

МАГНИТОАКТИВНОЕ СОЕДИНЕНИЕ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И МАГНЕТИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© А. Х. Жакина¹, О. В. Арнт¹, Е. П. Василец¹, В. Я. Шур², А. С. Волегов²

¹ Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, 100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48
E-mail: alzhakina@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 января 2020 г.

После доработки 19 мая 2020 г.

Принята к публикации 14 июля 2020 г.

В процессе синтеза in situ с применением ультразвука получен магнитоактивный сорбент на основе гуминовой кислоты и магнетита для извлечения тяжелых металлов из промышленных сточных вод методом магнитной твердофазной экстракции. При воздействии ультразвука происходит диспергирование веществ, что приводит к увеличению удельной поверхности исследуемого сорбента, раскрытию недоступных пор на его поверхности. Гуминовая кислота, входящая в состав магнитоактивного сорбента, является стабилизатором размеров наночастиц магнетита. Исследованы состав и сорбционные свойства магнитоактивного соединения по отношению к ионам тяжелых металлов Pb(II), Cu(II), Zn(II), Sr(II), Fe(III) и Al(III). Изучена зависимость величины сорбции исследованных ионов металлов от температуры и pH сточной воды, определена сорбционная емкость магнитоактивного соединения и степень очистки сточной воды. Установлено, что максимальное извлечение из сточной воды ионов металлов Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Sr(II), Fe(III) происходит при 25°C и pH 6.5, после дополнительной сорбционной доочистки содержание ионов Pb(II), Cu(II) и Zn(II) снижается более чем в 15 раз, а ионов Al(III), Pb(II) и Fe(III) — более чем в 12 раз. Максимальная степень очистки воды от ионов металлов Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Sr(II) и Fe(III) составляет 98.8, 83.1, 81.5, 78.1, 69.5 и 42.5% соответственно.

Ключевые слова: сорбент; сточные воды; сорбция; тяжелые металлы; очистка

DOI: 10.31857/S004446182009008X

Одним из наиболее перспективных методов очистки промышленных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, является сорбционный метод, поэтому одна из актуальных задач охраны окружающей среды заключается в поиске эффективных и экономически доступных сорбентов. Большой интерес представляют магнитные сорбенты на основе гуминовой кислоты (ГК), полученной из природных окисленных углей и углеотходов, проявляющие высокую катионообменную селективность.

Гуминовая кислота — сложная смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их последующей гумификации (биохимического превращения продуктов разложения органических

остатков в гумус при участии микроорганизмов, воды и кислорода). Гуминовая кислота входит в состав органической массы торфа, углей, некоторых почв и лигносульфоната (побочный продукт переработки древесины), откуда извлекается обработкой слабыми водными растворами щелочей. В зависимости от метаморфизма, генезиса и степени окисленности в составе гуминовой кислоты могут преобладать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения с различным содержанием ароматических и алифатических фрагментов и функциональных групп, поэтому гуминовую кислоту можно рассматривать как полиэлектролит. Придание магнитных свойств гуминовым сорбентам позволит быстро и эффективно удалять сорбент из очищаемой водной систе-

мы с помощью магнитного поля, что будет важным технологическим преимуществом перед обычными сорбентами.

Наиболее широко применяемым материалом, используемым для придания гуминовым сорбентам магнитных свойств, является магнетит (Fe_3O_4), характеризующийся высокой сорбционной емкостью и эффективностью очистки сточной воды в сочетании с низкой стоимостью [1, 2]. Наличие магнитных свойств у магнетита позволяет использовать его в составе эффективных магнитоактивных сорбентов в технологиях очистки воды [3, 4]. Однако наночастицы магнетита очень чувствительны к окислению и агломерации, поэтому для сохранения химического состава, размера частиц и магнитных свойств используются стабилизаторы и ультразвук. При воздействии ультразвука происходит диспергирование вещества, что вызывает увеличение удельной поверхности и пористости изучаемого материала, тем самым повышается его сорбционная активность, при этом гуминовая кислота может как проявлять сорбционную активность, так и стабилизировать размеры наночастиц магнетита.

Несмотря на то что активно проводятся исследования магнитных наноматериалов [5–7], к настоящему времени методы получения сорбентов на основе гуминовой кислоты и магнетита, одновременно обладающих магнитными свойствами и высокой адсорбционной емкостью, изучены недостаточно.

Цель работы — получение магнитоактивных соединений на основе гуминовой кислоты и магнетита и изучение их сорбционных свойств при извлечении ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения гуминовой кислоты служили окисленные угли (Центральный Казахстан, Шубаркольское месторождение). Гуминовая кислота получена методом щелочной экстракции с дальнейшим осаждением из щелочного экстракта минеральной кислотой. Выход гуминовой кислоты составил 75%, элементный состав (%): С — 67.81, Н — 3.80, О — 26.84, S — 0.50, N — 0.90.

Магнитоактивный сорбент на основе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и гуминовой кислоты получен методом *in situ* в водной среде в присутствии осадителя — 25%-ного раствора NH_4OH при интенсивном перемешивании и с использованием ультразвукового воздействия по методике [8]. По окончании реакции образующийся магнитоактивный сорбент удерживали в колбе с помо-

щью внешнего магнита, отделяли методом магнитной твердофазной экстракции, промывали деионированной водой до pH 7 и высушивали до сухого состояния в сушильном шкафу при 60°C. В результате получен черный порошок с выходом 76%, хорошей магнитной восприимчивостью при наложении магнита.

Исследования магнитных свойств полученного сорбента проведены на магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL-7 EC (Quantum Design, США) с первичным преобразователем на основе сверхпроводящего квантового интерферометра (SQUID) в ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (г. Екатеринбург). Определены характеристики петель магнитного гистерезиса (спонтанная намагниченность и парамагнитная восприимчивость при 300 К). Показатель точности результатов измерений магнитного момента ($P = 0.95$) $\pm 1.0\%$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры образца $\pm 0.5\%$, пределы допускаемой относительной погрешности установки напряженности магнитного поля $\pm 1.0\%$.

В качестве модели сточной воды использованы хвостовые растворы после флотации оборотных вод обогащения свинцово-цинковых руд обогатительной фабрики «Приозерская» (Казахстан).

Ультразвуковое воздействие на получаемый сорбент выполняли с помощью установки ИЛ 100-6/2 с максимальной мощностью 1200 Вт и частотой 22 кГц.

Содержание функциональных групп в магнитоактивном сорбенте определяли методом обратного потенциометрического титрования с использованием лабораторного pH-метра Анион-4100 (Россия). Рассчитывали количество фенольных групп, карбоксильных групп при ароматическом кольце и карбоксильных групп углеводородных цепей.

Удельную поверхность магнитоактивного сорбента определяли с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора поверхности TRISTAR 3020 (Micromeritics) в ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (г. Екатеринбург). Распределение пор по размерам оценивали методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH).

Состав полученного магнитоактивного сорбента определяли с помощью дифрактометра Bruker D8 (Германия), излучение CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в угловом диапазоне по 2θ 5–70° с шагом 0.0195.

Процесс сорбционной очистки сточной воды магнитоактивным сорбентом проведен в статическом режиме при комнатной температуре при соотношении сорбент:сорбат = 1:100 и перемешивании в течение 24 ч. После достижения сорбционного равновесия разделяли фазы. Сорбент с извлеченными из сточной

воды ионами тяжелых металлов удерживали в колбе магнитом, отделяли фильтрат методом магнитной твердофазной экстракции и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP6500 (США). Исследование сорбционных свойств проводили методом изотерм. Сорбционную способность магнитоактивного соединения оценивали по величине статической обменной емкости α ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) и величине сорбции R (%).

Обсуждение результатов

Были изучены сорбционные свойства магнитоактивного соединения на основе гуминовой кислоты и магнетита, полученного в процессе синтеза *in situ* с применением ультразвука с выходом 76%, позволяющего магнетиту сохранять наноразмерность в структуре получаемого сорбента. Удельная спонтанная намагниченность магнитоактивного сорбента составляет $19.1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а парамагнитная восприимчивость — $8.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Полученный сорбент является магнитомягким и способен намагничиваться даже в слабых магнитных полях.

Изменение количества кислородсодержащих функциональных групп в составе исходных гуминовой кислоты и магнитного сорбента ГК- Fe_3O_4 , обработанных ультразвуком, подтверждает предположение об образовании композита. Количественное содержание функциональных групп в гуминовой кислоте составляет ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$): фенольных — 0.99, карбоксильных при ароматическом кольце — 1.14, карбоксильных групп углеводородных цепей — 4.37. Количество фенольных групп в магнитоактивном сорбенте составляет 0.84, карбоксильных групп при ароматическом кольце — 0.45, карбоксильных групп в углеводородных цепях — 3.73 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Снижение количества фенольных и карбоксильных функциональных групп в составе магнитоактивного сорбента подтверждает образование устойчивых химических соединений.

Введение гуминовой кислоты в состав магнитоактивного сорбента не искажает дифракционную картину, характерную для наночастиц Fe_3O_4 , но снижает выраженную интенсивность пиков (рис. 1). Так, пики магнетита проиндексированы в области межплоскостного расстояния и соответствуют значениям $d = 1.48, 1.61, 1.70, 2.09, 2.52, 2.96 \text{ \AA}$. Аморфные пики относятся к гуминовой кислоте. Дополнительные, слабовыраженные пики, соответствующие значениям

$d = 1.69, 2.26, 2.55 \text{ \AA}$, относятся к гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$). В спектре магнитного сорбента ГК- Fe_3O_4 присутствуют одновременно пики, характерные как для Fe_3O_4 , так и для гуминовой кислоты (рис. 1).

Взаимодействие гуминовой кислоты с частицами магнетита происходит за счет адсорбции макромолекул на межфазных границах. Гуминовая кислота захватывает частицы металла в своеобразную «ловушку» — оксополимерную сетку с нанометровыми расстояниями между сетками и слоями, образованными природным полимером и оксидами железа. Дифрактограмма полученного магнитоактивного сорбента в условиях ультразвуковой обработки содержит дифракционные максимумы, соответствующие фазе Fe_3O_4 . Наличие природного полимера обуславливает самоорганизацию формирующихся металлополимерных структур, а ультразвуковое диспергирование способствует повышению удельной поверхности и равномерному распределению магнетита на поверхности гуминовой кислоты. Частицы представлены в виде различных структур: ассоциатов частиц диаметром от 12 до 25 нм, характерных для Fe_3O_4 , и агломератов размером до 200 нм — для гуминовой кислоты [8]. Полученные результаты хорошо соотносятся с данными по измерению удельной поверхности синтезированного магнитоактивного сорбента. Установлено, что удельная поверхность магнитоактивного сорбента составляет $43.99 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и имеет узкое распределение пор по размерам при среднем диаметре пор 80.53 \AA и основном диаметре 30 \AA .

Возможность увеличения удельной поверхности магнитоактивного сорбента при воздействии ультразвука без изменения фазового состава имеет существенное прикладное значение, и в первую очередь при использовании магнитоактивного соединения в качестве магнитного сорбента тяжелых металлов из сточной воды.

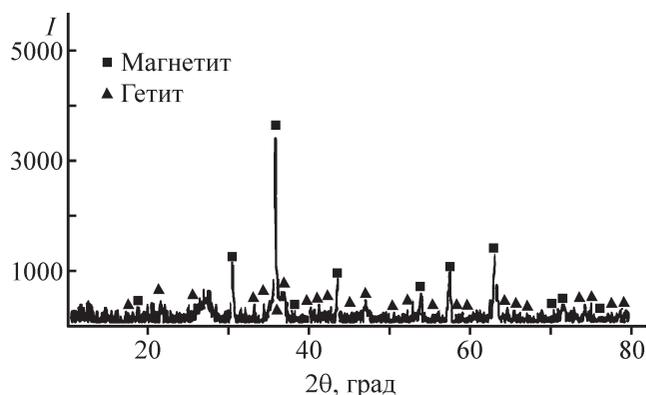


Рис. 1. Дифрактограмма магнитоактивного сорбента.

Содержание ионов тяжелых металлов в сточной воде и степень их извлечения магнитоактивным сорбентом в зависимости от pH

Ион металла	Содержание ионов металла в исходном хвостовом растворе, мг·дм ⁻³	Сорбционная емкость α и степень извлечения R					
		pH 3.5		pH 6.5		pH 9.5	
		α , мг·г ⁻¹	R , %	α , мг·г ⁻¹	R , %	α , мг·г ⁻¹	R , %
Pb ²⁺	0.99	0.08	78.5	0.10	98.8	0.07	71.6
Cu ²⁺	0.10	0.01	65.4	0.01	83.1	0.01	59.7
Al ³⁺	15.74	0.97	61.7	1.28	81.5	0.09	56.3
Zn ²⁺	1.48	0.09	58.9	0.12	78.1	0.07	50.5
Sr ²⁺	2.03	0.01	54.7	0.14	69.5	0.09	45.2
Fe ³⁺	5.66	0.18	32.3	0.20	42.5	0.17	30.1

Синтезированное магнитоактивное соединение оценивали в качестве сорбента для очистки промышленных сточных вод (см. таблицу). Процесс сорбционной очистки хвостовых растворов сточных вод от ионов Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Fe(III) и Sr(II) магнитоактивным сорбентом проведен в статическом режиме. Исследование показало, что величина сорбции ионов тяжелых металлов Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Sr(II) и Fe(III) находится на уровне от 30 до 99%.

Для рассматриваемых ионов металлов экспериментально установлены оптимальные значения pH среды и температуры сорбционного концентрирования. Максимальная степень извлечения R (%) ионов металлов наблюдается при 25°C (рис. 2), что позволяет избежать затрат на поддержание постоянной температуры при сорбции ионов тяжелых металлов.

Процесс сорбции зависит от pH среды. Щелочная среда негативно влияет на сорбционную активность, так как в этих условиях гуминовая кислота, которая

является основным действующим веществом магнитоактивного сорбента, становится водорастворимой солью (гумат натрия или калия). Уменьшение содержания действующего вещества снижает сорбционную мощность всего сорбента. В кислой среде происходит разрушение магнитной части сорбента, железо из нерастворимого оксида переходит в растворимую соль. На удаление из раствора этой соли тратится часть сорбционной мощности магнитоактивного соединения, что снижает степень извлечения всех металлов. Таким образом, максимальное связывание катионов металлов с магнитоактивным сорбентом происходит в области ближе к нейтральной, где происходит депротонирование карбоксильных и фенольных групп, что приводит к возрастанию комплексообразующей способности магнитоактивного сорбента по отношению к ионам металлов.

При исследовании влияния pH в интервале 3.5–9.5 было обнаружено, что максимальное извлечение ка-

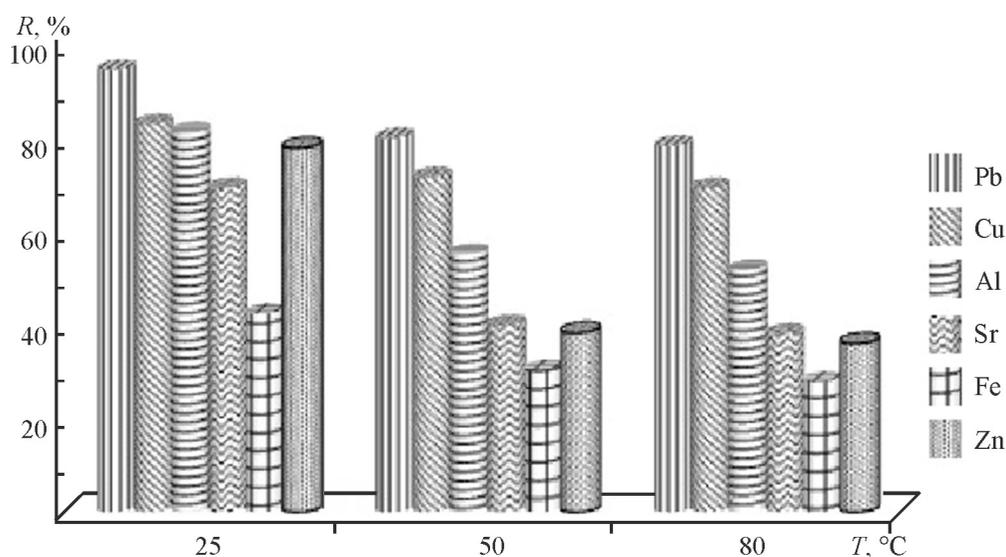


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов тяжелых металлов от температуры.

тионов магнитоактивным сорбентом наблюдается при pH 6.5, близком к нейтральной среде, что благоприятствует практической реализации сорбции ионов металлов. Наиболее активно адсорбируются ионы Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Sr(II) и в меньшей степени ионы Fe(III). Максимальная степень очистки воды от ионов металлов Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Sr(II) и Fe(III) составляет 98.8, 83.1, 81.5, 78.1, 69.5 и 42.5% соответственно. При pH 3.5 и pH 9.5 сорбционная емкость и степень извлечения всех рассматриваемых ионов металлов понижается. Наименьшие значения сорбционной емкости и степени извлечения наблюдаются в отношении ионов Fe(III).

Допустимые концентрации меди, стронция и цинка в исходном хвостовом растворе промышленных сточных вод, сбрасываемых в системы водоотведения, не превышают предельно допустимые концентрации, соответствуют требованиям санитарных правил* и составляют для меди 1.0, стронция 7.0, цинка $5.0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. После дополнительной сорбционной доочистки сточной воды содержание меди, стронция и цинка снижается более чем в 15 раз. Содержание ионов алюминия, железа и свинца в исходном хвостовом растворе промышленных сточных вод, сбрасываемых в системы водоотведения (ПДК которых для безопасности водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0.5, 0.3, $0.03 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ соответственно) при сорбционной очистке снижается более чем 12 раз.

Способность магнитоактивного сорбента связывать одновременно несколько металлов объясняется образованием комплекса с металлами переменной валентности за счет различных кислородсодержащих и других активных функциональных групп гуминовой кислоты. Высокая концентрация различных кислотных групп на поверхности сорбента создает благоприятные условия для сорбции.

Таким образом, сорбционная очистка промышленных сточных вод предлагаемым сорбентом позволит снизить содержание исследованных ионов тяжелых металлов до нормативных требований предельно

допустимых сбросов. Конгломерат загрязнитель-сорбент, образующийся после сорбции, может быть удален магнитной сепарацией, а маточный раствор после этого можно использовать как оборотную технологическую воду.

Выводы

Методом *in situ* с применением ультразвука получен магнитоактивный сорбент на основе гуминовой кислоты и магнетита, который можно использовать для извлечения тяжелых металлов из промышленных сточных вод методом магнитной твердофазной экстракции. Синтезированный сорбент является магнитомягким, способным намагничиваться даже в слабых магнитных полях, что подтверждается экспериментальными данными по определению удельной спонтанной намагниченности и парамагнитной восприимчивости. Изучение сорбционных свойств магнитоактивного сорбента по отношению к ионам Pb(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Sr(II) и Fe(III) в промышленной сточной воде показало, что максимальная сорбция полученного сорбента по отношению к исследуемым ионам металлов наблюдается при 25°C и величине pH, близкой к нейтральной среде. Сорбционная очистка предлагаемым сорбентом промышленных сточных вод, содержащих исследуемые ионы тяжелых металлов, приводит к снижению первоначальной концентрации ионов меди, стронция и цинка в 15 раз, ионов алюминия, железа и свинца — в 12 раз до нормативных требований предельно допустимых сбросов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме целевой программы № BR05236438.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

* Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.4.1116–02. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества»; ГН 2.1.5.1315–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования»; ГН 2.1.5.2280–07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения». № 1 к ГН 2.1.5.1315–03.

Информация о вкладе авторов

А. Х. Жакина подала идею, разработала схему эксперимента, координировала выполнение всех этапов экспериментальных работ, проводила анализ и интерпретацию результатов работ, написала и редактировала текст статьи. О. В. Арнт синтезировала магнитоактивный сорбент и его составные компоненты. Е. П. Василец определял количество кислородсодержащих функциональных групп в составе магнитоактивного сорбента и его составных компонентов, изучал сорбционные характеристики магнитоактивного сорбента и влияние на них различных факторов (температура, рН). В. Я. Шур консультировал и координировал работы по изучению магнитных свойств и удельной поверхности магнитоактивного сорбента. А. С. Волегов определял магнитные свойства и удельную поверхность полученного магнитоактивного сорбента.

Информация об авторах

Жакина Алма Хасеновна, к.х.н., доцент, зав. лабораторией химии полимеров ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5724-2279>

Арнт Оксана Васильевна, н.с. лаборатории химии полимеров ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8996-4572>

Василец Евгений Петрович, н.с. лаборатории химии полимеров ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2242-486X>

Шур Владимир Яковлевич, проф., д.ф.-м.н., директор Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6970-7798>

Волегов Алексей Сергеевич, доцент, к.ф.-м.н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов УрФУ,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0902-0636>

Список литературы

- [1] Pomogailo A. D., Kydralieva K. A., Zaripova A. A., Muratov V. S., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo S. I. Magnetoactive humies based nanocomposites // *Macromol. Symp.* 2011. V. 304. P. 18–23. <https://doi.org/10.1002/masy201150603>
- [2] Yurishcheva A. A., Kydralieva K. A., Zaripova A. A., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo A. D., Jorobekova Sh. J. Sorption of Pb²⁺ by magnetite coated with humic acids // *J. Biol. Phys. Chem.* 2013. V. 13. N 2. P. 61–68. <https://doi.org/10.4024/04YU13A.jbpc.13.02>
- [3] Yu L., Hao G., Gu J., Zhou S., Zhang N., Jiang W. Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 394. P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.045>
- [4] Monárrez-Cordero B. E., Amézaga-Madrid P., Leyva-Porras C. C., Pizá-Ruiz P., Miki-Yoshida M. Study of the adsorption of arsenic (III and V) by magnetite nanoparticles synthesized via AACVD // *Mater. Res.* 2016. V. 19. P. 103–112. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0667>
- [5] Chaudhary G. R., Saharan P., Kumar A., Mehta S. K., Mor S., Umar A. Adsorption studies of cationic, anionic and azo-dyes via monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13 (5). P. 3240–3245. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7152>
- [6] Jiang L., Zhu J., Wang H., Fu Q., Hu H., Huang Q., Violante A., Huang L. Sorption of humic acid on Fe oxides, bacteria, and Fe oxide-bacteria composites // *J. Soil. Sediment.* 2014. V. 14. N 8. P. 1378–1384. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0897-1>
- [7] Liu R., Yang Y., Li G., He W., Han H. Adsorptive behaviors of humic acid onto freshly prepared hydrous manganese dioxides // *Front. Environ. Sci. Eng. China.* 2007. V. 1. N 2. P. 240–245. <https://doi.org/10.1007/s11783-007-0041-1>
- [8] Жакина А. Х., Шур В. Я., Кудайберген Г. К., Волегов А. С., Кузнецов Д. К. Влияние ультразвуковой обработки на морфологию поверхности и магнитные свойства магнитоактивных соединений // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. № 11. С. 1893–1897. <https://doi.org/10.7868/S0044453717110413>