

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7

ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
РЕЧНЫХ ПЕСКОВ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

© 2021 г. А. А. Яковлева<sup>а,\*</sup>, Ч. Т. Нгуен<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Иркутск, Россия

\*e-mail: ayakovistu@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 06.10.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

На основе классических представлений об адсорбции исследованы особенности динамики и равновесия поверхностных процессов с участием ионов Fe(III). Использованы два образца речного песка, их геохимические особенности установлены методом рентгеновской дифрактометрии: пески состоят из SiO<sub>2</sub> (89–90 мас. %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10–11 мас. %). По результатам работы сделан вывод об энергетической неоднородности адсорбционных центров и показано, что для описания сорбции ионов Fe(III) на речных песках пригодна модель мономолекулярной адсорбции. Близость значений констант адсорбционного равновесия и различия в значениях предельной адсорбции связаны с особенностями песков. Анализ кинетических закономерностей свидетельствует, что сорбция ионов Fe(III) имеет практически обратимый характер, однако речные пески обладают склонностью удерживать некоторое количество ионов железа на поверхности, возможно, с последующим встраиванием их в кристаллическую решетку. Исследуемый процесс характеризуется невысокими значениями энергии активации:  $17.6 \pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup> (большее содержание кварца) и  $19.01 \pm 1.0$  кДж моль<sup>-1</sup> (большее содержание корунда). Обнаружена симбатность величин предельных адсорбций и значений кажущихся энергий активации для каждого типа песка.

**Ключевые слова:** адсорбция, десорбция, ионы железа, песок, сорбционное равновесие, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0044453721060285

Загрязнение окружающей среды, в том числе загрязнение водной среды тяжелыми металлами является актуальной проблемой современного общества. Ежедневно разнообразные отходы попадают на берега рек и это приводит к загрязнению как поверхностных, так и более глубоких слоев почвы, нанесению серьезного ущерба растительному и животному миру [1, 2]. Вопросы сохранения прибрежных зон весьма важны, поэтому важны и сведения о барьерных качествах береговых песков и их способности выступать преградой на пути загрязнений.

В то же время в быту, в некоторых производствах пески используются в качестве недорогого, доступного фильтровального материала, обладающего такими преимуществами. Поглощительные качества некоторых песков как фильтров рассмотрены по отношению ко многим металлам, в том числе, к ионам железа [3–8]. Приведенные в подобных публикациях сведения значимы при решении экологических задач, однако вопросы, связанные с содержанием и механизмами миграции железа по берегам и в водах рек, имеющих бытовое и промышленное значение, остаются пока мало изученными. Проблемы оценки ба-

рьерных качеств прибрежных песков, как звеньев экологической цепочки, и изучение их способности к самовосстановлению являются актуальными.

Цель статьи – оценка адсорбционного равновесия и установление некоторых кинетических закономерностей адсорбции иона железа (III) на поверхности речных песков, представленных образцами с различным соотношением кварца и корунда.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены образцы песков, отобранные на берегах вьетнамских рек Тхубон (обозначен Б) и Тхачхан (обозначен К). Чтобы оценить природные способности природных песков, специальной обработки образцов перед коллоидно-химическими исследованиями не проводили.

После высушивания было проведено квартование представительной пробы, а затем – ситовой анализ. В опытах использовали преимущественно фракции с максимальным выходом. Такие параметры, как средний размер зерна и коэффициент однородности, определены по

ГОСТ 29234.3-91. Характеристика минеральной структуры образцов песка получена на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 X-ray Shimadzu (Япония).

Раствор трехвалентного железа был приготовлен перед проведением опытов, при этом для исходного раствора использовали навеску  $1.00 \text{ г FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки "ч." в  $0.5 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды. Остальные растворы были получены разбавлением исходного в 1.5, 2, 3, 4, 6.67 и 10 раз.

Концентрацию ионов железа (III) определяли фотометрическим методом по ПНД Ф 14.1:2.50-96 на спектрофотометре ПЭ-5400В фирмы ПРОМЭКОЛАБ (Россия).

Во время коллоидно-химических исследований навески песка массой  $3.00 \text{ г}$  помещали в колбы с  $25 \text{ см}^3$  рабочего раствора с известной концентрацией.

Погрешность измерения массы составляла  $\pm 0.002 \text{ г}$ .

Скорость перемешивания суспензий на водной ванне шейкера типа 357 фирмы Эльпана (Water bath shaker type Elpan-357) составляла  $250 \pm 50 \text{ об мин}^{-1}$ . Значение pH раствора поддерживали равным  $3 \pm 0.2$ . Объем рабочего раствора в адсорбционных исследованиях был постоянным. Десорбцию проводили дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой.

Были проведены опыты при разных температурах (288, 293, 298 и 308 К). Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1 \text{ К}$ .

Для наблюдений использовали по 12 образцов каждого песка, время контакта растворов с песком составляло от 0.5 до 6 ч.

Количество адсорбированного железа  $A$  ( $\text{мкг г}^{-1}$ ) рассчитывали по убыли концентрации раствора после наступления адсорбционного равновесия, степень извлечения железа  $R$  (%) – из соотношения

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100,$$

в котором  $C_0$  и  $C_t$  – начальная концентрация используемого раствора и концентрация, достигнутая ко времени  $t$  и определяемая из калибровочного графика ( $\text{мг дм}^{-3}$ ).

Для аналитического описания экспериментальных результатов и оценки природы адсорбционных сил использовали наиболее известные модели равновесной адсорбции – уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [9, 10].

Как известно, модель Ленгмюра выражается уравнением

$$A = A_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C},$$

где  $A_{\max}$  – максимальная адсорбция ( $\text{мкг г}^{-1}$ ),  $C$  – концентрация ионов железа (III) ( $\text{мг дм}^{-3}$ );  $K_L$  – константа адсорбционного равновесия.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха, обычно используемое при средних степенях заполнения поверхности адсорбента, рассматривали в традиционном виде:

$$A = K_F C^{1/n}.$$

Коэффициенты адсорбционных уравнений использовали для характеристики особенностей изучаемых систем, поскольку коэффициенты  $K_L$  и  $K_F$  отражают энергетику процесса и сродство адсорбата к адсорбенту, а коэффициент  $1/n$  показывает интенсивность адсорбции, связанную с энергетической неоднородностью.

Рассмотрение времени контакта в системе песок–раствор позволяет оценить механизм взаимодействия. Для описания кинетических закономерностей сорбционного процесса использовали модели [11, 12]:

– для псевдопервого порядка

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t,$$

– для псевдovторого порядка

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_p} + \frac{1}{k_2 A_p^2} t,$$

где  $A_p$  – количество вещества, сорбированного на единицу массы поглотителя в момент равновесия, ( $\text{мкг/г}$ );  $k_1$  – константа скорости первого порядка, ( $\text{ч}^{-1}$ );  $k_2$  – константа скорости второго порядка, ( $\text{г мкг}^{-1} \text{ч}^{-1}$ ).

Энергию активации адсорбции  $E_a$  ( $\text{Дж моль}^{-1}$ ) рассчитывали по уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Для нахождения численных значений необходимых коэффициентов использовали линеаризацию рассмотренных уравнений и представление экспериментальных данных в спрямленных координатах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что основой песков является  $\alpha\text{-SiO}_2$  (89.93 мас. % для песка Б и 89.11 мас. % для песка К). Кроме того, в состав песков входит  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10.07 мас. % для песка Б и 10.89 мас. % для песка К), то есть рассматриваемые пески биминеральны и имеют близкий, но неодинаковый химический и минеральный состав.

По результатам ситового анализа песок К оказался крупнее (средний размер зерна 1.22 мм против 0.60 мм для песка Б), но коэффициент однородности его ниже: 55.5% против 65.0% у песка Б.

На рис. 1 для примера иллюстрируются изотермы адсорбции ионов железа (III) на песках Б и К при температуре  $T = 298$  К.

В рассмотренном диапазоне концентраций изученные изотермы имеют типичный Ленгмюровский характер (как и представленные на рис. 1). Найденные константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха приведены в табл. 1.

Коэффициенты аппроксимации  $R^2$  оказываются высокими и для обоих песков выше в случае модели Ленгмюра. Как известно, используемые уравнения не противоречат друг другу, более низкие  $R^2$  для уравнения Фрейндлиха свидетельствуют лишь о том, что диапазон используемых концентраций раствора выходит за пределы линейности этого уравнения.

Значимыми при обсуждении результатов являются значения предельной адсорбции (или сорбционной емкости)  $A_{\max}$ , неодинаковые для рассматриваемых песков. Стоит заметить, что мелкозернистый песок Б, в котором до 65 мас. % частиц имеют размер, в 2 раза меньший размера частиц песка К, характеризуется более низким значением емкости, вопреки очевидному факту роста количества сорбированного вещества при диспергировании адсорбента. Очевидно, взаимосвязь адсорбционной емкости с дисперсностью при ионном обмене имеет свои особенности и не столь очевидный характер. Для минеральных сорбентов соотношение граней кристаллов с различной активностью является некоторой природной данностью. В нашем случае это проявляется в особенностях минерального состава, связанных с разным соотношением оксидов кремния и алюминия. Для песка Б отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 8.93, для песка К — 8.18 и это не может не сказываться на таких характеристиках, как рельеф поверхности кристалликов, наличие дефектов, дислокаций и других энергетических неоднородностей, обеспечивающих благоприятные условия для активного притяжения.

Близкие для обоих песков значения констант адсорбционного равновесия  $K_L$  свидетельствуют об единой природе взаимодействия. В близости величин  $K_L$  проявляется схожесть кристаллографических решеток в минералах, составляющих исследуемые пески. Можно считать, что в ходе взаимодействия ионы железа (III) располагаются на поверхностях, образованных в меру упорядоченными сетками атомных решеток оксидов кремния и алюминия с ярко выраженными ковалентными связями.

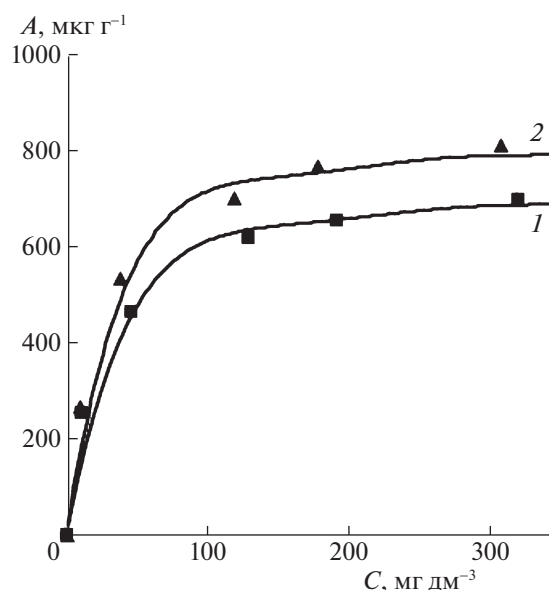


Рис. 1. Влияние концентрации иона железа (III) на величину адсорбции песков Б (1) и К (2).

Время пребывания ионов адсорбата на поверхности частиц зависит от того, в каком состоянии и насколько сильно удерживаются ионы в силовом поле поверхности. Очевидно, что наличие водородных связей на поверхности кристаллов влияет на поведение ионов железа (III) и длительное его пребывание на поверхности возможно только на активных центрах, способных удерживать его за счет сильного притяжения. Результатом такого притяжения может быть либо хемосорбция с образованием поверхностных комплексов с кислородом, либо встраивание катионов металла в кристаллическую решетку за счет вытеснения или замещения атомов решетки.

Коэффициенты уравнения Фрейндлиха дополняют анализ результатов и вносят убедительные аргументы в пользу такой трактовки.

Использование кинетических уравнений дает возможность оценивать скорости адсорбции и обогащать представления о ее механизме. На рис. 2

Таблица 1. Изотермы адсорбции по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Песок	Коэффициенты уравнения					
	Ленгмюра			Фрейндлиха		
	$A_{\max}$ , мкг/г <sup>-1</sup>	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
Б	625.69	0.0547	0.996	125.65	0.292	0.962
К	834.87	0.0503	0.990	129.14	0.348	0.970

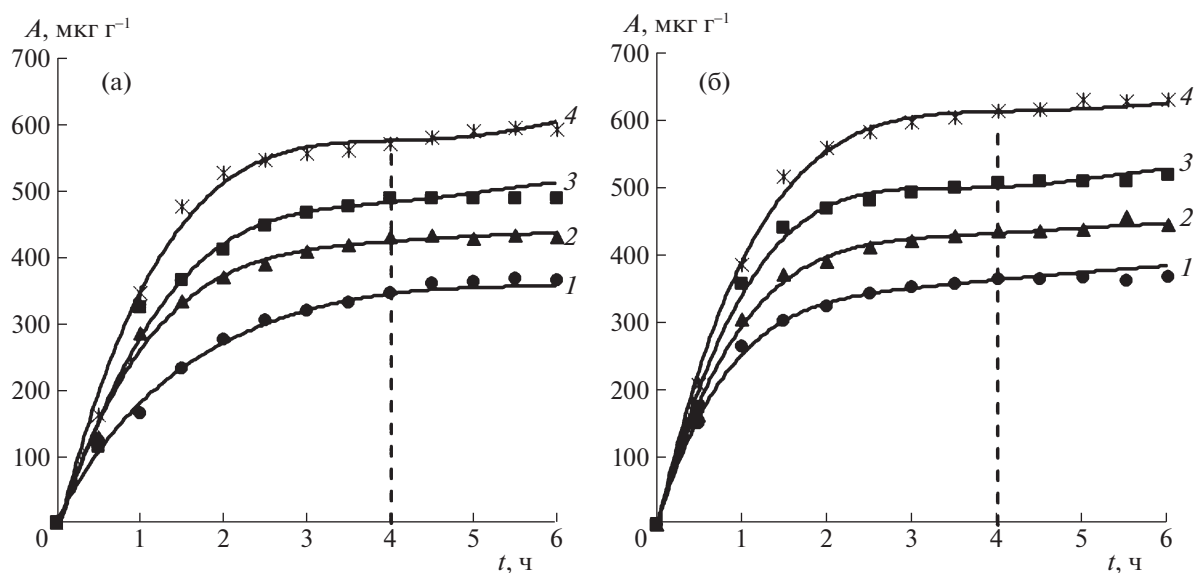


Рис. 2. Зависимости адсорбции ионов железа (III) от времени контакта на песках Б (а) и К (б) при температурах: 288 (1), 293 (2), 298 (3) и 308 К (4).

представлена эволюция адсорбции на используемых песках при разных температурах.

Рассматривая адсорбцию как процесс, протекающий по псевдопервому или по псевдovторому порядку, рассчитали значения констант скорости адсорбции (табл. 2).

Адсорбционное взаимодействие на поверхности минералов принято связывать с моделями первого или второго порядка [13–19]. Анализ показывает более стабильные и более высокие значения коэффициентов аппроксимации для модели псевдопервого порядка, что позволяет связать изучаемые механизмы именно с этой моделью. В защиту полученных результатов можно высказать следующее предположение. Поскольку механизм гетерогенных взаимодействий всегда сложен и состоит из отдельных стадий, то вероятно, что в данном случае конкурентные преимущества оказываются у стадии, которую можно трактовать просто: до взаимодействия был свободный ион железа (III), после взаимодействия возник единый комплекс “посадочная площадка – ион металла”. Авторы, получившие сходные результаты, склонны связывать псевдопервый порядок со спонтанным и экзотермическим характером реакции адсорбции ионов хрома на доломите [19], предполагать адсорбцию ионов уранила в мультимолекулярных или кластерных состояниях на тальке [16]. Интересно, что авторы [15] для сорбции тех же ионов уранила на бентоните получают второй порядок реакции. Авторами [17] установлено, что процесс сорбции ионов тяжелых металлов на природной глине протекает по ионообменному механизму и лучше описывается моделью реакции

псевдovторого порядка. Противоречивость приведенных фактов свидетельствует о разнообразии и сложностях механизма ионного обмена на природных минеральных адсорбентах.

В формальной кинетике скорость стационарного гетерогенного процесса часто рассматривается как реакция первого порядка, кинетической особенностью такого взаимодействия являются значимость стадий массопереноса и высокие скорости непосредственно взаимодействия. Хемосорбционное взаимодействие ионов тяжелых металлов на минералах с высоким содержанием оксида кремния возможно за счет проявления сил физической природы, поскольку поверхности содержат в своем составе фиксированные функциональные ионообменные группы и допускают такое взаимодействие [18].

Судя по рис. 2, адсорбция активно протекает в течение первых 3-х часов. Затем изотермы переходят к постепенному выполаживанию, время достижения равновесного состояния составляет около 4.0 ч и оно практически не зависит от температуры. Зависимой от температуры оказывается некоторая величина адсорбции  $A_p$ , связанная с достижением максимального значения при данной температуре (табл. 3).

Для определения энергии активации адсорбции по уравнению Аррениуса оказалось удобнее рассматривать величину адсорбции, которая была достигнута через 4 ч протекания процесса  $A_{t=4}$ . Отнесенная к одному и тому же времени 4 ч, она приобретает смысл кинетической характеристики, тождественной константе скорости:  $k \cong A_{t=4}/4$ , ( $\text{мкгг}^{-1} \text{ч}^{-1}$ ). Представляя эту величину в полуло-

гарифмические координаты уравнения Аррениуса, получаем значения кажущейся энергии активации  $E_a$ : для песка Б —  $17.6 \pm 0.5$  кДж моль<sup>-1</sup>, для песка К —  $19.01 \pm 1.0$  кДж моль<sup>-1</sup>. Невысокие значения кажущейся энергии активации характерны для процессов на твердой поверхности, протекающих в диффузионной области, что не исключает химическое взаимодействие ионов железа с оксидами алюминия и кремния, а свидетельствует о высоких скоростях таких взаимодействий.

Полученные значения кажущихся энергий активации для каждого типа песка находятся в хорошем соответствии с величинами предельных адсорбций, что, возможно, связано с одинаковым механизмом адсорбции [20–22].

Результаты кинетических исследований свидетельствуют, что сорбция ионов железа на речных песках протекает в диффузионной области с невысокими значениями энергии активации.

В серии экспериментов по влиянию температуры на степень извлечения железа в серии экспериментов с различной начальной концентрацией показано, что адсорбционная способность песков Б и К повышается с увеличением концентрации раствора. Это свидетельствует об одинаковом отклике песков на присутствие ионов железа в растворе и подтверждается анализом типичных кривых десорбции, проведенной при комнатной температуре (рис. 3).

Из кривых десорбции видно, что на поверхности песков остается небольшое количество железа, очевидно, из-за вступления ионов железа в обменную реакцию с близкими по свойству ионами алюминия в кристаллической решетке или другое взаимодействие.

Таким образом, установлено, что для описания сорбции ионов Fe(III) на кварцево-корундовых речных песках оказывается пригодной модель мономолекулярной адсорбции. Эмпирические коэффициенты позволяют представить уравнения Ленгмюра в виде:

$$\text{для песка Б: } A = 625.70 \frac{0.055C}{1 + 0.055C}$$

для песка К:  $A = 834.87 \frac{0.050C}{1 + 0.050C}$ , если размерности величин составляют:  $[C] = \text{мг дм}^{-3}$ ,  $[A] = \text{мкг г}^{-1}$ .

Анализ кинетических закономерностей свидетельствует, что сорбция ионов Fe(III) характеризуется невысокими значениями энергии активации:

$$\text{для песка Б: } 17.6 \pm 0.5 \text{ кДж моль}^{-1};$$

$$\text{для песка К: } 19.01 \pm 1.0 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Показано, что сорбционный процесс на поверхности речных песков имеет преимущественно обратимый характер, однако эти природные минеральные смеси обладают склонностью на-

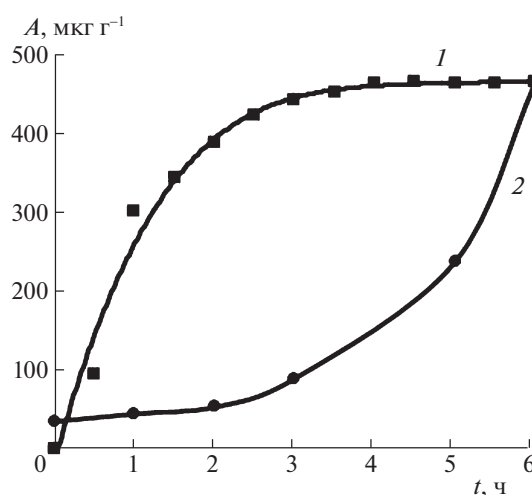
**Таблица 2.** Кинетические параметры адсорбции ионов Fe(III) на поверхности песков

T, К	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
	$k_1$ (ч <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ (г мкг <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> )	$R^2$
Песок Б				
288	0.946	0.990	0.608	0.981
293	1.042	0.993	0.439	0.955
298	1.133	0.990	0.006	0.922
308	1.307	0.992	0.204	0.964
Песок К				
288	1.081	0.993	1.753	0.975
293	1.102	0.992	0.982	0.966
298	1.183	0.987	0.414	0.947
308	1.275	0.997	0.446	0.977

**Таблица 3.** Равновесие адсорбции ( $A_p$ ) иона железа (III) на песках при разных температурах

T, К	$A_p$ , мкг г <sup>-1</sup>	
	песок Б	песок К
288	345.413	366.176
293	427.520	438.845
298	486.032	509.626
308	566.251	617.214

капливать ионы железа на поверхности, очевидно, с последующим встраиванием их в кристаллическую решетку по механизму обмена или замещения.



**Рис. 3.** Кривые адсорбции–десорбции ионов железа на песке Б: 1 – адсорбция, 2 – десорбция.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 86 с.
2. *Шеринев О.В., Ясовеев М.Г.* // Вода: химия и экология. 2016. № 8. С. 3.
3. *Ланина Т.Д., Селиванова Е.С., Донин С.Н.* // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. Т. 89. № 5. С. 32.
4. *Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Низамова А. и др.* // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2018. № 2. С. 92. <https://doi.org/10.35567/1999-4508-2018-2-7>
5. *Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P.* // Water Res. 2002. V. 36. № 11. P. 2784. <https://doi.org/10.1016/S0043-1354>
6. *Muhammad N.* Removal of Heavy Metals by Slow Sand Filtration: A Doctoral Thesis. UK: Loughborough University, 1998. 347 p.
7. *El Haouti R., Anfar Z., Et-taleb S. et al.* // Euro-Mediterranean J. for Environmental Integration. 2018. V. 3. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s41207-018-0058-9>
8. *Hubicki Z., Kołodyńska D.* Selective Removal of Heavy Metal Ions From Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods // Ion Exchange Technologies. ed. Ayben Kilislioglu, 2012. Ch. 8. P. 193–240. <https://doi.org/10.5772/51040>
9. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090308> (*Tovbin Y.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 9. P. 1621–1634. <https://doi.org/10.7868/S0044453717090333>)
10. *Tien C.* Adsorption Calculations and Modelling. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994. 288 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-26911-X>
11. *Azizian S.* // J. Colloid Interf. Sci. 2004. V. 276. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
12. *Yacoumi S., Tien C.* Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions: Models, Algorithms, and Applications. New York: Springer Science + Business Media New York, 1995. 239 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2319-2>
13. *Яковлева А.А., Чыонг С.Н.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1948–1952. <https://doi.org/10.1134/S003602441311023X> (*Yakovleva A.A., Chyong S.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 11. P. 1916–1920. <https://doi.org/10.7868/S0044453713110277>)
14. *Rauf M.A., Iqbal M.J., Ellahi I., Hasany S.M.* // Adsorpt. Sci. Technol. 1995. V. 13. № 2. P. 97. <https://doi.org/10.1177/026361749601300203>
15. *Wang Y.-Q., Zhang Z.-B., Li Q., Liu Y.-H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. V. 293. P. 231. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1659-4>
16. *Sprynskyy M., Kowalkowski T., Tutu H. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. P. 1185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.022>
17. *Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. V. 15. № 5. P. 672. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/320>
18. *Mirzaei N., Mahvi A.H., Hossini H.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2018. V. 36. № 1–2. P. 80. <https://doi.org/10.1177/0263617416684836>
19. *Albadarin A.B., Mangwandi C., Al-Muhtaseb A.H. et al.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 179. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.080>
20. *Saifutdinov B.R.* Medium-Property Relationships and Compensation Effect in the Adsorption of Heteroaromatic Compounds from Aqueous Acetonitrile Solutions. Russian Chemical Bulletin, 2014. V. 63. P. 2609. <https://doi.org/10.1007/S11172-014-0787-0>
21. *Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Петухова Г.А. и др.* Термодинамика жидкофазной адсорбции на сверхсшитых полистирольных сетках с предельными степенями сшивания // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 6. С. 675. <https://doi.org/10.1134/S0012501615060056>
22. *Saifutdinov B.R., Davankov V.A., Il'in M.M.* // Rus. J. of Phys. Chem. 2014. V. 88. P. 358. <https://doi.org/10.1134/S0036024414030224>