

УДК 552.577

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОРФА – ОСНОВА РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ТИПИЧНЫХ ВЕРХОВЫХ БОЛОТ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

Кузнецова И.А., Ларионов Н.С.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова» Российской академии наук, Архангельск, e-mail: kia.iepn@gmail.com

Широкое распространение верховых болот в северной торфяно-болотной области России, включающей Архангельскую и Вологодскую области, а также таежную часть Республики Коми, обеспечивает ей богатый ресурсный потенциал, который может быть реализован путем использования торфа заболоченных территорий в качестве сорбента *in situ* или с его изъятием из залежи. Комплексное исследование состава типичного верхового торфа Архангельской области позволило охарактеризовать его как природный органический, многокомпонентный, полифункциональный, слабокислотный, сильно набухающий ионообменник с преобладанием в композиционной структуре компонентов ароматической природы. Комплексное исследование состава и сорбционных свойств немодифицированного верхового торфа северной торфяно-болотной области позволило охарактеризовать его как источник ценных компонентов (совокупная доля гуминовых и фульвовых кислот составляет  $54,07 \pm 1,15\%$ ), так и как эффективный сорбент тяжелых металлов (предельная адсорбция достигает значений  $2,42 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  по отношению к  $\text{Pb}^{2+}$  и  $2,57 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  – к  $\text{Cd}^{2+}$ ). На основе расчета термодинамических характеристик взаимодействия в системе «торф – ионы тяжелых металлов» на примере ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  установлено, что их сорбция является самопроизвольным эндотермическим процессом, что может указывать на потенциальную высокую эффективность сорбентов на его основе для очистки загрязненных, в том числе сточных, вод. Показано, что сорбция тяжелых металлов торфом – самопроизвольный эндотермический процесс с большими затратами тепла на разрушение гидратных оболочек ионов тяжелых металлов, протекающий по диссоциативному механизму. Сорбционная способность торфа обеспечивается карбоксильными и фенольными гидроксильными группами компонентов торфа и является совокупностью физической, химической сорбции и ионного обмена. Полученные данные могут быть использованы при проектировании сооружений очистки сточных вод с применением технологии использования торфа заболоченных территорий в качестве сорбента *in situ*, а также при разработке технологий производства и применения промышленных сорбентов на основе изъятых из залежи торфа.

**Ключевые слова:** верховой торф, тяжелые металлы, сорбция, термодинамические характеристики

## THE RESOURCE BASIS OF NORTH-WEST RUSSIA REPRESENTATIVE OLIGOTROPHIC BOGS: CHEMICAL COMPOSITION AND BINDING PROPERTIES

Kuznetsova I.A., Larionov N.S.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, e-mail: kia.iepn@gmail.com

Being widely spread within Russian Northern Wetland area (that unites Arkhangelsk, Vologda regions and taiga areas of Komi Republic), oligotrophic peat bogs are a rich resource, that may be used through the utilization of the bog peat as a sorbent either *in-situ* or after its excavation out of the deposit. Integrated study of the composition and sorption properties of representative native oligotrophic bog peat shows high potential for its utilization as a source of valuable components (fulvic acids content is  $54,07 \pm 1,15\%$ ), or as a heavy metals sorbent (the extraction rate under static sorption is 95-100%). Being calculated, thermodynamic characteristics of the «peat-heavy metals ions» system interaction (by the example of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ ) show that their sorption is a spontaneous endoenergetic process. That is the evidence for a waste water treatment potential. Obtained results prove the complicated mechanism of heavy metals sorption, consisting of physical and chemical sorption, as well as of ion exchange, provided by carboxylic and phenolic hydroxyl peat groups.

**Keywords:** oligotrophic peat, heavy metals, sorption, thermodynamic properties

Широкое распространение верховых болот в северной торфяно-болотной области, включающей Архангельскую и Вологодскую области, а также таежную часть Республики Коми [1], обеспечивает ей богатый ресурсный потенциал, который может быть реализован путем производства сорбентов на основе природного сырья – торфа верховых болот [2].

Значительное место в решении вопроса комплексного экономически оправданного использования возобновляемых ресурсов занимает применение торфа в качестве сор-

бента для удаления из сточных вод различных загрязняющих веществ, в том числе, тяжелых металлов [3]. Наличие кислород-содержащих функциональных групп компонентов торфа обеспечивает ему высокие катионообменные свойства, позволяющие эффективно извлекать из растворов ионы ТМ [4]. Органические комплексы ТМ сорбируются гидрофобными компонентами торфа [5]. Насыщенный ТМ торф может быть регенерирован или направлен на сжигание с последующим выделением ТМ из золы и возвратом в производство [5].

Цель работы: установление структуры и свойств, а также механизмов сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  полимерной матрицей типичного верхового торфа Архангельской области.

#### Материалы и методы исследования

Иласское болото Приморского района Архангельской области является типичным представителем незагрязненных верховых болот с залежами торфа мохового типа, распространенных на исследуемой территории. Моховой покров представлен преимущественно бурым сфагнумом, а голубика, вереск и морошка доминируют в травяно-кустарничковом ярусе. Объект исследования – торф низкой степени разложения, отобранный на глубине 0–20 см на территории Иласского болотного массива. Отбор проб производили в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 [6] (координаты точки отбора  $64^{\circ}17'N$   $40^{\circ}40'E$ ).

Компонентный состав торфа определен согласно методике [7] и ГОСТ 27784-88 [8], содержание функциональных групп определено хемосорбционным методом, элементный состав определен методом высокотемпературного сжигания в токе кислорода с последующим анализом состава отходящих газов с применением универсального элементного анализатора Elementar Vario Micro CUBE, Abacus Analytical Systems, Германия.

С целью установления влияния фракционного состава торфа на его сорбционную способность по отношению к ТМ были определены коэффициенты уравнения Ленгмюра для фракций торфа: 1,0–0,5 мм, 0,5–0,25 мм, 0,25–0,1 мм и менее 0,1 мм. Эксперимент проводили в статических изотермических условиях с предварительным набуханием навесок торфа в дистиллированной воде. Время контакта торфа с растворами солей металлов составило 12 ч. Диапазон концентраций металлов в рас-

творе составил 1,3–12,6 ммоль·л<sup>-1</sup> ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и 1,3–13,5 ммоль·л<sup>-1</sup> ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Равновесную концентрацию в фильтрате по истечении времени контакта фаз определяли спектрометрическим методом с применением атомно-абсорбционного спектрометра с пламенной атомизацией повAA150 (Analytik Jena, Германия). Термодинамические параметры процесса сорбции определяли для фракции торфа 0,1–0,25 мм при температурах 283, 293, 303, 313 К по константе адсорбционного равновесия.

С целью установления механизма взаимодействия верхового торфа и ТМ были получены инфракрасные спектры торфа до и после контакта с растворами солей ТМ в диапазоне длин волн от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup> (спектр записывали со спрессованных с KBr образцов торфа с помощью ИК фурье-спектрометра IRAFFINITY-1 Shimadzu, Япония).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Вследствие сложного состава и значительного числа и разнообразия функциональных групп в компонентах торфа его можно рассматривать как природный органический, многокомпонентный, полифункциональный, слабокислотный, сильно набухающий ионообменник [9]. Высокое содержание фульвовых кислот является особенностью состава торфа мохового типа Архангельской области (табл. 1). В композиционной структуре торфа выявлено преобладание компонентов ароматической природы, на что указывает атомное соотношение  $C/N = 0,82$ .

Изотермы адсорбции ионов ТМ (рис. 1) можно отнести к классу L (класс Ленгмюра), тип изотермы адсорбции свинца (II) – L2 (одно плато), кадмия (II) – L4 (достигается второе плато).

Таблица 1

Характеристика состава верхового торфа

Компонентный состав, % асв				
Экстрактивные вещества	Гумусовые кислоты	Гуминовые кислоты	Фульвовые кислоты	Зольные элементы <sup>2</sup>
2,19 ± 0,38	54,07 ± 1,15	8,32 ± 0,15	45,75 ± 1,16	3,76 ± 0,01
Элементный состав, % асв				
Углерод	Кислород	Водород	Зольные элементы	
58,60 ± 1,70	31,96 ± 1,60	5,98 ± 0,80	3,76 ± 0,01	
Функциональный состав, % асв				
-COOH	-OH <sub>фенольные</sub>		-COOH + -OH <sub>фенольные</sub>	
2,21 ± 0,12	0,84 ± 0,04		3,05 ± 0,15	

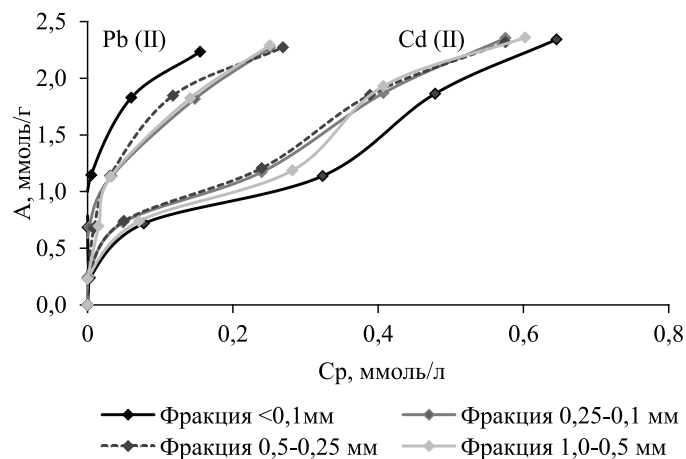


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  фракциями торфа

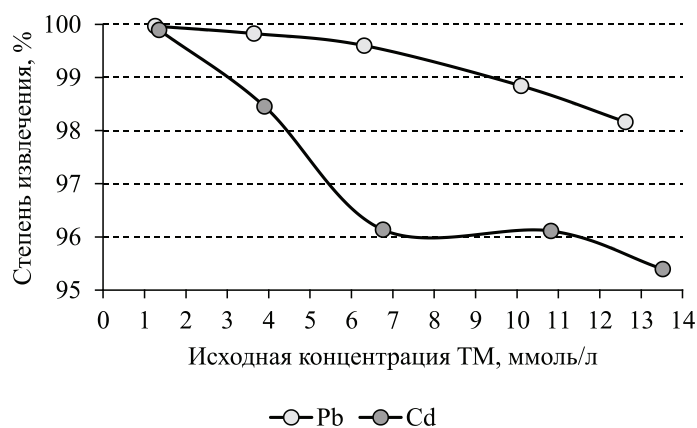


Рис. 2. Изменение степени извлечения ТМ торфом с ростом концентрации исходного раствора

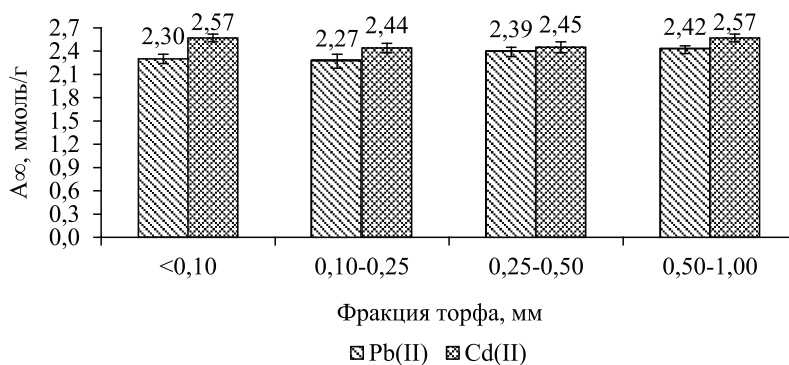


Рис. 3. Величины предельной адсорбции элементов фракциями торфа

Такие формы изотерм свидетельствуют о пренебрежимо малом взаимодействии между адсорбированными молекулами и независимости энергии активации от степени заполнения поверхности [10].

Степень извлечения ионов свинца составила 97,9–100%, кадмия – 95,2–99,9%,

более полно происходит адсорбция из растворов низкой концентрации (рис. 2).

Исследование сорбционной способности различных фракций торфа не показало значимых различий в величинах предельной адсорбции, что позволяет сделать вывод об отсутствии существенного вклада

поверхностной адсорбции в суммарную адсорбционную способность торфа (рис. 3).

Тот факт, что константа сорбции в данном случае зависит от температуры и увеличивается с ее ростом, свидетельствует в пользу преимущественной хемосорбции, так как константа равновесия ионного обмена слабо зависит от температуры и уменьшается с ее ростом [11].

Константа адсорбционного равновесия уравнения Ленгмюра ( $K$ , ммоль<sup>-1</sup>·л<sup>-1</sup>) связана с тепловым эффектом реакции (величиной, обратной энтальпии) следующим соотношением:

$$K = K_0 \cdot e^{-\Delta H/RT},$$

где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\Delta H$  – изменение энтальпии, кДж·моль<sup>-1</sup>,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

На рис. 4 представлены графики зависимости  $\ln K = f(1/T)$ , на основе которых были рассчитаны термодинамические показатели сорбции ионов торфом (табл. 2).

Эндотермический характер адсорбции элементов торфом подтверждается положительными значениями изменения энтальпии, что может быть связано с протеканием процесса химической сорбции. При этом

значительное количество тепла расходуется при дегидратации ионов ТМ [12] (на что также указывает положительное изменение энтропии [13]), что необходимо для их диффузии во внутриассоциатный раствор и дальнейшей адсорбции на активных центрах. Лимитирующей стадией данного процесса для  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  является стадия диффузии ионов к сорбенту ( $\Delta H < 42$  кДж·моль<sup>-1</sup>) [14].

Величина изменения энтропии сорбции для обоих ТМ свидетельствует о диссоциативном механизме адсорбции. Такой вид взаимодействия предполагает, что после адсорбции ионы ТМ находятся в менее упорядоченном состоянии, чем были в растворе ранее [13]. Самопроизвольность процесса подтверждается положительным значением изменения свободной энергии Гиббса в широком диапазоне температур [13].

ИК-спектрометрическое исследование исходного образца торфа показало наличие характеристических полос поглощения гидроксильных групп (3412 см<sup>-1</sup>) и –С=О карбоксильных функциональных групп (1718 см<sup>-1</sup>), что указывает на возможность взаимодействия торфа с ионами ТМ по механизмам ионного обмена и комплексообразования (рис. 5).

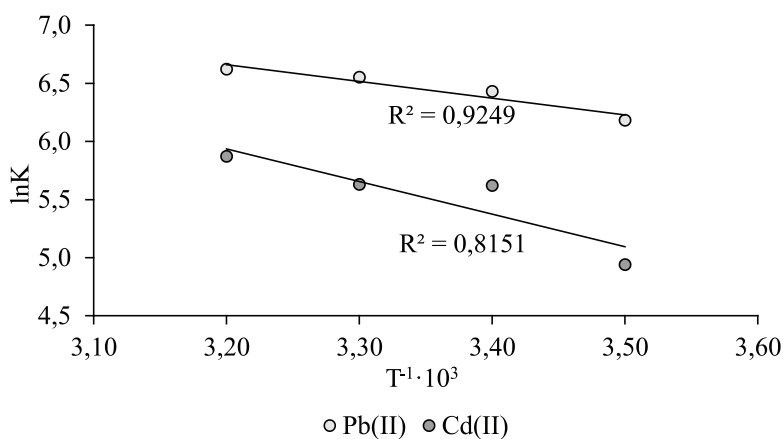


Рис. 4. График зависимости  $\ln K = f(1/T)$

Таблица 2

Термодинамические показатели сорбции  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  торфом

Показатель	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$
Энтальпия сорбции $\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$10,7 \pm 0,6$	$20,9 \pm 1,1$
Энтропия сорбции $\Delta S$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$89 \pm 6$	$116 \pm 6$
Изменение энергии Гиббса $\Delta G(298)$ , кДж/моль	$-15,9 \pm 0,6$	$-13,7 \pm 1,1$

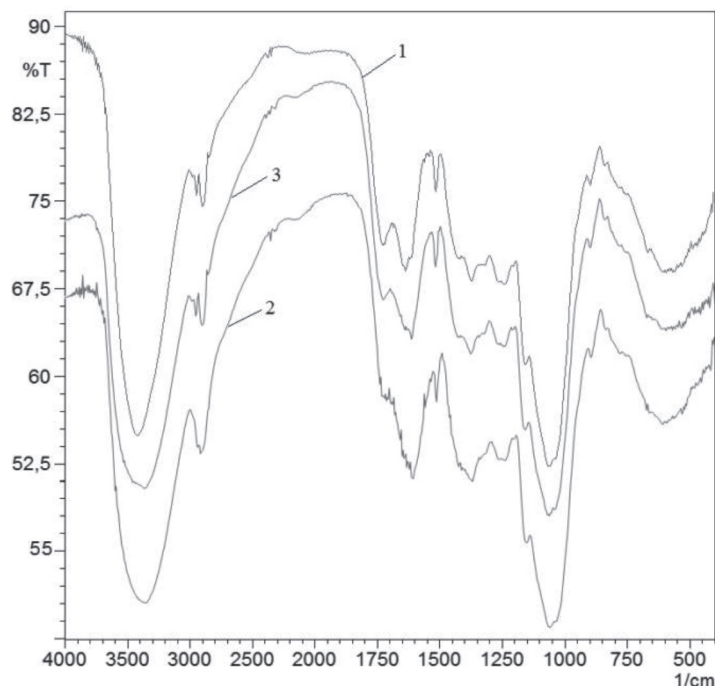


Рис. 5. ИК-спектры торфа: 1 – исходный образец торфа; 2 – торф- $Cd^{2+}$ ; 3 – торф- $Pb^{2+}$

Анализ ИК-спектров торфа после взаимодействия с растворами ТМ показал появление новых характеристических полос карбоксилатной группировки ( $1580$  и  $1375\text{ см}^{-1}$  – рис. 1, № 3,  $1373\text{ см}^{-1}$  – рис. 1, № 2) и снижение интенсивности поглощения характеристической полосы  $-C=O$  карбоксильных функциональных групп, указывающих на процесс комплексообразования. При этом изменение интенсивностей поглощения характеристических полос для образца № 3 (Pb) было более выраженным, чем для образца № 2 (Cd).

Комплексное исследование состава и сорбционных свойств немодифицированного верхового торфа северной торфяно-болотной области позволило охарактеризовать его как источник ценных компонентов, так в качестве сорбента ТМ (предельная адсорбция достигает значений  $2,42\text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  по отношению к  $Pb^{2+}$  и  $2,57\text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  – к  $Cd^{2+}$ ). Подтверждено, что сорбция ТМ торфом – самопроизвольный эндотермический процесс. Сорбционная способность торфа обеспечивается карбоксильными и фенольными гидроксильными группами компонентов торфа и является совокупностью физической, химической сорбции и ионного обмена. Полученные данные могут быть использованы при проектировании сооружений очистки сточных вод

с применением технологии использования торфа заболоченных территорий в качестве сорбента *in situ*, а также при разработке технологий производства и применения промышленных сорбентов на основе изъятых из залежи торфа.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00552 «Исследование роли криогенеза при формировании состава и физико-химических свойств почв северной тайги на примере почв Онежского района Архангельской области».*

#### Список литературы

1. Особенности биотрансформации органических веществ в условиях болотных экосистем Севера (на примере Иласского болотного массива) / С.Б. Селянина [и др.] // Труды Института биологии внутренних вод РАН. – 2017. – № 79 (82). – С. 200–206.
2. Структура и сорбционные свойства верхового торфа приарктических территорий / А.С. Орлов [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 1. – С. 18–22.
3. Орлов А.С. Сорбционные свойства торфа приарктических территорий / А.С. Орлов, С.Б. Селянина, К.Г. Боголицына // Природные ресурсы и комплексное освоение прибрежных районов Арктической зоны. – 2016. – С. 349–352.
4. Qin F., Wen B., Shan X.-Q. et al. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat // Environmental Pollution. – 2006. – V. 144. – P. 669–680.
5. Scagnossi A., Chen Y., Mingelgrin U. Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat Pinchas Fine // Environ. Pollut. – 2005. – V. 138. – P. 358–367.

6. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. URL: <http://stroysvoimirukami.ru/gost-174301-83/> (дата обращения: 05.06.2018).
7. Parfenova L.N., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Bogolitsyn K.G., Maltseva E.V., Sokolova T.V., Kashina E.M. The peat characteristics of the Ilas marshes // *Международный журнал экспериментального образования*. – 2014. – № 4–2. – С. 32–37.
8. ГОСТ 27784-88. Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-27784-88> (дата обращения: 05.06.2018).
9. Применение модели реактора идеального вытеснения для описания сорбционных свойств верхового торфа в динамических условиях / И.А. Кузнецова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. – Т. 17, № 4. – С. 526–533.
10. Gaurina-Medjimurec N. Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering. – USA: IGI Global, 2014. – 660 p.
11. Голубев В.С. Гетерогенные процессы геохимической миграции / В.С. Голубев, А.А. Гарибянц. – М.: Недра, 1968. – 192 с.
12. Yamakata A., Osawa M. Destruction of the Water Layer on a Hydrophobic Surface Induced by the Forced Approach of Hydrophilic and Hydrophobic Cations // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – № 1 (9). – P. 1487–1491.
13. Andrabi S.M.A. Sawdust of lam tree (*Cordia africana*) as a low-cost, sustainable and easily available adsorbent for the removal of toxic metals like Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution // *Eur. J. Wood Prod.* – 2011. – V. 69. – P. 75–83.
14. Sparks D.L. Environmental soil chemistry. – San Diego CA: Academic Press, 1995. – 267 p.
3. Orlov A.S. Sorbcionny'e svojstva torfa priarkticheskix territorij / A.S. Orlov, S.B. Selyanina, K.G. Bogolitsyn // *Prirodny'e resursy i kompleksnoe osvoenie pribrezhny'x rajonov Arkticheskoy zony*. – 2016. – pp. 349–352.
4. Qin F., Wen B., Shan X.-Q. et al. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat // *Environmental Pollution*. – 2006. – V. 144. – pp. 669–680.
5. Scagnossi A., Chen Y., Mingelgrin U. Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat Pinchas Fine // *Environ. Pollut.* – 2005. – V. 138. – pp. 358–367.
6. GOST 17.4.3.01-83. Oxrana prirody. Pochvy. Obshhie trebovaniya k otboru prob. URL: <http://stroysvoimirukami.ru/gost-174301-83/> (data obrashheniya: 05.06.2018).
7. Parfenova L.N., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Bogolitsyn K.G., Maltseva E.V., Sokolova T.V., Kashina E.M. The peat characteristics of the Ilas marshes // *Mezhdunarodny'j zhurnal e'ksperimental'nogo obrazovaniya*. – 2014. – № 4–2. – pp. 32–37.
8. GOST 27784-88. Pochvy. Metod opredeleniya zol'nosti torfyany'x i otorfovanny'x gorizontov pochv. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-27784-88> (data obrashheniya: 05.06.2018).
9. Primenenie modeli reaktora ideal'nogo vy'tesneniya dlya opisaniya sorbcionny'x svojstv verxovogo torfa v dinamicheskix usloviyax / I.A. Kuznecova [i dr.] // *Sorbcionny'e i xromatograficheskie processy*. 2017. – T. 17, № 4. – pp. 526–533.
10. Gaurina-Medjimurec N. Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering. – USA: IGI Global, 2014. – 660 p.
11. Golubev V.S. Geterogenny'e processy' geoximicheskoy migracii / V.S. Golubev, A.A. Garibyancz. – M.: Nedra, 1968. – 192 p.
12. Yamakata A., Osawa M. Destruction of the Water Layer on a Hydrophobic Surface Induced by the Forced Approach of Hydrophilic and Hydrophobic Cations // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – № 1 (9). – pp. 1487–1491.
13. Andrabi S.M.A. Sawdust of lam tree (*Cordia africana*) as a low-cost, sustainable and easily available adsorbent for the removal of toxic metals like Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution // *Eur. J. Wood Prod.* – 2011. – V. 69. – pp. 75–83.
14. Sparks D.L. Environmental soil chemistry. – San Diego CA: Academic Press, 1995. – 267 p.

### References

1. Osobennosti biotransformacii organicheskix veshhestv v usloviyax bolotny'x e'kosistem Severa (na primere Ilaskogo bolotnogo massiva) / S.B. Selyanina [i dr.] / *Trudy' Instituta biologii vnutrennix vod RAN*. – 2017. – № 79 (82). – pp. 200–206.
2. Ctruktura i sorbcionny'e svojstva verxovogo torfa priarkticheskix territorij / A.S. Orlov [i dr.] // *Uspexi sovremen-nogo estestvoznaniya*. – 2017. – № 1. – pp. 18–22.