

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:543.054

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12795

Кинетика адсорбции ионов железа модифицированными углеродными сорбентами из водных растворов

Наталья Вячеславовна Гора[✉], Даниил Андреевич Чернышёв,
Оксана Владимировна Беляева

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия, goranataliya@yandex.ru[✉]

Аннотация. В работе исследована кинетика адсорбции ионов железа (II) из постоянного и ограниченного объема раствора углеродными материалами. В качестве адсорбентов использовался промышленный активный полукокс на основе антрацита Пуролат-Стандарт и его образцы, модифицированные азотсодержащими органическими соединениями различных классов (аминоэтановая кислота, азепан-2-он или азабензол). По полученным кинетическим кривым определено время наступления адсорбционного равновесия. Установлено, что данная характеристика зависит от типа модификатора. Так закрепление на поверхности адсорбента аминокислоты или амида значительно уменьшает период достижения равновесия адсорбции, а гетероциклического соединения – увеличивает. Рассмотрена возможность применения для описания процесса адсорбции кинетических моделей Лагергрена, а также Хо и Маккея, на основании которых рассчитаны равновесная адсорбция и константы скорости реакции. Показано, что кинетика адсорбции может быть достоверно описана с помощью модели псевдвторого порядка. При использовании диффузионных моделей Вебера и Морриса, а также Марутовского оценен вклад внешней диффузии и диффузии внутри зерна сорбента на скорость процесса. Установлен смешанно-диффузионный характер адсорбции ионов железа как на исходном сорбенте, так и на модифицированных образцах. При этом определенный вклад в общую скорость процесса вносит также стадия взаимодействия металла с функциональными группами сорбента. Рассчитаны необходимые для моделирования адсорбции железа в неравновесных условиях коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, ионы железа (II), модифицированные углеродные сорбенты.

Благодарности: исследования проводились в рамках Конкурса РНФ «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. Название проекта: «Физико-химические и прикладные основы инновационной адсорбционной технологии обезжелезивания природных вод», проект № 23-73-01036.

Для цитирования: Гора Н.В., Чернышёв Д.А., Беляева О.В. Кинетика адсорбции ионов железа модифицированными углеродными сорбентами из водных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 66-72. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12795>

Original article

Study of the adsorption kinetics of iron ions by modified carbon sorbents

Natalya V. Gora[✉], Daniil A. Chernyshyov, Oxana V. Belyaeva

Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, goranataliya@yandex.ru[✉]

Abstract. The kinetics of the iron (II) ions adsorption from a constant and limited volume by carbon materials is studied. Industrial active anthracite semi-coke based on Purolate-Standard and its samples modified with nitrogen-containing organic compounds of various classes (aminoethanic acid, azepan-2-one or azabenzene)

were used as adsorbents. According to the obtained kinetic curves, the time of the onset of adsorption equilibrium is determined. It is established that this characteristic depends on the type of modifier. Thus, the fixation of an amino acid or amide on the surface of the adsorbent significantly reduces the period of reaching the adsorption equilibrium, and increases the heterocyclic compound. The possibility of using kinetic models of Lagergren, as well as Ho and McKay, to describe the adsorption process is considered. Within the framework of these models, the values of equilibrium adsorption and reaction rate constants are calculated. It is shown that the kinetics of adsorption can be reliably described using a pseudo-second-order model. Using the diffusion models of Weber and Morris, as well as Marutovsky, the contribution of external diffusion and diffusion inside the sorbent grain to the speed of the process was estimated. The mixed-diffusion nature of the adsorption of iron ions on both the initial sorbent and modified samples has been established. At the same time, a certain contribution to the overall speed of the process is also made by the stage of interaction of the metal with the functional groups of the sorbent. The coefficients of external diffusion mass transfer necessary for modeling iron adsorption under nonequilibrium conditions have been calculated.

Keywords: adsorption kinetics, iron (II) ions, modified carbon sorbents

Acknowledgments: the research was conducted within the framework of the Russian Science Foundation's "Conducting Initiative Research by Young Scientists" Competition, a presidential program of research projects implemented by leading scientists, including young scientists. Project name: "Physico-chemical and applied fundamentals of innovative adsorption technology for de-icing of natural waters", project No. 23-73-01036.

For citation: Gora N.V., Belyaeva O.V., Chernyshyov D.A. Study of the adsorption kinetics of iron ions by modified carbon sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 66-72. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12795>

Введение

В связи с глобальным загрязнением поверхностных водных объектов использование подземных вод в качестве источника питьевого водоснабжения становится все более актуальным. Формирование химического состава подземных вод зависит от взаимодействия физических, географических, геологических, физико-химических, антропогенных и других факторов [1, 2]. Одним из наиболее часто встречаемых загрязнителей подземных вод является железо. В зависимости от природной среды, в которой присутствует железо, металл принимает две формы: двухвалентная Fe(II) и трёхвалентная Fe(III). В подземных водах железо находится в двухвалентной форме, поскольку там практически отсутствует доступ к кислороду, способному окислять железо до более высокой степени окисления.

Потребление воды, содержащей концентрации железа, превышающие предельно допустимые, может негативно сказываться на состоянии организма и привести к хроническим заболеваниям.

Существует ряд разнообразных методов, используемых для извлечения загрязнителей из водных объектов. Наибо-

лее эффективным, экологичным и экономичным методом является адсорбция. При этом перспективным является использование фильтрующих материалов, обладающих не только удовлетворительной сорбционной способностью, но и низкой стоимостью. К таким сорбентам относится полукокс марки Пуролат-Стандарт на основе антрацита.

Одним из важных этапов создания адсорбционных технологий является повышение адсорбционной емкости углеродных материалов, которое может быть достигнуто за счет применения модификаторов различного типа. Модифицирование позволяет изменить структуру и состояние поверхности сорбента.

Предварительно нами проведено исследование равновесия адсорбции ионов Fe(II) образцами полукокса, обработанными азотсодержащими модификаторами. По результатам исследования сделан выбор в пользу трех модификаторов.

Изучение кинетики необходимо для правильного понимания экспериментальных данных и выявления стадии, ограничивающей скорость адсорбционного процесса, которая определяет и общую скорость извлечения адсорбата [3, 4]. Подобные исследования позволяют определить

модель (квазигомогенная или бипористая), к которой относятся зерна сорбента, установить механизм массопереноса, а также получить коэффициенты массопереноса, которые позволяют прогнозировать скорость адсорбции и могут быть использованы для инженерных расчетов при оптимизации параметров адсорбционных колонн [5].

Целью работы является изучение кинетических параметров адсорбции ионов железа (II) из водных сред углеродным сорбентом и его модифицированными азотсодержащими органическими соединениями образцами.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовались полуккок Пуrolат-Стандарт (обозначение П) и его образцы, модифицированные азебан-2-оном (обозначение П-СрI), азабензолом (обозначение П-Ру) и последовательной обработкой сначала серной, а затем аминоктановой кислотами (обозначение П-HS-Gly). Подготовка сорбентов заключалась в выдерживании образцов угля в водных растворах соответствующих модификаторов, фильтровании, высушивании до воздушно-сухого состояния и выдерживании в термостатируемом шкафу при предварительно выбранных температуре и времени.

Для приготовления раствора железа (II) использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и дистиллированную воду. Содержание железа в растворе определялось на спектрофотометре ПЭ-5300В по ПНД Ф 14.1:2:4.50-96.

Исследование кинетики адсорбции проводилось при $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Навеску сорбента 0.5000 г заливали 100 cm^3 раствора соли железа с концентрацией 5.0 mg/dm^3 . Контакт раствора с углём осуществлялся в герметично закрытой колбе при постоянном перемешивании. Время выдерживания сорбента в растворе варьировалось от 1 мин до 24 ч. по истечению заданных промежутков времени сорбент из растворов удалялся.

Величина адсорбции (q , mg/g) рассчитывалась по уравнению:

$$q = (c_0 - c)V/m, \quad (1)$$

где c_0 и c – содержание ионов железа в растворе до и после контакта с сорбентом, mg/dm^3 ; V – объём раствора, dm^3 ; m – масса сорбента, г.

Для описания кинетики адсорбции применялись модели псевдопервого порядка Лагергрена (2) и псевдвторого порядка Хо и Маккея (3). Оценка диффузионных параметров проводилась с использованием моделей Вебера и Морриса (4) и Марутовского (5). Используемые уравнения представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые адсорбции ионов железа исследуемыми сорбентами представлены на рис. 1. Эффективность извлечения ионов железа из раствора с концентрацией 5 mg/dm^3 исследуемыми сорбентами возрастает в последовательности: П < П-СрI < П-Ру < П-HS-Gly. Модифицирование аминоктановой кислотой и азебан-2-оном (рис. 1, табл. 2) уменьшает время достижения адсорбционного равновесия практически в два раза по сравнению с исходным сорбентом, тогда как модифицирование азабензолом замедляет данный процесс на 30%. Можно предположить, что изменение скорости процесса связано с особенностями взаимодействия ионов железа с модифицированной углеродной поверхностью.

Кинетические кривые в координатах моделей Лагенгрена и Хо – Маккея приведены на рисунках 2 и 3. Отклонение расчетных данных от линейной зависимости (рис. 2) для всех образцов и низкие коэффициенты корреляции уравнения псевдо-первого порядка (табл. 2) для П-СрI и П-Ру свидетельствуют о том, что данная модель не может быть использована для описания адсорбции Fe^{2+} .

Близкие значения полученных экспериментально и рассчитанных с использованием модели Хо и Маккея величин равновесной адсорбции (q_e), а также высокие

Таблица 1. Уравнения и параметры моделей кинетики

Table 1. Equations and parameters of kinetic models

Модель	Линейная форма уравнения	Параметры
Лагергрена	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (2)	q_t и q_e – сорбционная ёмкость за время t и при равновесии, соответственно, мг/г; k_1 – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин ⁻¹ [6]
Хо и Мак-кея	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (3)	h – начальная скорость адсорбции (при $t \rightarrow 0$), мг/(г·мин); k_2 – константа скорости адсорбции псевдovторого порядка, г/(мг·мин ^{1/2}) [6]
Вебера и Морриса	$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C$ (4)	k_{id} – константа скорости диффузии внутри частиц, мг/(г·мин ^{1/2}); C – связанный с толщиной пограничного слоя коэффициент, мг/г
Марутовского	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\left(\frac{m \cdot 1000}{\rho_b \cdot V} + \frac{1}{K_H}\right) \cdot k_{ed} \cdot t$ (5)	ρ_b – насыпная плотность сорбента, г/см ³ ; K_H – константа Генри, дм ³ /г; k_{ed} – коэффициент внешнедиффузионного массопереноса, мин ⁻¹ [5]

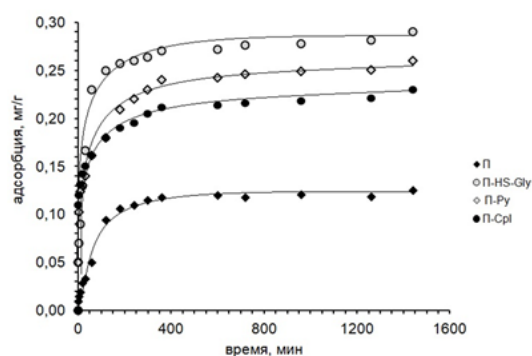


Рис. 1. Кривые кинетики адсорбции ионов железа

Fig. 1. Curves of the kinetics adsorption of iron ion

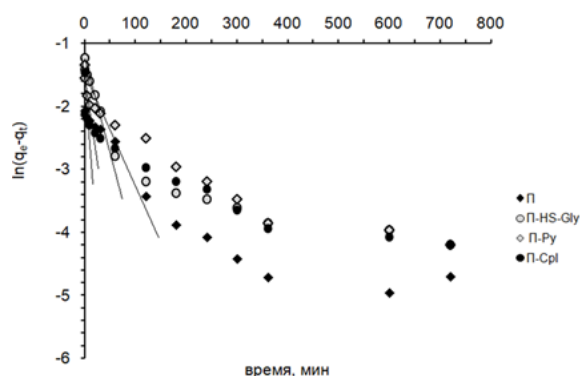


Рис.2. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейризованных координатах модели Лагергрена

Fig. 2. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in the linearized coordinates of the Lagergren model

коэффициенты корреляции (табл. 1) предполагают, что извлечение ионов железа удовлетворительно описывается при помощи модели псевдо-второго порядка. Данная модель подразумевает химическое взаимодействие иона металла с поверхностью сорбента [7-9], вариантами которого могут быть как ионный обмен, так и образование комплексов с поверхностными группами. Модифицирование сорбента значительно увеличивает

начальную скорость адсорбции (h) (табл. 2), что, возможно, связано с появлением дополнительных адсорбционных центров на углеродной поверхности.

Адсорбция любого соединения из раствора протекает через такие стадии как миграция адсорбата из раствора к поверхности сорбента (пленочная диффузия), перемещение в приповерхностном слое (поверхностная диффузия) и диффузия в пространстве пор [10-13]. При этом два

Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции Fe^{2+} исследуемыми образцами сорбентов
Table 2. Kinetic parameters of Fe^{2+} adsorption by the studied sorbent samples

Параметры	Образцы			
	П	П-HS-Gly	П-Py	П-Cpl
$q_{e \text{ exp}}$, мг/г	0.127	0.291	0.261	0.231
t_e , мин	140	65	180	70
Модель псевдопервого порядка Лагергрена				
k_1 , мин ⁻¹	0.010	0.024	0.013	0.014
q_e , мг/г	0.123	0.261	0.192	0.136
R^2 (при $P = 0.95$)	0.987	0.990	0.698	0.563
Область расчетов, мин	180	60	60	60
Модель псевдвторого порядка Хо и Маккея				
h , мг/(г·мин)	0.0026	0.0132	0.0090	0.0104
k_2 , г/(мг·мин)	0.1599	0.1594	0.1354	0.2015
q_e , мг/г	0.1273	0.2883	0.2573	0.2267
R^2 (при $P = 0.95$)	0.9974	0.9994	0.9987	0.9987
Модель Вебера-Морриса				
k_{id} , мг/г мин ^{0.5}	0.0060	0.0276	0.0348	0.0091
C , мг/г	0.0020	0.0118	0.1830	0.1008
R^2 (при $P = 0.95$)	0.9866	0.9883	0.9761	0.9956
Область расчетов, мин	60	60	10	30
Модель Марутовского				
k_{ed} , мин ⁻¹	1.7774	5.3040	9.3842	2.7041
R^2 (при $P = 0.95$)	0.9900	0.9991	0.9388	0.9673
Область расчетов, мин	60	60	10	30

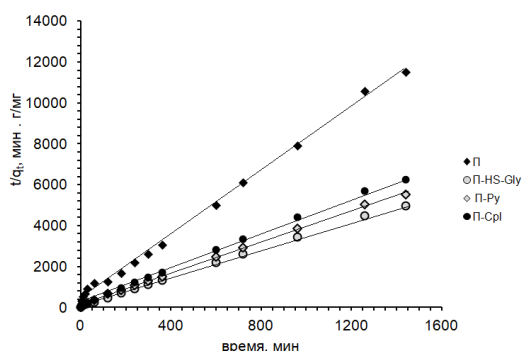


Рис. 3. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейаризованных координатах модели Хо и Маккея
Fig. 3. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in linearized coordinates of the Ho and McKay model

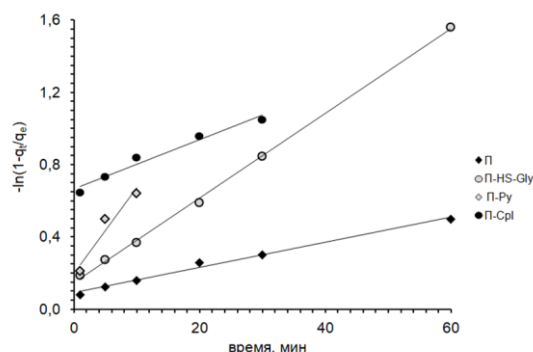


Рис. 4. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейаризованных координатах модели Марутовского
Fig. 4. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in the linearized coordinates of the Marutovsky model

последних процесса могут протекать одновременно. Анализ кинетических кривых с использованием диффузионных моделей Вебера-Морриса и Марутовского позволяет определить, какая из стадий процесса является лимитирующей.

Анализ кривых с использованием модели Марутовского показал (рис. 4), что внешний массоперенос контролирует процесс адсорбции ионов железа для образцов П и П-HS-Gly в течение первых 60 мин. Для модифицированных азабензол образцов и азапан-2-оном вклад

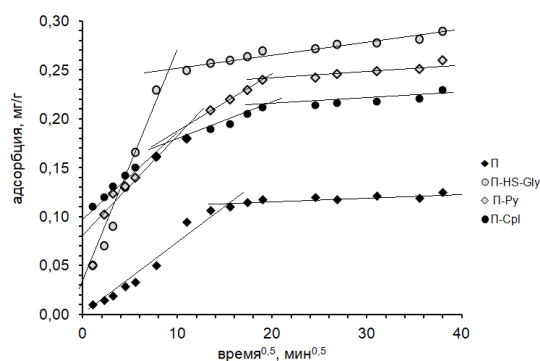


Рис. 5. Кривые кинетики адсорбции ионов железа в линейаризованных координатах модели Вебера-Морриса

Fig. 5. Curves of the kinetics of iron ion adsorption in linearized coordinates of the Weber-Morris model

внешней диффузии в процесс адсорбции ионов железа минимален, поскольку линейная зависимость их кинетических кривых в координатах внешнедиффузионной модели на начальных участках наблюдается в интервале до 10 и 30 минут, соответственно. Кроме того, начальные участки кинетических кривых этих образцов в линейной форме данного уравнения не проходят через начало координат (рис. 4), что предполагает значительный вклад остальных диффузионных стадий в сорбционное извлечение ионов металла.

Анализ кинетических кривых в координатах модели Вебера-Морриса (рис. 5) подтверждает смешанно-диффузионный характер процесса. Для модифицированных азепан-2-оном и азабензолом образцов можно выделить три стадии: пленочная диффузия, поверхностная диффузия и перенос в порах зерна сорбента. Влияние диффузии в пограничном слое на процесс адсорбции ионов железа для исходного и модифицированного аминокетановой кислотой образцов сорбента минимально.

Список литературы/References

1. Skolubovich Yu.L., Krasnova T.A., Use of underground waters of Kuzbass for drinking water supply, M.: Kompaniya, Sputnik+, 2001; 105. (In Russ.)

Заключение

Модифицирование сорбентов способствует увеличению равновесной адсорбционной ёмкости полукоса по отношению к ионам железа (II) из водных сред. Наиболее эффективным вариантом модифицирования является последовательная обработка сначала серной, а затем аминокетановой кислотами.

Кинетика адсорбции железа изученными сорбентами описывается уравнением псевдвторого порядка. Для всех исследуемых образцов характерен смешанно-диффузионный характер процесса. Для исходного и модифицированного аминокетановой кислотой сорбента лимитирующей стадией является пленочная диффузия, для остальных образцов диффузия в порах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Skolubovich Yu.L., Voitov E.L., Volkov D.D., Gogina E.S., Krasnova T.A., Pupyrev E.I., Petrosyan V.S., The use of groundwater for water supply of settlements of the Kemerovo region Water purification. Water treatment. Water supply journal, 2019; 11 (143): 50-55. (In Russ.)

3. Datsko Yu.L., Zelentsov V.I., Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Adsorption by a TiO₂/Diatomite Nanocomposite and Its Components, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2023; 59(3): 46-54. <https://doi.org/10.3103/S1068375523060078> (In Russ.)
4. Askarov R.T., Soldatov A.I., Adsorption kinetics of sulfide ions on the carbon surface, *Butlerov Communications*, 2014; 39(8): 119-123.
5. Fedotkin I.M., Koganovskii A.M., Roda I.G., Marutovskii R.M., Ob opredele-nii koeffitsienta vneshnego massoobmena i adsorbtsii iz rastvorov, *Fizicheskaya khimiya*, 1994; 48 (2): 473-475. (In Russ.)
6. Chugunov A.D., Filatova E.G., Pozhidaeva Yu.G., Adamovichb S.N., Oborinab E. N., Ushakovb I.A., Kinetics of Adsorption of nickel(II) Ions by Zeolite with Immobilized Thiosemicarbazide, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2023; 16(2): 244-254.
7. Timofeev K.L., Maltsev G.I., Sviridov A.V., Sorption kinetics of indium, iron, and zinc ions on modified montmorillonite, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017; 72(3): 128-134.
8. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Yu., Sorption kinetics of heavy metal ions by polysiloxane functionalized with 2-aminoethylpyridine groups, *Analytics and control*, 2011; 15(1): 87-95.
9. Babkin A.V., Neskromnaya E.A., Burakov A.E., Burakova I.V., A Kinetic on Copper (II) Adsorption from Aqueous Solutions on Graphene Oxide, *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2018; 24(1): 79-86. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2018.01.pp.079-086>
10. Dremicheva E.S., Studying the sorption kinetics on peat ions of iron(III) and copper(II) from wastewater, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017; 72(4): 196-199. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040034>
11. Alosmanov R.M. Investigation of the cobalt and nickel ions sorption kinetics by phosphorus-containing cationite, *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2010; 10(3): 427-732. (In Russ.)
12. Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review, *Advances in colloid and interface science*, 2011; 162 (1-2): 39-58.
13. Sveshnikova D.A., Suleimanov S.I., Khamizov R.Kh. The kinetics and mechanism of sulphate ion adsorption on KM-2 activated carbon *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2021; 21(4): 510-519. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3635> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.В. Гора – к.т.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия

Д.А. Чернышёв – аспирант Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия

О.В. Беляева – к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Кемеровского государственного университета, Кемерово, Россия

N.V. Gora – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry of the Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

D.A. Chernyshyov – Postgraduate student of Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

O.V. Belyaeva – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry of the Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

Статья поступила в редакцию 19.11.2024; одобрена после рецензирования 18.02.2025; принята к публикации 19.02.2025.

The article was submitted 19.11.2024; approved after reviewing 18.02.2025; accepted for publication 19.02.2025.