

На правах рукописи



Сагидуллин Алексей Каусарович

**ГИБРИДНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА
И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ (II)
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность:

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Научный руководитель: **Левченко Людмила Михайловна**, доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Малиновская Татьяна Дмитриевна**, доктор химических наук, профессор, Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, ведущий научный сотрудник лаборатории «Инновационно-технологический центр»

Макасева Юрий Николаевич, кандидат химических наук, доцент, Северский технологический институт - филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», доцент кафедры ХиТМСЭ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), г. Омск

Защита диссертации состоится «13» декабря 2018 года в _____ часов _____ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.14 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 2, 10-й корпус, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ, расположенной по адресу: г. Томск, ул. Белинского, д. 53а, и на сайте: <http://portal.tpu.ru:7777/council/4060/worklist>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор технических наук



Видяев Д.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Загрязнение водоемов токсичными металлами (ТМ), в частности ионами кадмия, является актуальной проблемой для многих регионов мира. Основными источниками поступления ТМ в природные воды являются сточные воды различных производств и отходы горнорудной отрасли. Учитывая большие объемы и низкую концентрацию ТМ в таких водах, методы их обработки должны быть эффективными, доступными и экологически безопасными. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают сорбционные методы. Благодаря своей эффективности, экономичности и экологической безопасности именно углеродные адсорбенты получили широкое технологическое распространение. Известна общая закономерность: чем выше концентрация поверхностных функциональных групп (ПФГ) и удельная поверхность материала, тем выше его сорбционная емкость. Таким образом, наноматериалы с высокой удельной поверхностью и привитыми ПФГ могут выступать высокоэффективными адсорбентами, однако трудности разделения твердой и жидкой фаз ограничивают их практическое применение. Поэтому и возникла необходимость в разработке новых решений, направленных на поиск методов получения гибридных адсорбентов, сочетающих в себе «желаемые» свойства (такие как наличие ПФГ, развитая удельная поверхность, механическая прочность, химическая устойчивость и т.д.) каждого из компонентов, а также иммобилизации полученного гибридного материала на каркасных матрицах для упрощения его технологического применения для извлечения ионов Cd(II) и других потенциально опасных металлов из водных растворов.

Цель работы: разработка мезопористых модифицированных гуминовыми кислотами углеродных сорбентов на основе композиционного углеродного материала марки «Техносорб» и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств для извлечения ионов Cd(II) при доочистке сточных вод и участков локального загрязнения; оценка возможности совместного извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) из их полиметальных смесей.

Основными задачами исследования являются:

1. Синтез гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, изучение их структурных, текстурных особенностей и функционального состава, выбор оптимального соотношения исходных компонентов.
2. Физико-химическое исследование выбранных гибридных сорбентов, включая элементный состав, текстурные характеристики, оценку природы и концентрации функциональных групп, сорбционную емкость, кинетику и изотермы сорбции катионов Cd(II) из модельных водных растворов;
3. Разработка метода закрепления полученных гибридных сорбентов на пористых материалах, пригодных для многократного использования в проточных и погружных устройствах для извлечения ионов Cd(II);
4. Оценка эффективности применения пористых материалов с закрепленными гибридными сорбентами для извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) из модельных растворов и реальных природных вод.

Объектами исследования в работе являются гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, полученные одностадийным методом механохимической активации, а также способ закрепления полученного дисперсного сорбента на пористом материале.

Предметом исследования являются физико-химические свойства гибридных сорбентов и возможность их вариации в процессе синтеза сорбционных материалов для более эффективного извлечения ионов Cd(II) из модельных растворов и полиметальных смесей ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) из реальных природных вод, а также установление механизма адсорбции.

Научная новизна.

1. Получены мезопористые углеродные сорбенты, модифицированные гуминовыми кислотами, отличающиеся от традиционных активных углей большей сорбционной способностью (до 69.8 мг/г по Cd(II) при pH = 8) для сорбционных технологий очистки загрязненных ионами кадмия и другими токсичными металлами сточных вод и водоемов. Несмотря на то, что величина

адсорбции кадмия уступает металлам сравнения Cu(II), Pb(II) и Zn(II), следует учитывать факт, что сорбцию ионов Cd(II) можно осуществлять в том числе и при $\text{pH} > 7...8$, при которых остальные металлы находятся в виде малорастворимых или нерастворимых солей.

2. Исследованы физико-химические свойства гибридных материалов: химический состав, текстурные характеристики, кислотно-основные и адсорбционные свойства. Установлены закономерности их изменения в процессе модифицирования. Так, при модифицировании уменьшается величина удельной поверхности (от $316.3 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходного углеродного материала до $12.4 \text{ м}^2/\text{г}$ при 90% насыщении гуминовыми кислотами), возрастает количество поверхностно-функциональных групп (от 0.35 ммоль/г до 2.28 ммоль/г) и повышается адсорбционная емкость по ионам Cd(II) (от 3.5 мг/г до 69.8 мг/г). Отмечается, что структура исходного и модифицированных углеродных материалов осталась неизменной.

3. Установлены особенности строения макро-, микро- и наноструктур, модифицированных гуминовыми кислотами мезопористых углеродных сорбентов, используя метод низкотемпературной адсорбции азота, заключающиеся в том, что гибридные материалы являются мезопористыми с диаметром мезопор $3.8...4 \text{ нм}$ и $6...7 \text{ нм}$.

4. Изучена кинетика сорбционных процессов по отношению к Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) и построены изотермы сорбции при $\text{pH} = 6$. Установлено, что основным механизмом сорбции ионов этих металлов является их комплексообразование катионов с функциональными группами, в первую очередь, с карбоксильными, носителями которых являются гуминовые кислоты.

5. Разработана оригинальная методика закрепления на инертном носителе дисперсного гибридного сорбента и показана возможность его многократного применения для извлечения ионов кадмия и полиметалльных смесей ТМ (Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II)) из сточных и природных вод в условиях низких концентраций данных металлов.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке оригинальных методов получения композитных или гибридных адсорбентов, сочетающих в себе «желаемые» свойства (такие как наличие ПФГ, развитой удельной поверхности, механической прочности, химической устойчивости и т.д.) каждого из компонентов одностадийным методом механоактивации; в оценке влияния вариации условий синтеза гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот на эффективность сорбционного удаления ионов Cd(II) из низкоконцентрированных водных растворов.

Практическая значимость работы состоит:

- в разработке методами механохимии способов получения гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, позволяющих эффективно извлекать ионы Cd(II) и потенциально опасные с экологической точки зрения катионы Zn(II), Pb(II), Cu(II) из разбавленных водных сред для технологий очистки сточных вод и загрязненных водоемов;

- в разработке простого способа прочного закрепления дисперсного гибридного сорбента на различных каркасных матрицах для создания простых погружных устройств при обработке больших объемов сточных и природных вод, что позволяет решить проблему отделения сорбента от раствора;

- в возможности многократного использовании полученных матриц с гибридными сорбентами для эффективного извлечения токсичных и потенциально опасных металлов из модельных сточных и природных вод, одновременно загрязненных Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II).

Методы исследования в диссертации базируются на общепринятом в мировой литературе подходе к анализу физико-химических свойств сорбционных материалов на современном оборудовании и программном обеспечении для получения качественных результатов и интерпретации данных экспериментов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- способы получения модифицированных мезопористых углеродных сорбентов методом механохимической активации с гуминовыми кислотами и зависимости сорбционных характеристик гибридных сорбентов от их текстурных особенностей к ионам Cd(II);

- данные по природе и концентрации ПФГ, кинетике и изотермам сорбции Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из низкоконцентрированных модельных растворов;

- методика закрепления тонкодисперсного гибридного сорбента на пористой инертной матрице (синтепон) для упрощения его технологического применения и примеры возможного использования гибридных сорбентов для извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из модельных сточных и природных вод.

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается достаточным количеством наблюдений, современными методами исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках. Сопоставление авторских данных и данных, представленных в независимых источниках по рассматриваемой тематике, опубликованных ранее, позволило установить их качественное и количественное соответствие.

Апробация работы. Основные материалы работы были представлены на: VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Архангельск, 2011, Россия), Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» (Северск, 2011, Россия), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011, Россия), Отраслевой научно-технической конференции, посвященной 70-летию НИЯУ МИФИ (Северск, 2012, Россия), Всероссийской научно-технической конференции «Решение экологических

проблем промышленного региона» (Тула, 2013, Россия), VIII Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники – 2013» (Przemysl, 2012, Польша), X Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2014, Россия), научном семинаре, посвященном 45-летию Всесоюзного научно-исследовательского Института технического углерода МНХП СССР и памяти организатора Суровикина Виталия Федоровича (Омск, 2014, Россия), 9-м семинаре СО и УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова (Новосибирск, 2014, Россия), X Международной научно-производственной конференции (Новосибирск, 2014, Россия), IV Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017, Россия).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 13 работах, из них 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 3 в иностранных журналах, 1 сборнике трудов, 7 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора заключается в разработке методов получения модифицированных мезопористых углеродных (гибридных) сорбентов механохимической активацией с гуминовыми кислотами, оценке текстурных особенностей методом низкотемпературной адсорбции азота, оценке состава и концентрации ПФГ методом потенциометрического титрования, изучении сорбционных характеристик (кинетика и построение изотерм сорбции), разработке метода закрепления дисперсных гибридных сорбентов на биоматериалах и каркасных матрицах. Личный анализ и интерпретация данных всех экспериментов, а также подготовка публикаций по теме диссертации.

Объем и структура диссертации. Диссертация включает в себя один том, состоящий из введения, трех глав, заключения, списка литературы (190 наименований), двух приложений. Общий объем диссертации 128 страниц машинописного текста, в тексте содержится 37 рисунков и 16 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы и степень ее разработанности. Сформулированы цели и задачи исследования; определены научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы; представлены основные положения, выносимые на защиту; описана структура диссертационной работы.

В первой главе проведен анализ проблематики загрязнения водоемов токсичными металлами и в частности ионами Cd(II). Для ее решения предлагается много различных методов, наиболее перспективным из которых является сорбционное концентрирование на мезопористых углеродных материалах. Модификации (такие как окисление, йодирование и другие), направленные на изменение текстурных особенностей и функциональных групп углеродных материалов позволяют значительно повысить эффективность сорбционного извлечения катионов металлов. Для установления механизма сорбции и стадий, лимитирующих скорость процесса, используют различные кинетические модели, из которых для процессов адсорбции на углеродных материалах наиболее широкое применение находят модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а для исследования изотерм сорбции наиболее приемлемыми являются уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Во второй главе приводится краткая характеристика объектов (углеродный материал марки «Техносорб», модификатор – гуминовые кислоты) и физико-химических методов исследования (СНН, измерение величины удельной поверхности, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия кондуктометрическое и потенциометрическое титрование, ИВА); подробное описание одностадийного механохимического метода синтеза гибридных материалов с подбором оптимальных условий; методика иммобилизации дисперсного гибридного сорбента на матрицах; методология экспериментов по сорбции ионов Cd(II), включающая кинетику и построение изотерм сорбции для определения лимитирующей стадии и механизма адсорбции; методология оценки многократного использования сорбентов для извлечения Cd(II), Cu(II),

Pb(II) и Zn(II) из модельных полиметалльных растворов; методология постановки натурального эксперимента, где оценивается возможность применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов как в режиме свободного оседания, так и в виде простого погружного устройства (закрепленного гибридного материала на пористой матрице «синтепон»).

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований гибридных образцов на основе окисленного пероксидом водорода мезопористого углеродного материала марки «Техносорб» НУМС-70-30 (МС), полученной механохимической активацией с гуминовыми кислотами (НА).

В ходе экспериментов была наработана серия образцов различного состава (0%, 10%, 25%, 50%, 60%, 75% и 90% по ГК) и времен активации (от 5 до 30 минут), которую анализировали методами низкотемпературной адсорбции азота, кондуктометрического титрования ПФГ и определяли предельную емкость по ионам Cd(II).

Было установлено, что с увеличением доли ГК в материале, величина удельной поверхности уменьшается не аддитивно соотношению входящих в его состав компонентов с максимумом на 50% (104.9 м²/г вместо 163 м²/г), рН растворения > 10...11 (6.5 для чистой ГК), в это же время общее количество поверхностных функциональных групп резко возрастает (от 0.35 ммоль/г для чистого МС до 2.28 ммоль/г для 90% ГК), а сорбция Cd(II) увеличивается от 3.5 мг/г для чистого МС до 68.5 мг/г для 90% ГК, что свидетельствует о получении **гибридного материала** и связывании ионов Cd(II) центрами адсорбции – функциональными группами.

На основании устойчивости гибридного материала к вариациям рН раствора, величины удельной поверхности и сорбционной емкости к ионам Cd(II) для дальнейших исследований был выбран **гибридный сорбент**, содержащий 50% ГК – **МС-НА**, время активации – 10 минут.

В ходе физико-химической характеристики (СНН-анализ, построение низкотемпературных изотерм адсорбции азота с гистограммами распределения пор по размеру и ИК-спектроскопии), было установлено, что полученный

гибридный материал **МС-НА** за счет импрегнирования гуминовых кислот существенно отличается от исходного углеродного материала: в составе резко возрастает содержание кислорода (от 3.5% до 14.3%) в виде поверхностных функциональных групп, что наглядно демонстрирует ИК-спектр на рисунке 1, гибридный сорбент является мезопористым с диаметром мезопор 3.8...4 нм и 6...7 нм, однако их количество снижается в 4 раза, очевидно за счет внедрения фрагментов гуминовых кислот в пористую структуру углеродного материала.

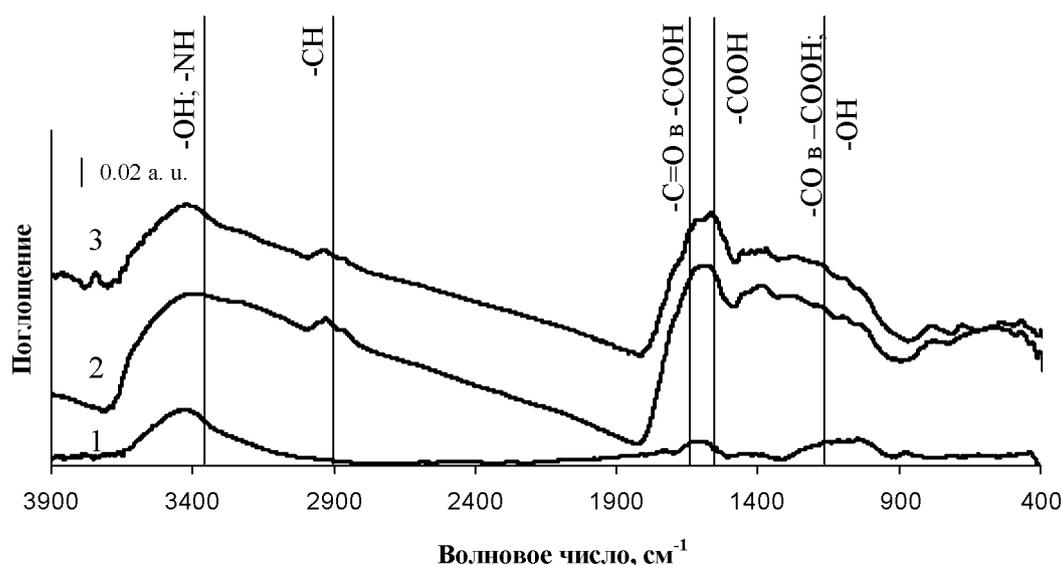


Рисунок 1 – ИК-спектры МС (1), НА (2) и МС-НА (3).

Для увеличения количества функциональных групп на гибридном сорбенте, автором была предложено дополнительное окисление гуминовых кислот 5% и 15% раствором пероксида водорода (НА5 и НА15), которые впоследствии импрегнировались аналогичным МС-НА образом (МС-НА5 и МС-НА15). Результаты СНН-анализа подтвердили данное предположение: содержание кислорода в окисленных гуминовых кислотах возросло от 28.7% до 38.8% и 41.5% соответственно.

Для более детальной оценки влияния модификации МС гуминовыми кислотами и их окисления H_2O_2 на природу и концентрацию ПФГ в гибридных сорбентах проводили рН-метрическое титрование протонированных образцов

МС-НА, МС-НА5 и МС-НА15 (таблица 1). Во всех материалах были идентифицированы пять типов ПФГ кислотно-основой природы. Два типа ($pK = 3.76-5.45$) отнесены к карбоксильным группам в алифатических цепях, группы с pK около 6.85 отнесены к карбоксильным группам в ароматическом кольце или к N-содержащим группам, а группы с более высоким pK могут относиться соответственно к аминам и фенольным группам. Общая концентрация ПФГ в МС-НА (1.24 ммоль/г) увеличилась до 1.74 ммоль/г в МС-НА5 и до 1.80 ммоль/г в МС-НА15, главным образом за счет групп с $pK = 6.85$. Очевидно, что этот эффект является следствием окисления исходной НА пероксидом водорода.

Таблица 1 – Характеристика ПФГ гибридных сорбентов

МС-НА		МС-НА5		МС-НА15	
pK	C (ммоль/г)	pK	C (ммоль/г)	pK	C (ммоль/г)
4.08	0.298	3.93	0.191	3.76	0.234
5.45	0.233	5.34	0.275	5.27	0.398
6.84	0.204	6.85	0.436	6.86	0.650
8.24	0.250	8.08	0.407	8.59	0.257
9.56	0.250	9.66	0.436	9.28	0.257
Σ ПФГ	1.235		1.745		1.796

Сорбционную способность гибридных сорбентов к Cd(II) определяли в экспериментах при разных значениях pH. В качестве металлов сравнения были выбраны Pb(II), Cu(II) и Zn(II). Сорбция всех металлов увеличивалась с увеличением pH и была выше для МС-НА5 и МС-НА15, чем для МС-НА (таблица 2). Это согласуется с предположением об увеличении числа различных ПФГ кислотно-основой природы, участвующих в связывании металлов при увеличении pH от 5 до 8.

Из данных таблицы 2 видно, что адсорбционная способность (моль/г) меняется в ряду: $Cu > Pb > Zn > Cd$. Ряд авторов обнаружили аналогичный порядок ($Cu > Pb > Cd \approx Zn$) для условных констант устойчивости комплексообразования металлов в растворе с гуминовыми кислотами, выделенными из речных отложений. Наблюдаемая корреляция может быть

дополнительным аргументом в пользу определяющей роли химического связывания металлов с кислотно-основными ПФГ гуминовых кислот в исследованных гибридных сорбентах.

Таблица 2 - Сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) при различном рН (числитель – мг/г, знаменатель – ммоль/г)

Сорбент	МС-НА				МС-НА5				МС-НА15			
	5	6	7	8	5	6	7	8	5	6	7	8
Cd	$\frac{18.4}{0.164}$	$\frac{22.1}{0.197}$	$\frac{27.2}{0.242}$	$\frac{43.2}{0.384}$	$\frac{24.4}{0.217}$	$\frac{39.0}{0.347}$	$\frac{49.8}{0.443}$	$\frac{65.4}{0.582}$	$\frac{32.0}{0.285}$	$\frac{42.4}{0.377}$	$\frac{51.2}{0.456}$	$\frac{69.8}{0.621}$
Cu	$\frac{38.8}{0.611}$	$\frac{53.2}{0.837}$	-	-	$\frac{48.0}{0.755}$	$\frac{62.8}{0.988}$	-	-	$\frac{53.4}{0.840}$	$\frac{65.5}{1.031}$	-	-
Pb	$\frac{87.8}{0.424}$	$\frac{107.5}{0.519}$	-	-	$\frac{93.9}{0.453}$	$\frac{126.6}{0.611}$	-	-	$\frac{101.8}{0.491}$	$\frac{136.6}{0.656}$	-	-
Zn	$\frac{18.4}{0.281}$	$\frac{24.4}{0.373}$	$\frac{29.0}{0.444}$	-	$\frac{19.4}{0.297}$	$\frac{26.9}{0.412}$	$\frac{35.2}{0.538}$	-	$\frac{27.2}{0.416}$	$\frac{30.2}{0.462}$	$\frac{36.6}{0.560}$	-

Результаты, полученные в данной работе для сорбционной емкости (в мг/г) МС-НА5 и МС-НА15 по Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) в оптимальных условиях сопоставлены в таблице 3 с литературными данными для разных сорбентов.

Таблица 3 – Сорбционная емкость (мг/г) ТМ разными сорбентами

Сорбент	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)
Лигнин	25.4	23.5	89.5	10.9
Актив. уголь	27.3	-	20.3	-
Биосорбент	41.5	39.5	94.0	27.2
Fe ₃ O ₄ /НА	18.3	22.4	14.8	-
Мох/МС-НА	53.1	26.1	-	48.6
МС-НА5	65.4	62.8	126.6	35.2
МС-НА15	69.8	65.5	136.6	36.6

Таким образом, полученный гибридный материал превосходит известные в литературе аналоги, поэтому последующие исследования проводились для МС-НА5 и МС-НА15.

Результаты кинетических экспериментов по сорбции Cd^{2+} представлены на рисунке 2 в сопоставлении с расчетными значениями для моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

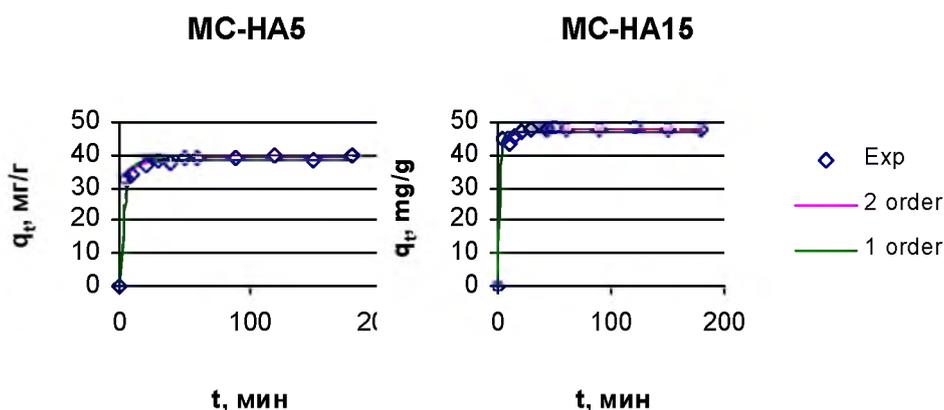


Рисунок 2 – Кинетика сорбции Cd^{2+} при $\text{pH} = 6$ сорбентами МС-НА5 и МС-НА15

Сорбция Cd^{2+} протекала в течение 5-10 мин до 90-95%, а процесс достигал равновесного состояния менее чем за 60 мин. времени контакта во всех случаях. Быстрая начальная стадия сорбции связана с наличием большого количества ПФГ, а постепенное связывание с ними приводит к уменьшению скорости сорбции на второй стадии. Сорбция ионов кадмия через 60 мин была выше для МС-НА15, чем для МС-НА5, что может быть связано с более высоким содержанием ПФГ на МС-НА15.

Кинетические параметры сорбции ионов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ на МС-Н5 и МС-Н15 при $\text{pH} = 6$ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Кинетические параметры сорбции ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) на МС-Н5 и МС-Н15 при pH = 6

Кинетическая модель	Параметр	МС-НА5	МС-НА15	МС-НА5	МС-НА15
Псевдо-первый порядок		Cd		Cu	
	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	38.420	47.170	66.930	68.810
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.284	0.550	0.609	0.453
	r^2	0.997	0.999	1.000	0.999
	RMSE	2.068	1.268	0.517	1.534
	χ^2	1.076	0.342	0.032	0.274
Псевдо-второй порядок	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	39.680	47.840	67.630	70.060
	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.020	0.047	0.053	0.021
	r^2	0.999	0.999	1.000	0.999
	RMSE	0.800	0.800	0.535	0.729
	χ^2	0.157	0.139	0.030	0.062
Кинетическая модель	Параметр	МС-НА5	МС-НА15	МС-НА5	МС-НА15
Псевдо-первый порядок		Pb		Zn	
	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	97.860	116.830	28.380	33.020
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.789	0.800	0.274	0.241
	r^2	1.000	1.000	0.998	0.998
	RMSE	1.003	1.189	1.091	1.341
	χ^2	0.103	0.121	0.432	0.568
Псевдо-второй порядок	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	97.130	117.360	30.040	34.510
	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.082	0.065	0.020	0.014
	r^2	1.000	0.999	0.999	0.999
	RMSE	0.851	1.010	0.625	0.713
	χ^2	0.074	0.088	0.139	0.155

Оценка двух параметров ошибки (таблица 4, $RMSE$ и χ^2) показывает, что модель псевдо-второго порядка несколько лучше описывает экспериментальные данные, чем модель псевдо-первого порядка. Исходя из этого можно предположить, что хемосорбция является стадией, определяющей скорость адсорбции ионов ТМ на сорбентах.

Для получения экспериментальных изотерм адсорбции Cd(II) и металлов сравнения Cu(II), Pb(II) и Zn(II) на МС-НА5 и МС-НА15 сорбционные эксперименты проводили при pH 6.0. Для всех металлов изотерма Ленгмюра лучше подходит для описания экспериментальных данных, чем модель Фрейндлиха (таблица 5). Исходя из этого, можно предположить, что сорбция

всех металлов гибридными сорбентами МС-НА5 и МС-НА15 является монослойной (модель Ленгмюра), а не полислойной (модель Фрейндлиха), поскольку ПФГ располагаются в основном на поверхности сорбента. Также стоит отметить, что различие двух механизмов (физической сорбции и хемосорбции) не проявляется значимым в ситуации, когда кинетика сорбции определяется прогрессирующим снижением концентрации иона в растворе.

Таблица 5 – Параметры изотерм для сорбции Cd(II), Cu(II), Pb(II), и Zn(II) МС-Н5 и МС-Н15 при pH = 6

Модель	Параметр	МС-НА5	МС-НА15	МС-НА5	МС-НА15
Лэнгмюр	Металл	Cd		Cu	
	q_{\max} (мг г ⁻¹)	35.130	43.140	63.230	65.400
	K_L (л мг ⁻¹)	2.038	2.414	2.014	1.541
	r^2	0.996	0.999	0.994	0.998
	RMSE	0.801	0.450	1.691	0.978
	χ^2	0.177	0.042	0.811	1.203
Фрейндлих	K_F (мг г ⁻¹)/ (л мг ⁻¹) ^{1/n}	19.300	24.610	35.070	34.130
	1/n	0.221	0.222	0.294	0.318
	r^2	0.939	0.931	0.973	0.979
	RMSE	4.128	5.722	6.297	5.940
	χ^2	7.383	11.650	12.410	10.490
Кинетическая модель	Параметр	МС-НА5	МС-НА15	МС-НА5	МС-НА15
Лэнгмюр		Pb		Zn	
	q_{\max} (мг г ⁻¹)	121.460	133.380	30.680	31.650
	K_L (л мг ⁻¹)	4.171	1.375	0.758	0.582
	r^2	0.998	0.996	0.997	0.992
	RMSE	1.875	2.620	0.542	0.894
	χ^2	0.830	1.631	0.097	0.507
Фрейндлих	K_F (мг г ⁻¹)/ (л мг ⁻¹) ^{1/n}	76.960	65.850	12.570	11.710
	1/n	0.257	0.346	0.331	0.359
	r^2	0.966	0.982	0.984	0.992
	RMSE	15.020	10.990	2.395	1.711
	χ^2	36.260	19.010	3.487	1.934

Процесс многократного использования гибридных сорбентов (в 5 циклах) для извлечения металлов из модельных растворов проводили на сорбенте МС-

HA5, который был закреплен на синтепоне. Общий вид и SEM изображения полимерной матрицы до и после закрепления MC-HA5 показаны на рисунке 3. В исходном полимерном материале волокна образуют ажурную структуру с большим объемом незаполненного пространства. Гибридный сорбент MC-HA5 фиксируется на этих волокнах, и оказывается легко доступным для раствора, заполняющего свободное пространство. Это позволило эффективно решить проблему сепарации сорбент-раствор. Важно подчеркнуть, что такое закрепление сорбента на высокопористой матрице оказалось прочным и сохранилось после пяти циклов сорбции-десорбции металлов с использованием 0.05 М HNO_3 на этапе десорбции.

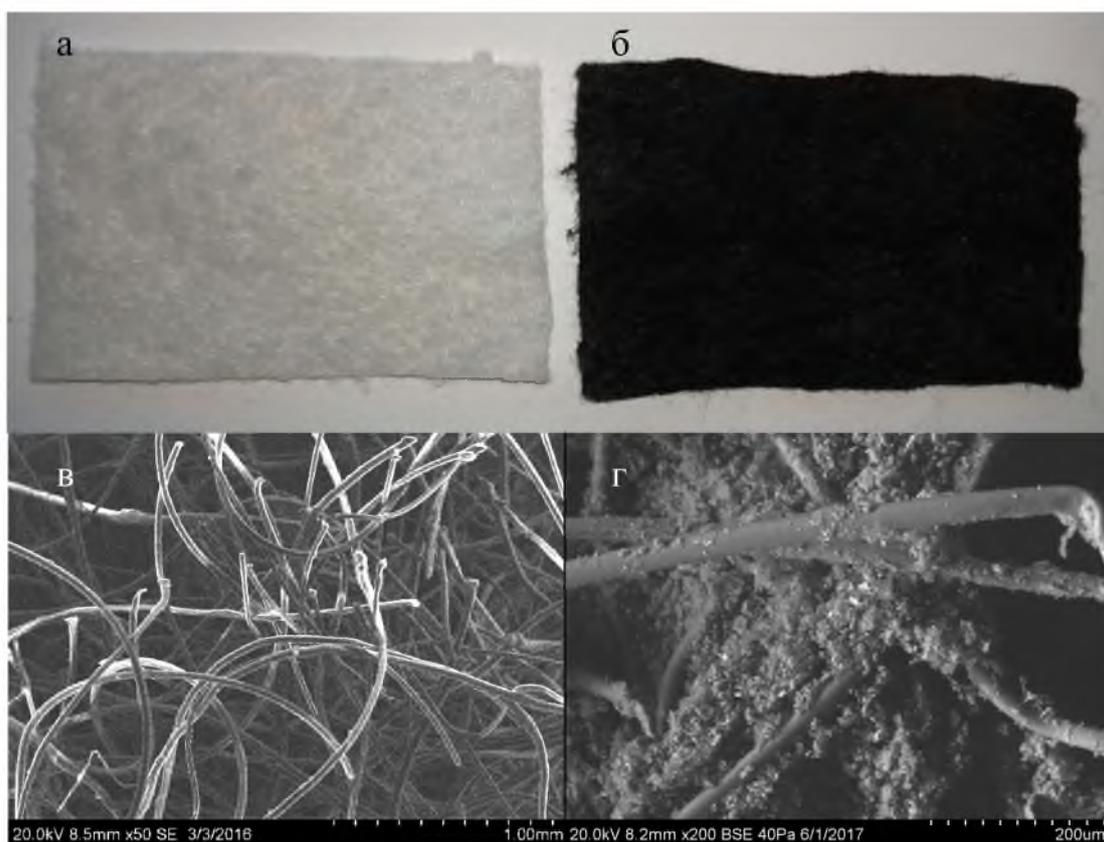


Рисунок 3 – Фотографии (а, б) и микрофотографии (в, г) исходного синтепона и с закрепленным гибридным сорбентом MC-HA5

После сорбции из раствора, содержащего Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) при их начальных концентрациях 15, 30, 30 и 30 мг/л соответственно, остаточные

концентрации составили (рисунок 4): Cd(II) (0.05-0.36 мг/л), Cu(II) (0.03-0.21 мг/л), Pb(II) (0.03-0.06 мг/л) и Zn(II) (0.15-0.54 мг/л). Такие концентрации были существенно меньше предельно допустимых концентраций в сточных водах (0.69, 3.38, 0.69 и 2.61 мг/л для Cd, Cu, Pb и Zn соответственно).

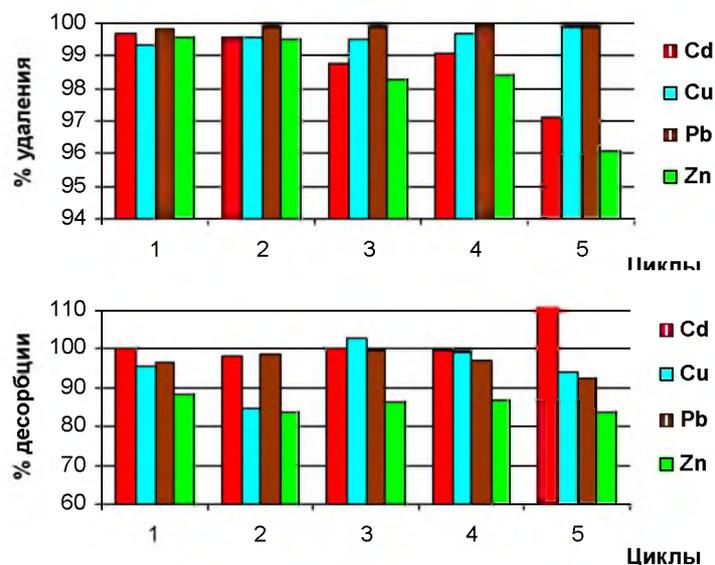


Рисунок 4 – Эффективность удаления (сверху) и десорбции (снизу) катионов металлов закрепленным на синтепоне гибридным сорбентом МС-НА5

Возможность многократного применения закрепленного на синтепоне гибридного материала МС-НА5 для ремедиации загрязненных водоемов оценивалась в серии экспериментов с применением метода мезомоделирования. Полевые эксперименты проводили в «пассивном» режиме (т.е. без дополнительного перемешивания содержимого миникосма). Первый эксперимент проводили с добавлением всех металлов при рН 5.9, а второй эксперимент проводили только с добавлением Cd(II) и Zn(II) при рН 6.9. Введение гибридных сорбентов в миникосмы привело к значительному уменьшению остаточной концентрации Cu(II) и Pb(II) в воде уже в 1 день (до 10% относительно начального уровня) по сравнению с контрольным миникосмом (рисунок 5). Через 4 дня оставалось только 2% Cu(II) и Pb(II) в

воде миникосма, содержащего МС-НА5*. Тенденции удаления металлов остались неизменными в последующих циклах после повторного введения регенерированного адсорбента через 5 и 10 дней.

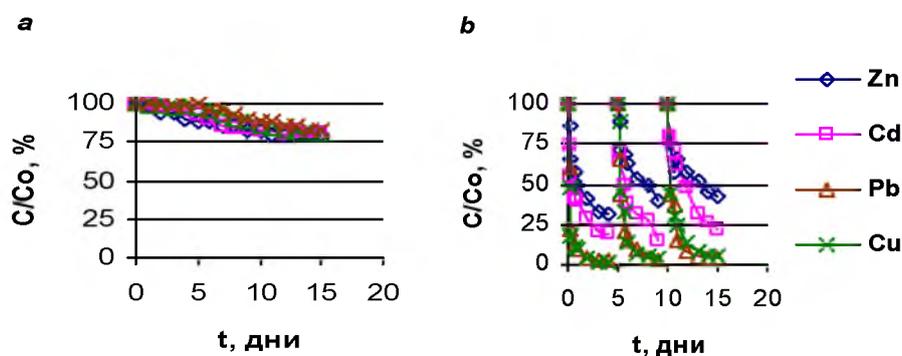


Рисунок 5 – Динамика изменения концентраций ТМ в разных миникосмах при $\text{pH} = 5.9$; а – контроль, б – с добавкой МС-НА5*

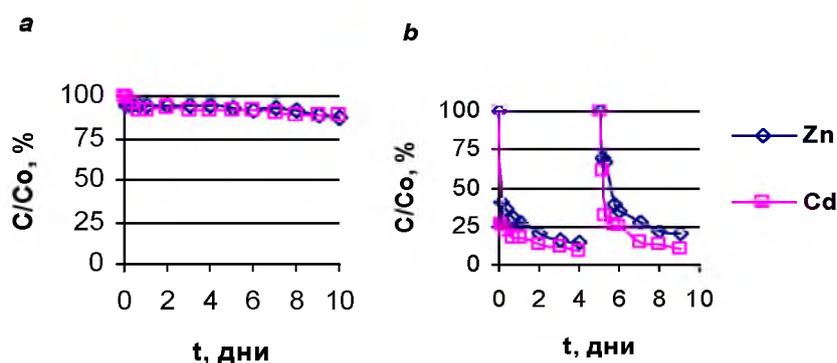


Рисунок 6 – Динамика изменения концентраций ТМ в разных миникосмах при $\text{pH} = 6.9$; а – контроль, б – с добавкой МС-НА5*

Эффективность удаления Cd(II) и Zn(II) была выше во втором эксперименте (рисунок 6) с более высоким pH воды (6.9 вместо 5.9), что можно объяснить участием ПФГ, незадействованных ранее, ввиду их конкуренции с протоном. В этом случае остаточная концентрация Cd(II) и Zn(II) в воде снизилась до 10% и 20%, соответственно, через 4 дня.

Результаты полевых экспериментов показывают, что материал, полученный путем фиксации гибридного сорбента на матрице с высокой

пористостью, может быть повторно использован в простейших «пассивных» погружных устройствах для удаления металлов из загрязненных водоемов.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получена серия новых гибридных сорбентов различного состава (от 5% до 90% по гуминовым кислотам) одностадийным методом механохимической активации мезопористого углерода марки «Техносорб» и гуминовых кислот для сорбционных технологий очистки загрязненных ионами Cd(II) сточных вод и водоемов. На предварительном этапе оценен эффект вариации соотношения углеродного материала и гуминовых кислот на сорбционные свойства к ионам Cd(II) и исходя из полученных данных об устойчивости этой серии материалов к щелочным растворам выбран оптимальный состав сорбента: 50% гуминовых кислот, время активации 10 минут.

2. Выполнена физико-химическая характеристика полученных сорбентов (состав, текстурные особенности, природа и концентрация кислотно-основных поверхностных функциональных групп). Установлено, что предварительное окисление гуминовых кислот 5% и 15% пероксидом водорода способствует увеличению содержания кислородсодержащих поверхностных функциональных групп от 28.7% до 41.5%, количества функциональных групп от 1.24 ммоль/г до 1.8 ммоль/г, особенно с рК от 4 до 6.

3. Изучены сорбционные свойства гибридных сорбентов по отношению к Cd(II) и металлов сравнения (Cu(II), Pb(II) и Zn(II)) и установлены оптимальные условия их сорбции и десорбции. При рН = 8 максимальная сорбционная емкость по кадмию достигает 69.8 мг/г. Аппроксимация изотерм сорбции по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха позволяет предположить мономолекулярный механизм хемосорбции. На основании данных, полученных путем анализа кинетических кривых и изотерм установлено, что основным механизмом сорбции этих металлов является комплексообразование катионов с функциональными группами, в первую очередь, с карбоксильными, носителями которых являются гуминовые кислоты.

4. В условиях натурального эксперимента установлено, что введение гумат-содержащих гибридных сорбентов в «пассивном» режиме (без дополнительного перемешивания) способствует эффективному удалению ионов Cu(II) , Zn(II) и Cd(II) в объеме воды загрязненного водоема до 90, 59 и 65% соответственно, при этом гибридные сорбенты не нарушают продукционную активность планктона, сохраняя тем самым действие дополнительного возобновляемого планктонного канала выведения металлов.

5. Разработан метод закрепления гибридного сорбента на биоматериале (мох) и синтетическом полимерном материале (синтепон), позволяющий использовать их в простых погружных устройствах для обработки больших объемов вод, загрязненных ионами Cd(II) и других металлов. Показано, что полученные матрицы с гибридными сорбентами могут быть многократно использованы для эффективного извлечения Cd(II) из модельных сточных вод и природных вод, в том числе загрязненных Cu(II) , Pb(II) и Zn(II) .

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ОТРАЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:**

а) статьи в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ:

1. Sorption of cadmium ions from aqueous solutions on to nanoporous modified carbon sorbents / Sagidullin A.K., Smolyakov B.S., Levchenko L.M. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – Т. 86. № 12. (2013). – 1867-1872.

2. Modified carbon sorbents for removal of toxic metals (Zn, Cd, Cu) from contaminated reservoirs / B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, V.V. Shemyakin, L.M. Levchenko, and A.A. Galitskii // Russian Journal of Applied Chemistry. – Т. 88. № 2. (2015). – 244-249.

б) статьи в иностранных научных журналах:

1. Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions / B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, A.L. Bychkov et al. // J. Environ. Chem. Eng. – 3. (2015). – 1939–1946.

2. Removal of Cd(II), Zn(II), and Cu(II) from aqueous solutions using humic-modified moss (*Polytrichum Comm.*) / B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, A.S. Chikunov // J. Environ. Chem. Eng. – 5. (2017). – 1915–1920.

3. Hybrid Adsorbent for Removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from Waters Using Submersible Device / B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin // Chemical Science International Journal. – 20(3) (2017). – 1-17.