



УДК 544.723.212

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА СОРБЦИОННУЮ  
СПОСОБНОСТЬ К ИОНАМ  $Fe$  (III)**

**INFLUENCE OF ELECTROKINETIC POTENTIAL VALUE OF MODIFIED  
CARBON SORBENTS ON ABILITY OF SORPTION OF  $Fe$  (III) IONS**

**Д.Е. Смальченко, Н.Г. Габрук, Е.А. Гудкова  
D.E. Smalchenko, N.G. Gabruk, E.A. Gudkova**

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod State National Research University, 85 Pobeda St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: dsmalchenko@gmail.com

**Аннотация**

Отходы после переработки початков кукурузы (стрехни початков кукурузы (СПК)) использовались для получения активированных углей. Для развития поверхности СПК обрабатывали растворами серной и азотной кислот, а также растворами  $Na_2$ ЭДТА различной концентрации с последующей карбонизацией при 450 °С. Полученные материалы были охарактеризованы: определены физические и физико-химические параметры. В статье описывается влияние электрокинетического потенциала поверхности углей на поглонительную способность к ионам  $Fe^{3+}$  из модельных растворов.

**Abstract**

Wastes from processing of corn cobs were used to obtain activated carbons. For increasing surface area of activated carbon the samples were processed by solution of sulfuric and nitric acids,  $Na_2$ EDTA and after that carbonized at 450°C. Obtained materials were characterized by physical and physico-chemical parameters. In present investigation electrokinetic potential of obtained samples was measured and a dependence of absorption of  $Fe$  (III) ions on the electrokinetic potential value was determined.

**Ключевые слова:** электрокинетический потенциал, активные угли, сорбенты, ионы железа (III), спектрофотометрия.

**Keywords:** electrokinetic potential, active carbon, sorbent, ferric ion, spectrophotometry.

---

**Введение**

Основными источниками для получения активированных углей являются древесина в виде опилок, торф, торфяной кокс. Также в литературе приводятся сведения о возможности использования большого числа других углеродсодержащих материалов: скорлупа различных видов орехов (например, скорлупа грецкого ореха), фруктовых косточек, асфальта, карбидов металлов, углеродсодержащих отходов разного рода [Kienle, Vader, 1980].

Стержни початков кукурузы (СПК), как отход производства в агропромышленном комплексе (АПК), в мире получил широкое применение в качестве сырья для получения активированного угля. Для активации возможно использование широкого спектра химических соединений, таких как:  $KOH$  [Diya'uddeen et al., 2008], газообразный  $CO_2$  [Kaźmierczak et al., 2013],  $ZnCl_2$  [Hanvajanawong et al., 1986], острый



водяной пар [Buah et al., 2016]. Также возможно использование угля без обработки, но тогда эффективная площадь поверхности будет гораздо меньше, по сравнению с углями, прошедшими активацию. Активированные угли на основе СПК возможно использовать в качестве поглотителей в системах очистки газов [Kaźmierczak et al., 2013], сточных вод [Buah et al., 2016], а также очистки от горюче-смазочных материалов при попадании последних в открытые водоемы [Diya'uddeen et al., 2008].

Белгородская область в 2015 году по валовому сбору кукурузы на зерно заняла 3 место среди регионов Российской Федерации. Объем сбора составил 997.8 тыс. тонн, из которых около 220 тыс. тонн составили отходы при переработке: лужга и СПК [Министерство сельского хозяйства РФ, 2016]. Это позволяет говорить об экономической целесообразности разработки сорбентов на основе СПК.

Так как тяжелые металлы (ТМ) способны, даже в микроколичествах, отрицательно влиять на здоровье человека, очистка сточных вод от подвижных форм ТМ является обязательной.

В результате проведенных ранее исследований [Смальченко, 2016] были установлены физические и физико-химические характеристики сорбентов, полученных из СПК и химически модифицированных.

Целью настоящей работы было установление корреляции между величиной электрокинетического потенциала поверхности полученных сорбентов и их сорбционной активностью по отношению к ионам  $Fe(III)$ .

### Материалы и методы исследования

Использовали углеродные сорбенты на основе СПК, подвергшиеся кислотному модифицированию. В качестве реагентов использовали растворы азотной и серной кислот в концентрациях 1, 3 и 10 моль/дм<sup>3</sup>, а также растворы  $Na_2ЭДТА$  в концентрациях 0.1, 0.3 и 0.5 моль-экв/дм<sup>3</sup>. По окончании модифицирования образцы отделяли от жидкой фазы фильтрованием на воронке Бюхнера, карбонизировали при температуре 450 °С и отмывали до нейтральной реакции среды с последующим высушиванием при температуре 120 °С в течение 24 часов. Фракционный состав, полученных образцов был представлен частицами размером <100 мкм.

**Определение электрокинетического потенциала.** Навеску исследуемого образца ( $0.5 \pm 0.01$  г) помещали в пенициллиновый пузырек, приливали 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и оставляли на 15 минут. Полученную суспензию отфильтровывали через фильтр Шотта и помещали в кювету для определения электрокинетического потенциала. Анализ выполняли в трех повторностях на приборе MALVERN ZETASIZER NANO ZS.

**Определение сорбционной активности к ионам  $Fe(III)$ .** Навеску исследуемого углеродного материала ( $0.0500 \pm 0.0001$  г) помещали в конические колбы, приливали 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора с концентрацией ионов  $Fe(III)$  0.01 г/дм<sup>3</sup>. Содержимое колб выдерживали в течение 2 часов (с постоянным перемешиванием) и контролировали остаточное содержание железа через каждые 30 минут, предварительно центрифугируя полученную суспензию. Содержание ионов железа (III) определяли по градуировочному графику спектрофотометрически на приборе «Specord 210 PLUS» по реакции с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде. Предельную сорбцию ионов железа (III) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{C_{ст} - C}{m \times M} * \frac{V_p}{1000 \times 10^{-3}},$$



где:  $a$  – предельная сорбция, ммоль/г;  $C_{ст}$  – концентрация ионов  $Fe(III)$  в стандартном растворе, г/дм<sup>3</sup>;  $C$  – остаточная концентрация ионов  $Fe(III)$  в растворе после сорбции, г/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса воздушно-сухого сорбента, г;  $M$  – молярная масса железа, г/моль;  $V_p$  – объем стандартного раствора ионов  $Fe(III)$ , см<sup>3</sup>.

По полученным данным строили кинетические кривые поглощения ионов  $Fe(III)$  в координатах  $a=f(t)$  и сопоставляли их с полученными значениями электрокинетического потенциала.

### Результаты и их обсуждение

Изменение величины электрокинетического потенциала является важной характеристикой при рассмотрении устойчивости дисперсных систем, а также позволяет уточнять ионообменный механизм сорбционных процессов. Для сравнения был взят активный уголь, полученный из стержней початков кукурузы. В таблице 1 представлены значения электрокинетического потенциала для исследуемых углей.

Таблица 1  
Table 1

Электрокинетический потенциал полученных образцов  
Electrokinetic potential of carbon materials

№ п/п	Образец	ξ-потенциал, мВ	Напряжение, В
1	Необработанный уголь СПК	-15.80	148.58
2	СПК-1NO <sub>3</sub>	-10.30	
3	СПК-3NO <sub>3</sub>	-11.02	
4	СПК-10NO <sub>3</sub>	-12.15	
5	СПК-1SO <sub>4</sub>	5.48	
6	СПК-3SO <sub>4</sub>	11.10	
7	СПК-10SO <sub>4</sub>	15.12	
8	СПК-0.1 Na <sub>2</sub> ЭДТА	-9.45	
9	СПК-0.3 Na <sub>2</sub> ЭДТА	-15.62	
10	СПК-0.5 Na <sub>2</sub> ЭДТА	-22.48	

Как видно, с увеличением концентрации модификатора происходит рост электрокинетического потенциала. Образцы, обработанные растворами азотной кислоты, имеют потенциал в интервале -12.15–10.30 мВ, что незначительно превышает значение электрокинетического потенциала необработанного угля СПК (-15.80 мВ). В образцах, обработанных растворами серной кислоты, наблюдаем явление перезарядки поверхности от 5.48 до 15.12 мВ. В образцах, обработанных растворами Na<sub>2</sub>ЭДТА, электрокинетический потенциал отрицательный и лежит в пределах -22.48–9.45 мВ, причем потенциал образца СПК-0.5 Na<sub>2</sub>ЭДТА в 1.42 раза ниже, чем у необработанного угля СПК.

Полученные значения электрокинетического потенциала образцов позволяют предположить возможность ионообменного механизма протекания сорбционных процессов на поверхности полученных образцов углеродсодержащих сорбентов.

Важным условием при определении поглотительной способности сорбентов к ионам железа является рН, при котором проводят испытания. Это связано с ПР (Fe(OH)<sub>3</sub>). Контроль рН позволяет не смешивать процессы осаждения и сорбции. Во время эксперимента рН испытываемой среды поддерживали в интервале 1–2. Кинетические кривые и данные о величине сорбции представлены на рисунке.

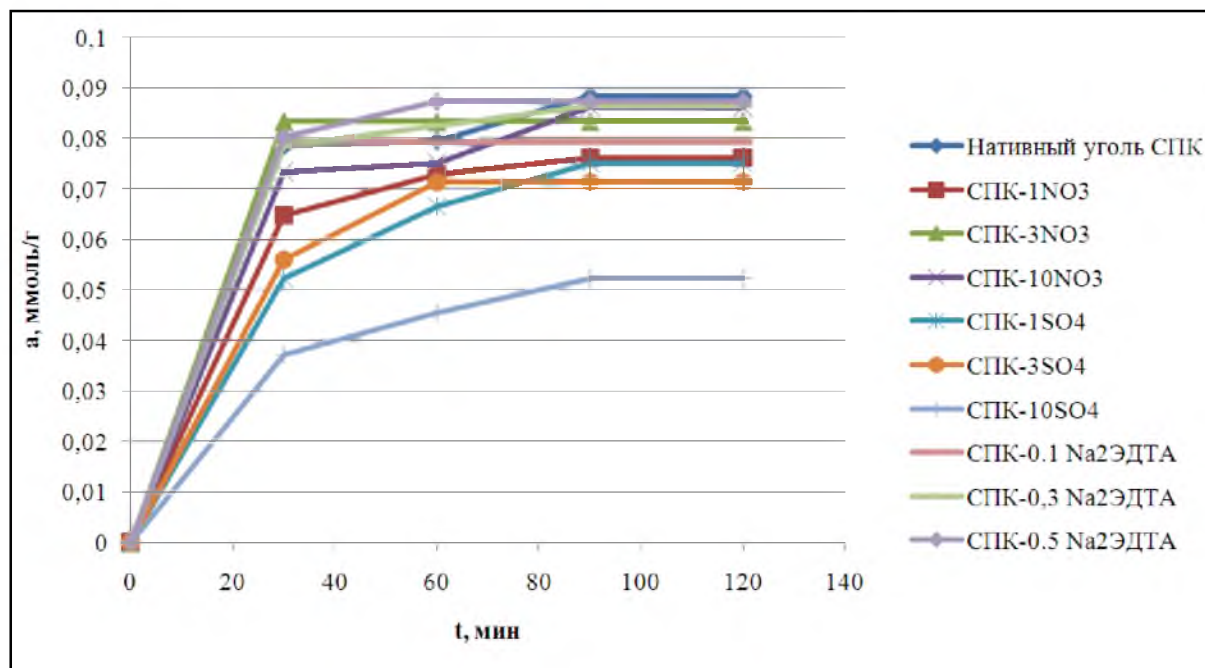


Рис. Кинетические кривые поглощения ионов  $Fe(III)$  ( $C_0(Fe^{3+})=0.01$  г/дм<sup>3</sup>)  
 Fig. Kinetic curves of absorption of ferric ions ( $C_0(Fe^{3+})=0.01$  g/L)

На основании кинетических кривых была высчитана предельная сорбция ионов  $Fe(III)$ . Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2  
 Table 2

Величина предельной сорбции ионов  $Fe(III)$   
 Values of limiting sorption of ferric ions (III)

№ п/п	Образец	$a$ , ммоль/г	Степень сорбции ионов из раствора, % масс	Время достижения равновесия системы, мин
1	Необработанный уголь СПК	0.088	49.32	90
2	СПК-1NO <sub>3</sub>	0.076	42.57	90
3	СПК-3NO <sub>3</sub>	0.083	46.59	30
4	СПК-10NO <sub>3</sub>	0.086	48.16	90
5	СПК-1SO <sub>4</sub>	0.075	41.95	90
6	СПК-3SO <sub>4</sub>	0.071	39.83	60
7	СПК-10SO <sub>4</sub>	0.052	29.16	90
8	СПК-0.1 Na <sub>2</sub> ЭДТА	0.079	44.25	30
9	СПК-0.3 Na <sub>2</sub> ЭДТА	0.086	48.27	90
10	СПК-0.5 Na <sub>2</sub> ЭДТА	0.087	48.77	60

Как видно, степень сорбции ионов  $Fe^{3+}$  необработанным углем СПК составила 49.32% и сорбция модифицированными углями не превышает этого значения. В образцах, активированных растворами азотной кислоты, степень сорбции ионов железа увеличивается с ростом концентрации модификатора и находится в пределах 42.57–48.16%. В образцах, модифицированных растворами серной кислоты, степень сорбции ионов уменьшается с ростом концентрации модификатора, что связано с перезарядкой поверхности сорбента. В образцах, модифицированных растворами Na<sub>2</sub>ЭДТА, степень сорбции ионов увеличивается с ростом концентрации модификатора и находится в пределах 44.25–48.77%.



Значения электрокинетического потенциала и предельной сорбции ионов *Fe* (III) представлены ниже (табл. 3).

Таблица 3  
Table 3

Зависимость степени поглощения ионов *Fe* (III) от величины электрокинетического потенциала  
Dependence of absorption of *Fe* (III) ions on the electrokinetic potential value

№ п/п	Образец	ξ-потенциал, мВ	Степень поглощения ионов железа, % масс
1	Необработанный уголь СПК	-15.80	49.32
2	СПК-1NO <sub>3</sub>	-10.30	42.57
3	СПК-3NO <sub>3</sub>	-11.02	46.59
4	СПК-10NO <sub>3</sub>	-12.15	48.16
5	СПК-1SO <sub>4</sub>	5.48	41.95
6	СПК-3SO <sub>4</sub>	11.10	39.83
7	СПК-10SO <sub>4</sub>	15.12	29.16
8	СПК-0.1 Na <sub>2</sub> ЭДТА	-9.45	44.25
9	СПК-0.3 Na <sub>2</sub> ЭДТА	-15.62	48.27
10	СПК-0.5 Na <sub>2</sub> ЭДТА	-22.48	48.77

По данным, представленным в таблице 3, можем сделать вывод, что степень поглощения ионов *Fe* (III) напрямую связана с величиной электрокинетического потенциала, а также с пространственным расположением активных центров модификатора. Для всех модификаторов отмечается изменение сорбционной активности в зависимости от увеличения по модулю значений ξ-потенциала. Однако совершенно очевидно, что механизм ионного обмена зависит не только от заряда поверхности, но и от расположения ионогенных групп. Так, молекула Na<sub>2</sub>ЭДТА достаточно громоздкая и при различной ориентации может затруднять взаимодействие обменивающихся ионов. Это предположение подтверждает практически не изменяющаяся от концентрации модификатора степень поглощения ионов железа (III).

### Список литературы References

1. Министерство сельского хозяйства Российской Федерации. 2016. Агропромышленный комплекс России в 2015 году. Основные показатели АПК Российской Федерации. М., 702.  
Ministry of Agriculture of the Russian Federation. 2016. Agro-industrial complex of Russia in 2015. Main indicators of the agroindustrial complex of the Russian Federation. Moscow, 702.
2. Смальченко Д.Е. 2016. Получение сорбционных материалов из растительного сырья. Кучменко. В кн.: Физическая и коллоидная химия – основа новых технологий и современных методов анализа в химической и пищевой отраслях промышленности. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения С.Е. Харина. ВГУИТ: 170.  
Smal'chenko D.E. 2016. Poluchenie sorbtionnykh materialov iz rastitel'nogo syr'ya. Kuchmenko. In: Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya – osnova novykh tekhnologiy i sovremennykh metodov analiza v khimicheskoy i pishchevoy otraslyakh promyshlennosti [Physical and colloid chemistry is the basis of new technologies and modern methods of analysis in the chemical and food industries]. Materials of the All-Russian scientific-practical conference with international participation, dedicated to the 120th anniversary of the birth of S.E. Harin. VGUIT: 170.



3. Buah W., MacCarthy J., Ndur S. 2016. Conversion of Corn Cobs Waste into Activated Carbons for Adsorption of Heavy Metals from Minerals Processing Wastewater. *International Journal of Environmental Protection and Policy*, 4 (4): 98–103.

4. Diya'uddeen B.H., Mohammed I.A., Ahmed A.S., Jibril B.Y. 2008. Production of Activated Carbon from Corn cobs and its Utilization in Crude Oil Spillage Clean Up. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, 10: 1025–1032.

5. Hanvajanawong N., Tansuwan S., Wanratanakorn S. 1986. Production of activated carbon from corn cobs. *In: 12 Conference on Science and Technology of Thailand (20–22 October 1986). Bangkok (Thailand).*

6. Kaźmierczak J., Nowicki P., Pietrzak R. 2013. Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation. *Adsorption*, 19 (2–4): 273–281.

7. Kienle H., Bader E. 1980. Aktivkohle und ihre industrielle anwendung. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 216.