаметра 0.5–1.25 мкм. Однако распределение по площади поверхности и объему пор обнаруживает две доминирующие области: $d_{max} = 0.9$ и 1.7–1.9 мкм, что предполагает бимодальное распределение пор, способных участвовать в сорбционных процессах.

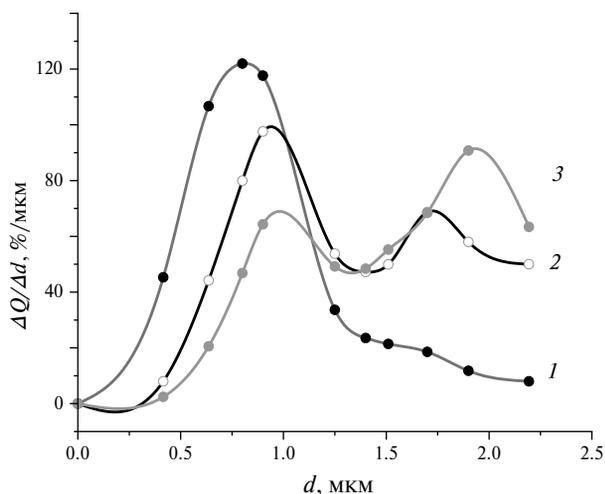


Рис. 2. Дифференциальные кривые численного (1), поверхностного (2) и объемного (3) распределения пор гуминовых кислот.

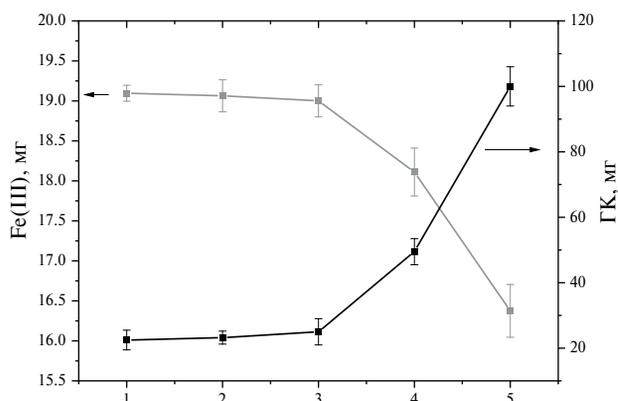


Рис. 3. Массовое соотношение Fe(III) и $GK_{\text{мод}}$ в комплексном сорбенте.

Как известно, гуминовые кислоты связывают минеральные элементы в результате сорбционных процессов. Информация о предельном насыщении органического вещества и минерального элемента носит противоречивый характер. Мы экспериментально показали соотношение компонентов в системе органическое вещество-Fe(III) на примере получения комплексного сорбента $GK_{\text{мод}}Fe$. Как видно из рис. 3, растворенные $GK_{\text{мод}}$ ограниченно взаимодействуют с Fe(III). Гуминовые кислоты формируют комплекс, насыщенный Fe(III), при соотношении $GK_{\text{мод}}:Fe:1.18$. При этом концентрационный диапазон гуминовых кислот, при котором наблюдается максимальное взаимодействие, составляет 0.75–0.86 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации гуминовых кислот увеличивает мицеллярные структуры ГК в растворе и снижает способность взаимодействовать с Fe(III) и его формами.

В табл. 2 проведены результаты предельной сорбционной емкости $GK_{\text{мод}}$ и комплексного сорбента $GK_{\text{мод}}Fe$ при взаимодействии с Cd(II) и Cr(VI).

Образец $GK_{\text{мод}}$ связывает из раствора 35 мг Cd(II)/г за все время эксперимента. Аналогичные результаты были получены в работе [7]. Изотерма адсорбции Cd(II) из индивидуального раствора сорбентом $GK_{\text{мод}}Fe$ в течение 24 ч показана на рис. 4. Интенсивный процесс адсорбции Cd(II) из раствора достигает

Таблица 2. Сорбционная емкость (A , мг/г) ионов металлов сорбентами $GK_{\text{мод}}$ и $GK_{\text{мод}}Fe$

Образец	A , мг/г		t , ч
	Cd(II)	Cr(VI)	
$GK_{\text{мод}}Fe + Me(II/VI)$	76 ± 2	16 ± 1	5
$GK_{\text{мод}} + Me(II/VI)$	35 ± 1	18 ± 1	250
$GK_{\text{мод}}Fe + Me(II/VI)$	43 ± 1	61 ± 2	
$GK_{\text{мод}}Fe + Me(II)+Me(VI)$	55 ± 2	61 ± 1	

Примечание. Доверительный интервал, $n=3$, $P=0.95$.

максимального значения в первые пять часов контакта с сорбентом и составляет 76 мг Cd(II)/г. Через 24 ч сорбционная емкость комплексного сорбента снижается до 55 мг Cd(II)/г. Подобный эффект был обнаружен некоторыми исследователями [13, 15]. Такое явление объясняется предельным заполнением центров на поверхности сорбента и дальнейшей десорбцией до достижения состояния равновесия.

Сорбция Cr(VI) образцом $GK_{\text{мод}}$ составляет 18 мг/г, что также является достоверной величиной [33, 19]. Комплексный сорбент $GK_{\text{мод}}Fe$ связывает ионы хрома в 3.4 раза эффективнее, чем исходный образец $GK_{\text{мод}}$. Сорбция Cd(II) комплексным сорбентом в присутствии Cr(VI) улучшается. При этом $A(Cd(II))$ составляет 55 мг/г через 250 ч контакта, и десорбция не обнаруживается (рис. 5).

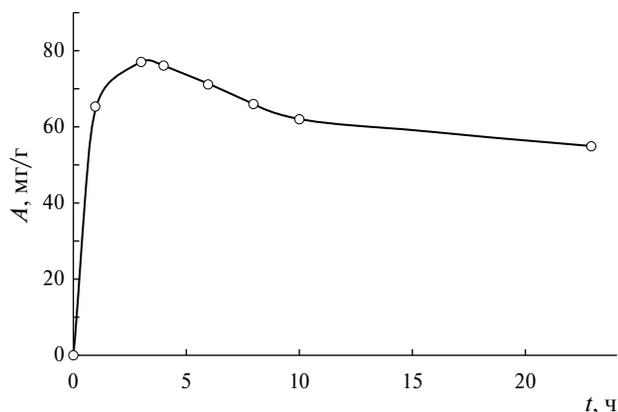


Рис. 4. Кинетическая зависимость сорбции Cd(II) гуминовым комплексом GK_{мод} Fe из индивидуального раствора.

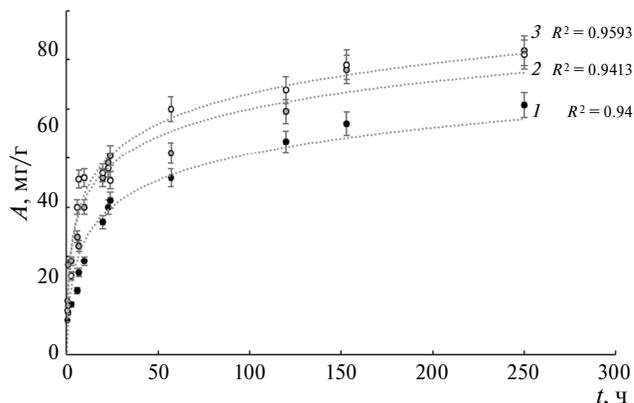


Рис. 5. Кинетические зависимости сорбции комплексным сорбентом Cd(II) из смешанного раствора (1), Cr(VI) из смешанного раствора (2), Cr(VI) из индивидуального раствора (3).

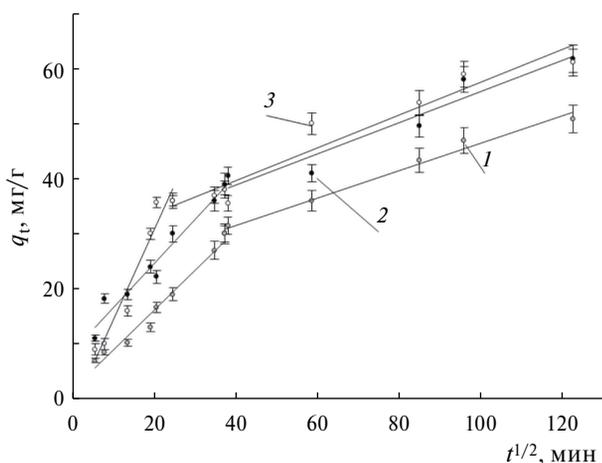


Рис. 6. Внутрочастичная диффузионная модель адсорбции ионов в координатах Вебера – Морриса гуминовым комплексом GK_{мод} Fe: 1 – Cd(II) из смешанного раствора, 2 – Cr(VI) из смешанного раствора, 3 – Cr(VI) из индивидуального раствора.

Полученные кинетические зависимости сорбционных процессов комплексным сорбентом GK_{мод} Fe демонстрируют сходный характер сорбции Cd(II) и Cr(VI) из смешанного раствора. Комплексный сорбент связывает Cr(VI) из индивидуального и смешанного растворов практически одинаково. Степень извлечения иона кадмия из смешанного раствора составляет 70.6%, ионов хрома из смешанного раствора – 93.0%, ионов хрома из индивидуального раствора – 92.5%. Следовательно, влияние ионов Cd(II) на сорбцию Cr(VI) из индивидуального и смешанного растворов не обнаружено. Результаты

сорбции ионов во времени указывают на медленный массоперенос ионов в сорбционной системе.

Возможные пути взаимодействия ионов Cd(II) и Cr(VI) с комплексным сорбентом обычно принимаются такие, как ионный обмен, комплексообразование, электростатическое притяжение [32]. Скорость сорбционных процессов определяется лимитирующей стадией. Длительный процесс наступления равновесия указывает на специфический характер адсорбции.

В работах [32–34] авторы изучали диффузионные процессы за период эксперимента, равный 120 и 200 мин. Наши исследования показывают наличие смешанной диффузии ионов с высоким коэффициентом аппроксимации, где первый этап диффузии завершается через 10–24 ч контакта в системе «сорбат – сорбент». Второй этап диффузии является более длительным и протекает до 250 ч.

Рис. 6 показывает графическую зависимость выражения (9) в координатах диффузионной модели Вебера – Морриса, которая применяется для описания внутридиффузионных процессов при малых значениях t , а также позволяет учитывать изменение толщины слоя раствора на поверхности адсорбционной твердой фазы (С) [35, 36]. Как видно из рис. 6, диффузионный процесс описывается двумя линейными участками, которые относятся к разным стадиям диффузии. Первый линейный участок характеризует поверхностную адсорбцию ионов, второй участок относится к внутрочастичной диффузии сорбируемых ионов во внутреннюю

Таблица 3. Диффузионные константы адсорбции комплексным сорбентом ГК_{мод}Fe

Сорбируемый ион	k_{id1} , мг/(г×мин ^{1/2})	C_1	R^2	k_{id2} , мг/ (г×мин ^{1/2})	C_2	R^2
Cd(II) в смеси	0.73	1.7	0.97	0.25	21.6	0.99
Cr(VI) в смеси	0.80	8.6	0.95	0.29	27.5	0.92
Cr(VI) в инд. растворе	1.6	-1.8	0.95	0.93	27.8	0.93

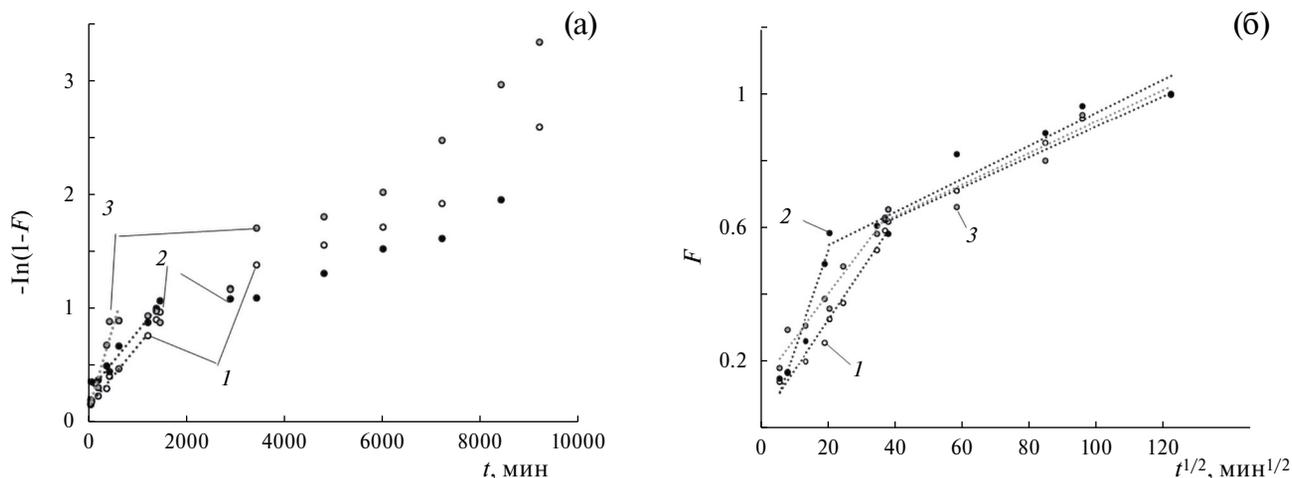


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции в координатах диффузионной модели Бойда – Адамсона (а – внешняя диффузия, б – внутренняя диффузия) в системе комплексный сорбент – ионы металлов: 1 – Cd(II), 2 – Cr(VI) из смешанного раствора, 3 – Cr(VI) – из индивидуального раствора.

область сорбента. Линейные участки имеют высокие коэффициенты аппроксимации (табл. 3). Низкие и отрицательные значения C_1 указывают на незначительную толщину пограничного слоя и определяют внутреннюю диффузию как лимитирующую стадию скорости адсорбции Cd(II) из смешанного раствора и Cr(VI) из индивидуального раствора. Увеличение C_1 снижает вклад внутридиффузионной составляющей и увеличивает значимость «пленочной» кинетики. Сорбция двух типов ионов из смешанного раствора также характеризуется возрастанием общей концентрации сорбата, что является причиной увеличения C_1 , которая указывает на рост сопротивления массопереносу через пограничный слой. Влияние присутствия конкурирующих ионов Cd(II) и Cr(VI) на адсорбцию Cr(VI) может быть объяснено различным сродством этих ионов к адсорбционным участкам комплексного сорбента. Низкие значения коэффициента диффузии объясняются блокировкой функциональных групп гуминовых кислот, что значительно снижает скорость сорбционно-го взаимодействия компонентов в растворе [37].

Гуминовые кислоты являются высокомолекулярными сорбентами, для которых возможно проведение диффузионного контроля в рамках модели Бойда – Адамсона [38]. Рисунок 7 показывает графические зависимости F от $t^{1/2}$ и $-\ln(1-F)$ от t рассматриваемых систем. Поскольку зависимость $-\ln(1-F)$ от t не является линейной, то процесс сорбции не является только внешнедиффузионным и носит смешанный характер (рис. 7а). Линейная зависимость сохраняется в течение 10 ч в системе комплексный сорбент – Cr(VI) в индивидуальном растворе и 24 ч в двух других системах. В начальный момент взаимодействия сорбента с ионами металлов имеет место внешняя диффузия, которая длится от 10 до 24 ч в зависимости от состава.

Графическая зависимость F от $t^{1/2}$ может указывать на внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции. Обнаруженная нелинейность рассматриваемых графических зависимостей (рис. 7б) предполагает, что диффузия наблюдается в фазе сорбента при закреплении сорбата [35, 39].

Таблица 4. Кинетические параметры сорбции Cd(II), Cr(VI) в смешанном и индивидуальном растворе на комплексном сорбенте GK_{мод}Fe, T=298K

Сорбат Me(II)/Me(VI)	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдовторого порядка		
	$q_{\text{эксп.}}$, мг/г	$k_1 \times 10^{-4}$, мин ⁻¹	R^2	$k_2 \times 10^{-2}$, г мг ⁻¹ мин ⁻¹	$q_{\text{теор.}}$	R^2
Cd(II) в смеси	55.0	3.0	0.9458	1.92	52	0.9922
Cr(VI) в смеси	61.9	4.0	0.893	3.7	61.7	0.9952
Cr(VI) в инд. растворе	61.2	4.0	0.9537	3.7	62.1	0.9901

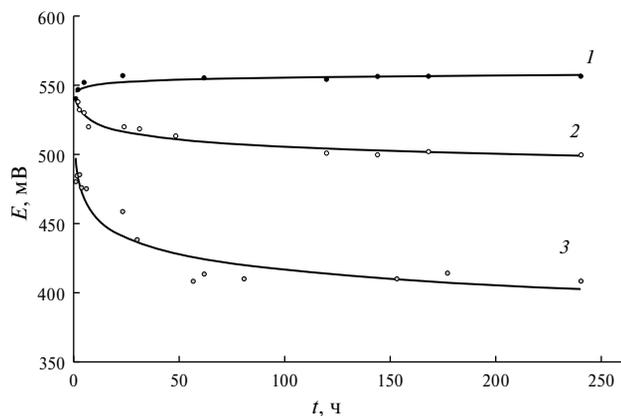


Рис. 8. Изменение окислительно-восстановительного потенциала водных растворов во времени, pH 3.8–4.0: 1 – Fe(OH)₃ + Cd(II)+Cr(VI); 2 – GK_{мод}Fe + Cd(II)+Cr(VI); 3 – GK_{мод}Fe + Cr(VI).

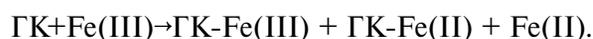
Константы скоростей сорбции ионов комплексным сорбентом GK_{мод}Fe показывают, что высокие показатели R^2 и близкие экспериментальные и расчетные значения q_e получены для модели псевдовторого порядка Хо и Маккея (табл. 4) [40, 41]. Данный факт свидетельствует о протекании химической реакции между сорбатом и сорбентом.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала E_{redox} растворов в течение времени сорбции приведено на рис. 8. Величины E_{redox} водных растворов GK_{мод}Fe и отдельно GK_{мод} при pH 3.8–4 слабо отличались и составляли 440–450 мВ. Высокий E_{redox} указывает на преобладание ox-формы ГК в растворе. Добавление Cr(VI) к комплексному сорбенту GK_{мод}Fe повышает E_{redox} на 40 – 50 мВ в первые минуты контакта (рис. 8) и на 100 мВ в системе Cr(VI)+Cd(II). Обозначим за начальную величину E_{redox1} потенциал системы GK_{мод}Fe–Me^{n±}, и E_{redoxm} – значение потенциала в точке m за время t . Тогда, $\Delta E_{\text{redox}} = E_{\text{redoxm}}(t) - E_{\text{redox1}}(t_0)$ характеризует

протекание окислительно-восстановительного процесса с участием GK_{мод}Fe и ионов за определенный промежуток времени.

Результаты измерения ΔE_{redox} приведены в табл. 5. Окислительно-восстановительный потенциал системы Fe(OH)₃ + Cd(II)+Cr(VI) без гуминовых кислот практически не изменяется за 250 ч эксперимента и составляет 550 мВ. Показатель ΔE_{redox} в системе GK_{мод}Fe+Cd(II)+Cr(VI) понижается на 40 мВ за тот же период, что указывает на снижение количества электронов в системе. Уравнение, описывающее данный процесс, имеет отрицательный степенной характер и показывает увеличение доли red-формы в системе. Кривая 3 системы GK_{мод}Fe+Cr(VI) (рис. 8) имеет схожий характер изменения E_{redox} .

Такое изменение E_{redox} связано с протеканием окислительно-восстановительной реакции внутри комплекса GK_{мод}Fe. В работах [42, 43] исследовались окислительно-восстановительные свойства ГК внутри макромолекул и в присутствии сильных окислителей. Авторы показали, что ГК могут выступать самостоятельной окислительно-восстановительной парой и в зависимости от окружающих ионов способны проводить передачу электронов внутри макромолекул за счет широкого разнообразия функциональных групп. Таким образом формирование комплексного сорбента с Fe(III) может сопровождаться восстановлением до Fe(II) за счет электронодонорных групп ГК:



На рис. 9 приведены результаты равновесной концентрации Fe(II) после взаимодействия с Cd(II) (рис. 9, 1), с Cr(VI) (рис. 9, 2) и в присутствии смеси ионов Cd(II)+Cr(VI) (рис. 9, 3). Окисление Fe(II) и сорбция Cd(II) (рис. 4)

Таблица 5. Уравнения и коэффициенты аппроксимации изменения окислительно-восстановительного потенциала водных растворов во времени

№	Образец	$\Delta E_{\text{редокс}}$, мВ	Уравнение	R^2
1	Fe(OH) ₃ -ΣCd(II), Cr(VI)	+5	$y = 544.8x^{0.004}$	0.850
2	ГК _{мод} Fe-ΣCd(II), Cr(VI)	-40	$y = 541.3x^{-0.01}$	0.962
3	ГК _{мод} Fe+ Cr(VI)	-77	$y = 497.4x^{-0.03}$	0.893

Обозначения: R^2 – коэффициент достоверности.

из раствора происходили одновременно. Так, процесс заселения активных центров ГК_{мод}Fe завершился через 24 ч и привел к снижению концентрации Fe(II). Возможно, происходила частичная передача электронов от Fe(II) к ГК_{мод}Fe. После достижения предельной сорбционной емкости сорбента десорбция Cd(II) запустила процесс восстановления Fe(III) в комплексном сорбенте до Fe(II).

Подобный механизм наблюдался в процессе сорбции Cr(VI). Однако система, содержащая смесь сорбируемых ионов, практически не сопровождалась передачей электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одновременное осаждение ГК_{мод} и Fe(III) в соотношении 1:1.18 формирует труднорастворимый гуминовый комплекс, в котором Fe(III) занимает активные центры ГК не полностью. Сорбционные показатели Cd(II) и Cr(VI) комплексным гуминовым сорбентом выше, чем гуминовых кислот и составляют 76 и 61 мг/г. Однако в случае Cd(II) самопроизвольная десорбция наступает через 5 ч взаимодействия и снижает адсорбционную емкость сорбента до 55 мг/г.

Применение диффузионной модели Вебера – Морриса к кинетическим зависимостям сорбции ионов токсичных металлов показало, что диффузионный процесс имеет смешанный характер. Оценка системы ГК_{мод}Fe + Cd(II)+Cr(VI) характеризуется значительным повышением доли сорбата, что приводит к конкурированию ионов и разному сродству к адсорбционным центрам комплексного сорбента. Такой фактор значительно снижает скорость сорбции ионов. Сорбция ионов комплексным сорбентом описывается уравнением второго порядка.

Снижение окислительно-восстановительного потенциала системы ГК_{мод}Fe + Cr(VI) и ГК_{мод}Fe+

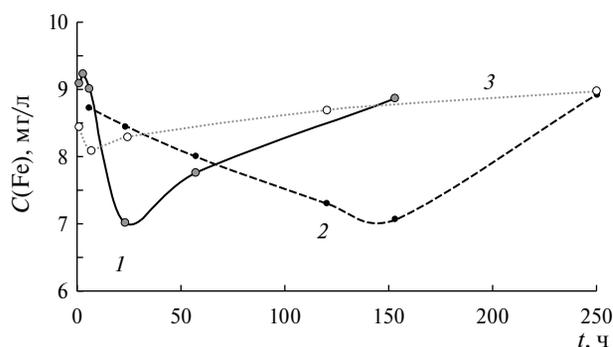


Рис. 9. Равновесное количество Fe(II) в растворе в системе комплексный сорбент – ионы металла во времени: 1 – ГК_{мод}Fe–Cd(II), 2 – ГК_{мод}Fe–Cr(VI), 3 – ГК_{мод}Fe+ Cd(II)+Cr(VI).

+ Cd(II) + Cr(VI) во времени свидетельствует о протекании реакций восстановления/окисления за счет электронодонорных функциональных групп гуминовых кислот в совокупности с Fe(II).

Исследование сорбционных свойств комплексного гуминового сорбента представляет интерес в области защиты окружающей среды. Обнаружение закономерностей взаимодействия ионов токсичных металлов с гуминовыми веществами, обогащенными Fe(III), позволит прогнозировать механизм сорбции/десорбции и контролировать время удерживания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Отдела комплексных научных исследований Карельского научного центра РАН (проект FMEN-2022-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa K., Takahashi Y. // Chemosphere. 2008. Т. 73. №. 8. С. 1272. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.017

2. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 11. С. 2175. [Mal'tseva E.V., Ivanov A.A., Yudina N.V. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2009. T. 83. № 11. C. 1981].
3. Дину М.И. // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 1. С. 65. [Dinu M.I. // Water resources. 2010. T. 37. C. 65] DOI.org/10.1134/S0097807810010057
4. Сяндюкова К.В., Дмитриева Е.Д., Горячева А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 788.
5. Малышенко Н.В. и др. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2015. № 1 (107). С. 77.
6. Лодыгин Е.Д. // Почвоведение. 2019. № 7. С. 817. [Lodygin E. D. // Eurasian Soil Science. 2019. T. 52. C. 769] DOI.org/10.1134/S1064229319070093
7. Lodygin E.D. et al. // Environmental Research. 2020. Т. 191. С. 110058. DOI.org/10.1016/j.envres.2020.110058
8. Василевич Р.С. и др. // Почвоведение. 2014. № 3. С. 283. [Vasilevich R.S. et al. // Eurasian Soil Science. 2014. T. 47. № 3. C. 162] DOI: 10.7868/S0032180X14030113
9. Кошечева И.Я. и др. // Геохимия. 2018. № 7. С. 685. [Koshcheeva I.Y. et al // Geochemistry International. 2018. T. 56. № 7. C. 711].
10. Maurer F. et al. // Environmental science & technology. 2012. Т. 46. № 16. С. 8808. DOI.org/10.1021/es301520s
11. Bauer I., Kappler A. // Environmental science & technology. 2009. Т. 43. № 13. С. 4902. DOI.org/10.1021/es900179s
12. Shaker M.A. et al. // Chemosphere. 2014. Т. 111. С. 587. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.088
13. Barnie S., Zhang J., Wang H. // Chemosphere. V. 212. 2018. P. 209. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.067
14. Smolyakov B.S. et al. // J. of Environ. Chem. Eng. 2015. Т. 3. № 3. С. 1939. DOI.org/10.1016/j.jece.2015.07.005
15. Amutenya E.L.M. et al. // Heliyon. 2022. Т. 8. № 6. С. e09720. DOI.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09720
16. Джардималиева Г.И. и др. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 11. [Dzhardimalieva G.I. et al. // Colloid Journal. 2020. T. 82. № 1. C. 1.] DOI.org/10.31857/S0023291220010036
17. Chen J. P., Wu S. // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Т. 280. № 2. С. 334. DOI.org/10.1016/j.jcis.2004.08.029
18. Arslan G., Edebali S., Pehlivan E. // Desalination. 2010. Т. 255. № 1–3. P. 117. DOI.org/10.1016/j.desal.2010.01.006
19. Zhou F. et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2015. Т. 22. С. 16031. DOI.org/10.1007/s11356-015-4818-7
20. Zhang T. et al. // Powder Technology. 2020. Т. 360. С. 55–64. DOI.org/10.1016/j.powtec.2019.09.091
21. Liu T., Rao P., Lo I.M.C. // Science of the Total Environment. 2009. Т. 407. № 10. P. 3407. DOI.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.043
22. Jiang W. et al. // Environmental Science and Technology. 2014. Т. 48. № 14. С. 8078. DOI.org/10.1021/es405804m
23. Rouhaninezhad A.A., Hojati S., Masir M.N. // Ecotoxicology and Environ. Safety. 2020. Т. 206. С. 111247. DOI.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111247
24. Uyguner C.S., Bekbolet M. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Т. 49. № 4. С. 267. DOI.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.015
25. Petrovic M., Kastelan-Macan M., Horvat A.J.M. // Water, air and soil pollution. 1999. Т. 111. P. 41. DOI.org/10.1023/A:1005084802830
26. Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // Химия твердого топлива. 2019. № 1. С. 34. [Yudina N.V., Savel'eva A.V., Linkevich E.V. // Solid Fuel Chemistry. 2019. T. 53. № 1. C. 29.] DOI.org/10.1134/S0023117719010092
27. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 568–573. [Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2020. T. 94. № 4. C. 742–747.] DOI.org/10.31857/S0044453720040093
28. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. и др. // Химия твердого топлива. 2022. № 2. С. 63–69. [Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. et al // Solid Fuel Chemistry. 2022. T. 56. № 2. C. 145–151.] DOI.org/10.31857/S0023117722020049
29. Мальцева Е.В., Филатов Д.А., Юдина Н.В. и др. // Химия твердого топлива. 2011. Вып. 45. С. 62. [Mal'tseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V. et al Solid Fuel Chemistry. 2011. T. 45. № 1. C. 62.].
30. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: Учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров, О.В. Яровая. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 52 с.
31. Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г. // Журнал физической химии. 2009. Т. 93. № 7. С. 1002. [Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G. //

- Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Т. 93. № 7. С. 1245] DOI.org/10.1134/S0044453719060219
32. *Tang C. et al.* // RSC advances. 2017. Т. 7. № 26. С. 16092. DOI.org/10.1039/C6RA28035H
33. *Li Y. et al.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2008. Т. 65. № 1. С. 25–29. DOI.org/10.1016/j.colsurfb.2008.02.014
34. *Liu C. et al.* // Canadian Journal of Soil Science. 2001. Т. 81. № 3. С. 337. DOI.org/10.4141/S00-070
35. *Крижановская О.О., Синяева Н.А., Карпов С.И. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784.
36. *Сютова Е.А., Джигола Л.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 64. DOI.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2381
37. *Klučáková M., Kalina M.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. Т. 483. С. 162. DOI.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.041
38. *Лебедева О.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 150. [*Lebedeva O.V., Sipkina E.I., Pozhidaev Y.N., Chernigovskaya M.A., Raskulova T.V.* Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. Т. 52. № 2. С. 218.] DOI.org/10.7868/S0044185616020182
39. *Horsfall Jr.M., Abia A.A.* // Water research. 2003. Т. 37. № 20. С. 4913. DOI.org/10.1016/j.watres.2003.08.020
40. *Town R.M., van Leeuwen H.P., Buffle J.* // Environmental Science and Technology. 2012. Т. 46. № 19. С. 10487. DOI.org/10.1021/es3018013
41. *Li Y., Yue Q., Gao B.* // J. of Hazardous Materials. 2010. Т. 178. № 1–3. С. 455. DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.103
42. *Struyk Z., Sposito G.* // Geoderma. 2001. Т. 102. № 3–4. С. 329–346. DOI.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4
43. *Kappler A., Brune A.* // Soil Biology and Biochemistry. V. 34. Issue 2, 2002. P. 221. DOI.org/10.1016/S0038-0717(01)00176-6