

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА КАТИОНОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Б.И. Масленников, Ю.Н. Матвеев, В.Н. Богатиков, Н.А. Стукалова

Тверской государственный технический университет

Рассмотрена задача миграции и аккумуляции вредных и ядовитых соединений в почвах. Особое внимание уделено изучению скорости ионообменного процесса катионов меди, железа, цинка, алюминия на гуминовых кислотах, так как эти элементы составляют значительную массу вредных выбросов промышленных предприятий в виде сливных стоков, подлежащих очистке. Приведены результаты исследований массообменных процессов в почвах для различных соединений. Предложен подход на основе расчета среднего динамического значения заряда катиона поливалентного металла, погашаемого при взаимодействии с конкретным сорбентом, что позволяет проводить прогнозную оценку миграции и аккумуляции этого катиона в пределах раствора его соли на почве.

Ключевые слова: сорбционный процесс, катион, концентрация, диффузия, ионообменный процесс

Features of the Sorption Process of Polyvalent Metal Cations in Soils

B.I. Maslennikov, Yu.N. Matveev, V.N. Bogatikov, N.A. Stukalova

Tver State Technical University, 170126 Tver, Russia

The issue of migration and accumulation of harmful and toxic compounds in soils is considered. Particular attention is paid to the study of the rate of ion-exchange process of cations of copper, iron, zinc, aluminum on humic acids, since these elements constitute a significant mass of harmful emissions from industrial enterprises in the form of drainage effluents to be cleaned. The results of studies of mass transfer processes in soils for various compounds are presented. An approach is proposed based on the calculation of the average dynamic value of the charge of a polyvalent metal cation extinguished when interacting with a specific sorbent, which allows a predictive estimate of the migration and accumulation of this cation within the spill of its salt solution on the soil.

Keywords: sorption process, cation, concentration, diffusion, ion-exchange process

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-03-14-19

Решение задачи миграции и аккумуляции вредных и ядовитых соединений (веществ) в почвах определяется во многом органической составляющей почв, особенностями кинетики сорбции, а также условиями, в которых осуществляется этот процесс. Особый интерес представляет скорость ионообменного процесса катионов меди, железа, цинка, алюминия на гуминовых кислотах, так как эти элементы играют важную роль в современной промышленности и составляют значительную массу вредных выбросов промышленных предприятий в виде сливных стоков, подлежащих очистке. При описании массообменных процессов в почвах для каждого конкретного случая подбирают уравнения, которые удовлетворяют результатам эксперимента. Такой подбор часто носит случайный характер.

Известно, что почвы обладают свойствами катионитов, т.е. в них происходят процессы обмена катионов. Эти свойства почв обусловлены наличием в них гумусовых веществ, содержащих ионогенные группы, диссоциирующие с выделением ионов водорода, а также различных минеральных включений. При этом в ионообменном процессе участвуют лишь катионы, имеющие возможность перемещаться из фазы в фазу. Исследования с сульфокатионитом IR-1 [1] показали, что в концентрированных растворах выше 0,1 М скорость обмена определяется диффузией ионов в зерна ионита, а при низких концентрациях раствора — 0,003 М и ниже — диффузией через пленку жидкости на поверхности частицы, которая и определяет скорость процессов обмена. Было получено решение для диффузии в частицах ионита

$$F = \frac{Q}{Q_\infty} = \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) e^{-D \left(\frac{n\pi}{r_0} \right)^2 \tau} \right] \quad (1)$$

где Q — сорбированное количество; Q_∞ — сорбированное количество в равновесном состоянии; D — коэффициент диффузии ионов в зерне смолы; τ — время; r_0 — радиус частицы ионообменного материала.

Уравнение (1) предназначено для анализа диффузионных процессов в ионите. При малых значениях F оно имеет вид

$$F = Q/Q_\infty = (6/r_0)\sqrt{D\tau}/\pi. \quad (2)$$

Изучение кинетики сорбции проводилось на модельных средах (ионитах и гуминовых кислотах торфяных почв) при различных концентрациях раствора соли путем построения кинетических кривых в координатах уравнения (1). Исследование проводили по методу ограниченного объема.

Проведено исследование влияния концентрации соли на скорость ионного обмена путем построения кинетических кривых в координатах уравнения (1). Для этого определялись концентрации катиона в растворе ограниченного объема, в который помещалась определенная навеска ионита.

Для оценки влияния различных факторов на ионообменное равновесие рассмотрим взаимодействие катионов кальция, бария, меди, двух- и трехвалентного железа, алюминия с различными синтетическими катионитами, гуминовыми кислотами.

Результаты эксперимента обрабатывались на основе изотерм ионного обмена, представленных в логарифмической форме:

$$(1/Z^*) \ln X^*/X = \ln K + \ln[(1 - X^*)/(1 - X)], \quad (3)$$

где X и X^* — содержание иона в растворе и ионите соответственно; K — константа обмена.

Графики кинетики ионообменного равновесия представлены в виде кривых равновесия в координатах $-\ln(1 - X/X_n) = f(\tau)$ (рис. 1), где X , X_n соответственно мольные доли поглощенных катионов в течение времени τ и при $\tau \rightarrow \infty$.

Как следует из рис. 1, начальный участок кинетической кривой взаимодействия хлорида калия с сульфокатионитом КУ-1 носит линейный характер, что согласуется с теоретическими представлениями. Однако полное соответствие результатов эксперимента и теории наблюдается лишь при концентрации соли 0,0137 Н.

С увеличением концентрации обменивающегося катиона в растворе до 0,0462–0,1184 Н наблюдаются все более заметные отклонения от теории (отрезок, отсекаемый на оси ординат, увеличивается с повышением концентрации обменивающегося катиона в растворе). Как следует из рис. 2, аналогичная картина наблюдается при обмене катионов калия из растворов хлорида калия на гуминовых кислотах.

Отклонения экспериментальных данных от теоретических наблюдаются также при обмене катионов щелочноземельных металлов на гуминовых кислотах. При этом наименьшие отклонения наблюдаются при обмене катионов магния из рас-

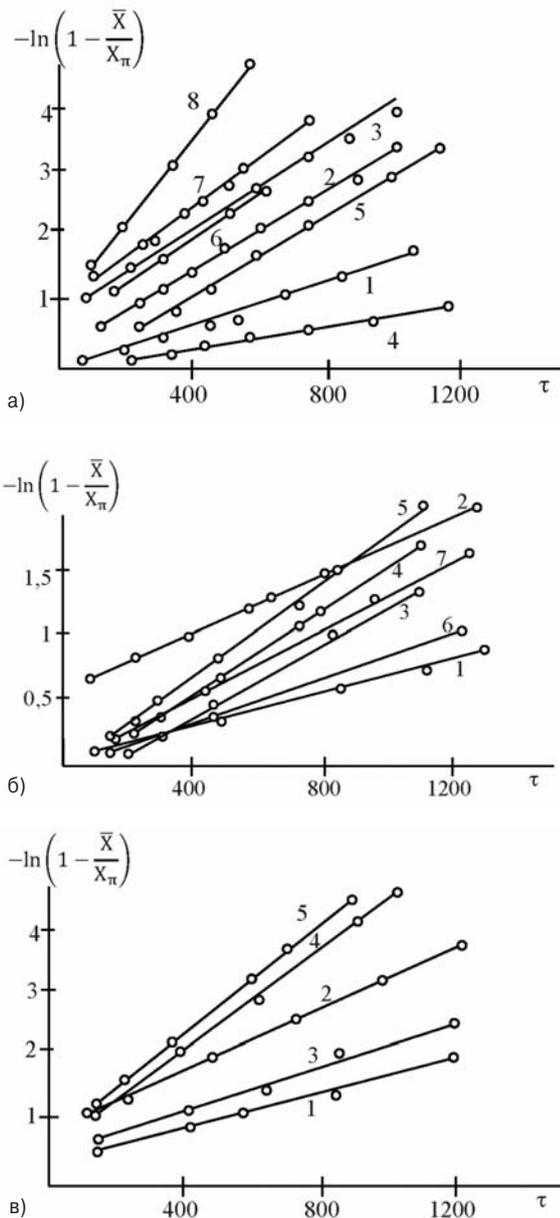


Рис. 1. Кинетика ионного обмена раствора (ГК – гуминовые кислоты):

а – KCl на катионите КУ-1 при концентрациях раствора 0,0137Н (1), 0,046Н (2), 0,12Н (3); KCl на гуминовых кислотах (ГК) – 0,01Н (4), 0,084Н (5); MgSO₄ на ГК – 0,01Н (6), 0,0384Н (7), 0,081Н (8); **б** – CaCl₂ на ГК – 0,014Н (1), 0,048Н (2); FeSO₄ на ГК – 0,01Н (3), 0,06Н (4), 0,13Н (6); FeSO₄ на катионите КУ-2-8 – 0,014Н (6), 0,122Н (7); **в** – BaCl₂ на ГК – 0,01Н (1), 0,04Н (2); CuSO₄ на ГК – 0,01Н (3), 0,05Н (4), 0,1Н (5)

Fig. 1. Ion exchange kinetics (HA – humic acids):

а – KCl on cation exchanger KU-1 at a concentration of a solution of 0,0137Н (1), 0,046Н (2), 0,12Н (3); KCl on HA – 0,01Н (4), 0,084Н (5); MgSO₄ on HA – 0,01Н (6), 0,0384Н (7), 0,081Н (8); **б** – CaCl₂ on HA – 0,014Н (1), 0,048Н (2); FeSO₄ on HA – 0,01Н (3), 0,06Н (4), 0,13Н (6); FeSO₄ on cation exchanger KU-2-8 – 0,014Н (6), 0,122Н (7); **с** – BaCl₂ on HA – 0,01Н (1), 0,04Н (2); CuSO₄ on HA – 0,01Н (3), 0,05Н (4), 0,1Н (5)

творов сернокислого магния 0,01–0,0812 Н, несколько больше для катионов кальция.

Основным механизмом, реализуемым при взаимодействии гуминовых кислот с катионами меди из растворов уксуснокислой и сернокислой соли в широком диапазоне концентраций (0,07–0,2 Н) является ионообменное взаимодействие катионов меди с ионогенными группами гуминовых кислот.

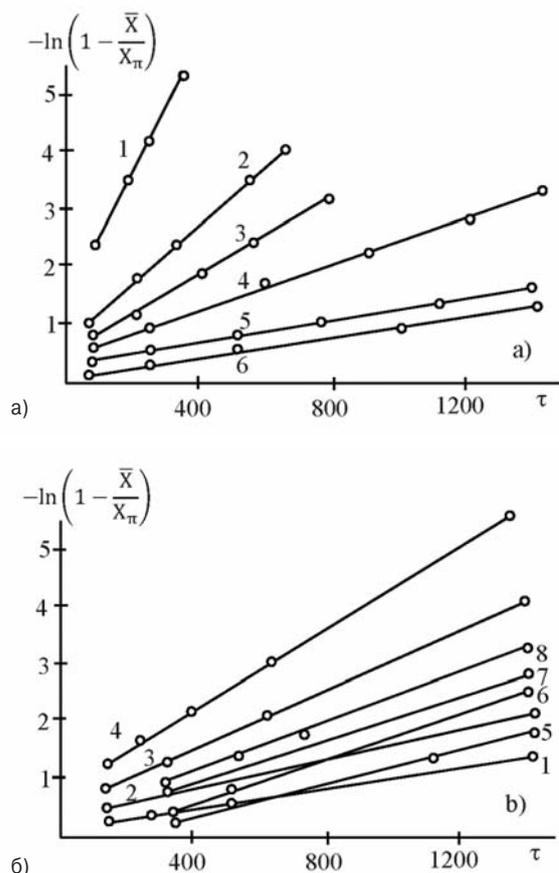


Рис. 2. Кинетика ионного обмена:
 а – раствора CuSO_4 на катионите КУ-1 при концентрациях раствора 0,1Н (1), 0,075 (2), 0,04Н (3), 0,025 (4), 0,01Н (5), 0,005Н (6); б – раствора CuSO_4 на катионите КУ-2-8 – 0,01Н (1), 0,035Н (2), 0,05Н (3) 0,1 Н (4); FeCl_3 на катионите КУ-1 – 0,01 Н (5), 0,03 Н (6), 0,05Н (7), 0,11 Н (8)

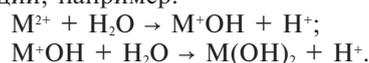
Fig. 2. Ion exchange kinetics:
 а – solution of CuSO_4 on cation exchanger KU-1 at a concentration of a solution of 0.1 N (1), 0.075 (2), 0.04 N (3), 0.025 (4), 0.01 N (5), 0.005 N (6); б – CuSO_4 solution on cation exchanger KU-2-8 – 0.01N (1), 0.035N (2), 0.05N (3) 0.1 N (4); FeCl_3 on cation exchanger KU-1 – 0.01 N (5), 0.03 N (6), 0.05 N (7), 0.11 N (8)

При аппроксимации прямых рис. 1, с установлено, что они проходят вблизи начала координат. Такая же ситуация отмечается и при взаимодействии катионов меди с сульфокатионитом КУ-1 (рис. 2, а), а для катионита КУ-2-8 (рис. 2, б) наблюдается существенное отклонение от ионо-

обменного механизма взаимодействия уже при концентрации катиона больше 0,05Н. Результаты, подтверждающие ионообменный механизм взаимодействия катионов двухвалентного железа с гуминовыми кислотами и синтетическими сульфокатионитами (рис. 1, б), получены для концентраций соли 0,014–0,122 Н. Для обмена катионов трехвалентного железа (рис. 2, б) на катионите КУ-1 при концентрациях выше 0,05 Н графики не проходят через начало координат, что свидетельствует о несогласии модельных представлений [1, 2] с экспериментальными данными.

Отклонения экспериментальных данных от теоретических наблюдаются также при обмене катионов щелочноземельных металлов на гуминовых кислотах. При этом наименьшие отклонения наблюдаются при обмене катионов магния из растворов сернокислого магния концентрации 0,01–0,081 Н (рис. 1, б), несколько больше — для катионов кальция из растворов хлористого кальция, особенно при концентрации 0,048 Н (рис. 1, в), и еще большие для катионов бария. При обмене катионов бария из растворов хлорида бария на гуминовых кислотах уже при концентрации катиона 0,01 Н имеет место значительное несоответствие начала прямой с началом координат. Важно отметить, что полученный нами ряд уменьшения отклонения совпадает с увеличением атомной массы элемента $M_{\text{Mg}^{2+}} < M_{\text{Ca}^{2+}} < M_{\text{Ba}^{2+}}$.

На процесс сорбции катионов поливалентных металлов, а значит и на кинетику этого процесса, значительное влияние оказывает рН среды, которая определяется кислотными свойствами сорбента и свойствами соли. [3] Как следует из табл. 1, катионы поливалентных металлов выпадают в осадок в виде гидроксидов в достаточно широком интервале рН. В указанных интервалах рН катион может находиться в различной степени гидратации, например:



Следовательно, кроме физико-химических свойств катиона, на скорость ионообменного процесса оказывает влияние характер кислотного остатка соли, участвующей в обмене, который в значительной степени определяет рН среды.

Влияние всех отмеченных факторов на процесс сорбции учесть трудно, что осложняет интерпретацию результатов. Поэтому возникает необходимость во введении комплексного параметра, имеющего четкий физический смысл, который зависит от всех рассматриваемых факторов, влияющих на ионообменное равновесие. Таким параметром (в случае ионного обмена) может служить число (Z^*) — среднее значение заряда по всем ионам, с которыми они взаимодействуют с кислотами (в случае катионитов) функциональными группами. Этот параметр определяется по изотермам ионного обмена, построенным в координатах уравнения (3).

В ионообменном процессе в условиях установившегося динамического равновесия число валентностей поливалентного катиона, погашаемых на взаимодействие с функциональными группами ионита, зависит от стерических факторов, рН раствора, температуры, концентрации

Таблица 1. рН выпадения гидроксидов в осадок [2]
Table 1. рН precipitation of hydroxides in the sediment [2]

Катион	рН выпадения гидроксида	
	начало	конец
Al^{3+}	4,0	5,2
Cr^{3+}	4,9	6,8
Zn^{2+}	7,5	9,7
Fe^{2+}	4,0	9,2
Co^{2+}	7,6	9,5
Mn^{2+}	7,6	10,4
Ca^{2+}	7,7	3,5
Zn^{2+}	8,8	7,34
Ni^{2+}	2,3	7,34
Cr^{2+}	5,34	7,34

соли, вида катиона (валентность, способность к гидратации), характера аниона (его подвижность, валентность, способность к гидратации), свойств соли (растворимость, способность к гидролизу). При изменении одного или нескольких параметров системы это соотношение будет меняться, что выразится в изменении параметра Z^* , среднестатистическом значении заряда катиона, с которым вся совокупность катионов взаимодействует с функциональными группами ионита.

Согласно уравнению (3) из эксперимента определяется соотношение $Z_{Me^{+}}/Z_{H^{+}}$, где $Z_{Me^{+}}$ — валентность металла; $Z_{H^{+}}$ — валентность водорода. Дальнейшие расчеты проводятся при $Z_{H^{+}} = 1$.

На основании проведенных исследований по изучению ионообменного равновесия щелочноземельных металлов на синтетических катионитах и гуминовых кислотах [4], согласно данным табл. 2, величина Z^* при обмене солей и оснований (кальция, бария) на гуминовых кислотах и синтетических катионитах всегда меньше или примерно равна валентности элемента.

Наименьшее значение параметра Z^* соответствует катиону бария при взаимодействии хлорида бария с гуминовыми кислотами. В условиях эксперимента катион бария погашает только одну свою валентность при взаимодействии с кислотными функциональными группами гуминовых кислот, другая же занята подвижными анионами, при этом константа обмена $K = 2,99$. Несколько меньшее значение $K = 2,88$ соответствует обмену гидроксида кальция с гуминовыми кислотами. При этом наблюдается значительное увеличение среднестатистического заряда $Z^*_{Ca^{2+}} = 1,45$. Еще большее значение $Z^*_{Ca^{2+}} = 1,60$ имеет место при обмене гуминовых кислот с ацетатом кальция. Одним из продуктов взаимодействия ацетата кальция с гуминовыми кислотами является уксусная кислота, а гидроксида кальция — вода. В первом случае за счет реакции обмена происходит некоторое увеличение содержания ионов водорода, тогда как во втором случае этого не происходит, так как ион водорода, выделяемый при обмене, образует с ионом OH^- воду [4].

Таким образом, обмен с участием катионов щелочноземельных металлов происходит без дополнительных процессов молекулярной адсорбции на ионите и без комплексообразования, так как среднестатистическое значение заряда катионов этих металлов при обмене с функциональными группами ионитов и гуминовых кислот больше единицы и меньше двух. Следовательно, механизм ионного обмена гуминовых кислот с катионами щелочноземельных элементов (Ca^{2+} , Ba^{2+}) можно представить следующей схемой:

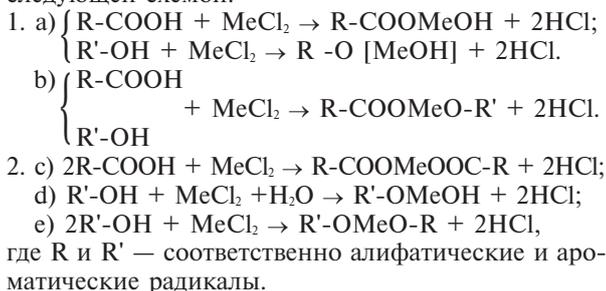


Таблица 2. Z^* при обмене солей и оснований (Ca и Ba) на гуминовых кислотах и катионитах
Table 2. Z^* in the exchange of salts and bases (Ca and Ba) on humic acids and cation exchangers

Катионит	Форма обменного катиона	Концентрация катиона, мэкв/л	Константа обмена, K	Z^*
ГК	Ca(OH) ₂	0,02–0,2	2,87	1,45
	Ca(CH ₂ COO) ₂	0,02–0,2	1,74	1,6
	BaCl ₂	0,1–0,3	2,99	1
КУ-1	Ca(OH) ₂	0,02–0,2	3,31	1,76
	CaCl ₂	0,02–0,2	2,81	1,26
	Ca(CH ₂ COO) ₂	0,02–0,2	2,32	1,5
	Ba(OH) ₂	0,02–0,2	6,02	1
КБ-4	Ca(CH ₂ COO) ₂	0,02–0,2	1,82	0,18
	Ba(OH) ₂	0,02–0,2	1,65	0,35

Величина Z^* является показателем того, какая реакция в массообменном процессе преобладает. Так, если Z^* мало отличается от единицы, то процесс протекает в основном по реакции, определенной схемой, изображенной по п.п. 1, а; 1, б и 2, а. Если же значение среднестатистического заряда катионов приближается к двум, то это свидетельствует о доминировании в процессе реакций, идущих в соответствии со схемой п.п. 1, в и 2, б.

Дробное значение Z^* (см. табл. 2) свидетельствует о том, что при преобладании одного из механизмов в процессе массообмена могут иметь место и другие, в частности, протекающие по схеме 1, в. При этом катион поливалентного металла, например щелочноземельного, вторую валентность может погасить за счет подвижных анионов, например гидроксильных групп или кислотного остатка.

Таким образом, величина обменной емкости гуминовых кислот, гумифицированных почв, определяемая хемосорбционным методом, основанном на взаимодействии солей и гидроксидов щелочноземельных металлов с функциональными (кислыми) группами, в гетерогенных условиях, может быть неадекватна содержанию кислых функциональных групп, а лишь отражает установившееся динамическое равновесие между раствором электролита и набухшей частицей ионообменного материала. Это равновесие во многом зависит от физико-химических свойств последнего [5].

Несколько иная картина имеет место при взаимодействии ионообменного материала с катиона-

Таблица 3. Z^* при взаимодействии Fe^{2+} и Fe^{3+} с гуминовыми кислотами и синтетическими ионитами
Table 3. Z^* in the interaction of Fe^{2+} and Fe^{3+} with humic acids and synthetic ionites

Ионит	Форма обменного катиона	Концентрация катиона, мэкв/л	Константа обмена K'	Z^*
ГК	FeSO ₄	0,005–0,7	2,47	0,55
	FeCl ₃	0,005–0,1	2,44	0,98
	FeCl ₃	0,005–0,05	2,59	0,82
КУ-1	FeCl ₃	0,02–0,2	1,34	1,11
	FeSO ₄	0,005–0,2	2,38	1,39
КБ-4	FeCl ₃	0,02–0,2	1,29	1,45
	FeSO ₄	0,005–0,7	1,78	0,60
	FeCl ₃	0,005–0,7	2,92	2,25
	FeCl ₃	0,03–0,8	3,63	1,16

Таблица 4. Z^* при взаимодействии меди на гуминовых кислотах

Table 4. Z^* in the interaction of copper on humic acids

Ионит	Форма обменного катиона	Концентрация катиона, мэкв/л	Константа обмена K'	Z^*
ГК2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,1–0,24	3,45	1,95
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,2–2,0	6,31	2,0
	CuSO_4	0,5–2,0	2,67	1,65
	CuSO_4	0,07–0,25	4,78	1,54

ми двух- и трехвалентного железа. Величина Z^* Fe^{2+} в широком диапазоне концентраций, как следует из табл. 3, меньше единицы, что может быть следствием молекулярной сорбции, сопровождающей ионообменный процесс.

В ограниченно набухающих катионитах реализация всех валентностей катионом поливалентного металла затруднена. Следует отметить, что в сильнокислотном катионите степень диссоциации функциональных групп достаточно высока ($\text{pK} = 1,8$), что является причиной повышенного содержания ионов водорода как во внешнем растворе, так и внутри частицы ионита, что особенно важно [6].

Для слабокислотного катионита КБ-4, набухающего в воде несколько лучше, чем КУ-1, наблюдается уменьшение константы обмена гуминовых кислот с растворами соли трехвалентного железа при нескольких значениях $Z^* = 0,82$. При увеличении концентрации соли до 0,2–0,7 Н величина Z^* принимает значение 2,74, что приближается к валентности железа в соединении FeCl_3 . Такое изменение характера обмена, очевидно, связано с увеличением концентрации ионов водорода в растворе (значение pH среды уменьшается с ростом концентрации соли), препятствующих образованию гидроксида и переходу последнего в нерастворимый в воде оксид. Это находит подтверждение в результатах проведенного обмена солей двух- и трехвалентного железа на синтетических катионитах (см. табл. 3).

Для обмена катионов железа из растворов FeCl_3 и FeSO_4 на сильнокислотном катионите КУ-1 характерно прохождение реакции со слабовыраженными процессами сорбции. Свидетельством одинакового механизма обмена двух- и трехвалентного железа на этом катионите является незначительное отличие в константах обмена, при этом среднединамическое значение заряда при обмене Fe^{3+} ($Z^* = 1,11$) и Fe^{2+} ($Z^* = 1,39$) больше единицы. Это характеризует процесс как химическое взаимодействие, в котором компоненты участвуют в стехиометрических соотношениях между функциональными группами ионита и гидролизованной солью железа.

Таким образом, механизм ионного обмена на сульфокатионите, например КУ-1, можно представить в виде следующей схемы:

1. а) $\text{R} - \text{SO}_3\text{H} + \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow (\text{R} - \text{SO}_3) -$
 $- [\text{Fe}(\text{OH})_2] + \text{HCl};$
 б) $2(\text{R} - \text{SO}_3\text{H}) + \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 \rightarrow 2(\text{R} - \text{SO}_3) -$
 $- [\text{Fe}(\text{OH})_2] + 2\text{HCl}.$
2. а) $2(\text{R} - \text{SO}_3\text{H}) + \text{FeSO}_4 \rightarrow 2(\text{R}-\text{SO}_3) - \text{Fe}^{2+}$
 $+ \text{H}_2\text{SO}_4;$
 б) $\text{R} - \text{SO}_3\text{H} + \text{FeSO}_4 \rightarrow (\text{R}-\text{SO}_3) - [\text{Fe}(\text{OH})] + \text{H}_2\text{SO}_4.$

Процесс ионного обмена между гуминовыми кислотами и сульфатом меди (табл. 4.) характеризуется тем, что $Z^* \approx 2$, т.е. выполняется стехиометрическое соотношение. Отмечено, что с увеличением концентрации соли в растворе величина Z^* приближается к значению валентности меди в соли CuSO_4 . В этом проявляется некоторая аналогия со взаимодействием катионов щелочноземельных элементов с гуминовыми кислотами, что является следствием эквивалентности обменного процесса.

Несколько иная картина при взаимодействии ацетата меди с гуминовыми кислотами, величина $Z^* = 2$, что может быть следствием комплексообразования, сопутствующего процессу ионного обмена. При этом с увеличением концентрации ацетата меди происходит некоторое уменьшение Z^* , т.е. его значение приближается к двум единицам. По мере возрастания концентрации соли в растворе увеличивается концентрация ионов водорода за счет обменных процессов и гидролиза соли, что препятствует молекулярной сорбции этой соли на торфе и гуминовых кислотах. Механизм взаимодействия катионов меди с гуминовыми кислотами, судя по величине среднего динамического значения заряда катионов, соответствующего ионному обмену на гуминовых кислотах, аналогичен механизму, рассмотренному ранее для взаимодействия катионов железа с гуминовыми кислотами.

По-другому происходит взаимодействие ионообменного материала с катионами двух- и трехвалентного железа. Величина Z^* Fe^{2+} в широком диапазоне концентраций, как следует из табл. 3, меньше единицы, что может быть следствием молекулярной сорбции, сопровождающей ионообменный процесс. Отмечено, что имеют место отличия между гуминовыми кислотами, выделенными из различных типов торфа. Так, например, при практически одинаковом значении константы обмена между растворами FeSO_4 с гуминовыми кислотами верхового и низинного торфа Z^* Fe^{2+} в первом случае больше, чем во втором, что свидетельствует о более благоприятных условиях для молекулярной сорбции.

В ограниченно набухающих катионитах реализация всех валентностей катионом поливалентного металла затруднена. Следует отметить, что в сильнокислотном катионите степень диссоциации функциональных групп достаточно высока ($\text{pK} = 1,8$), что является причиной повышенного содержания ионов водорода как во внешнем растворе, так и внутри частицы ионита, что особенно важно.

Для слабокислотного катионита КБ-4, набухающего в воде несколько лучше, чем КУ-1, наблюдается уменьшение константы обмена гуминовых кислот с растворами соли трехвалентного железа при значении $Z^* = 0,82$. При увеличении концентрации соли до 0,2–0,7 Н величина Z^* принимает значение 2,74, что приближается к валентности железа в соединении FeCl_3 . Такое изменение характера обмена, очевидно, связано с увеличением концентрации ионов водорода в растворе (значение pH среды уменьшается с ростом концентрации соли), препятствующих образованию

гидроксида и переходу последнего в нерастворимый в воде оксид. Это находит подтверждение в результатах проведенного обмена солей двух- и трехвалентного железа на синтетических катионитах (см. табл. 3).

Для обмена катионов железа из растворов FeCl_3 и FeSO_4 на сильнокислотном катионите КУ-1 характерно прохождение реакции, неосложненной процессами сорбции. Свидетельством одинакового механизма обмена двух- и трехвалентного железа на этом катионите является незначительное отличие в константах обмена; при этом среднестатистическое значение заряда при обмене Fe^{3+} ($Z^* = 1,11$) и Fe^{2+} ($Z^* = 1,39$) больше единицы. Это характеризует процесс как химическое взаимодействие, в котором компоненты участвуют в стехиометрических соотношениях между функциональными группами ионита и гидроделизованной солью железа.

На основании изложенного механизм ионного обмена на сульфокатионите, например КУ-1, можно представить в виде следующей схемы:

1. а) $\text{R} - \text{SO}_3\text{H} + \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow (\text{R} - \text{SO}_3) - [\text{Fe}(\text{OH})_2] + \text{HCl}$;
- б) $2(\text{R} - \text{SO}_3\text{H}) + \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 \rightarrow 2(\text{R} - \text{SO}_3) - [\text{Fe}(\text{OH})_2] + 2\text{HCl}$.
2. а) $2(\text{R} - \text{SO}_3\text{H}) + \text{FeSO}_4 \rightarrow 2(\text{R} - \text{SO}_3) - \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- б) $\text{R} - \text{SO}_3\text{H} + \text{FeSO}_4 \rightarrow (\text{R} - \text{SO}_3) - [\text{Fe}(\text{OH})] + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Процесс ионного обмена между гуминовыми кислотами и сульфатом меди (см. табл. 4) характе-

ризуется тем, что Z^* , 2, т.е. выполняется стехиометрическое соотношение. Отмечено, что с увеличением концентрации соли в растворе величина Z^* приближается к значению валентности меди в соли CuSO_4 . В этом проявляется некоторая аналогия со взаимодействием катионов щелочноземельных элементов с гуминовыми кислотами, что является следствием эквивалентности обменного процесса.

Рассмотрим взаимодействие ацетата меди с гуминовыми кислотами, где величина $Z^* = 2$, что может быть следствием комплексообразования, сопутствующего процессу ионного обмена. С увеличением концентрации ацетата меди происходит некоторое уменьшение Z^* , т.е. его значение приближается к двум. По мере возрастания концентрации соли в растворе увеличивается концентрация ионов водорода за счет обменных процессов и гидролиза соли, что препятствует молекулярной сорбции этой соли на торфе и гуминовых кислотах. Механизм взаимодействия катионов меди с гуминовыми кислотами, судя по величине среднего динамического значения заряда катионов, соответствующего ионному обмену на гуминовых кислотах, аналогичен механизму, рассмотренному ранее для взаимодействия катионов железа с гуминовыми кислотами.

Таким образом, предлагаемый подход на основе расчета среднего динамического значения заряда катиона поливалентного металла, погашаемого при взаимодействии с конкретным сорбентом, позволяет проводить прогнозную оценку миграции и аккумуляции этого катиона в пределах разлива раствора его соли на почве.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-07-01368.

Литература

1. Крощачева Т.Н., Корнев В.И. Моделирование ремобилизации тяжелых металлов под действием ЭДТА. Вода: химия и экология. 2012. № 5. С. 92–98.
2. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.В., Чистяков А.А., Жадовский И.Т. Изотерма обмена катионов стронция и натрия на железомарганцевых конкрециях. ЖПХ. 2006. Т. 79. № 3. С. 374–379.
3. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.А. Влияние структурных характеристик гуминовых кислот на эффективность взаимодействия с катионами поливалентных металлов. Химия растительного сырья. 2015. № 4. С. 77–83.
4. Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С. Особенности комплексообразующих и сорбционных свойств гуминовых кислот верхового торфа Архангельской области. Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2011. №3. С. 132–139.
5. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Влияние условий механоактивации бурых углей на состав и сорбционные свойства выделенных из них гуминовых кислот. Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 4. С. 592–597.
6. Сионихина А.Н., Никифорова Т.Е. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном. Фундаментальные исследования. 2011. № 12-4. С. 773–776.

References

1. Kropacheva T.N., Kornev V.I. Modelirovanie remobilizatsii tyazhelykh metallov pod deistviem EDTA. Voda: khimiya i ekologiya. 2012. № 5. S. 92–98.
2. Chirkst D.E., Cheremisina O.V., Ivanov M.V., Chistyakov A.A., Zhadovskii I.T. Izoterna obmena kationov strontsiya i natriya na zhelezomargantsevykh konkretsiyakh. ZhPKh. 2006. T. 79. № 3. S. 374–379.
3. Savel'eva A.V., Ivanov A.A., Yudina N.A. Vliyaniye strukturnykh kharakteristik guminovykh kislot na effektivnost' vzaimodeistviya s kationami polivalentnykh metallov. Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2015. № 4. S. 77–83.
4. Bogolitsyn K.G., Boitsova T.A., Kuznetsova I.A., Lari-onov N.S., Palamarchuk I.A., Aksenov A.C., Brovko O.S. Os-obennosti kompleksobrazuyushchikh i sorbtionnykh svoistv guminovykh kislot verkhovogo torfa Arkhangel'skoi oblasti. Vestnik MGOU. Ser. Estestvennyye nauki. 2011. №3. S. 132–139.
5. Savel'eva A.B., Ivanov A.A., Yudina N.V., Lomovskii O.I. Vliyaniye uslovii mekhanoaktivatsii burykh uglei na sostav i sorbtionnyye svoistva vydelennykh iz nikh gumi-novykh kislot. Zhurnal prikladnoi khimii. 2013. T. 86. Vyp. 4. S. 592–597.
6. Sionikhina A.N., Nikiforova T.E. Sorbtisiya ionov tyazhelykh metallov iz vodnykh rastvorov tsellyulo-zosoderzhashchim sorbentom, modifitsirovannym polivinilpirrolidonom. Fundamental'nye issledovaniya. 2011. № 12-4. S. 773–776.

Б.И. Масленников – д-р техн. наук, профессор, Тверской государственный технический университет, 170126 Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина 22, e-mail: bimnew@yandex.ru • Ю.Н. Матвеев – д-р техн. наук, профессор, e-mail: matveev4700@mail.ru • В.Н. Богатиков – д-р техн. наук, профессор, e-mail: VNBGTK@mail.ru • Н.А. Стукалова – канд. техн. наук, доцент, e-mail: nast77@mail.ru

B.I. Maslennikov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Tver State Technical University, 170126 Russia, Tver, A. Nikitin Embankment 22, e-mail: bimnew@yandex.ru • Yu.N. Matveev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: matveev4700@mail.ru • V.N. Bogatikov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: VNBGTK@mail.ru • N.A. Stukalova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: nast77@mail.ru