

Сорбционная очистка воды от хрома с использованием биоугольного материала

В.В. СЕРГЕЕВ, Д.А. БАЛАНДИНСКИЙ ✉, Г.В. РОМАНОВ, Г.А. РУКИН

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ s212379@stud.spmi.ru

Ссылка для цитирования оригинальной статьи: Vasily Sergeev, Daniil Balandinsky, Gordey Romanov & Gleb Rukin (2023) Sorption treatment of water from chromium using biochar material, Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 30:1, 299-306, DOI: 10.1080/25765299.2023.2207407

Аннотация: Сорбционная очистка сточных вод от соединений хрома является актуальным и активно развивающимся направлением исследований. Однако ощущается недостаток сорбентов, сочетающих высокую эффективность и экономическую доступность с возможностью применения в промышленных условиях. В данной работе изучены сорбционные свойства биоугля ЭкоЧар, полученного в результате быстрого пиролиза отходов сельскохозяйственной птицы, по отношению к удалению ионов трехвалентного хрома и определены основные термодинамические параметры процесса, относящегося к типу сильной хемосорбции. На основании ИК-спектров сорбирующего материала высказано предположение об образовании хелатных комплексов гидролизован-ными ионами хрома с участием карбоксильных групп и простых эфирных связей. С использованием модели Ленгмюра найдены значения сорбционной емкости сорбента: $68,8 \pm 0,2$ мг Cr(III)/г и $87,5 \pm 0,3$ мг Cr(III)/г при 298 и 318 К, соответственно. Эти значения, значительно превышающие аналогичные показатели соответствующих отходов, делают использование данного биоугля в качестве адсорбента выгодным для удаления Cr(III) содержащих соединений из кислых сточных вод.

Ключевые слова: биоуголь; хром; ЭкоЧар; константа равновесия; энергия Гиббса; очистка сточных вод.

Sorption treatment of water from chromium using biochar material

Vasily V. SERGEEV, Daniil A. BALANDINSKY ✉, Gordey V. ROMANOV and Gleb A. RUKIN

Saint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

✉ s212379@stud.spmi.ru

Abstract: Sorption treatment of wastewater from chromium compounds is a current and actively developing area of research. However, there is a lack of sorbents combining high efficiency and economic affordability with the possibility of application in industrial conditions. In this work, the sorption properties of biochar material “EcoChar”, obtained as a result of fast pyrolysis of agricultural poultry waste, were studied in relation to the removal of trivalent chromium ions, and the basic thermodynamic parameters of the process, which is the type of strong chemisorption, were determined. Based on the IR spectra of the sorbent material, the formation of chelate complexes by hydrolyzed chromium ions with the involvement of carboxylic groups and simple ether bonds is suggested. Using the Langmuir model, the values of sorption capacity of sorbent were found as, 68.8 ± 0.2 mg Cr(III)/g and 87.5 ± 0.3 mg Cr(III)/g at 298 and 318 K, respectively. These values, which are much higher than those of their corresponding waste material counterparts, make the use of this biochar as an adsorbent advantageous for the removal of Cr(III) containing compounds from acidic wastewater.

Keywords: Biochar; chromium; “EcoChar”; equilibrium constant; Gibbs energy; wastewater treatment.

* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2023 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group on behalf of the University of Bahrain. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. The terms on which this article has been published allow the posting of the Accepted Manuscript in a repository by the author(s) or with their consent.

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2024.

1. Введение

Основными источниками загрязнения сточных вод соединениями тяжелых и цветных металлов (Бабенко, Пашкевич, Алексеенко, 2020; Луцкий, Игнатович, 2021; Волович и Вавжкевич, 2021), в том числе хромом с превышением нагрузки, являются гальванические, металлургические (Дубовиков, Белоглазов, Алексеев, 2022), кожевенные, горно-обоганительные (Шестаков, Петров, Николаев, 2022) и текстильные предприятия (Абдоллахи, Гударзи и Багерсад, 2021; Белоглазов, Сабинин, Николаев, 2022; Йи, Ванг, Ма, Нин, 2020).

В сточных водах хром обычно присутствует в двух формах: Cr(III) и Cr(VI) (Раджапакша и др., 2022). Трехвалентная форма хрома Cr(III) обладает относительно меньшей токсичностью, чем шестивалентная Cr(VI) (Михайлов, Масленникова, Кривошапкина, Тропников и Кривошапкин, 2018; Уддин, Чон и Ли, 2021 г.). К настоящему времени имеется большое количество литературы по сорбционным свойствам веществ различной природы по отношению к соединениям шестивалентного хрома (Фенти, Кьянезе, Иовино, Мусмарра, & Сальвестрини, 2020; Тхангагири и др., 2022; ГрейсПавитра, Джайкумар, Кумар, & СундарРаджан, 2019). Многие из этих данных представляли собой композитные материалы. Например, материал на основе карбоксиметилцеллюлозы со встроенной сорбционной емкостью 1,648 ммоль/г. Максимальное значение этого параметра было зафиксировано для полипиррольного нанокompозита на основе оксида графена – 12 ммоль/г (Сетшеди, Бхаумик, Оньянго и Майти, 2015). Несмотря на высокую эффективность, эти композитные сорбенты сложны в изготовлении и не могут производиться в промышленных масштабах. Напротив, вещества, представленные отходами производства (Черемисина, Пономарева, Болотов, 2019; Черемисина, Черемисина, Пономарева, Болотов, Федоров, 2021; Чукаева, Матвеева, Сверчков, 2022), имеют ряд существенных преимуществ: доступность, отсутствие затрат на переработку, высокая эффективность по отношению к определенным загрязнителям. Однако большинство таких материалов имеют низкую сорбционную емкость по отношению к загрязнителям шестивалентного хрома, порядка $(1 - 10) \cdot 10^{-3}$ ммоль/г (Фенти и др., 2020). Кроме того, агрессивная окислительная природа хромат- и дихромат-ионов при высоких концентрациях может вызывать разрушение органической матрицы сорбента (Пашаян, Шетинская, Зеркаленкова, 2018), что делает их непригодными для промышленного использования при очистке сточных вод, загрязненных большим количеством Cr(VI). Соединения Cr(III) не проявляют агрессивных окислительных свойств, не разрушают матрицу сорбента, устойчивы в кислых и слабокислых средах, гораздо лучше сорбируются на различных поверхностях. Природный диатомит, не имеющий экономической ценности, также использовался в качестве сорбента для удаления трехвалентного хрома из раствора (Гур, Венедик и Муратхан, 2008). Удельная сорбционная емкость диатомита составила 26,5 мг Cr(III)/1 г диатомита (или 0,51 ммоль/1 г диатомита), что в два раза больше, чем у аналогичных сорбентов для очистки сточных вод от Cr(VI). Было установлено, что удаление 97 % Cr(III) достигается за 80 мин при температуре 30°C, размере частиц 1,29 мм и скорости перемешивания 45 об/мин. Значения адсорбционной емкости ряда природных адсорбентов находились в диапазоне от 1,55 до 68,12 мг/г в некоторых предыдущих исследованиях (Каглар, Афсин, Табак, и Эрен, 2009; Гарсиа-Рейес, Рангель-Мендес, и Альфаро, 2009; Раджапакша и др., 2022). Наибольшее значение 68,12 мг/г было достигнуто в присутствии биомассы морских водорослей, что также указывает на более легкое удаление Cr(III), чем Cr(VI) из раствора.

Анализ литературных источников, касающихся очистки сточных вод, содержащих соединения хрома, свидетельствует о дефиците адсорбентов, сочетающих высокую эффективность и экономическую доступность, а также о возможности их применения в промышленных условиях.

Так, в качестве альтернативы была предложена схема очистки сточных вод, при которой сначала проводится восстановление Cr(VI) до Cr(III) с использованием дешевых восстановителей, а затем сорбция образующихся кислых растворов более удобными адсорбентами с высокой сорбционной емкостью (Ахмед и др., 2022; Кудинова, Полторацкая, Габдулхаков, Литвинова, Рудько, 2022; Ван и др., 2021). В последние годы возрос интерес к использованию биошара в качестве сорбента (Чен, Мэн, Хань, Лань, и Чжан, 2019; Цю и др., 2022; Лян и др., 2021).

Термодинамические параметры физико-химического процесса являются необходимым критерием для установления оптимальных условий сорбционного извлечения и разделения элементов (Черемисина, Черемисина, Пономарева, Федоров, 2020; Фиалковский и др., 2021; Черемисина, Шенк, Черемисина, Пономарева, 2019).

2. Методы исследования

Целью данного исследования является оценка эффективности применения биоуглеродного материала ЭкоЧар, полученного путем быстрого пиролиза (5,5 6,1 МВт, 1000 С) отходов сельскохозяйственной птицефабрики «Роскар» для удаления соединений хрома из сточных вод методом адсорбции.

Определение характеристик сорбционного материала. Химический состав исходного материала определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре Epsilon 3 фирмы PANalytical (Нидерланды), предназначенном для точного и воспроизводимого анализа химического состава от Na до U и определения концентраций элементов от долей ppm до 100 %. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 корпорации Shimadzu (Япония). Удельную поверхность и пористость адсорбента определяли методом газовой адсорбции (азот) при 77 К с использованием прибора Quantachrome 1000e и программного обеспечения NOVA Win2.1. Микрофотографии сорбента получали на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 производства Термо Фишер Сайентифик (США). ИК-спектры образцов получены на Фурье-спектрометре Nicolet 6700, работающем в диапазоне 25000-20 см⁻¹, с разрешением 0,09 см⁻¹ и скоростью сканирования 75 скан/сек.

Изучение сорбции в статических условиях. Изучение сорбции Cr(III) из кислого раствора сульфата хрома (III) проводили из модельных растворов. Для определения констант сорбционного процесса использовали метод переменной концентрации при постоянном pH = 2,67 и соотношении фаз L: S = 125 (25 мл раствора и 0,2 г сорбента). Сорбцию проводили при температурах 298 и 318 К при концентрациях Cr(3+) (0,002-0,0202) моль/кг.

Определение содержания Cr(III) в растворе. Для количественного определения содержания ионов Cr(3+) в растворе рентгенофлуоресцентным методом анализа были приготовлены модельные растворы Cr₂(SO₄)₃ · 6H₂O (аналитический сорт) с концентрацией 0,1 моль/л в пересчете на сульфат хрома (III). Эти растворы разбавляли дистиллированной водой и готовили калибровочные растворы со следующими концентрациями: 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 моль/л. Построение калибровочной зависимости осуществлялось с помощью ПО прибора Epsilon 3. Значение коэффициента корреляции для линейной зависимости калибровочной кривой было определено как 0,9999. Затем определяли содержание ионов металлов до и после сорбции.

Величину сорбции (*q*, моль/кг) определяли методом переменных концентраций при постоянном соотношении S: L по формуле (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_\infty) \cdot V}{m} \quad (1)$$

где *C*₀ и *C*_∞ – концентрации хрома (III) в исходном и равновесном растворах, моль/л, соответственно; *V* – объем раствора, мл; *m* – масса сорбента, г.

Образцы сорбционного материала ЭкоЧар были предоставлены представительством сельскохозяйственной птицефабрики «Роскар».

Определение термодинамических параметров процесса сорбции. Для расчета основных параметров процесса сорбции необходимо использовать термодинамическую модель сорбционного равновесия, наиболее адекватно описывающую исследуемую систему. Основные модели, используемые для расчета параметров процесса адсорбции, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические модели сорбционных равновесий (Фу и Хамид, 2010)

Термодинамическая модель	Нелинейная форма	Линейная форма	Координаты	Параметры уравнения
Ленгмюра	$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_L \cdot C_\infty}{1 + K_L \cdot C_\infty}$	$\frac{C_\infty}{\Gamma} = \frac{C_\infty}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K_L}$	$\frac{C_\infty}{\Gamma} = f(C_\infty)$	K_L, Γ_∞
Фрейндлиха	$\Gamma = K_F C_\infty^{1/\Gamma_\infty}$	$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{\Gamma_\infty} \lg C_\infty$	$\lg \Gamma = f(\lg C_\infty)$	K_F, Γ_∞
Дубинина-Радускевича	$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot e^{-K_{D-R} \varepsilon^2}$	$\ln \Gamma = \ln \Gamma_\infty - K_{D-R} \varepsilon^2$	$\ln \Gamma = f(\varepsilon^2)$	K_{D-R}, Γ_∞
Темкина	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} \ln \Gamma_\infty C_\infty$	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} \ln \Gamma_\infty + \frac{RT}{K_T} \ln C_\infty$	$\Gamma = f(\ln C_\infty)$	K_T, Γ_∞

Примечания: 1, *e* – постоянная Дубинина-Радускевича, $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_\infty})$.

Из уравнений, приведенных в табл. 1, строятся линейные формы изотерм сорбции. Линейные уравнения с двумя переменными имеют вид $y = kx + b$. Используя значения k и b , можно рассчитать основные параметры сорбционного равновесия, как описано ниже:

- Для модели Ленгмюра: $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k}$ и $K_L = \frac{1}{b \cdot \Gamma_{\infty}}$
- Для модели Фрейндлиха: $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k}$ и $K_F = 10^b$
- Для модели Дубинина-Радушкевича: $\Gamma_{\infty} = e^b$ и $K_{D-R} = -k$
- Для модели Темкина: $\Gamma_{\infty} = e^{\frac{RTb}{KT}}$ и $K_T = \frac{RT}{k}$

Линейное уравнение, для которого коэффициент линейной регрессии R^2 наиболее близок к 1, наиболее адекватно описывает исследуемую систему.

Затем по формулам (2-4), приведенным ниже, рассчитываются основные термодинамические функции состояния системы:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K^T \quad (2)$$

$$\Delta H_{(T_2-T_1)}^0 = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (3)$$

$$\Delta S_T^0 = \frac{1}{T} (\Delta H_T^0 - \Delta G_T^0) \quad (4)$$

где $\Delta_r G_T^0$ – свободная энергия Гиббса процесса сорбции, кДж/моль; $\Delta_r H_{(T_2-T_1)}^0$ – изменение энтальпии процесса сорбции, кДж/моль; ΔS_T^0 – изменение энтропии процесса сорбции, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; K – константа сорбционного равновесия, определенная по одной из моделей; T – абсолютная температура, К; индексы 1 и 2 соответствуют процессам, проведенным при 298 К и 318 К, соответственно.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Характеристики сорбирующего материала

Значения удельной поверхности и объема пор приведены в таблице 2.

Таблица 2

Пористость и удельная площадь поверхности органического материала

Характеристика материала/размер фракции, мм	Объем пор, Å	Удельная поверхность, м ² /г
Непромытый / +0,125 -0,250 мм	13,33 ± 0,67	11,27 ± 0,56
Непромытый / -0,125 мм	6,92 ± 0,35	24,21 ± 1,21
Промытый / +0,125 -0,250 мм	18,03 ± 0,90	49,76 ± 2,49
Непромытый / -0,125 мм	20,33 ± 1,02	66,63 ± 3,33

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что используемый здесь адсорбент не является высокопористым органическим материалом, таким как цеолиты или активированные угли, которые имеют удельную поверхность 400-500 м²/г. Удельная поверхность адсорбента соответствует обычным углеродсодержащим материалам, таким как древесный уголь, каменный уголь или нефтяной кокс, с удельной поверхностью 20-70 м²/г.

3.2. Химический и фазовый состав

Химический состав органического материала приведен в табл. 3, где количество общего углерода и органического углерода составляет 26,50 и 22,96 % соответственно, а остальная масса приходится на минеральные составляющие. Изображение поверхности сорбента представлено на рисунке 1.

Химический состав органического материала

Элемент	Относительная массовая доля (без учета атома кислорода), %
C _{орг}	22,96
C _{неорг}	3,54
Ca	26,42
K	7,83
P	8,31
Mg	4,66
Na	1,90
Si	0,973
Cl	2,06
Fe	1,19
S	1,07
Al	0,283
Mn	0,402
Zn	0,254
Ti	0,0522
Sr	0,0441
Cu	0,0381
Cr	0,0166
Ni	0,0097
Rb	0,0106
V	0,0050

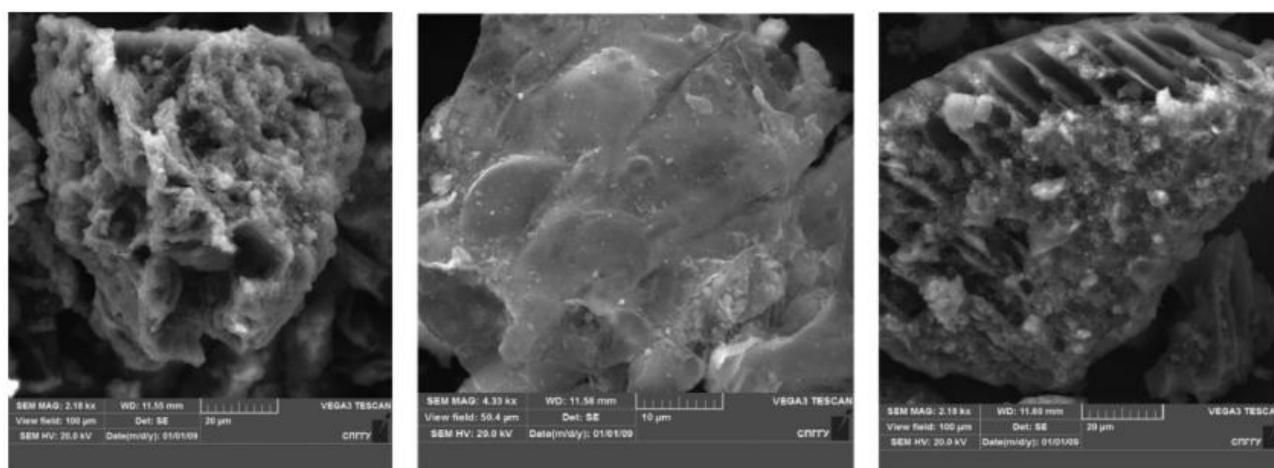


Рис. 1. Микрофотографии сорбирующего материала

Поверхностное изображение сорбента представляет собой смесь минеральных зерен и окисленных углеродных включений (рис. 1). Некоторые зерна имеют хлопьевидный вид, а некоторые содержат вытянутые мезопоры. Основными кристаллическими фазами, определенными с помощью рентгеноструктурного анализа, являются карбонат кальция (CaCO_3), хлорид калия (KCl) и фосфат кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

3.3. Определение оптимального соотношения фаз и влияние размера фракции на эффективность сорбции

Исходный раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 0,01 М приводит к кислой реакции при значении $\text{pH} = 2,67$. Биоуглерод, в свою очередь, дает щелочную реакцию со средой. Так, при энергичном перемешивании 0,5 г сорбента фракции 0,125 мм с 50 мл дистиллированной воды pH водного раствора достигает значения 9,56. Таким образом, биоуголь, контактируя с кислым раствором сульфата хрома (III), вызывает подщелачивание раствора, что может положительно сказаться на сорбционных свойствах сорбента по отношению к хрому. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты сорбции хрома (III) при различных соотношениях фаз и использовании фракций с разным размером зерен

Фракция, мм	V/m, мл/г	pH (после сорбции)	Г, моль/г	Степень извлечения, %
-0,125	20	4,49	$>1,9 \cdot 10^{-4}$	>99,0
-0,125	50	4,23	$4,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	98,6
-0,125	100	4,34	$5,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	55,0
-0,25+0,125	20	4,53	$>1,9 \cdot 10^{-4}$	>99,0
-0,25+0,125	50	4,35	$3,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	74,0
-0,25+0,125	100	4,07	$0,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-5}$	7,0

Наибольшая емкость при достаточной степени извлечения наблюдается при использовании сорбента фракции 0,125 мм и соотношении фаз $V/m = 100$.

3.4. Определение термодинамических характеристик сорбции Cr(III)

Для получения изотермы адсорбции в статических условиях раствор сульфата хрома (III) контактировал с сорбентом в фазовом соотношении $V/m = 100$, при температурах 298 и 318 К, соответственно. Зависимость $q = f(C_\infty)$ показана на рисунке 2.

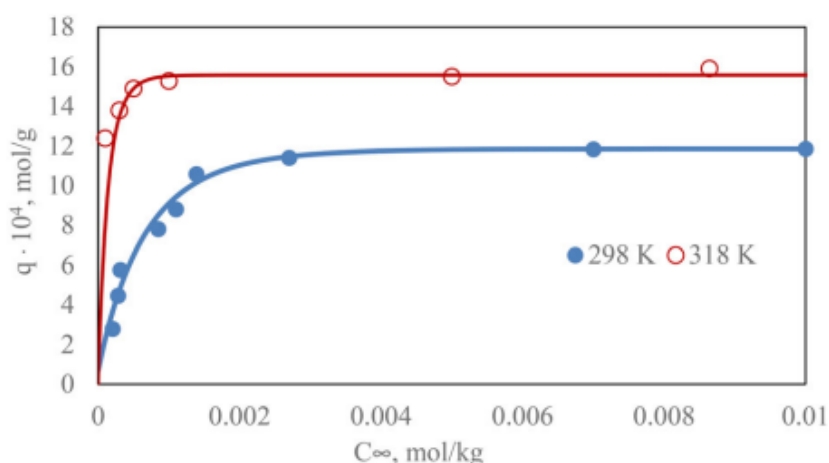


Рис. 2. Изотерма адсорбции Cr(III) из сульфатного раствора

Линейные формы изотерм адсорбции были получены на основе уравнений, приведенных в таблице 1 (рисунок 3).

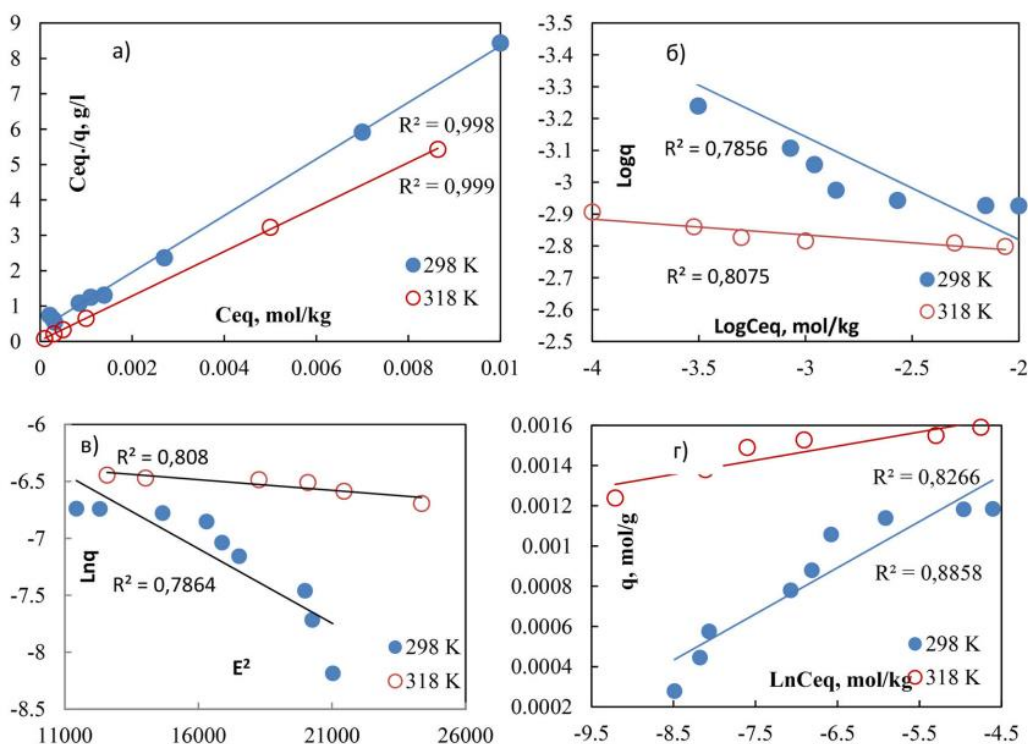


Рис. 3. Линейная форма изотерм адсорбции, полученных в соответствии с уравнением Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина-Радушкевича (в), Темкина (г)

Исходя из значений R^2 , для дальнейших расчетов было выбрано уравнение Ленгмюра. Результаты расчетов основных термодинамических функций, а также значения основных параметров процесса адсорбции приведены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические характеристики сорбции Cr (III) из водного раствора

Т, К	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции R^2	$\Delta_r G_T^0$, кДж/моль	$\Delta_r H_T^0$, кДж/моль	$\Delta_r S_T^0$, кДж/моль·К	$\Gamma_\infty \cdot 10^4$, моль/г
298	$y = 800,08x + 0,3573$	0,998	$-19,2 \pm 0,4$	$87,8 \pm 0,6$	$359,2 \pm 0,8$	$12,5 \pm 0,3$
318	$y = 628,6x + 0,0293$	0,999	$-26,4 \pm 0,5$			$15,9 \pm 0,4$

3.5. ИК-спектры поверхности адсорбента

На рисунке 4 представлен инфракрасный спектр образца адсорбента. Углеродная составляющая адсорбента находится в окисленном состоянии с большим количеством кислородсодержащих групп различной структуры. Характерные пики в диапазоне $550-600 \text{ см}^{-1}$ соответствуют фосфатным группам, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Одиночный пик при волновом числе 875 см^{-1} характерен для алифатических эфиров и циклических эфиров эпоксидных соединений, а циклические эфиры демонстрируют мультиплет из 4-5 полос в этой области. Предположительно, нельзя сказать, что соединение свободно от полиэфирных связей, так как остальные полосы мультиплета расположены в более коротковолновой области и могут перекрываться интенсивным пиком в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ спектра. Этот пик соответствует колебаниям сложноэфирной связи, а также гидроксильной группы, на что также указывает широкий пик, лежащий в диапазоне $(2500-3500) \text{ см}^{-1}$ (Савалха, Перальта-Вида, Саупе, Доккен, и Гардеа-Торресдей, 2007). Полоса при 1560 см^{-1} может соответствовать растягивающим колебаниям амидной группы $-NH$, сопряженным с растягивающими колебаниями группы $C = N$ (Казмерчак, Моленда, и Сват, 2021), и этот же пик может также характеризовать валентные колебания карбоксилатной группы. Пик при 1430 см^{-1} может быть отнесен к группе $-CH_2-CO-$.

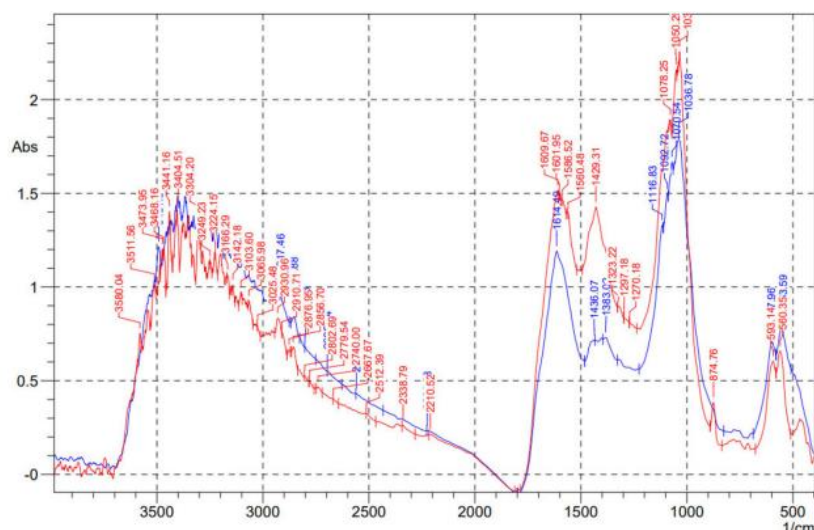


Рис. 4. ИК-спектр поверхности сорбента. Красный цвет соответствует спектру исходной поверхности сорбента, синий – после контакта с раствором хрома (III)

После обработки поверхности раствором сульфата хрома (III) в спектре наблюдаются некоторые изменения в форме и интенсивности характерных пиков. Пик при 875 см^{-1} полностью исчезает, что может свидетельствовать об участии группы -C-O-C- в образовании координационных связей с ионами Cr(III) , поскольку эта группа чувствительна к структурным изменениям. Также заметны изменения в интенсивности дублета, простирающегося от 1430 см^{-1} до 1610 см^{-1} . Пик при 1430 см^{-1} сглаживается и значительно теряет интенсивность, что может указывать на взаимодействие карбоксильной группы с ионами Cr(III) и возникновение новообразованной структуры по межмолекулярному механизму с участием близлежащих протонных центров (Коксал, Афсин, Табак и Чаглар, 2020 г.).

4. Обсуждение

Отрицательное значение рассчитанного изменения энергии Гиббса указывает на возникновение спонтанного процесса адсорбции ионов Cr^{3+} на ЭкоЧар. Рассчитанная энтальпия свидетельствует об эндотермическом характере процесса, что может объяснить повышение сорбционной емкости сорбента по хрому с ростом температуры. Значение $\Delta_r H^0 = 87,8 \pm 0,6\text{ кДж/моль}$ указывает на сильное хемосорбционное взаимодействие, приводящее к образованию твердого сорбционного комплекса. Удельная сорбционная емкость сорбента при 298 и 318 К определена как $68,8 \pm 0,2\text{ мг/г}$ и $87,5 \pm 0,3\text{ мг/г}$, соответственно. Эти значения значительно выше, чем у многих аналогов адсорбентов, производимых из отходов, которые потенциально не могут обеспечить экономическую ценность (Гарсиа-Рейес и др., 2009; Ху и др., 2020; Сараванан и Сентхил Кумар, 2022.) (рис. 5).

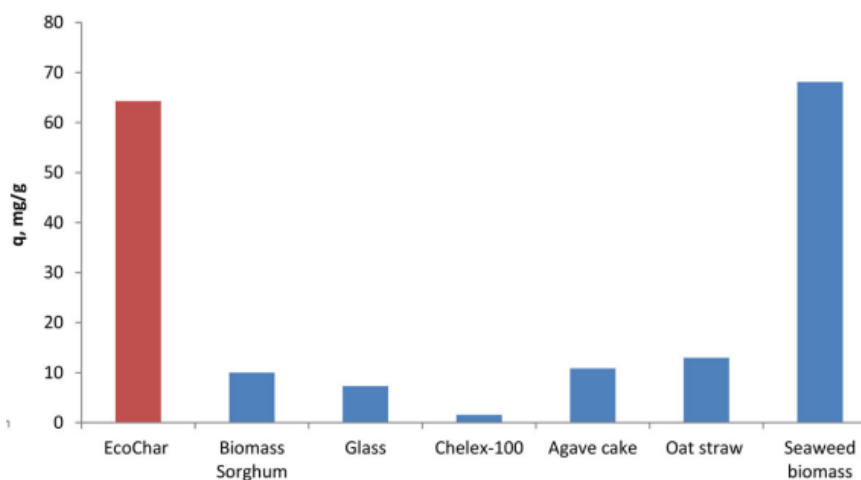


Рис. 5. Сравнение сорбционной емкости ЭкоЧар по отношению к трехвалентному хрому с ближайшими аналогами при 298 К

Данные взяты из работы (Гарсиа-Рейес и др., 2009) Формы существования ионов Cr(III) в зависимости от pH представлены на рисунке 6.

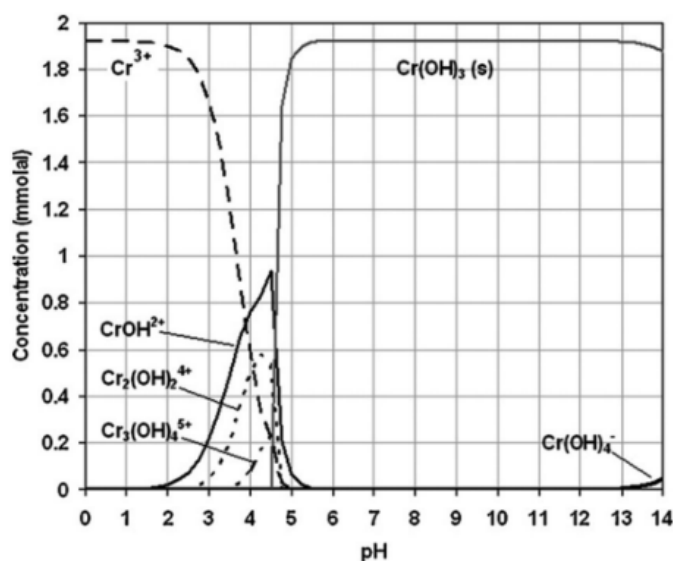


Рис. 6. Формы существования ионов Cr(III) в водном растворе в зависимости от pH (Черемисина и др., 2021)

При pH \approx 3 хром представлен следующими формами: Cr^{3+} (87 %), CrOH^{2+} (11 %) и $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (2 %). При увеличении значения pH до 4 распределение форм меняется в сторону преобладания гидролизированных ионов: Cr^{3+} (30 %), CrOH^{2+} (40 %), $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (26 %) и $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Равновесное значение pH водного раствора после адсорбции увеличилось с 3,67 до 4,65, что свидетельствует об участии гидролизированных ионов хрома в образовании преимущественно сорбционного комплекса.

В исследовании по адсорбции Cr(III) биоуглеродами (Ху и др., 2020) было высказано предположение, что ионы хрома (III) связываются с поверхностными группами углеродного сорбента, образуя хелатные комплексы (рис. 7). Лиганды связываются с центральным атомом с помощью свободной электронной пары, которая может быть передана центральному атому с образованием более чем одной координационной связи. Лиганды, непосредственно присоединенные к центральному атому, образуют внутреннюю координационную область (Насири, Джамшиди-Занджани, и Дарбан, 2020; Карбонаро, Грей, Уайтхед, и Стоун, 2008). Координационное число лиганда Cr^{3+} равно 6. После отщепления атома водорода свободная орбиталь хрома способна поглотить несвязанную электронную пару из кислорода. Атом водорода может быть отщеплен от гидроксильной или карбоксильной группы. Свободные электронные пары, полученные от гидроксильных или карбоксильных групп, могут хелатировать центральный ион Cr(III) (Фернандеш, Ром-ао, Абреу, Куина и Гандо-Феррейра, 2012). Полученные в настоящем исследовании ИК-спектральные данные указывают на участие карбоксильной группы в образовании сорбционного комплекса с ионами хрома, а также на участие простых эфирных связей в образовании координационных соединений.

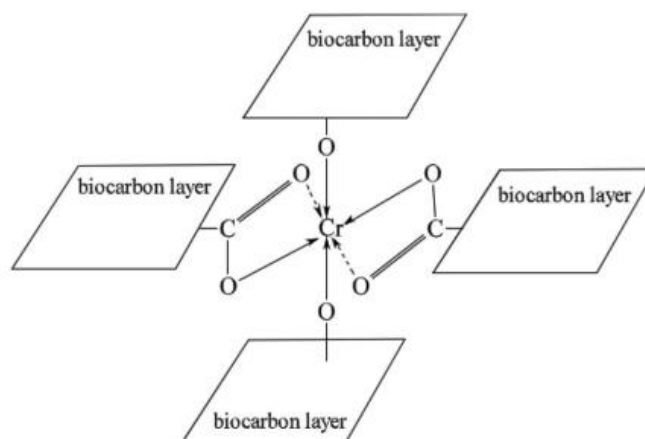


Рис. 7. Предполагаемая форма закрепления Cr(III) на поверхности сорбента в виде хелатного комплекса (Карбонаро и др., 2008)

Поскольку в случае $pH > 3$ в растворе преобладают гидролизованые формы Cr(III), можно предположить замену части атомов кислорода на гидроксильные группы.

5. Выводы

В настоящей работе исследованы сорбционные свойства материала из биоуголя ЭкоЧар по отношению к ионам трехвалентного хрома и получены значения термодинамических функций $\Delta_r G_{318}^0 = -19,2 \pm 0,4$ кДж/моль, $\Delta_r G_{318}^0 = -26,4 \pm 0,5$ кДж/моль, $\Delta_r H_T^0 = 87,8 \pm 0,6$ кДж/моль, $\Delta_r S_T^0 = 359,2 \pm 0,8$ Дж/моль·К, свидетельствуют о возникновении сильной хемосорбции. На основании колебательного спектра сорбционного материала было сделано предположение об образовании хелатных комплексов гидролизоваными ионами хрома с участием карбоксильных групп и простых эфирных связей. С использованием модели Ленгмюра значения статической сорбционной емкости адсорбента определены как $68,8 \pm 0,2$ мг Cr(III)/г и $87,5 \pm 0,3$ мг Cr(III)/г при 298 и $T = 318$ К соответственно. Эти значения, значительно превышающие аналогичные показатели ближайших аналогов, полученных из отходов, свидетельствуют о том, что ЭкоЧар является перспективным материалом для использования в качестве эффективного адсорбента для удаления соединений Cr(III) из кислых сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdollahi, R., Goodarzi, V., & Baghersad, M. H. (2021). Introducing a new co-polymeric adsorbent with fast sorption rate and high sorption capacity in removal of heavy metal ions: A thermodynamic and kinetic study. *Scientia Iranica*, 28(3), 1436–1451. doi:10.24200/sci.2020.54302.3691
2. Ahmed, S. F., Mofijur, M., Ahmed, B., Mehnaz, T., Mehejabin, F., Maliat, D., ... Shafiullah, G. M. (2022). Nanomaterials as a sustainable choice for treating wastewater. *Environmental Research*, 214(3), 113807. doi: 10.1016/j.envres.2022.113807
3. Babenko, D. A., Pashkevich, M. A., & Alekseenko, A. V. (2020). Water quality management at the Tailings Storage Facility of the Gaisky Mining and Processing Plant. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 22(1), 214–225.
4. Beloglazov, I. I., Sabinin, D. S., & Nikolaev, M. (2022). Modeling the disintegration process for ball mills using dem. *MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin*, (6-2), 268–282. [In Russ]. doi:10.25018/0236_1493_2022_62_0_268
5. Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., & Eren, E. (2009). Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 242–248. And other doi:10.1016/j.cej.2008.10.028
6. Carbonaro, R. F., Gray, B. N., Whitehead, C. F., & Stone, A. T. (2008). Carboxylate-containing chelating agent interactions with amorphous chromium hydroxide: Adsorption and dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(13), 3241–3257. doi:10.1016/j.gca.2008.04.010
7. Chen, W., Meng, J., Han, X., Lan, Y., & Zhang, W. (2019). Past, present, and future of biochar. *Biochar*, 1(1), 75–87. and other doi:10.1007/s42773-019-00008-3
8. Cheremisina, E., Cheremisina, O., Ponomareva, M., Bolotov, V., & Fedorov, A. (2021). Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material. *Metals*, 11(1), 90. doi:10.3390/met11010090
9. Cheremisina, O. V., Cheremisina, E., Ponomareva, M. A., & Fedorov, A. T. (2020). Sorption of rare earth coordination compounds. *Journal of Mining Institute*, 244, 474–481. doi:10.31897/pmi.2020.4.10
10. Cheremisina, O. V., Ponomareva, M. A., & Bolotov, V. A. (2019). Sorption purification of process gases metallurgical production from sulphur-containing components. *Vestnik YurGU*, 19(2), 71–78. doi:10.14529/met190208
11. Cheremisina, O. V., Schenk, J., Cheremisina, E. A., & Ponomareva, M. A. (2019). Thermodynamic model of ion-exchange process as exemplified by cerium sorption from multisalt solutions. *Journal of Mining Institute*, 237(3), 307–316. and other doi:10.31897/pmi.2019.3.307
12. Chukaeva, M. A., Matveeva, V. A., & Sverchkov, I. P. (2022). Complex processing of high-carbon ash and slag waste. *Journal of Mining Institute*, 253(1), 97–104. doi:10.31897/PMI.2022.5
13. Dubovikov, O. A., Beloglazov, I. I., & Alekseev, A. A. (2022). Specific features of the use of pulverized coal fuel in combined chemical processing. *Obogashchenie Rud*, (6), 32–38. doi:10.17580/or.2022.06.06
14. Fenti, A., Chianese, S., Iovino, P., Musmarra, D., & Salvestrini, S. (2020). Cr(VI) sorption from aqueous solution: A review. *Applied Sciences*, 10(18), 6477. doi:10.3390/app10186477
15. Fernandes, S., Romão, I. S., Abreu, C. M. R., Quina, M. J., & Gando-Ferreira, L. M. (2012). Selective separation of Cr(III) and Fe(III) from liquid effluents using a chelating resin. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 66(9), 1968–1976. doi:10.2166/wst.2012.406
16. Fialkovsky, I. S., Litvinova, T. E., & Lutsky, D. S. (2021). Determination of the parameters of thermodynamic stability constants of bromide complexes of rare earth metals for modeling the optimal regimes of hydrometallurgical extraction. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 29(1), 1–9.
17. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. pp. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
18. Garc_ia-Reyes, R. B., Rangel-Mendez, J. R., & Alfaro, C. (2009). Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 845–854. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.046
19. GracePavithra, K., Jaikumar, V., Kumar, P. S., & SundarRajan, P. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: present research and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228(8), 580–593. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.117

20. Gürü, M., Venedik, D., & Murathan, A. (2008). Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 318–323. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.002
21. Hu, B., Ai, Y., Jin, J., Hayat, T., Alsaedi, A., Zhuang, L., & Wang, X. (2020). Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials. *Biochar*, 2(1), 47–64. and other doi:10.1007/s42773-020-00044-4
22. Kaźmierczak, B., Molenda, J., & Swat, M. (2021). The adsorption of chromium (III) ions from water solutions on biocarbons obtained from plant waste. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101737. doi:10.1016/j.eti.2021.101737
23. Koksals, E., Afsin, B., Tabak, A., & Caglar, B. (2020). Butylamine-resadiye bentonite composite characterization. *Spectroscopy Letters*, 53(10), 745–750. and other doi:10.1080/00387010.2020.1832530
24. Kudinova, A. A., Poltoratckaya, M. E., Gabdulkhakov, R. R., Litvinova, T. E., & Rudko, V. A. (2022). Parameters influence establishment of the petroleum coke genesis on the structure and properties of a highly porous carbon material obtained by activation of KOH. *Journal of Porous Materials*, 29(5), 1599–1616. doi:10.1007/s10934-022-01287-1
25. Liang, L., Xi, F., Tan, W., Meng, X., Hu, B., & Wang, X. (2021). Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites. *Biochar*, 3(3), 255–281. doi:10.1007/s42773-021-00101-6
26. Lutskiy, D. S., & Ignatovich, A. S. (2021). Study on hydrometallurgical recovery of copper and rhenium in processing of substandard copper concentrates. *Journal of Mining Institute*, 251(3), 723–729. doi:10.31897/PMI.2021.5.11
27. Mikhaylov, V. I., Maslennikova, T. P., Krivoschapina, E. F., Tropnikov, E. M., & Krivoschapkin, P. V. (2018). Express Al/Fe oxide–oxyhydroxide sorbent systems for Cr(VI) removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 350, 344–355. doi:10.1016/j.cej.2018.05.023
28. Nasiri, A., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2020). Application of enhanced electrokinetic approach to remediate Cr-contaminated soil: Effect of chelating agents and permeable reactive barrier. *Environmental Pollution*, 266(1), 115197. doi:10.1016/j.envpol.2020.115197
29. Pashayan, A. A., Shetinskaya, O. S., & Zerkalenkova, M. V. (2018). Chemical, sorption and chemisorption treatment of wastewater from chromium compounds. *Innovative Ways to Address Current Problems of Environmental Management and Protection*, 173–179.
30. Qiu, M., Liu, L., Ling, Q., Cai, Y., Yu, S., Wang, S., ... Wang, X. (2022). Biochar for the removal of contaminants from soil and water: A review. *Biochar*, 4(1), 1–25. doi:10.1007/s42773-022-00146-1
31. Rajapaksha, A. U., Selvasembian, R., Ashiq, A., Gunarathne, V., Ekanayake, A., Perera, V. O., ... Ok, Y. S. (2022). A systematic review on adsorptive removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Recent advances. *Science of the Total Environment*, 809(4), 152055–152055. and other Vol. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152055
32. Saravanan, A., & Senthil Kumar, P. (2022). Biochar derived carbonaceous material for various environmental applications: Systematic review. *Environmental Research*, 214(1), 113857. doi:10.1016/j.envres.2022.113857
33. Sawalha, M. F., Peralta-Videa, J. R., Saupe, G. B., Dokken, K. M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass. *Chemosphere*, 66(8), 1424–1430. And other doi:10.1016/j.chemosphere.2006.09.028
34. Setshedi, K. Z., Bhaumik, M., Onyango, M. S., & Maity, A. (2015). High-performance towards Cr(VI) removal using multi-active sites of polypyrrole-graphene oxide nanocomposites: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 262, 921–931. doi:10.1016/j.cej.2014.10.034
35. Shestakov, A. K., Petrov, P. A., & Nikolaev, M. (2022). Automatic system for detecting visible outliers in electrolysis shop of aluminum plant based on technical vision and a neural network. *Metallurgist*, 66(9–10), 105–112. [In Russ]. doi:10.52351/00260827_2022_10_105
36. Thangagiri, B., Sakthivel, A., Jeyasubramanian, K., Seenivasan, S., Dhaweethu Raja, J., & Yun, K. (2022). Removal of hexavalent chromium by biochar derived from *Azadirachta indica* leaves: Batch and column studies. *Chemosphere*, 286(Pt 1), 131598. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131598
37. Uddin, M. J., Jeong, Y. K., & Lee, W. (2021). Microbial fuel cells for bioelectricity generation through reduction of hexavalent chromium in wastewater: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(20), 11458–11481. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.06.134
38. Wan, J., Liu, F., Wang, G., Liang, W., Peng, C., Zhang, W., ... Yang, J. (2021). Exploring different mechanisms of biochars in removing hexavalent chromium: Sorption, reduction and electron shuttle. *Bioresource Technology*, 337, 125382. and other doi:10.1016/j.biortech.2021.125382
39. Wołowicz, A., & Wawrzkievicz, M. (2021). Screening of ion exchange resins for hazardous Ni(II) removal from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium batch adsorption method. *Processes*, 9(2), 285. doi:10.3390/pr9020285
40. Yi, Y., Wang, X., Ma, J., & Ning, P. (2020). An efficient *Egeria najas*-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: Characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model. *Environmental Research*, 189, 109912. doi:10.1016/j.envres.2020.109912