

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВОЙ НИКЕЛЯ

ШУМИЛОВА М. А.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В представленной работе в статических условиях исследована кинетика адсорбции ионов никеля дерново-подзолистой почвой. Установлено, что процесс состоит из быстрой стадии, длящейся 30 минут, и медленной, которая занимает не менее 575 часов. Кинетика адсорбции никеля дерново-подзолистой почвой успешно описывается модифицированным уравнением Фрейндлиха. Константы уравнения, вычисленные методом наименьших квадратов, $K_a C_0 = 383.963 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ и $1/n = 0.0033$, указывают на высокую скорость процесса и большую степень сродства почвенного поглощающего слоя к ионам никеля. Изменение величины рН фильтрата во времени указывает на приближение к величине рН исходного раствора никеля при достижении кажущегося равновесия в системе почва – металл. Исследование кинетики адсорбции никеля твердой фазой почвы позволяет прогнозировать состояние почвенного покрова, разрабатывать методы и проводить мероприятия по ликвидации чрезвычайных ситуаций промышленного производства в объектах окружающей среды.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: почва, никель, адсорбция, модель Фрейндлиха, кинетика.

ВВЕДЕНИЕ

В Удмуртской Республике велико влияние на окружающую среду и, в частности, на почву промышленных предприятий. В России доля загрязненных никелем почв (2.8 %) в ряду других тяжелых металлов (ТМ) является фактически самой значительной и уступает только землям, загрязненным медью (3.8 %) [1]. Основными антропогенными источниками поступления никеля в окружающую среду являются предприятия металлургии, машиностроения и металлообработки, транспорт, сжигание каменного угля и мазута на ТЭЦ и котельных, сточные воды [2]. Никель, подобно другим катионам тяжелых металлов, способен накапливаться в почве, создавая тем самым неблагоприятную экологическую обстановку. Принятие правильных решений относительно загрязнения ионами никеля почвы диктуют необходимость иметь достаточно полное представление о механизмах его сорбции в течение длительного периода времени. Для понимания процессов адсорбции требуется знание кинетики реакций на поверхности раздела твердой и жидкой фаз почвы, поэтому в продолжение изучения поглотительной способности дерново-подзолистой почвы по отношению к ионам никеля [3] целью представленной работы является исследование кинетических характеристик данного сорбционного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Доля дерново-подзолистых почв в общей площади земель Удмуртии составляет порядка 68 % [4], поэтому данный тип почвы был выбран для исследования адсорбции никеля в статических лабораторных условиях. Пробоподготовку почвенных образцов и определение агрохимических показателей проводили по стандартным методам [5]. Значение рН почвенных фильтратов устанавливали потенциометрически на иономере И-160 МИ с точностью определения 0.001. На основе полученных данных установлено, что исследуемая почва является слабогумусированной (содержание гумуса 1.58 %) и слабокислой (рН солевой вытяжки 5.22).

Начальный ~ 0.1М раствор никеля готовили растворением навески кристаллогидрата NiSO₄·7H₂O квалификации «ч.д.а.», точную концентрацию раствора определяли спектроскопически.

Для того, чтобы обеспечить сопоставимые условия взаимодействия ионов никеля с почвенным поглощающим комплексом (ППК), а также, чтобы снизить до минимума влияние реакций ионного обмена на сорбцию, исследования проводили на фоне 0.01М раствора CaCl₂ при соотношении почва : раствор – 1:10. Измельченные до размера частиц < 0.1 мм воздушно-сухие почвенные образцы массой 18 г помещали в центрифужные колбы, к ним добавляли по 180 мл 0.0007М раствора никеля. После встряхивания колб с суспензиями на ротаторе и взаимодействия твердой фазы с раствором во временном интервале от 0.5 до 576 часов пробы центрифугировали в течение 10 мин со скоростью 2500 об/мин. В надосадочной жидкости методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией определяли равновесную концентрацию ионов никеля по стандартной методике М-02-902-125-2005 [6]. Реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «о.с.ч.».

Количество поглощенных ионов никеля находили по разности между исходными и равновесными концентрациями в жидкой фазе. Опыт проводился в двух параллелях, все экспериментальные точки получены в трех повторностях. Приведенные данные являются их средними величинами; величина относительного стандартного отклонения не превышает 6.0 %.

Количество никеля, сорбированного почвой, вычисляли по формуле:

$$C_{\text{адс}} = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{адс}}$ – количество поглощенного металла килограммом почвы, моль·кг⁻¹; C_0 и C – начальная и равновесная концентрации ионов никеля в растворе соответственно, М; V – объем раствора, дм³; m – масса почвы, кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция тяжелых металлов, если она в большей степени является ионообменной реакцией, должна протекать быстро, в то время как реакции хемосорбции обычно происходят медленнее [7]. На основе макроскопических параметров (в частности, изменений концентраций в растворе) временную зависимость сорбции иона поверхностью ППК часто характеризуют как процесс с двумя шагами [8, 9]: быстрое поглощение и медленные процессы.

На основе полученных экспериментальных данных (таблица) временная зависимость адсорбции никеля дерново-подзолистой почвой показана на рис. 1.

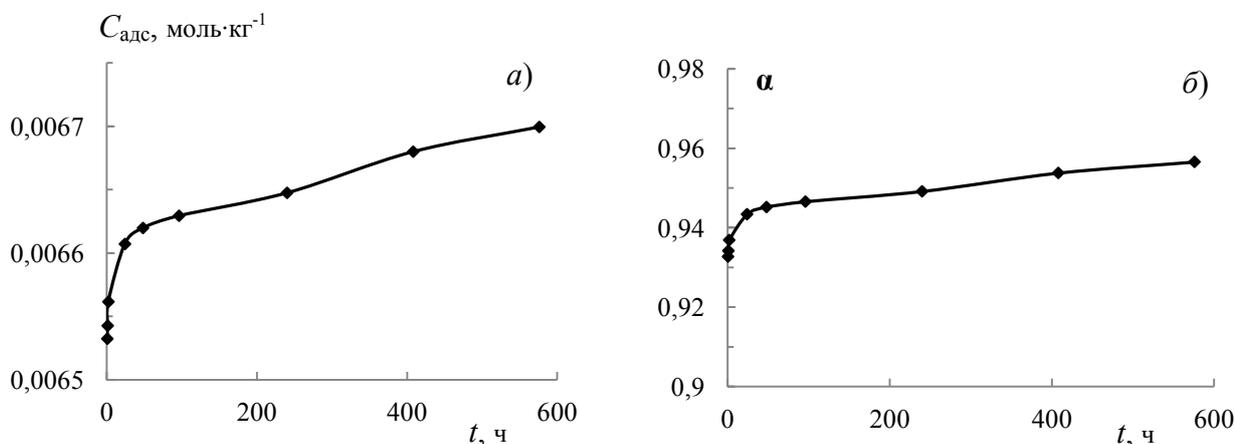


Рис. 1. Скорость адсорбции никеля дерново-подзолистой почвой: а) – кинетика сорбции; б) – степень сорбции

**Количественные показатели сорбционного процесса иона никеля
дерново-подзолистой почвой**

№ п/п	Время t , ч	$C_{\text{фильтрат}} \cdot 10^5$, моль·дм ⁻³	$C_{\text{адс}} \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹	Степень адсорбции	$K_a C_0$, моль·дм ⁻³ ·ч ⁻¹	$1/n$	R
1	0.5	4.714	6.532	0.932	0.00654	0.0033	0.985
2	1	4.611	6.543	0.934			
3	2	4.422	6.562	0.937			
4	24	3.966	6.607	0.943			
5	48	3.840	6.620	0.945			
6	96	3.744	6.629	0.947			
7	240	3.563	6.648	0.949			
8	408	3.238	6.680	0.954			
9	576	3.043	6.700	0.957			

Согласно данным эксперимента в течение первых 30 минут происходит быстрая адсорбция металла почвой, обусловленная, очевидно, наличием свободных сорбционных центров; затем наступает более медленная, которую можно интерпретировать как результат практически полного насыщения активных реакционных центров почвенной поверхности. После первых 30 минут адсорбция никеля протекает с уменьшающейся скоростью; медленная адсорбция продолжалась не менее 575 часов; однако истинное равновесие не устанавливается, а можно лишь говорить о кажущемся равновесии, при котором сорбционные процессы продолжают, но с малыми скоростями. Сочетание быстро и медленно идущих сорбционных процессов одного и того же вещества, в нашем эксперименте ионов никеля, – следствие полифункциональности почвы как сорбента.

Как было установлено нами ранее, процесс адсорбции никеля дерново-подзолистой почвой находится в полном соответствии с уравнением изотермы Фрейндлиха, поэтому при изучении кинетики адсорбции возможно использование модифицированного уравнения Фрейндлиха [10]:

$$C_{\text{адс}} = K_a C_0 t^{1/n}, \quad (2)$$

где $C_{\text{адс}}$ – количество сорбированного никеля, моль·кг⁻¹; C_0 – исходная концентрация никеля, М; t – время реакции, ч; $K_a C_0$ – коэффициент скорости сорбции, моль·дм⁻³·ч⁻¹; $1/n$ – константа.

Линеаризованный график уравнения (2) – логарифм сорбированного Ni(II) относительно логарифма времени реакции – при вводимых малых концентрациях металла характеризуется линейным соотношением для исследуемого типа почвы (рис. 2). Параметры уравнения (2) $K_a C_0$ и $1/n$ были рассчитаны методом наименьших квадратов [11]: (таблица), коэффициент корреляции R также приведен в таблице.

Таким образом, близкая к единице величина коэффициента корреляции доказывает, что модифицированное уравнение Фрейндлиха успешно описывает кинетику сорбции никеля дерново-подзолистой почвой для исследованной концентрации металла и времени реакции.

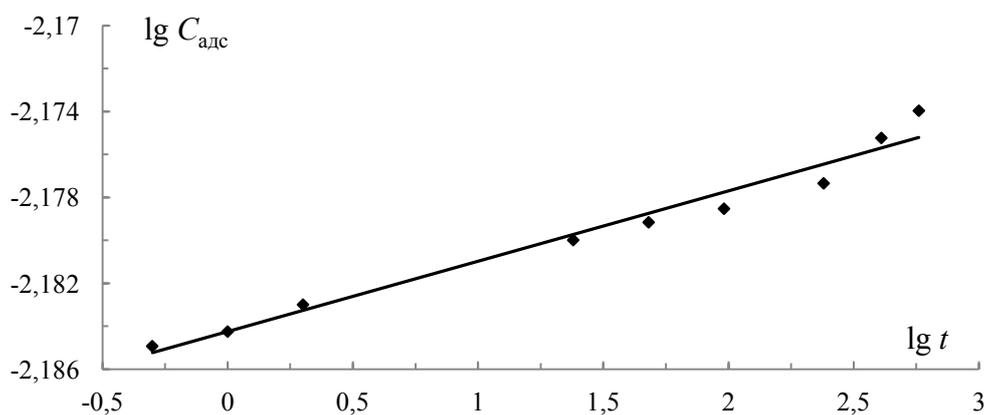


Рис. 2. График уравнения Фрейндлиха для кинетики сорбции никеля дерново-подзолистой почвой

Исходя из уравнения (2) можно заключить, что скорость реакции в фиксированный момент времени прямо пропорциональна значению $K_a C_0$ и определяется уравнением:

$$\frac{dC_{\text{адс}}}{dt} = \frac{1}{n} \cdot K_a \cdot C_0 \cdot t^{\left[\frac{1}{n}-1\right]}. \quad (3)$$

Следовательно, чем больше $K_a C_0$, тем выше скорость процесса адсорбции. Согласно нашим экспериментальным данным скорость поглощения никеля дерново-подзолистой почвой достаточно высока и в количественном выражении составляет $383.963 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$.

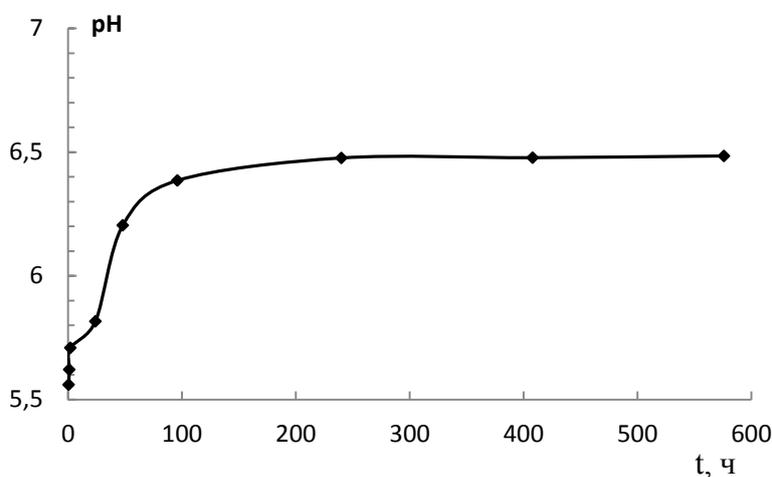


Рис. 3. pH кинетики сорбции дерново-подзолистой почвой никеля

Результаты исследования изменения величины pH почвенного фильтрата в процессе сорбции никеля дерново-подзолистой почвой представлены на рис. 3, из которого видно, что в течение первых четырех суток идет монотонное незначительное повышение величины pH почвенного раствора, которое потом остается практически неизменным. Данное явление, как мы полагаем, можно объяснить протеканием достаточно быстрой стадии адсорбции, когда идет активная фаза процесса и происходит взаимодействие ионов никеля с ППК, что приводит к увеличению pH почвенного фильтрата от 5.22 солевой вытяжки, приближаясь к pH 6.84 исходного раствора никеля в хлориде кальция, при достижении кажущегося равновесия.

ВЫВОДЫ

В статических лабораторных условиях проведено исследование кинетики адсорбции ионов никеля гумусированным слоем дерново-подзолистой почвы.

Установлено, что основная часть внесенного поллютанта сорбируется в течение первых 30 мин, после чего наступает медленная фаза адсорбции, длящаяся не менее 575 ч.

Показано, что модифицированное уравнение Фрейндлиха успешно описывает кинетику сорбции никеля дерново-подзолистой почвой для исследованной концентрации металла и времени реакции. Вычисленные параметры модели Фрейндлиха свидетельствуют о высокой скорости поглощения металла дерново-подзолистой почвой.

Таким образом, исследование накопления ионов никеля в почве и способность его к миграции в системе твердая фаза – почвенный раствор является важнейшей задачей, решение которой позволяет прогнозировать и оценивать состояние почвенного покрова, разрабатывать методы и проводить мероприятия по снижению поступления поллютантов и ликвидации чрезвычайных ситуаций промышленного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аристархов А. Н., Харитонов А. Ф. Состояние и методология прогноза загрязнения почв тяжелыми металлами // Плодородие. 2002. № 3. С. 22-24.
2. Филова В. А., Бандман Л. Л., Волкова Н. В., Грехова Т. Д., Гудзовский Г. А. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп. Справочник / под ред. В.А. Филова. Л.: Химия, 1989. 592 с.
3. Карпова А. Ю., Шумилова М. А. Сорбционная способность дерново-подзолистой почвы по отношению к ионам никеля // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21, № 2. С. 262-267.
4. Ковриго В. П. Почвы Удмуртской Республики. Ижевск: РИО ИжГСХА, 2004. 490 с.
5. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
6. М-02-902-125-2005. Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом.
7. Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of termodinamic predictions and field observations // Water, Air, & Soil Pollution, 1997, vol. 93, no. 1-4, pp. 117-136.
8. Davis J. A., Kent D. B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry // In: Mineral-Water Interface Geochemistry, M.F. Hochella and A.F. White, eds., Reviews in Mineralogy, 1990, vol. 23, pp. 177-260.
9. Sposito G. A., Hayes K. H. On distinguishing adsorption from surface precipitation // Geochemical Processes at Mineral Surfaces. Washington, DC: American Chemical Society, 1986. (Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.; 323), pp. 217-228.
10. Elkhatib E. A., Bennett O. L., Wright R. J. Kinetics of arsenite sorption in soils // Soil Science Society of America Journal, 1984, vol. 48, no. 4, pp. 758-762.
11. Он-лайн расчет линейной регрессии методом наименьших квадратов. Институт биотехнологии, пищевой и химической инженерии АлтГТУ. URL: <https://www.chem-astu.ru/science/lsg/> (дата обращения 28.07.2020).

Kinetics of Sorption by Sod-Podzolic Soil of Nickel

Shumilova M. A.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The share of soils contaminated with nickel (2.8 %) in Russia is very significant. Nickel, accumulating in the soil, creates an unfavorable ecological situation. Making the right decisions regarding soil contamination with nickel ions requires an understanding of the mechanisms of its sorption over a long

period of time. To understand the processes of adsorption, it is necessary to know the kinetics of reactions at the interface between solid and liquid phases, therefore, the purpose of the presented work is to study the kinetic characteristics of this sorption process. A laboratory experiment to study the adsorption of nickel under static conditions was carried out on sod-podzolic soil, which is the most widespread in the territory of Udmurtia. To reduce the effect of ion exchange reactions on sorption, the studies were carried out against the background of a 0.01M CaCl₂ solution at a soil : solution ratio of 1:10. Air-dry soil samples weighing 18 g were placed in centrifuge flasks, 180 ml of a solution with a nickel concentration of 0.0007M were added to them. Then the flasks with suspensions were stirred on a rotator and taken in the time interval from 0.5 to 576 hours, after which the samples were centrifuged. The equilibrium concentration of nickel ions in the supernatant was determined by atomic absorption spectrometry. The amount of adsorbed metal ions was calculated from the difference between the initial and equilibrium concentrations in the liquid phase. All experimental points were obtained in triplicate, the value of the relative standard deviation is within 6.0 %. According to the experimental data, during the first 30 minutes, the metal is rapidly adsorbed by the soil, due to the presence of free sorption centers. Then a slower stage begins, lasting at least 575 hours, which can be interpreted as the result of almost complete saturation of the active reaction centers of the soil surface. However, true equilibrium is not established, but one can only talk about an apparent equilibrium, in which sorption processes continue, but at low rates. When studying the kinetics of nickel adsorption by sod-podzolic soil, it is possible to use the modified Freundlich equation: $C_{ads} = K_a C_0 t^{1/n}$, where C_{ads} is the amount of sorbed nickel, mol·kg⁻¹; C_0 is the initial concentration of nickel, M; t is the reaction time, h; $K_a C_0$ is the sorption rate coefficient, mol·dm⁻³·h⁻¹; $1/n$ is a constant. The linearized graph of the equation at low metal introduced concentrations is characterized by a linear relationship for the studied soil type. The parameters of the equation $K_a C_0 = 0.00654$ and $1/n = 0.0033$, as well as the correlation coefficient $R = 0.985$, were calculated using the least squares method. The value of the correlation coefficient close to one proves that the modified Freundlich equation successfully describes the kinetics of nickel sorption by sod-podzolic soil for the studied metal concentration and reaction time. According to our experimental data, the rate of nickel absorption by sod-podzolic soil is quite high and amounts to 383.963 mg · dm⁻³ · h⁻¹. The results of studying the pH value of the soil filtrate during the sorption of nickel by the sod-podzolic soil showed that during the first four days there is a monotonous insignificant increase in the pH of the soil solution, which then remains practically unchanged. Thus, the study of the accumulation of nickel ions in the soil and its ability to migrate in the solid phase-soil solution system makes it possible to predict and assess the state of the soil cover, develop methods and carry out measures to reduce the intake of pollutants and eliminate industrial emergencies.

KEYWORDS: soil, nickel, adsorption, Freundlich model, kinetics.

REFERENCES

1. Aristarkhov A. N., Kharitonova A. F. Sostoyanie i metodologiya prognoza zagryazneniya pochv tyazhelymi metallami [State and methodology for forecasting soil pollution by heavy metals]. *Plodородie* [Fertility], 2002, no. 3, pp. 22-24.
2. Filov V. A., Bandman L. L., Volkova N. V., Grekhova T. D., Gudzovskiy G. A. i dr. *Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya V-VIII grupp. Spravochnik* [Harmful chemicals. Inorganic compounds of V-VIII groups. Directory]. Pod red. V.A. Filova. Leningrad: Khimiya Publ., 1989. 592 p.
3. Karpova A. Yu., Shumilova M. A. Sorbtionnaya sposobnost' derno-podzolistoy pochvy po otnosheniyu k ionam nikelya [Sorption capacity of sod-podzolic soil in relation to nickel ions]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2019, vol. 21, no. 2, pp. 262-267. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.2.28>
4. Kovrigo V. P. *Pochvy Udmurtskoy Respubliki* [Soils of the Udmurt Republic]. Izhevsk: IzhGSHA Publ., 2004. 490 p.
5. Arinushkina E. V. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv* [Cuide to chemical analysis of soil]. Moscow: MGU Publ., 1970. 487 p.
6. M-02-902-125-2005. Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredeleniye As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (kislotorastvorimyye formy) v pochvakh i donnykh otlozheniyakh atomno-absorbtsionnym metodom [Methods of quantitative chemical analysis. Definition of As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (acid soluble forms) in soils and bottom sediments by atomic absorption].

7. Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1997, vol. 93, no. 1-4, pp. 117-136. <https://doi.org/10.1023/A:1022135909197>
8. Davis J. A., Kent D. B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: *Mineral-Water Interface Geochemistry*, M.F. Hochella and A.F. White, eds., Reviews in Mineralogy, 1990, vol. 23, pp. 177-260.
9. Sposito G. A., Hayes K. H. On distinguishing adsorption from surface precipitation // *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. Washington, DC: American Chemical Society, 1986. (Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.; 323), pp. 217-228.
10. Elkhatib E. A., Bennett O. L., Wright R. J. Kinetics of arsenite sorption in soils // *Soil Science Society of America Journal*, 1984, vol. 48, no. 4, pp. 758-762. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800040012x>
11. *On-layn raschet lineynoy regressii metodom naimen'shikh kvadratov* [On-line calculation of linear regression by the least squares method]. Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering AltSTU. URL: <https://www.chem-astu.ru/science/lsg/> (accessed July 28, 2020).
-

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(912)8748107, e-mail: mashumilova@mail.ru