

Естественные науки. 2023. № 1 (10). С. 30–41.

Yestestvennyye nauki = Natural Sciences. 2023; 1 (10): 30–41 (In Russ.)

Научная статья

УДК 544.723

doi 10.54398/1818507X_2023_1_30

**КИНЕТИКА СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) РАСТИТЕЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД**

*Коваленко Анна Ильинична¹✉, Джигола Людмила Александровна¹,
Сютова Елизавета Анатольевна²*

¹Астраханский государственный университет имени В. Н. Татищева,
Астрахань, Россия

²Астраханский государственный медицинский университет Минздрава
России, Астрахань, Россия

¹kovalenko09.01@mail.ru✉

Аннотация. Исследован процесс сорбции ионов железа (III) томатным жмыхом, полученным на производстве томатной пасты АПК «Астраханский» Харабалинского района Астраханской области. Определены кинетические параметры сорбции. Анализ интегральных кинетических кривых адсорбции, полученных в температурном интервале 301–338 К, позволяет отметить, что процесс носит экзотермический характер. Математическую обработку экспериментальных данных проводили в координатах уравнения Бойда – Адамсона. Установлен вклад в общую скорость процесса стадии химического взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента, что подтверждается соответствием экспериментальных данных и кинетической модели псевдвторого порядка. В связи с быстрым установлением сорбционного равновесия, в течение 10 мин., применение модели Еловича для гетерогенных поверхностей затруднено. Сравнительный анализ ёмкости поглощения растительных сорбентов по отношению к ионам железа (III) позволяет отметить, что исследуемый сорбент из томатного жмыха имеет максимальную ёмкость поглощения — 47,04 мг/г, жом сахарной свеклы — 39 мг/г, кленовый опад — 9,593 мг/г, листовой опад тополя — 7,0 мг/г.

Ключевые слова: природный сорбент, томатный жмых, железо, кинетические модели, сорбционная ёмкость, псевдопервый порядок, псевдвторой порядок, уравнение Бойда – Адамсона, механизм адсорбции, модель Еловича, очистка воды.

Для цитирования: Коваленко А. И., Джигола Л. А., Сютова Е. А. Кинетика сорбционного концентрирования ионов железа (III) растительным сорбентом для очистки водных сред // Естественные науки. 2023. № 1 (10). С. 30–41. https://doi.org/10.54398/1818507X_2023_1_30.

KINETICS OF SORPTION CONCENTRATION OF IRON (III) IONS WITH PLANT SORBENT FOR PURIFICATION OF AQUATIC ENVIRONMENTS

Kovalenko Anna I.¹✉, Dzhigola Lyudmila A.¹, Syutova Elizaveta A.²

¹Tatishchev Astrakhan State University, Astrakhan, Russia

²Astrakhan State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Astrakhan, Russia

¹kovalenko09.01@mail.ru✉

Abstract. The process of sorption of iron (III) ions by tomato press cake obtained at the production of tomato paste of the agroindustrial complex "Astrakhan" of the Kharabalinsky district of the Astrakhan region is investigated. Kinetic parameters of sorption are determined. The analysis of the integral kinetic curves of adsorption obtained in the temperature range 301–338 K allows us to note that the process is exothermic. Mathematical processing of experimental data was carried out in the coordinates of the Boyd – Adamson equation. The contribution to the overall rate of the process of the chemical interaction stage of the sorbate with the sorbent surface is established, which is confirmed by the agreement between of experimental data and the kinetic model of the pseudo-second order. Due to the rapid establishment of sorption equilibrium, within 10 minutes, the application of the Elovich model for heterogeneous surfaces is difficult. A comparative analysis of the absorption capacity of vegetable sorbents in relation to iron (III) ions allows us to note that the studied sorbent from tomato press cake has a maximum absorption capacity of 47,04 mg/g, sugar beet pulp — 39 mg/g, maple leaf litter — 9,593 mg/g, poplar leaf litter — 7,0 mg/g.

Keywords: natural sorbent, tomato press cake, iron, kinetic models, sorption capacity, pseudo-first order, pseudo-second order, Boyd – Adamson equation, adsorption mechanism, Elovich's model, water purification

For citation: Kovalenko A. I., Dzhigola L. A., Syutova E. A. Kinetic of sorption concentration of iron (III) ions with plant sorbent for purification of aquatic environments. *Yestestvennye nauki = Natural Sciences*. 2023; 1 (10): 30–41. https://doi.org/10.54398/1818507X_2023_1_30.

Железо — самый распространённый после алюминия металл на земном шаре. Железо считается одним из наиболее распространённых элементов в природных водах, где среднее содержание его может колебаться в интервале 0,01–26,00 мг/дм³ [4; 6]. Токсичность соединений железа в водных средах зависит от pH. В щелочной среде токсичность возрастает. Вода играет огромную роль для функционирования природной среды, а также для здоровья человека, поэтому большой интерес учёных направлен на улучшение способов и методов очистки водных объектов. Методов очистки существует довольно много, однако простым и эффективным является адсорбция.

В данный момент прослеживается интерес к сорбентам на основе природных материалов, обладающих рядом преимуществ: низкая коммерческая стоимость и высокая эффективность поглощения. Так, использование кленового опада характеризуются значительным значением сорбционной способности по отношению к ионам железа. Наилучшие результаты по очистке модельной воды от ионов Fe (III) кленовым опадом получены при температуре

370 К, где максимальная сорбционная ёмкость составляет 9,593 мг/г [5]. Максимальная сорбционная ёмкость листового опада тополя по отношению к ионам Fe^{3+} составляет 7,0 мг/г [2]. Также используют отходы переработки свекловичного сырья – жома сахарной свеклы (ЖСС) в качестве сорбента для извлечения ионов $Fe(III)$ из модельных растворов жомом. Максимальная сорбционная ёмкость — 39 мг/г по ионам железа (III) [3].

В последнее время для извлечения ионов железа применяют разнообразные по природе сорбенты, однако механизмы сорбции мало исследованы. Так как для выбора оптимального сорбента следует учитывать большое число факторов, влияющих на сорбцию, то исследования в данной области остаются актуальными, особенно для сорбентов растительного происхождения.

Целью данного исследования является изучение кинетики адсорбции ионов железа растительным сорбентом — томатным жмыхом — для выявления механизма и закономерностей процесса.

Кинетические исследования адсорбции ионов железа (III) проводили, оценивая уменьшение содержания ионов в различные промежутки времени. Для получения кинетических кривых в химический стакан вносили: 50 см³ раствора нитрата железа с концентрацией 0,01 М и оптимальную массу сорбента — 0,5 г; перемешивали на магнитной мешалке и термостатировали при температурах 301 ± 2 К, 318 ± 2 К, 338 ± 2 К. Степень сорбции и сорбционную ёмкость оценивали по уменьшению содержания ионов железа (III) в растворах ионометрическим методом [1; 7].

Количество сорбированного вещества Q (ммоль/г) ионов Fe^{3+} рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация ионов железа (III) в растворе, ммоль/дм³;

C_t — концентрация ионов железа в растворе в момент времени t , ммоль/дм³;

V — объём раствора, дм³;

m — масса навески сорбента, г.

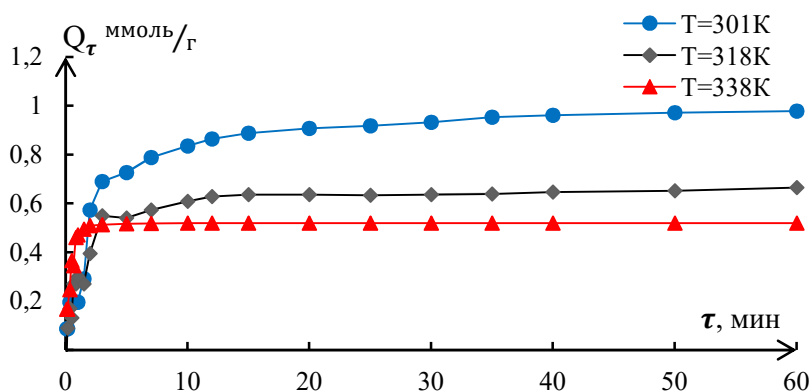


Рисунок 1 — Интегральные кинетические кривые адсорбции ионов Fe^{3+} томатным жмыхом

Как видно из полученных зависимостей (рис. 1), кривые адсорбции ионов железа из водных растворов характеризуются резким перегибом в начальный период времени контакта сорбата с сорбентом с последующим выходом на плато спустя определённое время контакта фаз, что свидетельствует об эффективном поглощении сорбата. Для систем «Fe³⁺ – томатный жмых» величины сорбции (Q) достигают постоянных значений при температуре 301 К за 40 мин. Экспериментальные зависимости свидетельствуют, что уменьшение температуры приводит к увеличению поглощения сорбата изучаемым сорбентом. При более низкой температуре сорбционная ёмкость возрастает в 1,5 раза за 10 мин. и составляет 0,84 и 0,51 ммоль/г, при 301 и 338 К, соответственно. При 318 К поглощается 0,65 ммоль/г в течение 10 мин. С точки зрения термодинамики, с повышением температуры с 301 до 338 К величина ёмкости поглощения сорбента уменьшается, следовательно, процесс протекает с выделением теплоты, носит экзотермический характер.

Существенный вклад в кинетику процессов может вносить стадия непосредственной сорбции, для описания закономерности кинетической стадии использовали модели псевдопервого и псевдовторого порядков реакции. Наиболее ранней моделью кинетики сорбции, основанной на сорбционной ёмкости, является модель скорости псевдопервого порядка, предложенная Лагергреном [9]. Уравнение описывает сорбцию из жидкой среды твёрдыми сорбентами и может быть представлено в виде:

$$\frac{dQ_\tau}{d\tau} = k_1(Q_1 - Q_\tau), \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости псевдопервого порядка для кинетической модели, мин.⁻¹.

Уравнение при интегрировании принимает следующий вид [5]:

$$\ln(Q_e - Q_\tau) = \ln(Q_e) - K_1\tau. \quad (3)$$

Построение кривых в координатах Бойда – Адамсона (рис. 3):

$$-\ln(1 - F) = f(\tau),$$

позволяет провести анализ экспериментальных данных с точки зрения модели скорости кинетики псевдопервого порядка. Высокие коэффициенты детерминации позволяют сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа «сорбат – сорбент» в первые 10 мин. Тем не менее отклонение от линейности указывает на необходимость учета также взаимодействий типа «сорбат – сорбат».

Интегральная форма классического уравнения скорости псевдовторого порядка имеет вид [9]:

$$Q_\tau = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{\tau}{Q_e}}, \quad (4)$$

где k_2 — константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка, г·(ммоль·мин.)⁻¹;

τ – время, мин.

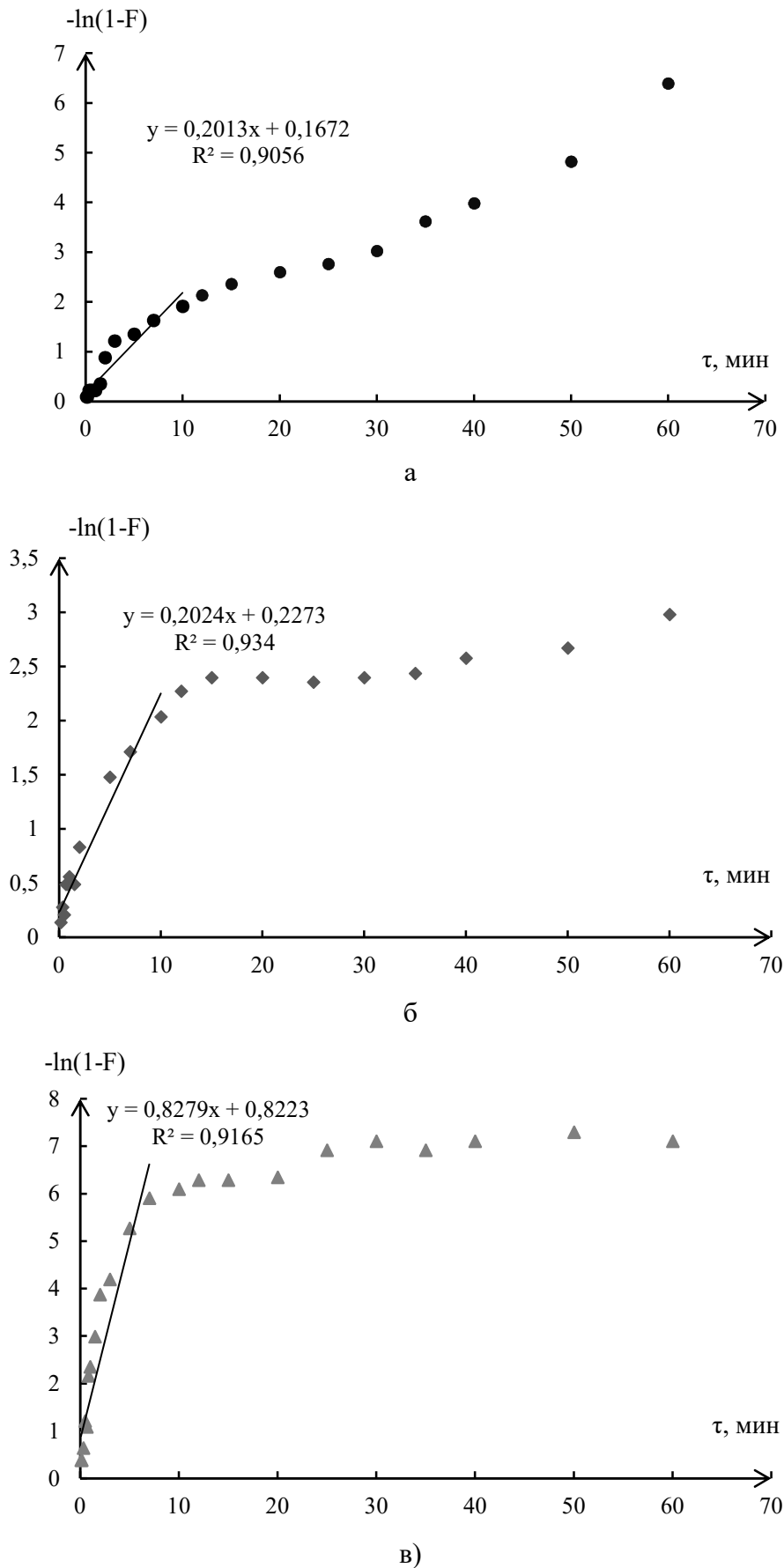
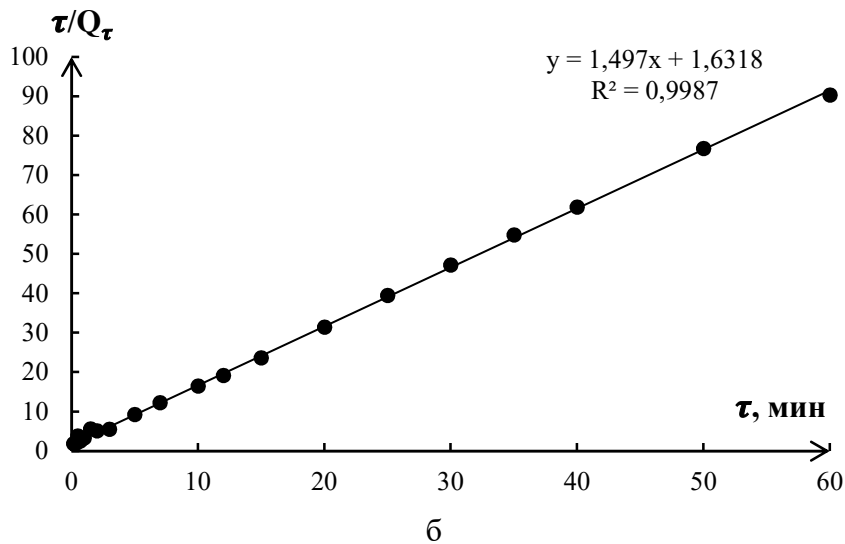
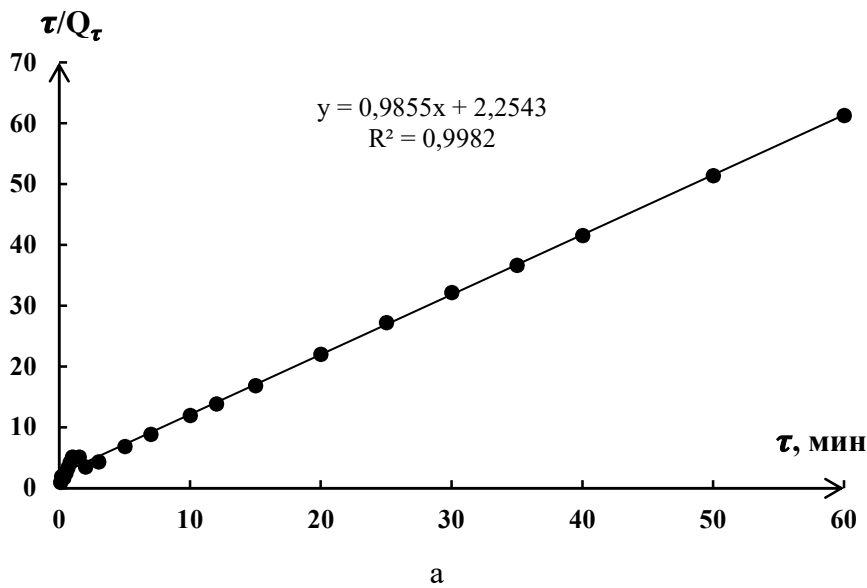


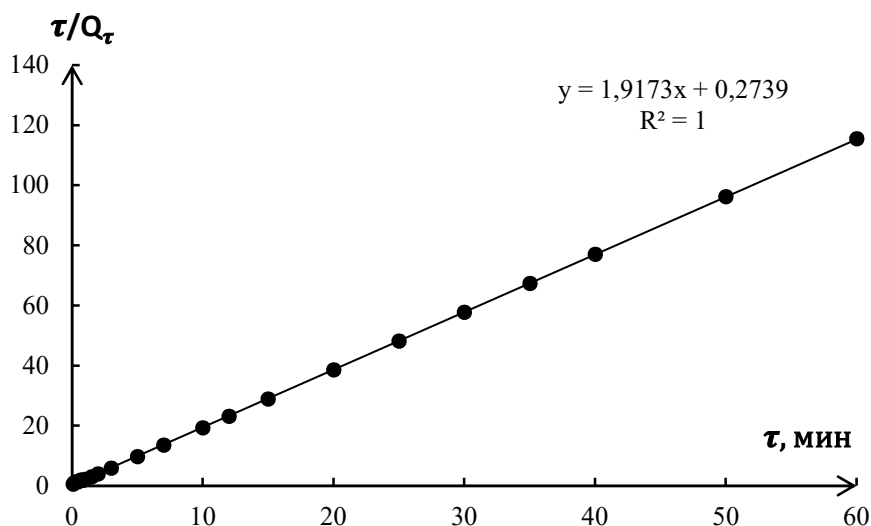
Рисунок 2 — Зависимость $-\ln(1-F) = f(\tau)$ в системе: «Fe³⁺ – томатный жмых» для случая внешней диффузии: а — 301 ± 2 К; б — 318 ± 2 К; в — 338 ± 2 К

Если модель кинетики скорости псевдвторого порядка применима для сорбционного процесса, то построение в координатах « $\tau/Q_\tau - \tau$ » должно иметь линейную зависимость, из которой по тангенсу угла наклона и свободному члену уравнения можно вычислить Q_e и k_2 [7]. Для выявления вклада сорбат-сорбатных взаимодействий при адсорбции в общую скорость процесса использовалось уравнение (4) скорости реакции псевдвторого порядка [7; 8].

$$\frac{\tau}{Q_e} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau. \quad (5)$$

Уравнение может быть представлено в виде графической зависимости, построенной в координатах « $\tau/Q_\tau = f(\tau)$ » (рис. 3).





В

Рисунок 3 — Зависимость « $\tau/Q_t = f(\tau)$ » в системе: « Fe^{3+} – томатный жмых» для кинетической модели псевдовторого порядка: а — 301 ± 2 К; б — 318 ± 2 К; в — 338 ± 2 К

Как видно из рисунка 3, полученные зависимости, являются прямолинейными во всем диапазоне времени процесса сорбции, что позволяет определить графически применение данной кинетической модели псевдовторого порядка для исследуемого процесса.

Результаты, полученные после обработки, соответствующих данных представлены в таблице 1 для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка.

Таблица 1 — Кинетические параметры процесса сорбции ионов железа

Т, К	$Q_e^{\text{эксп.}}$, ммоль/г	Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
		k_1 , мин ⁻¹	Q_e , ммоль/г	R^2	k_2 , г·(ммоль·мин) ⁻¹	$Q_e^{\text{расч.}}$, ммоль/г	R^2
301 ± 2	0,978	0,201	1,182	0,906	0,431	1,014	0,998
318 ± 2	0,664	0,202	1,255	0,934	1,295	0,668	0,999
338 ± 2	0,520	0,828	2,27	0,917	13,394	0,522	1,00

Как видно из полученных данных, высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,99$; табл. 1) и линейная зависимость (рис. 3) позволяют судить в пользу применимости модели псевдовторого порядка для описания химической стадии процесса адсорбции, а также для возможности учёта межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах. В рамках модели кинетики адсорбции псевдовторого порядка на основании графической зависимости (рис. 3) были рассчитаны константы скорости процесса. Полученные теоретические значения максимальной ёмкости сорбента (Q_e) для псевдовторого порядка дают лучшее совпадения с экспериментальными значениями.

Для обработки экспериментальных данных также была применена модель Еловича [6]. Уравнение Еловича обычно применяется при описании кинетики адсорбции веществ в гетерогенных системах с учётом сорбционной ёмкости:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t}, \quad (6)$$

где Q_t — количество сорбированного вещества в момент времени t , ммоль/г;

α — начальная скорость сорбционного процесса, г·(ммоль·мин.)⁻¹;

β — константа десорбции, г·ммоль⁻¹.

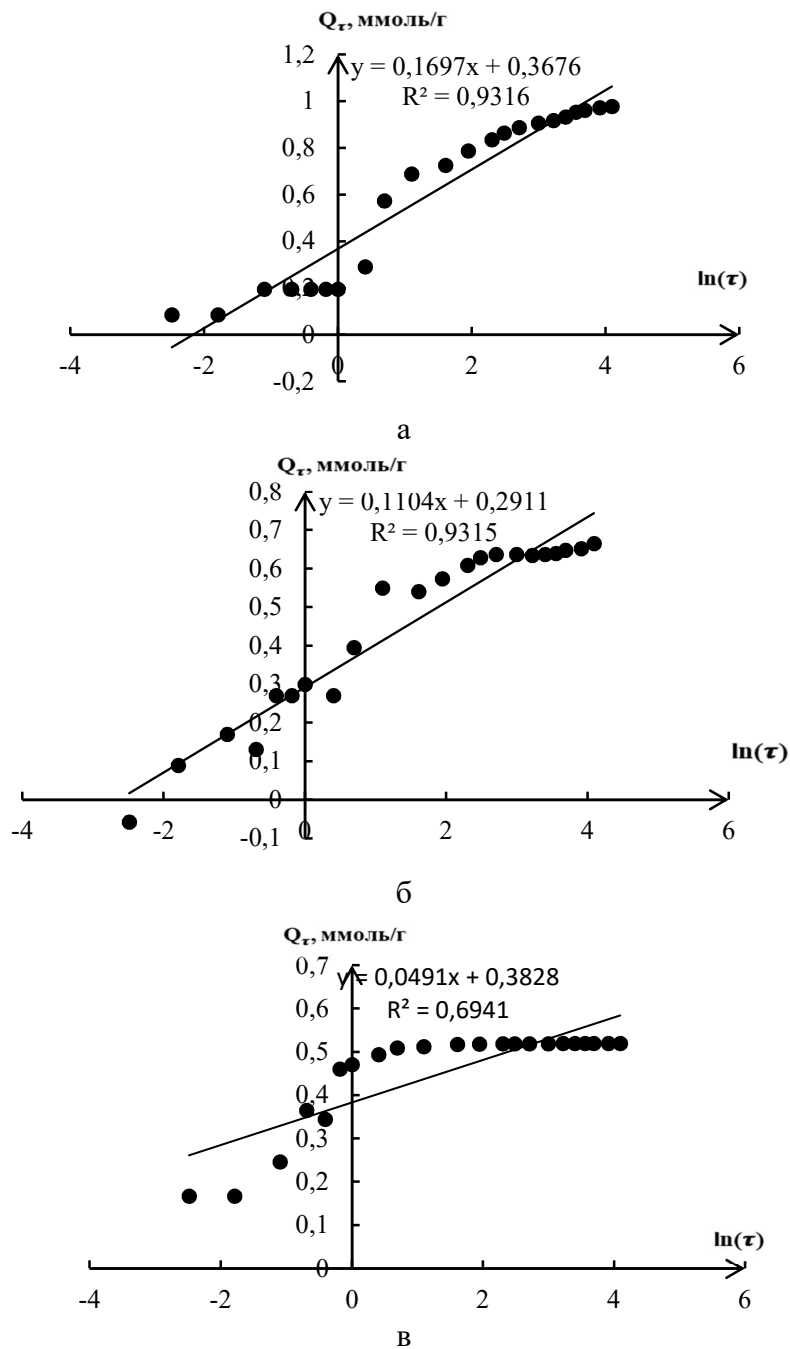
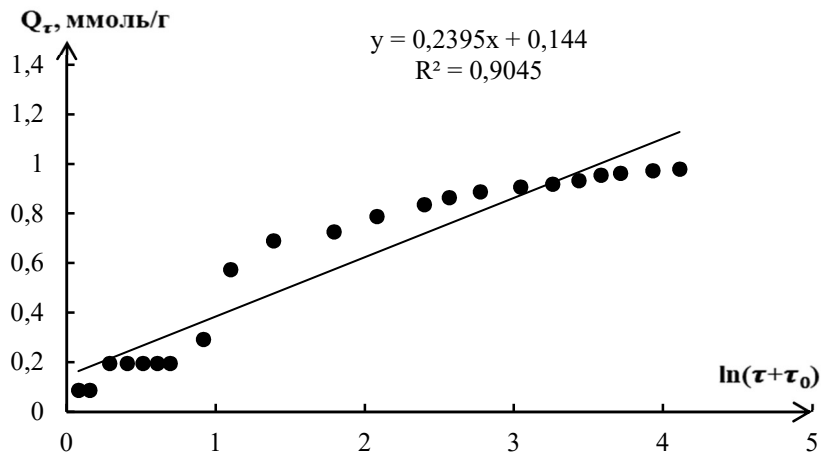
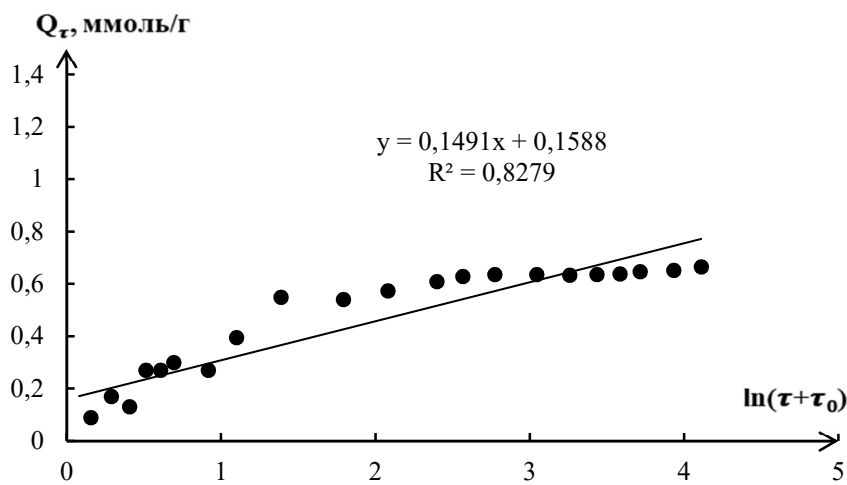


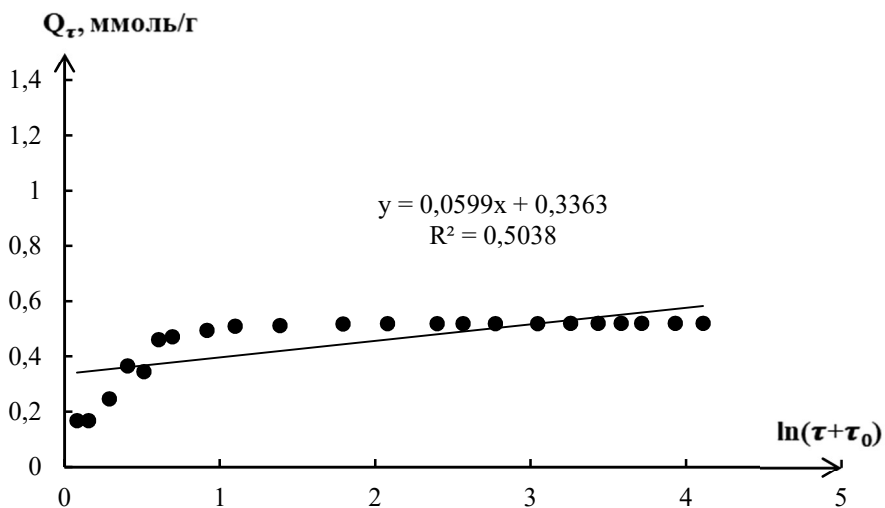
Рисунок 4 — Зависимость « $Q_t = \ln(\tau)$ » в системе: « Fe^{3+} – томатный жмых» для кинетической модели Еловича при температуре: а — 301 ± 2 К; б — 318 ± 2 К; в — 338 ± 2 К



а



б



в

Рисунок 5 — Зависимость « $Q_{\tau} = \ln(\tau + \tau_0)$ » в системе: « Fe^{3+} – томатный жмых» для кинетической модели Еловича при температуре: а — 301 ± 2 К; б — 318 ± 2 К; в — 338 ± 2 К

Для упрощения уравнения Еловича, Чен и Клейтон [10] приняли, что $\alpha \beta \tau \gg 1$. Путем применения граничных условий $Q_\tau = 0$ при $\tau = 0$ и $Q_\tau = Q_\tau$ при $\tau = \tau$, интегральная форма уравнения (6) может быть записана следующим образом:

$$Q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\tau). \quad (7)$$

Таким образом, кинетические параметры могут быть рассчитаны из линейной зависимости « $Q_\tau = f(\ln(\tau))$ ». Константы уравнения могут быть определены при построении зависимости « $Q_\tau = f(\ln(\tau + \tau_0))$ » по тангенсу — угловому коэффициенту и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат.

Результаты, полученные после обработки соответствующих данных, представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Параметры процесса сорбции ионов железа по модели Еловича

Температура, К	$\tau_0=0$			$\tau_0=1$		
	R ²	$\alpha,$ г · (ммоль · мин) ⁻¹	$\beta,$ г · ммоль ⁻¹	R ²	$\alpha,$ г · (ммоль · мин) ⁻¹	$\beta,$ г · ммоль ⁻¹
301	0,932	1,481	5,893	0,905	0,436	4,184
308	0,932	1,542	9,058	0,827	0,433	6,711
338	0,694	119,37	20,366	0,504	17,632	16,949

Сравнивая коэффициенты детерминации при описании кинетики сорбции ионов железа (III) томатным жмыхом видно, что уравнение Еловича имеет более низкие значения коэффициента детерминации по отношению к моделям псевдопервого и псевдовторого порядков. Это связано, вернее всего, с высокоупорядоченной структурой сорбента, позволяющей считать поверхность томатного жмыха как условно гомогенную систему. В связи с быстрой кинетикой процесса проверка адекватности рассмотренных кинетических моделей для описания сорбции показала, что применение модели Еловича затруднено.

В ходе проведенного кинетического исследования установлено, что процесс адсорбции ионов железа (III) томатным жмыхом носит экзотермический характер, сорбционное равновесие устанавливается в течение 10 мин., лимитирующей стадией механизма поглощения является химическая стадия процесса адсорбции, что подтверждает применимость модели псевдовторого порядка. Сравнительный анализ ёмкости поглощения растительных сорбентов позволяет отметить, что исследуемый сорбент из томатного жмыха имеет максимальную ёмкость поглощения по отношению к ионам железа (III) — 47,04 мг/г, жом сахарной свеклы — 39 мг/г, кленовый опад — 9,593 мг/г, листовой опад тополя — 7,0 мг/г.

Список литературы

1. Джигола, Л. А. Твёрдофазное концентрирование ионов кальция минеральными сорбентами при создании противогололедных материалов / Л. А. Джигола, Е. А. Сютова // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». —

2018. — Т. 61, № 9–10. — С. 98–104. — URL: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5805a>.

2. Кинетика сорбции ионов железа (III) из водных растворов нативной и модифицированной листвой тополя / Р. З. Галимова, Л. Ф. Латыпова, И. Г. Шайхиев [и др.] // Экономика строительства и природопользования. — 2022. — № 1–2 (82–83). — С. 115–121. — EDN: FOWTDE.

3. Овчинникова, А. А. Влияние различных факторов на эффективность сорбции ионов железа (III) жомом сахарной свеклы / А. А. Овчинникова, И. Г. Шайхиев // Вестник Технологического университета. — 2017. — Т. 20, № 15. — С. 131–133. — EDN: ZEYYLB.

4. Пимнева, Л. А. Извлечение ионов меди, марганца и железа из природных и сточных вод / Л. А. Пимнева, И. А. Пинигина, А. А. Решетова // Успехи современного естествознания. — 2021. — № 2. — С. 107–113. — doi 10.17513/use.37582. — EDN: TXUJFT.

5. Силайчева, М. В. Кинетика сорбции ионов железа кленовым опадом / М. В. Силайчева, С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев // Вестник Технологического университета. — 2015. — Т. 18, № 20. — С. 257–259. — EDN: VBWOUV.

6. Соколова, Е. А. Определение общего железа в природных водах / Е. А. Соколова, А. В. Тихомирова // Россия молодая. — Кемерово : Кузбасский гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева, 2019. — С. 70519. — EDN: MRTTPY.

7. Сютлова, Е. А. Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами / Е. А. Сютлова, Л. А. Джигола // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2020. — Т. 20, № 1. — С. 64–78. — doi: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2381.

8. Chien, S. H., Clayton, W. R. // Soil Science Society of America Journal. — 1980. — Vol. 44. — P. 265.

9. Ho, Y. S., McKay, G. // Process Saf. Environ. Protect. — 1998. — Vol. 76B. — P. 183.

10. Ho, Y. S., McKay, G. // Tans Ichem E. — 1998. — Vol. 76. — P. 332–340.

11. Lagergren, S. About the Theory of so-called Absorption of Sluble Substances / S. Lagergren // Kung Sven Vetem Hand. — 1898. — Vol. 24, no. 1. — P. 39.

12. Zeldowitsch, J. // Acta Physicochim. — 1934. — URSS 1. — P. 364–449.

References

1. Dzhigola, L. A., Syutova, E. A. Tver dofaznoe kontsentrirovanie ionov kaltsiya mineralnymi sorbentami pri sozdanii protivogololednykh materialov. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya "Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya" = News of higher educational institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology"*. 2018; 61 (9–10): 98–104. URL: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5805a>.

2. Galimova, R. Z., Latypova, L. F., Shaykhiev, I. G. [et al.] Kinetika sorbtsii ionov zheleza (III) iz vodnykh rastvorov nativnoy i modifitsirovannoy listvoy topolya. *Ekonomika stroitelstva i prirodopol'zovanija = Economics of construction and nature management*. 2022; 1–2 (82–83): 115–121. EDN: FOWTDE.

3. Ovchinnikova, A. A., Shaykhiev, I. G. Vliyanie razlichnykh faktorov na effektivnost sorbtsii ionov zheleza (III) zhomom sakharnoy svekly. *Vestnik Tehnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2017; 20 (15): 131–133. EDN ZEYYLB.

4. Pimneva, L. A., Pinigina, I. A., Reshetova, A. A. Izvlechenie ionov medi, marganca i zheleza iz prirodnyh i stochnyh vod. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya = Successes of modern natural science*. 2021; 2: 107–113. doi 10.17513/use.37582. EDN TXUJFT.

5. Silaycheva, M. V., Stepanova, S. V., Shaykhiev, I. G. Kinetika sorbtsii ionov zheleza klenovym opadom. *Vestnik tehnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2015; 18 (20): 257–259. EDN VBWOUV.

6. Sokolova, E. A., Tikhomirova, A. V. *Opređenje obshchego zheleza v prirodnykh vodakh. Rossiya molodaya = Russia is young.* Kemerovo: Kuzbass State Tehnichal University T. F. Gorbacheva, 2019: 70519. EDN MRTTPY.
7. Syutova, E. A., Dzhigola, L. A. *Issledovanie kineticheskikh zakonemernostey tverdogaznogo kontsentrirvaniya ionov kaltsiya prirodnymi sorbentami. Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsess = Sorption and chromatographic processes.* 2020; 20 (1): 64–78. doi 10.17308/sorpchrom.2020.20/2381.
8. Chien, S. H., Clayton, W. R. *Soil Science Society of America Journal.* 1980; 44: 265.
9. Ho, Y. S., McKay, G. *Process Saf. Environ. Protect.* 1998; 76B: 183.
10. Ho, Y. S., McKay, G. *Tans Ichem E.* 1998; 76: 332–340.
11. Lagergren, S. *About the Teory of so-called Absorption of Sluble Sbstances. Kung Sven Vetten Hand.* 1898; 24 (1): 39.
12. Zeldowitsch J. *Acta Physicochim.* 1934: URSS 1: 364–449.

Информация об авторах

Коваленко А. И. — студент;
Джигола Л. А. — кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой;
Сютова Е. А. — старший преподаватель.

Information about the authors

Kovalenko A. I. — student;
Dzhigola L. A. — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Department;
Syutova E. A. — Senior Lecturer.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 16.01.2023; одобрена после рецензирования 20.01.2023; принята к публикации 25.01.2023.

The article was submitted 16.01.2023; approved after reviewing 20.01.2023; accepted for publication 25.01.2023.