



УДК 628.33:661.8

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21003

Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах

Е. С. Дремичева✉

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия,
e-mail: lenysha@mail.ru

Поступила в редакцию: 16.03.2022 г.; после доработки: 12.04.2022 г.; принята в печать: 21.04.2022 г.

Аннотация – Рассматривается адсорбционная очистка как эффективный метод очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов. Проведены экспериментальные исследования по поглощению ионов меди(II), железа(III), хрома(VI), алюминия(III) из модельных растворов на органических материалах – торфе и древесных опилках. Также были проведены эксперименты при совместном присутствии в модельном растворе ионов меди и железа, так как они часто встречаются в сточных водах, в соотношении 1:1. Также был подобран оптимальный метод спектрографического определения при совместном присутствии вышеперечисленных ионов. На основании проведенных экспериментальных исследований построены изотермы адсорбции и проведен анализ полученных изотерм с помощью различных моделей, критерием соответствия выбран коэффициент аппроксимации. Показано, что по предложенным моделям невозможно проводить описание процесса адсорбции по одной из моделей для одного сорбента, сорбция каждого иона тяжелого металла описывается своей моделью.

Ключевые слова: адсорбция, ионы тяжелых металлов, торф, опилки, индивидуальное и совместное присутствие, изотермы сорбции, модели механизмов адсорбции, коэффициент аппроксимации.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.33:661.8

DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21003

Study of Sorption Mechanisms of Heavy Metal Ions in their Individual and Combined Presence in Model Solutions

Elena S. Dremicheva✉

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia,
e-mail: lenysha@mail.ru

Received: March 16, 2022; Revised: April 12, 2022; Accepted: April 21, 2022

Abstract – Adsorption treatment as an effective method of cleaning industrial wastewater from heavy metal ions is considered. Experimental studies on absorption of copper(II), iron(III), chromium(VI), aluminum(III) ions from model solutions on organic materials - peat and sawdust were carried out. Experiments were also carried out in the joint presence of copper and iron ions in the model solution, as they are often found in wastewater, in a ratio of 1:1. The optimum method of spectrographic determination in the combined presence of the above ions was also selected. Based on the experimental studies, adsorption isotherms were constructed and the analysis of the obtained isotherms using different models, the approximation coefficient was chosen as the criterion of consistency. It is shown that according to the proposed models it is impossible to describe the adsorption process by one of the models for one sorbent, the sorption of each heavy metal ion is described by its own model.

Keywords: adsorption, heavy metal ions, peat, sawdust, individual and joint presence, sorption isotherms, models of adsorption mechanisms, approximation coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из целей устойчивого развития (№6), установленная в 2015 году Генеральной ассамблеей ООН, касается чистой воды, а именно рационального использования водных ресурсов и санитарии. В настоящее время за счет планового забора и сброса воды на промышленных предприятиях и городских агломерациях степень нагрузки на водные объекты находится на высоком уровне. Нельзя исключать и аварийные ситуации, и разливы. Поэтому для достижения устойчивого доступа к чистой воде необходимо взаимодействие на всех уровнях, в том числе внедрение эффективных технологий водопользования и повышение уровня осведомленности [1].

Большинство загрязняющих веществ относятся к техногенному происхождению. К наиболее высокотоксичным загрязнителям природных водоемов относят ионы тяжёлых металлов, источниками которых являются сточные воды различных отраслей промышленности, например, текстильных, кожевенных, гальванотехнических, химических, машиностроительных предприятий [2].

Таким образом, в настоящее время для достижения поставленных целей и задач устойчивого развития принимаются активные действия по совершенствованию системы промышленного водопользования и повышению его эффективности. Однако этих действий бывает недостаточно, и возникает необходимость поиска рациональных, экологически чистых методов для увеличения доли сточных вод, очищаемых должным образом, в том числе и от ионов тяжелых металлов [2–4].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для примера были взяты сточные воды гальванических производств. Гальваническое покрытие широко используется в промышленности для улучшения поверхностных качеств металлов, в первую очередь, к коррозии. В процессах промывки деталей после стадий обезжиривания, нанесения металлических покрытий, анодного окисления, травления, пассивации в больших количествах образуются сточные воды [5, 6]. Причем состав сточных вод значительно разнится и зависит от технологического процесса, однако

преобладающими являются воды, содержащие ионы тяжелых металлов (меди, железа, цинка, алюминия, хрома, никеля и т.д.). Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, также могут быть разделены на две группы – концентрированные, поступающие непосредственно из гальванических ванн, и разбавленные от промывки деталей после нанесения покрытия.

Для очистки таких вод применяются три основные группы методов, имеющие как свои преимущества, так и недостатки:

– **реагентные** позволяют выделить металлы в виде нерастворимых соединений, применяются для концентрированных вод, когда дальнейшее использование металлов не предусмотрено. Однако в этом случае происходит образование большого количества осадков в виде оксидов, гидроксидов, сульфидов и др., которые также зачастую являются токсичными;

– **ионнообменные** позволяют провести реакцию ионного обмена находящихся в растворе ионов тяжелых металлов на ионы водорода, натрия или калия, изначально закрепленных на матрице сорбента, причем сорбент может быть, как природного, так и синтетического происхождения, целесообразно применять для очистки промывных низкоконцентрированных сточных вод;

– **электрохимические** протекают на электролизерах с растворимыми и нерастворимыми электродами, применяются для очистки концентрированных стоков, когда необходима не только очистка воды, но и выделение ценных металлов, пригодных для дальнейшего использования в производстве [6–9].

Кроме этого при использовании только одного метода из вышеперечисленных в одну стадию достигнуть конечного содержания примесей ионов тяжелых металлов в воде до уровня ПДК практически невозможно. Поэтому для интенсификации процессов очистки используются дополнительные физические методы, например, обработка ультразвуком, применение магнитного и электрического полей, радиационное облучение и т.п.

В качестве альтернативы вышеуказанным методам доочистки в настоящее время нашел широкое применение метод адсорбции. Его применяют на завершающих стадиях технологической схемы очистки, при этом метод обеспечивает удаление примесей практически до значений ПДК. Для практического осуществления данного метода может быть применен широкий класс сорбентов минеральной и органической природы как природного, так и искусственного происхождения, в том числе и отходы производства. Выбор сорбента для проведения глубокой очистки от токсичных примесей осуществляется на основе исследований поглощающей и удерживающей способности материалов, которые и определяют степень очистки воды.

Еще одним обязательным условием, обуславливающим выбор адсорбента, является способ его обработки после исчерпания сорбционной ёмкости. Промышленные адсорбенты, такие как активированный уголь, цеолит и бентонит, являются дорогими из-за сложностей их получения и затрат большого количества электроэнергии при их производстве, поэтому экономически целесообразно проводить их регенерацию. Однако этот процесс

приводит к вторичному загрязнению воды. Еще одним вариантом применения отработанного сорбента может быть его использование в виде вторичного сырья. Но такой вариант возможен только при отсутствии в сорбенте вредных и токсичных примесей. Наиболее безопасным методом обезвреживания отработанного сорбента может быть термическое окисление (сжигание), однако для реализации сжигания могут быть применены только сорбенты органической природы [5, 10–16].

Цель данной работы – проведение анализа процесса статической адсорбции ионов Cu(II), Fe(III), Cr(VI), Al(III) как при их индивидуальном, так и при совместном присутствии в модельном растворе. Выбор в качестве сорбционных материалов торфа и древесных опилок обусловлен тем, что они не нуждаются в регенерации после использования, их можно утилизировать сжиганием, получая при этом дополнительное количество тепла.

Для количественного описания равновесия сорбции изотермы адсорбции будут обрабатываться с помощью различных моделей (табл. 1) [17].

Таблица 1. Модели механизмов адсорбции

Table 1. Models of adsorption mechanisms

Модель	Линейная форма	Координаты
Фрейндлиха	$\log A = \log K_F + n \log C_{\text{равн}}$	$\log A = f(\log C_{\text{равн}})$
Ленгмюра	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} K_L C_{\text{равн}}}$	$\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C_{\text{равн}}}\right)$
Дубинина-Радускевича	$\ln A = \ln A_{\max} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\ln \frac{C_s}{C_{\text{равн}}}\right)^2$	$\ln A = f\left(\ln \frac{C_s}{C_{\text{равн}}}\right)^2$
Темкина	$A = \frac{RT}{b_{TE}} \ln a_{TE} - \frac{RT}{b_{TE}} \ln C_{\text{равн}}$	$A = f(\ln C_{\text{равн}})$
Флори-Хаггинса	$\log \frac{\theta}{C_s} = \log K_{FH} = n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log \frac{\theta}{C_s} = f(\log(1 - \theta))$
Гаркинса-Джура	$\frac{1}{A^2} = \left(\frac{B_2}{a}\right) - \left(\frac{1}{a}\right) \log C_{\text{равн}}$	$\frac{1}{A^2} = f(\log C_{\text{равн}})$
Френкеля-Хелси-Хилла	$\ln A = \frac{1}{n} \ln K - \frac{1}{n} \ln C_{\text{равн}}$	$\ln A = f(\ln C_{\text{равн}})$

Модель Фрейндлиха применяют для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Модель Ленгмюра сформулирована таким образом, что вещество локализуется на поверхности сорбента по единому механизму. При расчете равновесий с использованием микропористых сорбентов применяются уравнения теории объемного заполнения микропор Дубинина-Радускевича. Адсорбат-адсорбат межмолекулярное взаимодействие с равномерным распределением энергии связывания частиц адсорбата с центрами адсорбции описывается моделью Темкина. Модель Флори-Хаггинса применяется в случае использования сорбента, способного хорошо набухать в водных растворах. По модели Гаркинса-Джура описывается многослойная адсорбция с образованием

на поверхности непористых диспергированных тел толстых адсорбционных слоев. Изотерма Френкеля-Хелси-Хилла также описывает многослойную адсорбцию, в которой учитывается зависимость адсорбционного потенциала от расстояния от поверхности адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была произведена оценка статической сорбционной емкости верхового торфа водной влажности ($W=67\%$) из месторождений Республики Татарстан и мелкоразмерных опилок, полученных путем переработки листовых пород деревьев, с влажностью $W=10\%$ при контакте с модельными растворами, содержащими ионы тяжелых металлов, за определенный интервал времени.

Согласно ГОСТ 33627-2015 «Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов» торф и древесные опилки можно отнести к адсорбентам II типа (свободной формы) – сыпучий материал в виде отдельных кусков.

Торф – осадочная рыхлая горная порода, образованная остатками растений, подвергшихся неполному разложению. Поэтому основу органической части торфа составляют гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения, содержащие различные функциональные группы, что придает им способность извлекать как ионы тяжелых металлов, так и органические загрязнения.

В состав же древесных опилок входит лигнин – это органический гетероцепной кислородосодержащий полимер, в структурных единицах которого содержатся гидроксильные, карбоксильные и фенольные группы, способные связывать катионы металлов. Для экспериментальных исследований были взяты торф и опилки с размером фракции 0,5 – 1,0 мм.

В модельных растворах в качестве загрязнения использовались сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; хромистый ангидрид CrO_3 и хлорид алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При приготовлении модельных растворов навески солей были взяты с учетом кристаллизационной воды, все реактивы использовались качеством не ниже ч.д.а., в качестве растворителя бралась бидистиллированная вода.

Оценка статической сорбционной емкости проводилась согласно стандартной методике при взаимодействии навески сорбента с модельными смесями в течение заданного времени. Масса навески в экспериментальных исследованиях бралась 1 г, объем модельного раствора – 100 мл. Концентрация соответствующих ионов в модельных растворах изменялась от 0,5 до 5 мг/дм³. Перемешивание раствора с сорбентом осуществляли непрерывно с помощью магнитной мешалки с частотой вращения 1000 об/мин. Растворы с сорбентами выдерживались в течение 60 минут, далее с шагом 20 минут производился отбор пробы раствора. Проба раствора отбиралась и подготавливалась к анализу в соответствии со стандартной методикой.

Остаточное содержание ионов в фильтрате определялось на фотоколориметре КФК-3, погрешность определения не превышала 5%.

Концентрацию ионов металлов в растворах определяли колориметрическим методом в соответствии с утвержденными стандартными методиками. Колориметрическое определение массовой концентрации меди проводили с диэтилдитиокарбаматом натрия, общего железа – с сульфосалициловой кислотой, хрома(VI) – с 1,5-дифенилкарбазидом, алюминия – с пирокатехиновым фиолетовым.

Для анализа водных систем, содержащих несколько компонентов, применялся метод спектрофотометрии. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UNICO 1100 в кювете толщиной 1 см, погрешность определения не превышала 5%.

Для приготовления модельных растворов брали навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Предварительно готовились стандартные растворы железа и меди, в анализируемом растворе содержание ионов Cu(II) и Fe(III) составило 2 мг/дм^3 общий объем модельной смеси – 100 мл. Определение проводили с использованием сульфосалициловой кислоты, так как данный метод дает возможность определять ионы в более широком диапазоне концентраций, чем с использованием роданида калия [25].

Эксперимент по статической сорбции проводился аналогично вышеописанному. После контакта с сорбентами проводился отбор проб объемом 10 мл, к ним приливали 5 мл 20 %-ого раствора сульфосалициловой кислоты, затем добавляли 5 мл разбавленного раствора аммиака (2:3). Регистрация спектров производилась сразу после добавления последнего реагента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном присутствии в модельных растворах

По значениям исходной C_1 и равновесной $C_{\text{равн}}$ концентрации ионов тяжелых металлов в воде находится эффективность очистки, %:

$$E = \frac{C_1 - C_{\text{равн}}}{C_1} 100\%.$$

Получены следующие результаты экспериментальных исследований:

- При контакте торфа с модельными растворами процесс сорбции наблюдался в виде прямой пропорциональной зависимости между временем контакта и количеством поглощенного иона в течение первых 20 мин. Далее наступало сорбционное равновесие для ионов меди Cu^{2+} с эффективностью очистки 60% и для ионов хрома Cr^{6+} – около 90%. Для ионов Fe^{3+} на 20-й минуте контакта эффективность очистки составила около 98%, однако при дальнейшем контакте начал происходить процесс десорбции, который завершился на 40-й минуте, и равновесное состояние достигло также при эффективности извлечения ионов железа 90%. Для ионов алюминия Al^{3+} равновесное состояние наступило после 40-й минуты контакта, при этом эффективность очистки составила около 45 %.

- При сорбционной очистке на древесных опилках эффективность сорбции ионов меди Cu^{2+} достигает значений около 90% в течение первых 20 минут и далее наступает адсорбционное равновесие. Эффективность сорбции хрома Cr^{6+} непрерывно увеличивается в течение всего времени контакта (60 мин) и достигает 80%. Максимальное поглощение ионов Fe^{3+} (около 86%) наблюдается на 40-ой минуте контакта, затем наблюдается процесс десорбции, равновесие достигается при эффективности $\sim 80\%$. Для ионов алюминия Al^{3+} равновесное состояние наступило аналогично, как и при контакте с торфом после 40-й минуты, при этом эффективность очистки составила около 40%.

Таким образом, для предотвращения десорбции ионов тяжелых металлов необходимо индивидуально подбирать время контакта сорбента с водными растворами. Например, для поглощения ионов меди и железа на торфе и опилках время контакта составляет не более 20–40 минут, а для поглощения ионов хрома и алюминия на тех же сорбентах оно может увеличиваться до 60 минут. Кроме того, регенерация сорбентов после использования нецелесообразна, их можно утилизировать сжиганием, получая при этом дополнительное количество тепла [18].

Адсорбционная емкость сорбента (величина сорбции) рассчитывалась по формуле:

$$A = (C_1 - C_{\text{равн}}) \frac{V}{m},$$

где V – объем раствора, дм^3 , m – масса сорбента, г, C_1 – исходная концентрация катионов в растворе, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация катионов в жидкой фазе после сорбции, мг/дм^3 .

Полученные результаты представлены на рисунке 1.

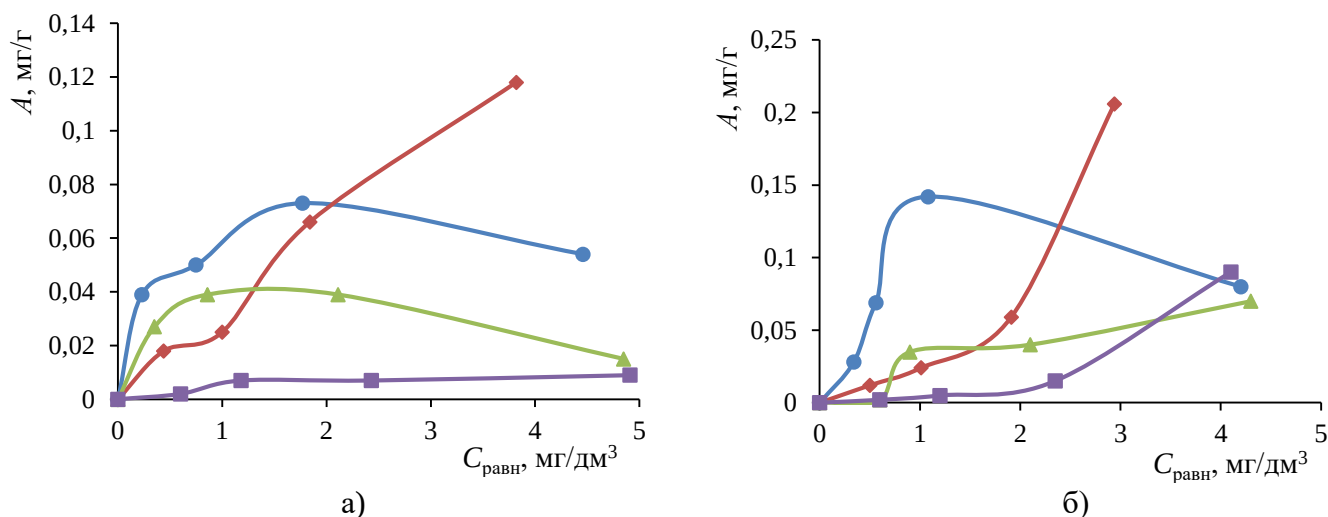


Рис. 1. Изотермы сорбции: а – на торфе, б – на опилках; ионы тяжелых металлов: ● – Cu(II) , ♦ – Fe(III) , ▲ – Cr(VI) , ■ – Al(III)

Fig. 1. Isotherms of sorption: a – on peat, b – on sawdust; Heavy metal ions: ● – Cu(II) , ♦ – Fe(III) , ▲ – Cr(VI) , ■ – Al(III)

Исходя из анализа полученных изотерм сорбции на торфе и опилках, можно сделать следующий вывод. Изотермы сорбции ионов меди, хрома и алюминия на торфе принадлежат к изотермам I типа по классификации БЭТ. Согласно этой классификации данный тип изотермы принадлежит мономолекулярной адсорбции. К такому же типу изотерм относят полученную изотерму ионов меди на опилках [2–4, 19].

Изотермы сорбции ионов железа на торфе и ионов хрома на опилках принадлежат к изотермам II типа по классификации БЭТ. Такая изотерма присуща непористым или макропористым адсорбентам. Этот тип изотермы представляет свободную моно-полислойную адсорбцию.

Изотермы сорбции железа и алюминия на опилках принадлежат к изотермам III типа по классификации БЭТ, когда взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом меньше межмолекулярного взаимодействия для молекул адсорбата. Такая изотерма характерна для слабого взаимодействия системы адсорбент-адсорбат.

Для определения механизма все полученные изотермы сорбции обрабатывались с помощью моделей, представленных в таблице 1. Результаты обработки изотерм сорбции на торфе представлены в табл. 2.

Также были получены уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации по различным моделям адсорбции. В качестве критерия, позволяющего определить соответствие изотермы адсорбции модели исследуемого процесса, взят коэффициент аппроксимации (R^2). Чем ближе значение коэффициента аппроксимации к 1, тем более достоверно данная модель согласуется с исследуемым процессом.

Адсорбция ионов железа (III) на торфе лучше всего описывается двумя моделями – моделью Фрейндлиха, которая характерна для многослойной сорбции, сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, и в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией. Вторая модель – модель Френкеля–Хелси–Хилла, которая описывает полимолекулярную адсорбцию и показывает влияние поверхностной неоднородности на адсорбцию во всех адсорбированных слоях.

Процесс адсорбции ионов алюминия(III) наиболее точно описывается моделью Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела (торфа). Поверхность твердого тела состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата, независимо, заняты соседние участки или нет, т.к. изотерма Ленгмюра предполагает однородность поверхности.

Для ионов меди(II) и хрома(VI) сорбция торфом описывается моделью Флори–Хаггинса. Данная модель применима лишь к умеренно концентрированным или полуразбавленным растворам, она показывает совместимость сорбента и раствора сорбтива и определяет степень покрытия поверхности адсорбента адсорбатом, что может осуществляться в спонтанном характере процесса сорбции.

Таблица 2. Обработка изотерм сорбции на торфе**Table 2.** Processing of sorption isotherms on peat

Модель	Ионы			
	Cu(II)	Fe(III)	Cr(VI)	Al(III)
Фрейндлиха	$y = 0,1439x - 2,2339$ $R^2 = 0,501$	$y = 0,9223x - 3,1528$ $R^2 = 0,9401$	$y = -0,1995x - 2,0438$ $R^2 = 0,2545$	$y = 0,5603x - 3,3654$ $R^2 = 0,7438$
Ленгмюра	$y = 147,17x + 101$ $R^2 = 0,7614$	$y = 1306,1x + 35,993$ $R^2 = 0,8763$	$y = -264,21x + 231,96$ $R^2 = 0,098$	$y = 5597,5x + 111,59$ $R^2 = 0,8786$
Дубинина-Радушкевича	$y = -0,4723x - 4,6404$ $R^2 = 0,6366$	$y = -5,8817x - 4,3887$ $R^2 = 0,0409$	$y = 6,2275x - 3,8768$ $R^2 = 0,2658$	$y = -64,156x - 6,0638$ $R^2 = 0,0204$
Темкина	$y = 0,0011x + 0,0057$ $R^2 = 0,4201$	$y = 0,0085x - 0,0118$ $R^2 = 0,8879$	$y = -0,0008x + 0,0078$ $R^2 = 0,164$	$y = 0,001x - 0,0006$ $R^2 = 0,8253$
Флори-Хаггинса	$y = -4,2148x - 2,6654$ $R^2 = 0,913$	$y = -8,5348x - 2,9099$ $R^2 = 0,2312$	$y = -8,2687x - 3,0783$ $R^2 = 0,9253$	$y = -65,512x - 3,7583$ $R^2 = 0,7109$
Гаркинса-Джура	$y = -11590x + 28242$ $R^2 = 0,638$	$y = -106076x + 158898$ $R^2 = 0,9207$	$y = 64899x - 24894$ $R^2 = 0,4275$	$y = -1E+06x + 2E+06$ $R^2 = 0,6286$
Френкеля-Хелси-Хилла	$y = 0,1439x - 5,1439$ $R^2 = 0,501$	$y = 0,9223x - 7,2596$ $R^2 = 0,9401$	$y = -1,1993x + 0,0054$ $R^2 = 0,5477$	$y = 0,5603x - 7,7491$ $R^2 = 0,7438$

Результаты обработки изотерм сорбции на опилках представлены в таблице 3. Критерием соответствия также служил коэффициент аппроксимации (R^2).

Сорбции на опилках ионов меди(II), железа(III) и алюминия(III) лучше всего описывает модель Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела (опилок).

Сорбцию ионов хрома (VI) – модель Темкина, показывающая адсорбат–адсорбат межмолекулярное взаимодействие, следовательно, теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается в ходе заполнения слоя вследствие взаимного отталкивания ионов хрома (VI), при этом адсорбция осуществляется с однородным распределением максимальной энергии связывания.

Результаты обработки изотерм сорбции на торфе и опилках показали, что процесс конкурентной сорбции в обоих случаях описывает модель Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит на поверхности твердого тела.

Таким образом, наибольшей адсорбционной активностью как по отношению к ионам меди(II), так и к ионам железа(III) обладают древесные опилки.

Торф показал высокие результаты по отношению к ионам железа(III), однако по отношению к ионам меди(II) торф не показал таких высоких значений величины сорбции, которые имеются в литературных данных. Чтобы понять причину такого расхождения, образец торфа был протестирован на содержание в нём ионов меди. Для этого была взята водная вытяжка из торфа, которая показала в исходном торфе ионов меди в количестве порядка 86 мг/дм³. Такое высокое содержание ионов меди объясняется поступлением меди из окружающей среды, так как на территории Татарстана есть ее залежи [14, 20].

По отношению к ионам алюминия можно отметить, что данные сорбенты не показывают удовлетворительные результаты, величина сорбции мала. То есть применять метод сорбционной очистки от ионов алюминия можно только как метод доочистки.

Наилучшие результаты адсорбционной активности были обнаружены как у торфа, так и у опилок по отношению к ионам хрома.

Изучение сорбции ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии в модельных растворах

В литературе имеется много работ, посвященных изучению процесса сорбции ионов тяжелых металлов из водных сред различными материалами, однако, часто, такие исследования проводятся для индивидуальных растворов. Однако работ, в которых изучаются механизмы сорбции для многокомпонентных растворов ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии, мало [17, 18, 21–24].

Известно, что наиболее часто в сточных водах встречаются ионы меди и железа. Поэтому далее в качестве объекта исследования использовали модельную смесь, содержащую ионы меди(II) и ионы железа(III) в соотношении 1:1.

Таблица 3. Обработка изотерм сорбции на опилках

Table 3. Processing of sorption isotherms on sawdust

Модель	Ионы			
	Cu(II)	Fe(III)	Cr(VI)	Al(III)
Фрейндлиха	$y = 0,3482x - 2,9653$ $R^2 = 0,3183$	$y = 1,5452x - 3,287$ $R^2 = 0,9452$	$y = 1,4546x - 3,6432$ $R^2 = 0,642$	$y = 1,9243x - 3,8035$ $R^2 = 0,9566$
Ленгмюра	$y = 591,67x + 244,62$ $R^2 = 0,7335$	$y = 2602,3x - 451,94$ $R^2 = 0,9931$	$y = 15976x - 6543,4$ $R^2 = 0,6922$	$y = 9321,7x - 2136,1$ $R^2 = 0,9991$
Дубинина-Радускевича	$y = 0,7049x - 7,1473$ $R^2 = 0,1047$	$y = 9,6031x - 8,2372$ $R^2 = 0,7993$	$y = 16,823x - 5,0097$ $R^2 = 0,2297$	$y = 78,481x - 8,7276$ $R^2 = 0,798$
Темкина	$y = 0,0003x + 0,0013$ $R^2 = 0,1903$	$y = 0,0017x + 0,0009$ $R^2 = 0,7034$	$y = 0,0006x + 0,0005$ $R^2 = 0,8771$	$y = 0,0015x + 0,0003$ $R^2 = 0,6738$
Флори-Хаггинса	$y = -3,472x - 1,569$ $R^2 = 0,5979$	$y = 2,7044x - 0,4964$ $R^2 = 0,463$	$y = -5,4703x - 1,5778$ $R^2 = 0,5808$	$y = 0,2702x - 1,4507$ $R^2 = 0,0043$
Гаркинса-Джура	$y = -3E+06x + 2E+06$ $R^2 = 0,417$	$y = -3E+07x + 1E+07$ $R^2 = 0,8615$	$y = -6E+08x + 3E+08$ $R^2 = 0,4742$	$y = -2E+08x + 1E+08$ $R^2 = 0,7616$
Френкеля-Хелси-Хилла	$y = 0,3482x - 6,8278$ $R^2 = 0,3183$	$y = 1,5452x - 7,5687$ $R^2 = 0,9452$	$y = -1,0791x - 3,9004$ $R^2 = 0,3369$	$y = 1,9243x - 8,7578$ $R^2 = 0,9566$

Выбор данных ионов тяжелых металлов обусловлен тем, что они показали средние результаты, кроме того можно рекомендовать использовать предложенные сорбенты для очистки сточных вод при индивидуальном присутствии этих ионов. Торф в данном случае также не проходил предварительной подготовки.

Результаты анализа водных систем, содержащих несколько компонентов, методом спектрофотометрии приведены на рисунке 2.

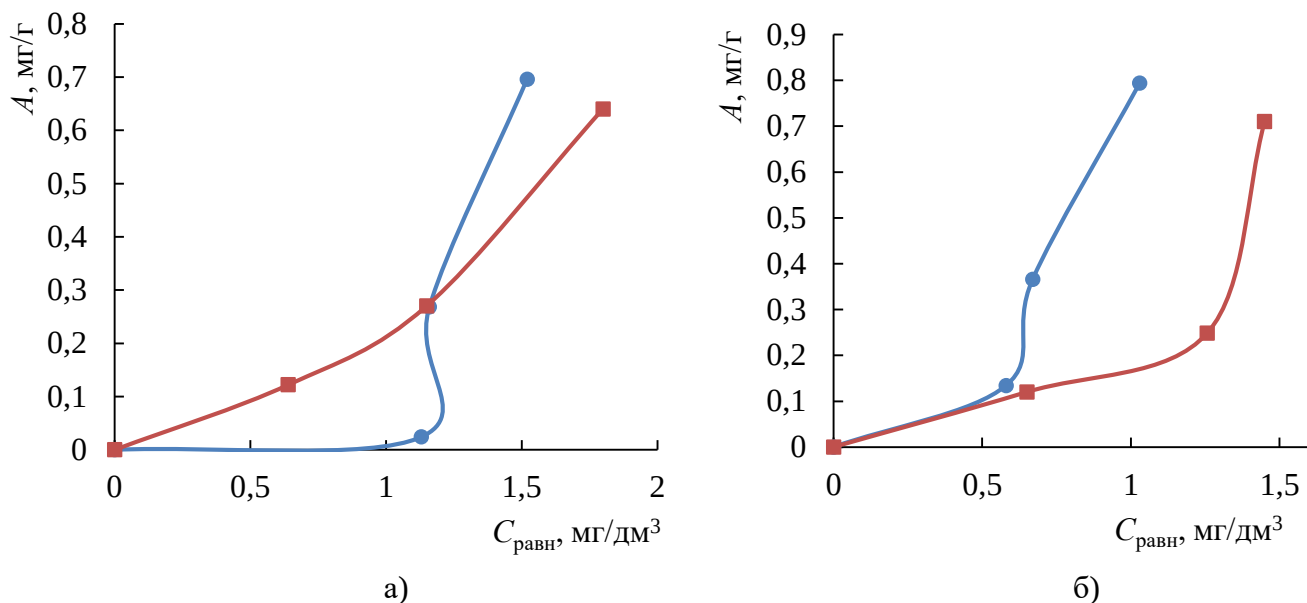


Рис. 2. Изотермы сорбции при совместном присутствии ионов тяжелых металлов: ■ – Cu(II), ● – Fe(III): а) – на торфе, б) – на опилках;

Fig. 2. Isotherms of sorption in the combined presence of heavy metal ions: ■ – Cu(II), ● – Fe(III): а) – on peat, б) – on sawdust

Также по полученным данным обнаружено, что при совместной очистке от ионов меди(II) и железа(III) лучшими сорбционными свойствами обладают опилки.

Для определения механизма конкурентной адсорбции полученные изотермы также обрабатывались по перечисленным моделям (табл. 1). Получено, что наиболее близко процесс конкурентной сорбции ионов меди и железа на сорбенте опилки описывается моделью Ленгмюра. В данном случае сорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а только на активных центрах, которые способны взаимодействовать с одной молекулой или ионом адсорбата. Также этот процесс является обратимым и равновесным. Кроме того, данная модель предполагает равномерную энергию адсорбции на поверхности и отсутствие переноса адсорбата в плоскости поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье были проведены теоретические и экспериментальные исследования по изучению механизмов сорбции ионов тяжелых металлов (Cu(II), Fe(III), Cr(VI), Al(III)) при их индивидуальном и совместном

присутствии в модельных растворах. Для исследований в качестве сорбентов был выбран торф и древесные опилки.

На основании полученных расчетных данных можно сделать вывод, что по предложенным моделям невозможно проводить описание процесса адсорбции по одной из моделей для одного сорбента, сорбция каждого иона тяжелого металла описывается своей моделью. Поэтому при многокомпонентном растворе необходимо произвести расчет по предложенным моделям, на основании которых уже можно будет сделать вывод о конкурентной сорбции на определенном сорбционном материале. Также необходимо отметить, что важно учитывать особенности изучаемых процессов как при очистке от ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в растворах, так и при выборе конкретного сорбента. Для этого в дальнейшем необходимо произвести расчет энергии Гиббса, на основании чего уже можно будет сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса и дать окончательные рекомендации о выборе сорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Игнатов М.Д. Анализ состояния и организации работ по ЦУР в РФ (2021). *NovaInfo*, 126, 21–22.
2. Dashti A., Amirkhani F., Jokar M. et al. (2021). Insights into the estimation of heavy metals ions sorption from aqueous environment onto natural zeolite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 18, 1773–1784. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02912-9>.
3. Rahim A.R., Iswarya, Johari K., Shehzad N., Saman N., & Mat H. (2021). Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions. *Environmental Engineering Research*, 26(4), 200250. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.250>
4. Gebretsadik H., Gebrekidan A., & Demlie L. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low cost adsorbent. *Cogent Chemistry*, 6:1. <https://doi.org/10.1080/23312009.2020.1720892>.
5. Захарьян С.В. Дисс. ... докт. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2020.
6. Dubrovskay O.G., Kulagin V.A., Kurilina T.A., & Li Feng-Chen. (2017). Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 10(5), 621–630. <https://doi.org/10.17516/1999-494X2017-10-5-621-630>.
7. Перелыгин Ю.П., Бikuнова М.В., Ласьков Н.Н., Шеин А.И. (2017). Расчет оптимальных значений водородного показателя при осаждении ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий. *Региональная архитектура и строительство*, 4(33), 111–115.
8. Кулаков А.А., Кузнецова Ю.Н., Денисова А.Е. (2017) Об очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью гальванокоагуляционного метода. Сборник статей XVII

Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» Казань: КНИТУ-КАИ, 26–28.

9. Пролейчик А.Ю., Гапоненков И.А., Федорова О.А. (2018). Извлечение ионов тяжелых металлов из неорганических сточных вод. *Экология и промышленность России*, 22(3), 35–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-3-35-39>.
10. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т. (2020). Адсорбция ионов меди (II) на модифицированной коре акации ушковой (Acacia Auriculiformis). *Экологическая химия*, 29, 4, 196–200.
11. Фам Тхань Минь. Дисс. ... канд. техн. наук. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2019.
12. Помазкина О.И. Дисс. ... канд. техн. наук. Владивосток: ДВФУ, 2020.
13. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Кошкин Е.М., Кожина А.Д. (2016). Исследование процессов сорбции некоторых ионов тяжелых металлов на природных материалах. *Естественные науки: Химия*, 4(57), 118–124.
14. Лаптедудльче Н.К., Дремичева Е.С. (2014). Сравнительная оценка эффективности сорбционной очистки сточных вод от тяжёлых металлов. *Вода: химия и экология*, 12(78), 81–87.
15. Trang T.Y.D., & Zenitova L.A. (2021). Polymer composite material based on polyurethane and chitin – the sorbent of heavy metal ions. *Вестник Технологического университета*, 24(1), 26–31.
16. Шабуров Е.Л., Деревянко О.В., Федюхин А.В., Смятская Ю.А., Политаева Н.А. (2019). Определение теплотворной способности отработанных сорбентов из остаточной биомассы Chlorella Sorokiniana и ряски Lemna Minor. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*, 21(3–4), 113–121. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2019-21-3-4-113-121>.
17. Черемисина О.В., Шенк Й., Черемисина Е.А., Пономарева М.А. (2019). Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов. *Записки Горного института*, 237, 307–316. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.3.307>.
18. Dremicheva E.S. (2017) Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 72(4), 196–199. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040034>.
19. Çalimli, M.H., Demirbaş, Ö., Aygün, A. et al. (2019) Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Bovine Serum Albumin from Carbon Based Materials Obtained from Food Wastes. *BioNanoSci.* 9, 692–701. <https://doi.org/10.1007/s12668-019-00633-z>.
20. Гунько А.А. (2008). Исследования медных рудников XVII-XIX в.в. в Татарстане. *Пещеры*, 31, 74–90.
21. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. (2013). Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 13(6), 808–815.
22. Дыганова Р.Я., Юманова Н.В. (2009). Перспективное использование брусита в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на объектах теплоэнергетики. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*, 11–12, 115–122.
23. Dremicheva E.S., & Laptev A.G. (2019). Modeling the process of sorption for the purification of waste water from petroleum products and heavy metals. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 53(3), 355–363. <https://doi.org/10.1134/S0040579519030047>.
24. Строганова Е.А. Дисс. ... канд. техн. наук. Оренбург: ОГУ, 2018.
25. Вернигора А.Н., Волкова Н.В., Гуськова Е.Н. (2017) Одновременное спектрофотометрическое определение меди (II) и железа (III) при совместном присутствии в виде комплексов с сульфосалициловой кислотой // *Вестник Пензенского государственного университета*, 2(17), 85–91.

References:

1. Ignatov M.D. Analysis of the State and Organization of Work on SDC in the Russian Federation (2021). *NovaInfo*, 126, 21–22. (in Russ.).
2. Dashti A., Amirkhani F., Jokar M. et al. (2021). Insights into the estimation of heavy metals ions sorption from aqueous environment onto natural zeolite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 18, 1773–1784. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02912-9>.
3. Rahim A.R., Iswarya, Johari K., Shehzad N., Saman N., & Mat H. (2021). Conversion of coconut waste into cost effective adsorbent for Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions. *Environmental Engineering Research*, 26(4), 200250. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.250>
4. Gebretsadik H., Gebrekidan A., & Demlie L. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low cost adsorbent. *Cogent Chemistry*, 6:1. <https://doi.org/10.1080/23312009.2020.1720892>.
5. Zakharyan S.V. (2020). *Study of sorption methods for extracting rhenium from washing acid and development of a technology for obtaining high-purity ammonium perrhenate* (Ph.D. dissertation). Yekaterinburg: UrFU, (in Russ.).
6. Dubrovskay O.G., Kulagin V.A., Kurilina T.A., & Li Feng-Chen. (2017). Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, 10(5), 621-630. <https://doi.org/10.17516/1999-494X2017-10-5-621-630>.
7. Perelygin Yu. P., Bikunova M.V., Laskov N.N., & Shein A.I. (2017). Calculation of optimal values of the hydrogen index in the deposition of heavy metal ions in wastewater of industrial enterprises. *Regional Architecture and Construction*, 4(33), 111-115. (in Russ.).
8. Kulakov A.A., Kuznetsova Y.N., & Denisova A.E. (2017) On wastewater purification from heavy metal ions using electroplating method. Proceedings of the XVII International Scientific Conference “Chemistry and Environmental Engineering” Kazan: KNITU-KAI, 26-28. (in Russ.).
9. Proleichik A.Y., Gaponenkov I.A., & Fedorova O.A. (2018). Extraction of heavy metal ions from inorganic wastewater. *Ecology and Industry of Russia*, 22(3), 35–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-3-35-39>. (in Russ.).
10. Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., & Nguyen T.K.T. (2020). Adsorption of copper (II) ions on modified bark of *Acacia auriculiformis*. *Environmental Chemistry*, 29(4), 196–200.
11. Pham Thanh Minh. (2019). *Development of sorbents from non-traditional raw materials for wastewater treatment* (Ph.D. dissertation). Belgorod: BSTU named after V.G. Shukhov, (in Russ.).
12. Pomazkina O.I. (2020). *Purification of wastewater from ions of toxic metals using modified aluminosilicates* (Ph.D. dissertation). Vladivostok: FEFU, (in Russ.).
13. Shakirova V.V., Sadomtseva O.S., Koshkin E.M., & Kozhina A.D. (2016). Study of sorption processes of some heavy metal ions on natural materials. *Natural Sciences: Chemistry*, 4(57), 118–124. (in Russ.).
14. Lapedulche N.K., & Dremicheva E.S. (2014). Comparative assessment of the effectiveness of sorption treatment of wastewater from heavy metals. *Water: chemistry and ecology*, 12(78), 81–87. (in Russ.).
15. Trang T.Y.D., & Zenitova L.A. (2021). Polymer composite material based on polyurethane and chitin - the sorbent of heavy metal ions. *Bulletin of the University of Technology*, 24(1), 26–31.
16. Shaburov EL, Derevyanko OV, Fedyukhin AV, Smyatskaya SA, & Politaeva NA (2019). Determination of calorific value of spent sorbents from residual biomass of *Chlorella Sorokiniana* and *Lemna Minor* bryozoa. *Proceedings of Higher Education Institutions. Problems of Energy*, 21(3–4), 113–121. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2019-21-3-4-113-121>. (in Russ.).

17. Cheremisina O.V., Schenk J., Cheremisina E.A., & Ponomareva M.A. (2019). Thermodynamic model of ion-exchange processes as an example of cerium sorption from complex salt solutions. *Proceedings of the Mining Institute*, 237, 307–316. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.3.307>. (in Russ.).
18. Dremicheva E.S. (2017) Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 72(4), 196–199. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040034>.
19. Çalımlı, M.H., Demirbaş, Ö., Aygün, A. et al. (2019) Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Bovine Serum Albumin from Carbon Based Materials Obtained from Food Wastes. *BioNanoSci.* 9, 692–701. <https://doi.org/10.1007/s12668-019-00633-z>.
20. Gunko A.A. (2008). Investigations of copper mines XVII-XIX c.c. in Tatarstan. *Caves*, 31, 74–90. (in Russ.).
21. Kats E.M., Nikashina V.A., & Bychkova Y.V. (2013). Sorption of heavy metals Ni, Cd, Cr, Zn, Cu from surface water on natural and modified clinoptilolites. *Sorption and chromatographic processes*, 13(6), 808–815. (in Russ.).
22. Dyganova R.Y., & Yumanova N.V. (2009). Promising use of brucite in the technologies of wastewater treatment of heavy metal ions at thermal power facilities. *Proceedings of higher educational institutions. Problems of Power Engineering*, 11–12, 115–122. (in Russ.).
23. Dremicheva E.S., & Laptev A.G. (2019). Modeling the process of sorption for the purification of waste water from petroleum products and heavy metals. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 53(3), 355–363. <https://doi.org/10.1134/S0040579519030047>.
24. Stroganova E.A. (2018). *Mechanisms of Competitive Sorption of Germanium(IV) and Copper(II) Ions from Chloride Solutions with Anion Exchanger AN-31* (Ph.D. dissertation). Orenburg: OSU, (in Russ.).
25. Vernigora A.N., Volkova N.V., & Guskova E.N. (2017) Simultaneous spectrophotometric determination of copper (II) and iron (III) in the joint presence as complexes with sulfosalicylic acid. *Bulletin of Penza State University*, 2(17), 85–91. (in Russ.).