

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук Левченко Людмила Михайловна

Новосибирск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
1 Пористые углеродные материалы, физико-химические и сорбционные свойства.....	12
1.1 Проблема загрязнения вод ионами Cd(II).....	12
1.2 Пористые углеродные материалы.....	18
1.2.1 Получение мезопористых углерод-углеродных материалов.....	19
1.2.2 Строение и пористая структура углерод-углеродных материалов.....	23
1.3 Химическая природа поверхностных групп, процессы окисления и модификации углеродной поверхности.....	29
1.3.1 Поверхностно-функциональные группы углеродных материалов.....	29
1.3.2 Процессы окисления и модифицирования углерод-углеродных материалов.....	36
1.4 Гуминовые кислоты.....	38
1.5 Сорбционные свойства углеродных материалов.....	41
1.5.1 Кинетика сорбции ионов токсичных металлов из растворов.....	41
1.5.2 Изотермы адсорбции и их классификация.....	45
1.6 Выводы по разделу.....	52
2 Объекты и методология исследований.....	54
2.1 Объекты исследования.....	54
2.2 Методы исследования.....	55
2.3 Синтез гибридных сорбентов.....	56
2.3.1 Окисление углеродного материала марки НУМС.....	56
2.3.2 Поиск оптимальных условий синтеза гибридных материалов на основе МС и ГК методом механохимии.....	57
2.3.3 Закрепление модифицированных углеродных материалов на каркасных матрицах.....	58
2.4 Изучение процессов сорбции Cd ²⁺	59

2.4.1 Изучение сорбционной емкости гибридных сорбентов.....	59
2.4.2 Кинетика сорбции ионов металлов на гибридных сорбентах....	60
2.4.3 Построение изотерм сорбции.....	60
2.4.4 Оценка возможности многократного использования сорбентов для извлечения металлов из сточных вод.....	61
2.5 Оценка возможности применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов.....	62
2.6 Выводы по разделу.....	66
3 Синтез, физико-химические и сорбционные свойства гибридных материалов.....	68
3.1 Разработка параметров синтеза гибридных материалов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот методом механохимии.....	68
3.2 Физико-химическая характеристика гибридных сорбентов.....	73
3.2.1 Элементный состав и удельная поверхность.....	73
3.2.2 Электронная микроскопия.....	75
3.2.3 Текстурные особенности.....	77
3.2.4 ИК-спектроскопия.....	80
3.2.5 Исследование кислотно-основных свойств.....	82
3.3 Оценка сорбционной способности гибридных сорбентов по отношению к ионам Cd(II) при различных рН.....	84
3.4 Кинетика сорбции ионов Cd(II) на гибридных сорбентах.....	86
3.5 Изотермы сорбции Cd(II) на гибридных материалах.....	89
3.6 Оценка возможности многократного использования сорбентов для извлечения металлов из сточных вод.....	92
3.7 Оценка возможности применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов.....	94
3.8 Выводы по разделу.....	105
Заключение.....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛИТЕРАТУРЫ.....	110
Приложение А Распределение форм металлов в зависимости от рН для Новосибирского водохранилища.....	127
Приложение Б Данные о материалах РН и МН.....	128

Список сокращений и обозначений

АУ – активированный уголь

БЭТ – модель адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера

ГВ – гуминовые вещества

ГК, НА – гуминовые кислоты

ГСО – государственный стандартный образец

ДЕ – динамическая емкость

ИК – инфракрасная спектроскопия

МУУМ – мезопористые углерод-углеродные материалы

НУМС – новый углеродный модифицированный сорбент

НУМС-70-30, МС – материал НУМС, окисленный 30% пероксидом водорода

ПГФ – поверхностные функциональные группы

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ПУ – пиролитический углерод

ПУМ – пористые углеродные материалы

РФА – рентгенофазовый анализ

СЕ – сорбционная емкость

ТМ – токсичные металлы

ТУ – сажа, технический углерод

УНТ – углеродные нанотрубки

НА5, НА15 – гуминовые кислоты, окисленные 5% и 15% пероксидом водорода соответственно

МС-НА, МС-НА5, МС-НА15 – углеродный материал НУМС, модифицированный гуминовыми кислотами методом механохимии

МН - мох вида *Polytrichum Commune*, с закрепленным на его поверхности гибридным сорбентом МС-НА

SEM, СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

RM (raw moss) – мох вида *Polytrichum Commune*

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Загрязнение водоемов токсичными металлами (ТМ), в частности ионами кадмия, является актуальной проблемой для многих регионов мира [1-3]. 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 [4-8]. Благодаря своей эффективности, экономичности и экологической безопасности адсорбенты получили широкое технологическое распространение.

В качестве адсорбентов для извлечения ионов кадмия предлагают различные материалы, включая активированный уголь, минералы, оксиды металлов, биомассу, сельскохозяйственные отходы и полимерные материалы. Стоит отметить общую 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.

Для возможности реализации тонкодисперсных материалов в реальной очистке сточных вод, последние исследования ряда авторов были сосредоточены на разработке 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 [6, 9-16]. Один из подходов заключается в использовании пористых растительных отходов на основе агро- [9] или искусственных полимерных материалов [10] бóльшего размера частиц с получением адсорбентов, подходящих

для метода фильтрации в колонке. Другой подход основан на использовании магнитных наночастиц, которые могут быть отделены от раствора с помощью внешнего магнитного поля вместо процедуры фильтрации [11-16]. Несмотря на очевидный прогресс в этой области за последнее десятилетие, проблема обработки больших объемов низкоконцентрированных сточных вод и природных вод, загрязненных ионами кадмия, остается открытой.

Кадмий относится к группе токсичных металлов, концентрация которых в сточных и природных водах строго регулируется [17, 18]. Как правило, кадмий, цинк, свинец и медь присутствуют вместе в сточных водах различных производств, а также в отходах горнорудной промышленности. Поскольку многокомпонентные водные растворы имеют большой объем, для их переработки могут быть использованы только простые проточные или погружные устройства. Очевидно, что эти обстоятельства должны учитываться при выборе подходящих адсорбентов.

В работах [19, 20] было показано, что гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, закрепленные на каркасных матрицах, могут применяться в качестве погружных устройств для ремедиации водоемов, загрязнение которых ионами кадмия и другими токсичными металлами может быть следствием поступления из рассеянных источников или случайных разливов, происходящих в промышленных и горнодобывающих районах. Стоит отметить, что закрепленные тонкодисперсные сорбенты на каркасных матрицах могут найти свое применение для очистки газовых сред, например от ртути.

Таким образом, создание нового поколения гибридных сорбентов (модифицированных гуминовыми кислотами мезопористых углеродных сорбентов) на основе композиционных углеродных материалов, а также способов их закрепления на каркасных матрицах для извлечения ионов кадмия и других токсичных металлов из разбавленных водных сред является **актуальным направлением**.

Исследования, изложенные в данной работе, были выполнены в соответствии с планами НИР ИНХ СО РАН по темам: V.45.1.1. Синтез, строение

и электронные свойства наноматериалов на основе углерода, номер гос. регистрации: 01201351852; V.45.1.4. Разработка комплекса информативных методов химического анализа высокочистых веществ, функциональных материалов и природных объектов для аналитического контроля технологических и экологических процессов, номер гос. регистрации: 01201351854.

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.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- синтез гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, изучение их структурных, текстурных особенностей и функционального состава, выбор оптимального соотношения исходных компонентов;
- 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 водных растворов при различных pH;
- разработка метода закрепления полученных гибридных сорбентов на пористых материалах, пригодных для многократного использования в проточных и погружных устройствах для извлечения ионов Cd(II);
- 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.

Объектом исследования в работе является гибридный сорбент на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, полученный 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 адсорбция 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 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 м²/г для исходного углеродного материала до 12.4 м²/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). При этом структура исходного и модифицированных углеродных материалов осталась одинаковой.

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 нм и 6...7 нм.

4 Изучена кинетика сорбционных процессов по отношению к Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) и построены изотермы сорбции при 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^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) из сточных и природных вод в условиях их низких концентраций данных металлов.

Теоретическая значимость работы заключается:

- в развитии 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 (до 60 мг/л) 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^{2+} и потенциально опасные с экологической точки зрения катионы Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 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, являющихся техногенными источниками загрязнения;

- в многократном 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).

На защиту выносятся:

- способы получения модифицированных мезопористых углеродных сорбентов методом механохимической активации с гуминовыми кислотами и зависимости сорбционных характеристик гибридных сорбентов от их состава 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.

Личный вклад соискателя 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.

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.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка литературы и двух приложений.

1 Пористые углеродные материалы, физико-химические и сорбционные свойства

1.1 Проблема загрязнения вод ионами Cd(II)

В связи с быстрым развитием таких отраслей промышленности как металлургия, производство удобрений и пестицидов, батарей и аккумуляторов и других, образуются сточные воды, содержащие ионы кадмия и, как правило, сопутствующие ему цинк, свинец и медь, которые прямо или косвенно попадают в окружающую среду. В отличие от органических загрязнителей, металлы не подвержены биологическому разложению и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах. Наибольшую опасность представляют соединения ртути, кадмия, свинца, цинка, меди, никеля и хрома (V) [21].

Ртуть – нейротоксин, вызывающий повреждения центральной нервной системы [22].

Кадмий, свинец и хром аналогично ртути являются сильными канцерогенами, а их воздействие пагубно отражается на здоровье человека.

Острое отравление кадмием проявляется в виде головной боли, спазмах кишечника, рвоты. Причиной его возникновения может служить даже питьевая вода или другие жидкости, особенно кислые, которые вступали в контакт с кадмий-содержащими объектами. Попав перорально в организм млекопитающих, кадмий связывается с гемоглобином эритроцитов и глутатионом [23]. Он оказывает воздействие на метаболизм нуклеиновых кислот и белков, подавляет синтез РНК, снижает иммунитет [24]. Отравление кадмием в хронической форме разрушает печень и приводит к тяжелейшему нарушению функции почек. При пероральном приеме соединений кадмия, в качестве противоядия применяют альбумин с NaHCO_3 . На данный момент отсутствует специальная терапия для лечения отравления кадмием, а хелатирующие агенты могут способствовать перераспределению кадмия в почки, что также опасно. Несколько ослабить

отравление кадмием может обильный прием фосфатов, витамина D, цинка, кальция и белковая диета. Следует также учитывать, что абсорбированный кадмий из организма выводится очень медленно, и период полувыведения составляет более 10 лет. Поэтому, в течение жизни человека содержание кадмия в почках увеличивается и составляет в среднем от 0 при рождении до порядка 20 мг в преклонном возрасте [25]. Содержание кадмия в питьевых и природных водах, в продуктах питания жестко контролируется аналитическими службами. Предельно допустимые концентрации кадмия установлены в соответствующих законодательных актах и в питьевой воде составляют 0.001 мг/л, в морской – 0.01, в рыбохозяйственных водоемах – 0.001 мг/л [26, 27] и в пищевых продуктах 0.02 – 0.05 мг/кг [28]. Обширное распространение кадмия в топливе, рудных отвалах, удобрениях, приводит к постепенному увеличению концентрации данного элемента в окружающей среде. Его изначально низкий уровень может значительно повышаться, в особенности, вблизи от промышленных предприятий, таких, как плавильное производство. В результате чего, работники данного производства, а также население, проживающее поблизости, страдает от высоких концентраций кадмия, и отравление кадмием в данной области становится главной проблемой. Основные источники поступления кадмия в атмосферу это производство стали, сжигание отходов (кадмиевые пигменты и стабилизаторы, никель-кадмиевые аккумуляторы, пластмассы); в гидросферу – полиметаллические руды и индустрия цветных металлов [29]. Отходы цементного производства, сточные воды, городской мусор, зола, образующаяся при сжигании топлива, все это является основным источником поступления кадмия в почву. Фосфатные удобрения, применяемые в сельском хозяйстве, также вносят кадмий в пахотные земли. В сущности, он практически не связывается гумусовыми веществами [30], однако, высокую емкость по отношению к кадмию проявляют глина и илестая глина; среднюю емкость - песчаный суглинок; низкую – илистый суглинок, песчаный суглинок, супесь, песок. Содержание его в загрязненных почвах может варьироваться в пределах от 57 мг/кг до 160 мг/кг [31]. В современной промышленности кадмий применяется весьма широко: в

производстве люминофоров, металлокерамики, полимеров, пигментов для фарфора и стекла, цветных телевизионных и рентгеновских экранов, искусственной кожи, гальванических покрытий [32]. Несмотря на высокую токсичность элемента, более половины его мирового производства применяется в антикоррозионном покрытии, так как кадмирование стальных изделий предохраняет их от коррозии значительно эффективнее, чем никелирование, цинкование и лужение [33]. Вне производства кадмий в организм человека и животных поступает главным образом посредством пищи и воды. Также одним из средств поступления кадмия может оказаться и табакокурение. Органические вещества содержащиеся в воде снижают доступность кадмия для организма. В тоже время, усвоение элемента водными организмами увеличивают некоторые комплексообразующие вещества, образующие гидрофобные комплексы с тяжелыми металлами, (например, дитиокарбаматы и ксантогенаты). Усвоение и токсичность кадмия увеличивается с повышением температуры, а увеличение жесткости или солености воды – уменьшает. Многие микроорганизмы, водоросли и моллюски легко аккумулируют кадмий; коэффициенты биоконцентрирования которых составляет порядка $\sim 10^3 - 10^5$ [34, 35].

Цинк является микроэлементом, который необходим для здоровья человека, однако его избыток может привести к заболеваниям желудка, судорогам, раздражению кожных покровов, тошноте и анемии [36].

Медь играет важную роль в метаболизме животных, но чрезмерное потребление приводит к тошноте, судорогам или даже смерти [37].

Никель может вызывать серьезные проблемы с легкими, почками, желудочно-кишечным трактом, кроме этого он является канцерогеном [38].

Среди основных методов очистки от ионов кадмия и прочих токсичных металлов можно выделить следующие:

– химическое связывание путем осаждения гидроксидами или сульфидами с образованием нерастворимых осадков – является относительно простым и эффективным процессом, широко применяемым в промышленности [39]. Осадки могут быть легко отделены от растворов фильтрацией или осаждением.

Главными недостатками данного метода являются большие объемы осадков относительно низкой плотности, обработка которых сопряжена с образованием отходов [40]; наличие полиметалльных смесей затрудняют осаждение из-за различий в рН комплексообразования; метод теряет свою эффективность при концентрации металлов ниже 1-2 мг/л;

– ионный обмен, процессы которого так же широко применяются для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод благодаря таким преимуществам, как быстрая кинетика и высокая эффективность удаления [41]. Наиболее распространенными катионообменниками являются сильнокислые смолы с группами сульфокислот ($-\text{SO}_3\text{H}$) и слабокислые смолы с карбоксильными группами ($-\text{COOH}$). В данном случае ион водорода выступает в качестве катиона для обмена. На эффективность ионного обмена влияют рН, температура, концентрация металла и время контакта [42];

– адсорбция, которая в настоящее время признается эффективным и экономичным методом очистки сточных вод от тяжелых металлов. Широкому применению адсорбции способствует гибкость при проектировании и эксплуатации для получения глубоководных сточных вод. Кроме того, адсорбенты могут быть легко регенерированы при подборе подходящих условий.

В качестве сорбционных материалов в современной литературе выделяют следующие:

а) активированные угли (АУ)

АУ широко используются для удаления загрязнений ионами токсичных металлов [43] благодаря высоким объемам микро- и мезопор и, как следствие, высокой удельной поверхности.

Для повышения эффективности сорбционного извлечения предлагают методы создания композитных (гибридных) материалов за счет импрегнации компонентов, обладающих ПФГ: альгината натрия [44], дубильных кислот [45] и некоторых других [46, 47]. При этом сорбционные емкости по ионам Cd^{2+} и Cu^{2+} могут достигать до 0.5-0.6 ммоль/г.

Стоит отметить общую 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 для деактивации больших низкоконцентрированных по ТМ объемов растворов;

б) углеродные нанотрубки

На примере сорбции свинца, кадмия, хрома, никеля и меди было доказано, что углеродные нанотрубки (УНТ) обладают большим потенциалом для удаления тяжелых металлов [48-52]. Однако механизмы сорбции, по-видимому, сложны и включают в себя электростатическое притяжение, сорбционное осаждение и взаимодействие с ионами ПФГ УНТ [53].

Сорбционная емкость необработанных УНТ достаточно мала, но значительно увеличивается после окисления азотной кислотой, NaClO и перманганатом калия [54]. Было установлено, что на долю образовавшихся в процессе окисления ПФГ приходится до 75.3% сорбированного свинца.

Стоит учитывать, что, несмотря на высокий потенциал применения модифицированных УНТ, они достаточно дороги и сложны как в получении, так и применении в виду необходимости их иммобилизации на матрицах (сепарация УНТ от растворов) [55];

в) low-cost (дешевые) адсорбенты

Активированный уголь является наиболее используемым сорбентом, тем не менее, он считается относительно дорогостоящим. Поэтому достаточно большое количество исследований сконцентрировано на поиске недорогих и доступных сорбентов для удаления ионов токсичных металлов. На сегодняшний день в качестве таких материалов предлагают сельскохозяйственные и строительные отходы, лигнин и гуминовые кислоты [56]. Такие материалы доступны

повсеместно, но не обладают достаточно высокой химической устойчивостью к агрессивным средам;

г) биоадсорбция

Биоадсорбция ТМ из водных растворов является относительно новым и весьма перспективным процессом. Основным преимуществом биоадсорбции является высокая эффективность удаления ионов ТМ и относительная дешевизна в получении сорбирующего материала. Процессы биоадсорбции особенно хорошо подходят для извлечения ТМ из разбавленных сточных вод.

Типичные биосорбенты можно получить из трех основных источников [57]:

- биомассы, не относящиеся к «живым», такие как: кора, лигнин, креветки, криль, кальмары, панцири крабов и тд;
- биомасса водорослей;
- микробная биомасса (бактерии, грибки, дрожжи).

Наибольшим преимуществом обладают водоросли благодаря их широкой доступности и дешевизне. Однако их применение ограничивается сезонностью. Другим недостатком метода является сложность разделения твердой и жидкой фаз после процесса сорбции.

Среди других методов очистки от ионов ТМ можно выделить: мембранные методы (ультрафильтрация, обратный осмос, нанофильтрация и электродиализ), коагуляцию и флокуляцию, флотацию и электрохимическую очистку. Но при применении данных методов возникают большие трудности в обработке больших низкоконтрированных объемов растворов [58].

Таким образом, наиболее перспективным направлением является получение гибридных сорбентов из дешевых и легкодоступных материалов, получивших широкое технологическое распространение, на основе активированных углей и растительного сырья, что позволит сочетать химическую устойчивость первых и высокую емкость по ионам металлов вторых. Дополнительным преимуществом будет являться решение вопроса сепарации сорбент-раствор.

1.2 Пористые углеродные материалы

На сегодняшний день известно большое количество пористых углеродных материалов (ПУМ), различных по своим физико-химическим свойствам и способам получения [59]. Такое разнообразие углеродных структур обусловлено способностью атома углерода находиться в различных валентных состояниях, соответствующих (sp^3-), (sp^2-) и ($sp-$) гибридным орбиталям. Соотношение этих состояний в том или ином ПУМ определяется степенью графитизации и методом его получения. В графитоподобной структуре атомы углерода имеют (sp^2-) гибридизацию. В аморфной могут находиться атомы в (sp^3-), (sp^2-) и ($sp-$) гибридных состояниях. Развитие пористой структуры данных носителей достигается за счет введения химических активаторов, путем частичного обгара (активации) продуктов пиролиза в паровоздушной смеси или атмосфере диоксида углерода [59-62].

Из всего разнообразия известных на сегодняшний день ПУМ наиболее перспективными сорбентами для извлечения ионов токсичных металлов из растворов являются модифицированные мезопористые углерод-углеродные материалы марок «Техносорб», которые обладают рядом отличительных свойств: высокой удельной адсорбционной активностью, развитой регулируемой удельной поверхностью, мезо (нано) пористостью, механической прочностью, устойчивостью во всем диапазоне рН.

1.2.1 Получение мезопористых углерод-углеродных материалов (МУУМ)

Для получения МУУМ используются два сорта углерода - сажа (ТУ) и пиролитический углерод (ПУ), который получают при термическом разложении газообразных углеводородов [63-71].

Механизмы пиролитических процессов, подробно рассмотрены при твердо- или жидкофазном пиролизе и включают образование радикалов на стадиях дегидрогенизации, реакции циклизации, деалкилирования, ароматизации, химической конденсации и т.д., которые, в конечном счете, приводят к переходу от преимущественно (sp^3 -) к (sp^2 -) - гибридизации с образованием плоских полиароматических графенов. Наиболее подробно рассмотрены механизмы пиролиза метана в работе [72], где основными продуктами являются атомарный углерод, водород и ацетилен, последний трансформируется по схеме: ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow нафталин \rightarrow антрацен (фенантрен или аценафтилен) и далее в полиароматические молекулы с все большим числом сконденсированных ядер. Подобная схема превращений является достаточно общей.

Образующийся углерод конденсируется и осаждается вблизи зоны его образования в виде частиц сажи или ПУ [64, 65, 73]. Изменяя условия пиролиза можно получать из одного и того же исходного вещества, продукты, резко различающиеся по свойствам: от легких пушистых саж до плотных изотропных пироуглеродных покрытий с металлическим блеском, высокой прочностью и электропроводностью.

В качестве исходного сырья для синтеза МУУМ используется сажа, способы получения которой [74-76] сводятся к следующим процессам:

- 1) неполное сжигание углеводородов в диффузионном пламени, ограниченном охлаждающей поверхностью, которая представлена желобами, швеллерами, каналами и барабанами. Необходимый для горения кислород поступает путем диффузии воздуха через внешние слои пламени, причем

количество его дозируется таким образом, чтобы часть углерода сырья осталась в виде твердого продукта - сажи (неполное горение), оседающей на охлаждающей поверхности. Сажи, полученные таким способом, называют **канальными**;

2) термическое разложение углеводородов в турбулентном потоке, образованном продуктами неполного горения, в специальных печах или реакторах. Неполное горение обеспечивается ограниченным доступом воздуха. Сажи, полученные таким способом, называют **печными**;

3) термическое разложение углеводородов в нагретой реакционной зоне без доступа воздуха. Этот процесс называют термическим, а полученные при этом сажи - **термическими**.

Вариантом термического процесса является получение сажи при электрокрекинге метана или разложении ацетилен в электрической дуге. Большое различие в свойствах сажи в пределах одного процесса и одного вида сырья достигается главным образом изменением параметров технологического режима (температуры, соотношения воздух: сырье и др.).

Для получения МУУМ в работах [59, 61, 64] использовались сажи, характеристики которых приведены в таблице 1.1. Синтез МУУМ состоит из следующих стадий:

1) получения формованной матрицы из углеродного сырья различной формы и размера;

2) осаждения на матрицу ПУ, образующегося при пиролизе газообразных углеводородов;

3) частичной селективной газификации - активации .

МУУМ, полученный таким способом, представляет собой глобулярную систему, образованную первичными морфологическими единицами сажи, которые связываются между собой ПУ. Поры в таких телах представляют собой полости между частицами и агрегатами сажи.

Таблица 1.1 - Характеристики сажи, для получения УМ [64]

Тип сажи	Се-рия	A_{N_2} , м ² /Г	A_{Ar} , м ² /Г	$A_{Ф}$, м ² /Г	$V_{пор}$, см ³ /Г ДБФ	D , нм	ρ , см ³ /Г	$\Sigma V_{пор}$, см ³ /Г
П267э	1	266	266	244	164	22	0.225	1.73
399э	2	-	660	425	1.80	15-18	0.240	1.94
П145	3	-	129	96	1.26	18	0.280	1.25
П803	4	13.5	16.7	15.4	0.81	160-200	0.320	2.00

Параметры текстуры, адсорбционные и механические свойства МУУМ определяются в первую очередь природой ТУ, плотностью их упаковки в матрице и степенью уплотнения сажи, $\alpha = ПУ/ТУ$. На основании работ [77-82] было показано, что от размера первичных глобул и плотности упаковки частиц ТУ зависят удельная поверхность, механическая прочность и суммарный объем пор МУУМ. Для композитов одного типа ТУ распределение пор по размерам определяется степенью уплотнения ТУ пироуглеродом и особенностями отложения ПУ в матрице ТУ, которые зависят от условий осаждения ПУ. По мере увеличения α происходит уменьшение суммарного объема и преимущественного размера пор. Механическая прочность гранул композитов возрастает по мере увеличения степени уплотнения α .

Для формирования пористой структуры МУУМ, важное значение имеет стадия активации, в процессе которой по мере увеличения степени обгара происходит преимущественное выгорание сажи из МУУМ, вследствие его более высокой реакционной способности. На стадии активации текстура и свойства МУУМ регулируются следующими параметрами: природой ТУ и его свойствами; степенью уплотнения матрицы ТУ пироуглеродом; степенью обгара γ - потерей массы композита ($\gamma = \Delta m/m_0$) при активации; природой газифицирующего агента и условиями активации [77-86]. Схема процессов, происходящих при нанесении ПУ и активации, основанная на экспериментальных данных показана на рисунке 1.1, на котором переход **a** \rightarrow **b** соответствует стадии «уплотнения», а переходы **b** \rightarrow **c** \rightarrow **d** \rightarrow **e** \rightarrow **f** – стадии активации с возрастающим обгаром γ . На стадии **c** на внешней поверхности гранул УМ видно образование системы тонких пор в пироуглеродном покрытии, а на стадии **d** начинается газификация частиц ТУ,

расположенных вблизи внешней поверхности гранул. На стадии **e** наблюдали практически полное выгорание некоторых частиц ТУ, и продолжается газификация ПУ и ТУ в остальных зонах зерна. На стадии **f** ТУ выгорел полностью, и происходила газификация остатков ПУ, при этом гранулы окончательно потеряли механическую прочность и превратились в обломки различной формы с преобладанием характерной чешуйчатой формы. В таблице 1.2 приведены марки углеродных материалов, выпускаемых Омским ИППУ СО РАН [78-85].

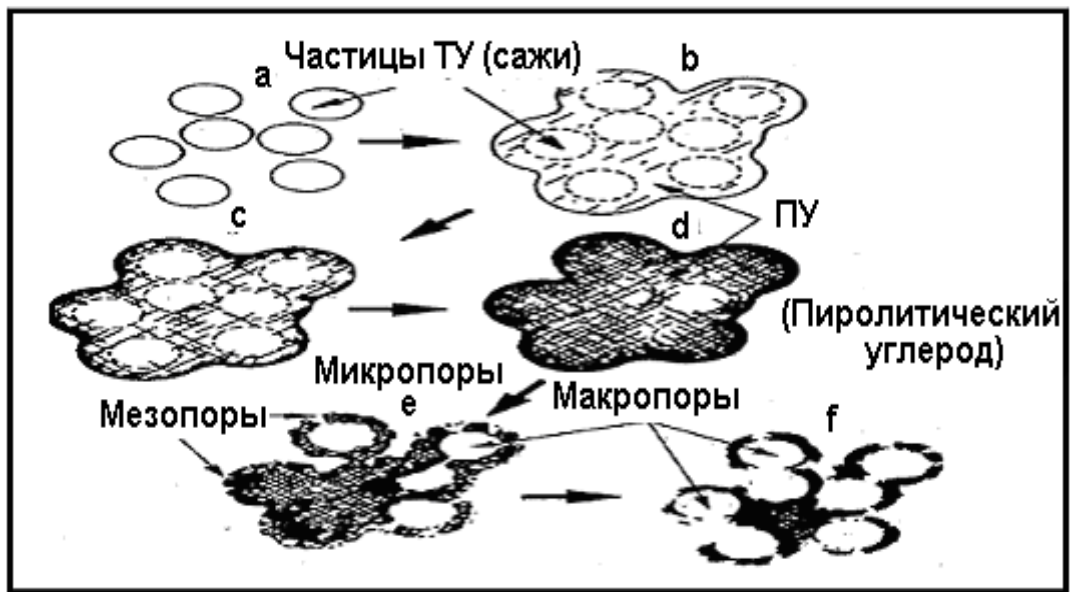


Рисунок 1.1 – Модель формирования пористой структуры УМ и стадии нанесения ПУ (a-b) и активации (c-f)

Таблица 1.2 – Характеристики мезопористых углерод-углеродных материалов марки «Техносорб» (МУУМ)

Показатели	1	2	3	4	5	6	7	8
Размер гранул, мм	1.6-3.2	1.6-3.2	1.6-3.2	1.0-1.6	0.5-1.0	0.2-0.5	0.2-1.0	0.2-0.5
Удельная поверхность, БЭТ, м ² /г	440±40	400±30	360±30	380±80	380±80	380±80	520±80	700±30
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.7±0.1	0.6±0.03	0.5±0.05	0.3-0.7	0.3-0.7	0.3-0.7	0.7-1.1	-
Механическая прочность, МПа	5.0	9.0	14.0	5.0	-	-	25-30	-

1.2.2 Строение и пористая структура мезопористых углерод-углеродных материалов

Строение МУУМ описано в работах [59, 62, 87]. Основные черты строения аналогичны сажам и АУ (рисунок 1.2) и состоят преимущественно из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, имеющих определенную упорядоченность расположения атомов в пространстве (протяженные сетки или микрокристаллиты). Размеры микрокристаллитов графита ($L_a = 0.7-10$ нм и $L_c = 0.9-6.0$ нм) варьируются в зависимости от природы используемого сырья и условий его карбонизации [59, 88]. Средний размер упорядоченной области L_a (в направлении **a**, т.е. базисной плоскости) связан с шириной $B_{(hk0)}$ двумерного рефлекса решетки уравнением (1)

$$L_a = 1.84 \lambda / B_{(hk0)} \cos \theta_{(hk0)}, \quad (1)$$

где λ - длина волны, θ - дифракционный угол. «Высота» упорядоченной области L_c (перпендикулярно базовой плоскости) определяется уравнением (2):

$$L_c = 0.941 \lambda / B_{(001)} \cos \theta_{(001)}, \quad (2)$$

где $B_{(001)}$ - ширина соответствующего рефлекса, согласно [89, 90] $L_c \leq L_a \leq 2 L_c$. Средняя величина межплоскостного расстояния по [91] связана с долей разупорядоченных слоев P уравнением (3), а степень графитизации g (определяемая как доля упорядоченных слоев) связана с d_{002} соотношением (4), причем $g = P$:

$$d_{002} = 3.44 - 0.086(1-P^2), \quad (3)$$

$$g = (3.44 - d_{002}) / 0.086. \quad (4)$$

Микрокристаллы углерода ориентированы на поверхности случайным образом. Вместе с тем существуют приемы целенаправленной ориентации базальных или торцевых граней микрокристаллитов. В частности, отложение пироуглерода на твердой подложке способствует преимущественному выходу на поверхность базальных граней микрокристаллитов графита [61, 92].

Микроструктурой углеродных материалов называют характер упаковки графеновых сеток, форму, размеры и расположение кристаллитов в углеродной частице, а также морфологию пористого пространства внутри этой частицы. Для описания микроструктуры большинства углей существуют модели, такие как пачечно-бахромчатая, молекулярно-ленточная, модель комка мятой бумаги. Первая модель предполагает существование отдельных графитоподобных кристаллитов, связанных вместе аморфным углеродом (рисунок 1.2).

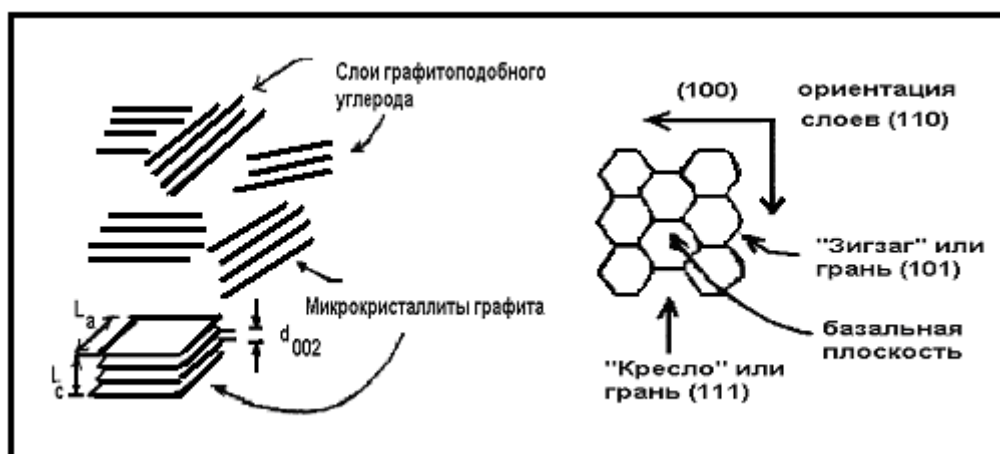
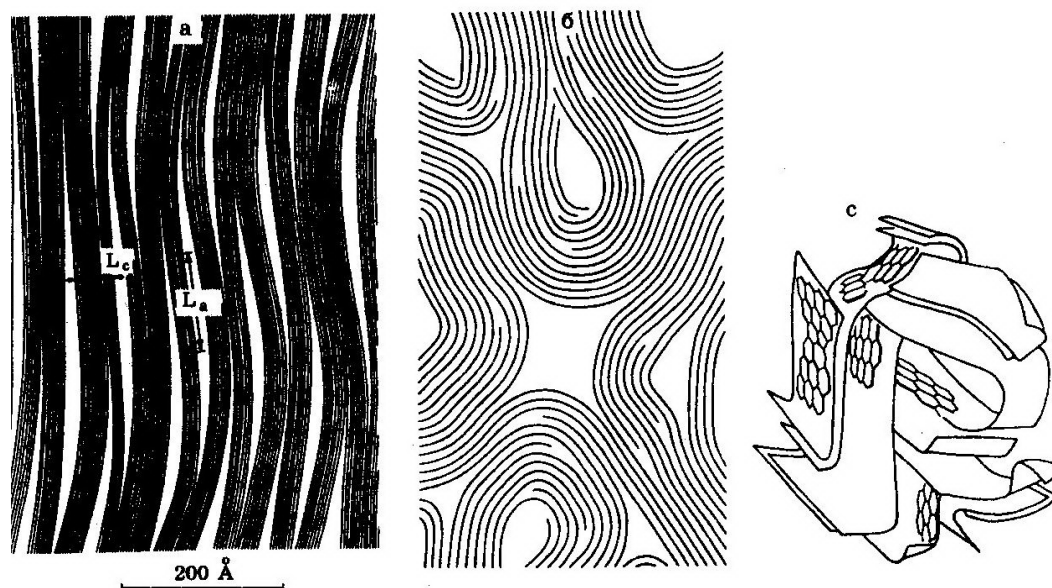


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение микроструктуры УМ

Третья модель – модель «пучка мятых лент» или «комка мятой бумаги» (рисунок 1.3) наиболее точно описывает структуру активных углей [59, 93], объясняя хаотическую упаковку графеновых сеток в углеродном теле и существование дефектов структуры различных типов:



а) «пучок мятых лент», продольное сечение; б) «пучок мятых лент», поперечное сечение; с
«комоч мятой бумаги»

Рисунок 1.3 – Модели структуры ПУМ [59]

– дефекты, возникающие при нарушении порядка чередования слоев упаковки. Большое количество таких дефектов приводит к полному разупорядочиванию слоев по вертикальной оси, хотя параллельность слоев сохраняется (рисунок 1.4). Это так называемая турбостратная структура, где межслоевое расстояние составляет 3.34 \AA , что более чем в два раза превышает расстояние между атомами в слое (которое составляет 1.41 \AA);

– дефекты в связях решетки. Такие дефекты могут быть вызваны присутствием инородных атомов (водород, кислород, азот и др.) или способностью атомов углерода находиться в различных валентных состояниях. Нарушения в структуре слоя возникают так же, когда в систему гексагонов внедряются пентагоны (C_5) или гептагоны (C_7) и др. В этом случае слой перестает быть идеально плоским: пентагоны стремятся «свернуть» слой, а гептагоны, наоборот, «развернуть» его;

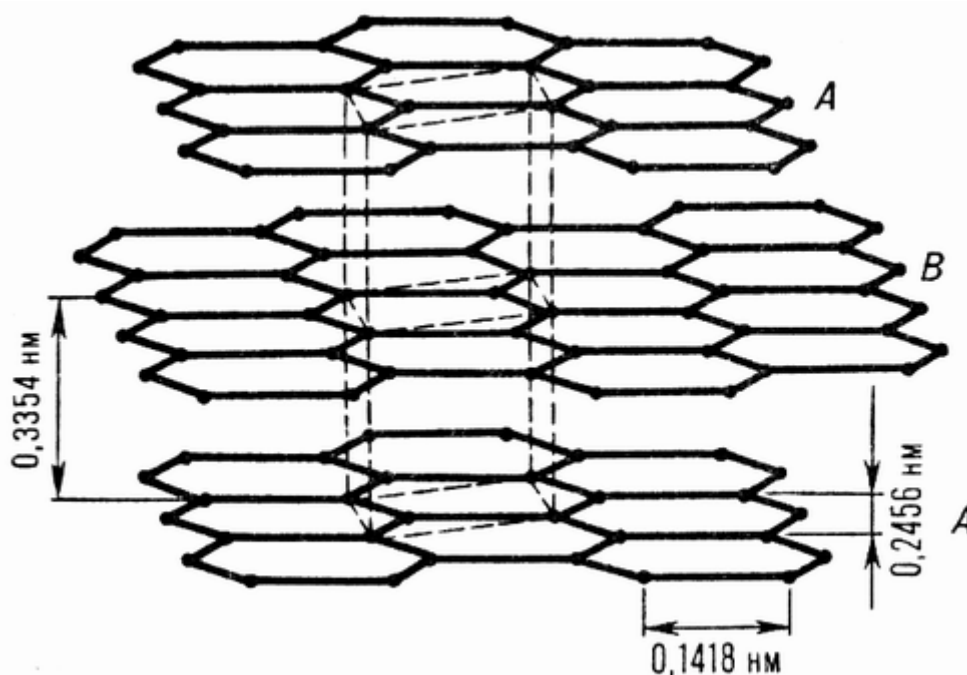


Рисунок 1.4 – Турбостратная структура графитовых слоев

– дефекты структуры углеродного носителя, которые объясняются присутствием аморфного углерода, доля которого так же зависит от происхождения угля.

МУУМ относят к группе разновидности углерода, представляющего неоднородную массу, состоящую из кристаллитов графита и аморфного углерода, где наряду с этим присутствуют гетероатомы, в частности, кислород. Типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга нарушена, образуя турбостратную структуру. Расстояние между слоями больше, чем у графита и составляет величину 3.34 \AA [65]. В процессе формирования и активации происходит уплотнение структуры и появление щелей и трещин (пор). В МУУМ преобладают V-образные и щелевидные поры [94].

Для турбостратных структур, каковыми являются УМ, характерна высокая степень дефектности базисных слоев с разрывами, вакансиями, включениями циклов C_5 и C_7 , между слоями возможны включения углерода (или целых кластеров), сохраняющих sp^3 гибридизацию, за счет связи с водородом и другими гетероатомами, различных примесей, связывающих «мостиков» из кислородных (эфирных), метиленовых ($-CH_2-$) или других групп [61, 92].

Из-за огромного числа пор АУ имеют высокоразвитую поверхность и обладают хорошей сорбционной способностью. При адсорбции в микропорах (порах размером до 3 нм) для АУ характерен механизм объемного заполнения, в мезопорах (размером от 3 до 200 нм) происходит полимолекулярная адсорбция. Макропоры размером более 200 нм выполняют транспортную функцию.

Характерной особенностью УМ является тип пористой структуры, отличной от структуры АУ. Если бипористая структура АУ имеет микромакропористый характер, то УМ являются преимущественно мезопористыми материалами. Объем мезопор в них может достигать 0.2–0.3 см³/г.

Пористая структура ПУМ по М.М. Дубинину

Для характеристики пористой структуры ПУМ можно выделить в зависимости от размеров - поры (классификация М.М. Дубинина, принятая с 1972 г. в качестве официальных рекомендаций IUPAC), которые можно подразделить на три основных типа [73, 95-98].

Микропоры. Мелкие поры, с диаметром менее 2 нм, соизмеримые с размерами адсорбируемых молекул относятся к микропорам. По данным рентгеновского метода, их эффективные радиусы, преимущественно находятся в интервале от 0.5 до 1.0 нм. Суммарный объем микропор промышленных сорбентов обычно не превышает 0.5 см³/г.

Характерной чертой адсорбции в микропорах является существенное повышение энергии адсорбции по сравнению с адсорбцией в более крупных порах. В случае поглощения паров (или газов) повышение энергии адсорбции в микропорах приводит к резкому возрастанию адсорбционной способности в области малых равновесных давлений.

В этом типе пор микропоры размером до двух молекулярных диаметров адсорбата (0.7 нм для адсорбции азота при 77 К) называют ультрамикропорами, а размером 2-5 молекулярных диаметров адсорбата - супермикропорами. Это разделение связано с тем, что ультрамикропоры заполняются без образования монослоя на поверхности пор, а в супермикропорах сначала формируется многослойное покрытие, а далее из-за наложения дисперсионных потенциалов в

оставшихся узких зазорах происходит объемное спонтанное заполнение (кооперативный механизм заполнения по Сингу) [92].

В промышленных адсорбентах - АУ, размеры микропор соизмеримы с размерами промежутков между смежными порами, образованных веществом адсорбента. Это приводит к взаимодействию атомов и молекул вещества адсорбента с молекулами адсорбата в микропорах, т.е. образованию поля адсорбционных сил. Ввиду сильного адсорбционного поля, при адсорбции паров происходит их объемное заполнение. В этом заключается основное отличие адсорбции в микропорах от адсорбции в более крупных порах.

Иногда наиболее крупные микропоры - диаметром от 0.7 до 1.5 нм выделяют в отдельную категорию с названием супермикропоры. В супермикропорах при малых степенях заполнения адсорбционного объема, как считают, адсорбция может протекать по механизму покрытия поверхности одним или даже несколькими слоями молекул адсорбата.

Мезопоры. Диаметры более крупных пор (мезопор) много больше размеров адсорбируемых молекул. Они лежат в интервале от 1.5 до 100-200 нм [95]. Стенки таких пор, образованы очень большим числом атомов или молекул вещества адсорбента; для этого случая приобретает физический смысл понятие о поверхности раздела фаз, т.е. о поверхности пор адсорбента. Обычно поверхность адсорбента относят к единице его массы и называют удельной поверхностью. Для мезопор действие адсорбционных сил проявляется не во всем их объеме, а практически только на небольшом расстоянии от стенок. Поэтому на поверхности пор может происходить мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция газов и паров, а заполнение их объема происходит по механизму капиллярной конденсации.

Основными параметрами мезопор являются удельная поверхность, объем пор и функция распределения объема пор по размерам. Последние два параметра определяются методами капиллярной конденсации и ртутной порометрии. Удельный объем мезопор для АУ составляет 0.02-0.10 см³ /г, а удельная поверхность - 20-70 м²/г. Мезопоры являются основными транспортными

артериями, по которым осуществляется подвод вещества к «емкостям» - микропорам. Адсорбенты с развитыми мезопорами используют для поглощения газов и паров при высокой концентрации, для адсорбции из растворов веществ с большими размерами молекул, а также в качестве катализаторов медленных каталитических реакций.

Макропоры. Наконец, самые крупные поры адсорбентов - макропоры имеют диаметры больше 100 - 200 нм. Их удельная поверхность очень мала - от 0.5 до 2 м²/г, вследствие чего адсорбцией на поверхности макропор можно пренебречь. Объем макропор АУ составляет от 0.2 до 0.8 см³/г. В крупных порах капиллярная конденсация не происходит, и единственным методом оценки их объема и кривой распределения пор по размерам является метод ртутной порометрии. Ввиду малой кривизны поверхности адсорбция в макропорах практического значения не имеет, макропоры играют роль транспортных путей для подвода молекул адсорбата в глубь зерен сорбента.

1.3 Химическая природа поверхностных группировок, процессы окисления и модифицирования углеродной поверхности

1.3.1 Поверхностно-функциональные группы углеродных материалов

Известно, что по краям кристаллической решетки МУУМ содержатся валентно-ненасыщенные реакционно-способные атомы углерода. Такие атомы легко вступают во взаимодействие с кислородом, водородом и некоторыми другими элементами. Наибольшее значение имеет взаимодействие с кислородом. Он может быть сорбирован физически и может быть связан химически, входя в состав кислородсодержащих поверхностно-функциональных групп (ПФГ): карбоксильных, фенольных, лактонных, альдегидных, эфирных, хинонных. На

рисунке 1.5 представлены ПФГ, экспериментальная идентификация которых описана в работах [99-101].

Данные ПФГ могут обладать как кислотными, так и основными свойствами [102-107]. Природа и концентрация ПФГ зависит от способа активации исходного материала и условий хранения. Так, графит практически не имеет ПФГ, в то время как на активированных углях ПФГ могут занимать до 30% поверхности. ПФГ также образуются при обработке углеродного материала различными окислителями (кислородом, озоном, пероксидом водорода, азотной кислотой и т.д.) [108].

Кроме ПФГ выделяют еще один класс функциональных групп – фрагменты π -электронной системы (C_π -центры), такие, как ненасыщенные фрагменты $>C=C<$ в гексагонах базальных граней и углеродных цепочках. Данным центрам приписывается функция льюисовских оснований, предполагая их протонирование в водной среде [109].

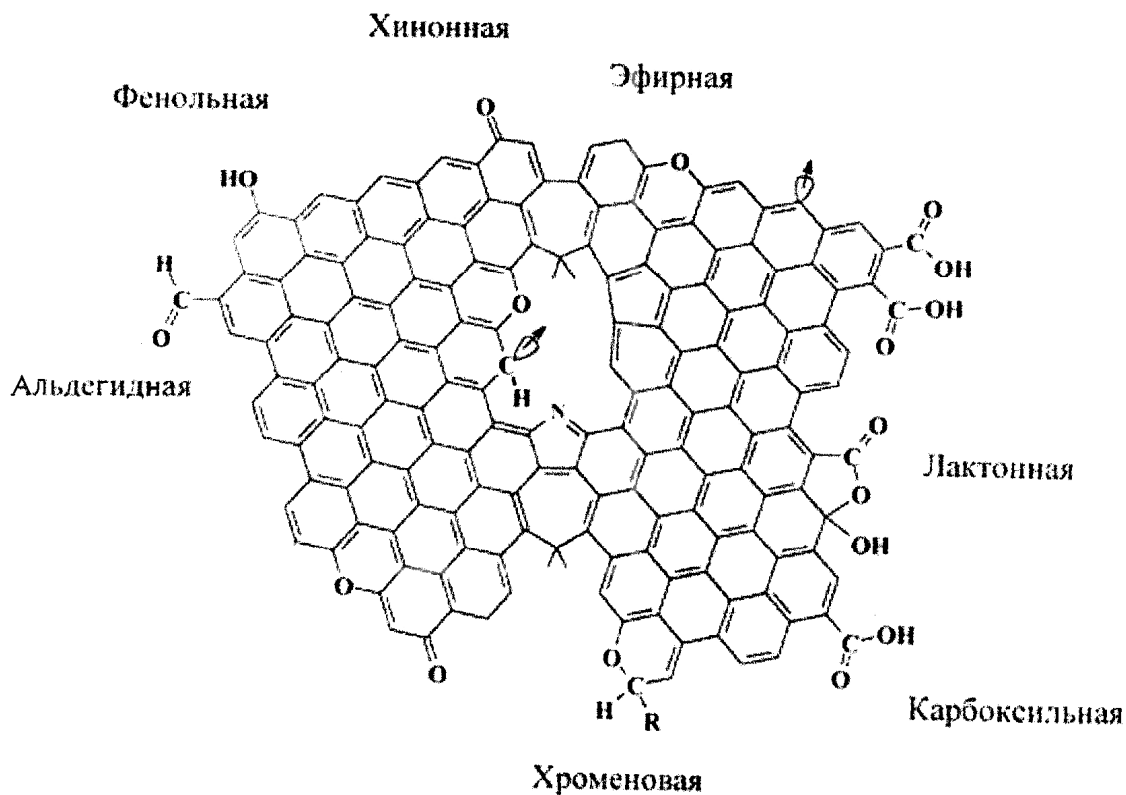


Рисунок 1.5 – Структуры функциональных поверхностных групп

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что на поверхности углеродных материалов в результате модифицирования могут быть сформированы ПФГ различного состава.

Химическая природа поверхностных группировок оказывает большое влияние на адсорбционное взаимодействие активного компонента с углеродным носителем. Хорошо известно, что на поверхности кристаллитов любых углеродных форм регулярное расположение углеродных связей нарушается с образованием «свободных» валентностей, которые очень реакционноспособны. Обычно большая часть этих свободных валентностей образует соединения с любыми присутствующими элементами. Наиболее важными и лучше всего изученными поверхностными соединениями углерода являются соединения с кислородом и серой. «Концевыми группами» могут служить также и другие элементы, например хлор и водород [110].

Наиболее изученными в литературе оказались процессы взаимодействия кислорода с графитом, АУ, сажей. Процесс окисления и взаимодействия с кислородом приводит к тому, что поверхностные атомы графита вступают с ним в соединение практически мгновенно. Однако, реакция не идет вглубь кристаллической решетки, а ограничивается образованием поверхностных оксидов. А.Н. Шилов с сотрудниками [111-113] показали, что при различных условиях взаимодействия кислорода с углем на его поверхности возможно образование трех типов оксидов. Оксид А, имеющий основной характер, образуется при обычной температуре и пониженном давлении (рисунок 1.6). При его образовании поверхностный атом углерода остается связанным тремя валентностями со своими соседями по решетке, а четвертая валентность насыщается кислородом. Этот оксид при гидратации дает основание. Поэтому при погружении в воду окисленный до состояния А уголь заряжается положительно благодаря электролитическому отщеплению OH^- . Оксид В образуется при низкой температуре и при давлении O_2 более 2 мм рт. ст. Он также при гидратации дает основание, и поверхность угля, покрытая им, заряжается в воде положительно. Оксид С (кислого характера) образуется при взаимодействии

поверхности углерода при повышенных температурах (200-800°C). Оксид С при гидратации дает карбоксильную группу.

Поверхностные оксиды оказывают существенное влияние на характер и величину адсорбции различных веществ. АУ с кислым оксидом сильнее сорбируют щелочи и полярные вещества основного характера (аммиак, аминсоединения, воду). При этом адсорбция сводится к обмену атомов водорода поверхностных карбоксильных групп на катионы основания. Оксиды основного характера в водных растворах способны к обмену гидроксильных групп на анионы сильных кислот или солей, что обуславливает повышенную адсорбцию углями кислот из водных растворов и солей.

Дальнейшее развитие представлений Н.А. Шилова о характере поверхностных оксидов АУ получило в работах М.М. Дубинина. Было экспериментально доказано, что химическое соединение, образующееся при взаимодействии угля с кислородом воздуха в интервале 200-600°C, представляет собой поверхностное химическое соединение, не связанное с образованием новой фазы, т.е. новых индивидуальных веществ на поверхности угля.

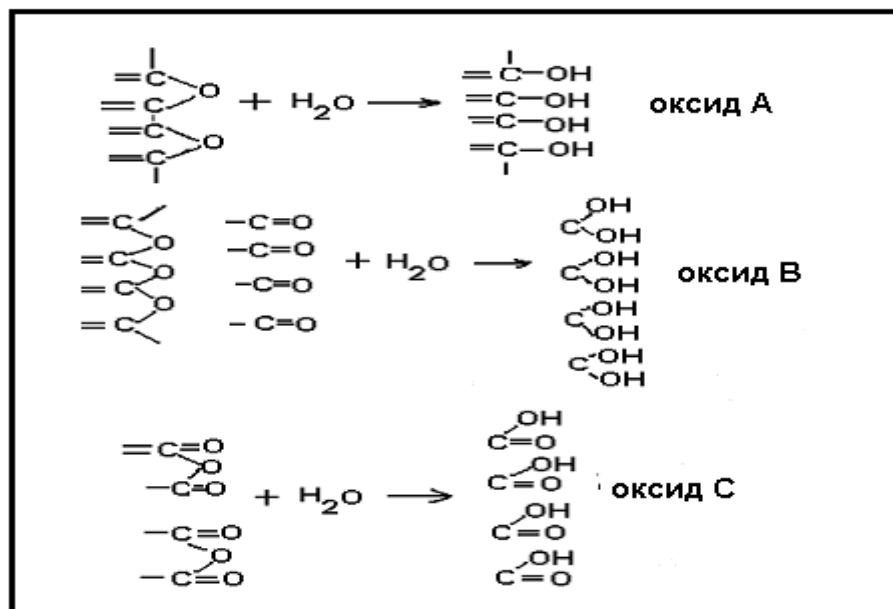


Рисунок 1.6 - Поверхностные группы по М.М. Дубинину

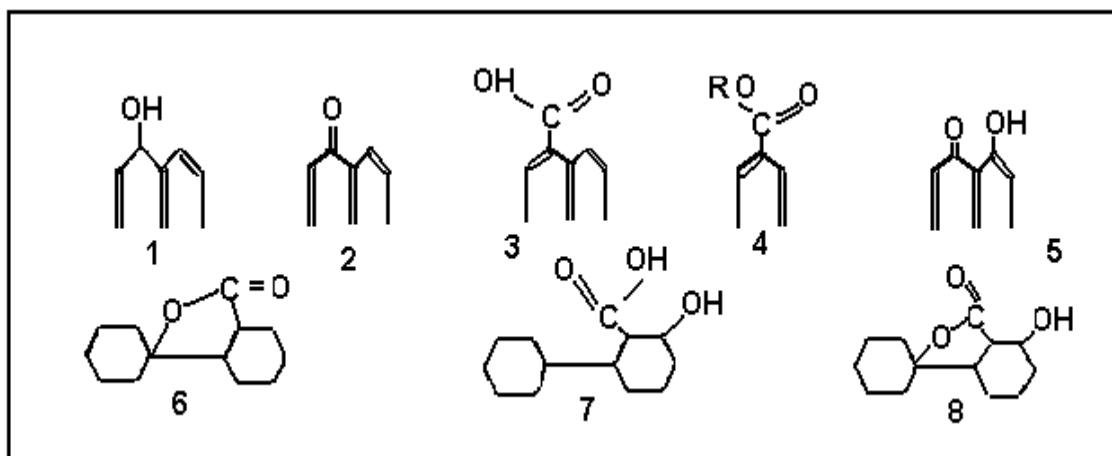
Дубининым было выделено два типа поверхностных оксидов. **Основные поверхностные оксиды** образуются всегда, когда поверхность угля освобождается от всех поверхностных соединений нагреванием в вакууме или в инертном газе, а затем приводится в контакт с кислородом лишь после охлаждения до низких температур. По данным [114], необратимая адсорбция кислорода начинается примерно при 40°C, при более низких температурах наблюдается только физическая адсорбция. **Кислотные поверхностные оксиды** образуются при обработке угля кислородом при температурах, близких к температуре его воспламенения. Максимальное количество кислотных групп при окислении угля было обнаружено при 420°C [115]. Было показано также, что кислотные группы образуются при реакции с растворами окислителей при комнатной температуре [116-117].

Началом следующего этапа исследований послужили работы Виллара [118, 119], Хофмана и Олериха [120] по химической идентификации кислородсодержащих групп. Впервые химическими методами на оксиде графита были обнаружены гидроксильные и карбоксильные группы [121]. Показано, что карбоксильные группы расположены на ребрах углеродных слоев.

В настоящее время для исследований состава и количества функциональных групп на поверхности углеродных материалов используются различные физические и химические методы: нейтрализация кислотами и основаниями, термодесорбция, потенциометрия, радиометрическое титрование, прямой анализ в специфических химических реакциях, полярография, инфракрасная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и т.д. В результате исследований наиболее подробно изучены кислотные поверхностные группы, основные типы их приведены на рисунке 1.7.

Карбоксильные группы могут быть нейтрализованы раствором бикарбоната натрия, фенольные - раствором гидроксида натрия [122]. Лактонные группировки являются внутренними сложными эфирами, образующимися в пределах границы одного углеродного слоя или между соседними слоями и определяются титрованием LiAlH_4 , HBr , NH_3 [123]. Поверхностные группы представляют

центры адсорбции воды и других полярных соединений. Чем больше имеется поверхностных групп, тем более отчетливы гидрофильные свойства поверхности угля. Это было подтверждено на примере графитизированной и пигментной саже [124, 125].



1 - фенольная (гидроксильная); 2 - карбонильная (хиноидная); 3 - карбоксильная; 4 - эфирная; 5 - энольная; 6- 8 – различные типы лактонных группировок

Рисунок 1.7 - Схема строения кислотных групп, образующихся на поверхности углеродных материалов [75]

Биб и Делл [126] при измерении адсорбции SO_2 на канальной саже обнаружили, что величина адсорбции увеличивается после окисления. Частицы углеродных саж в первом приближении являются сферическими. Графитоподобные кристаллиты обнаруживают такую предпочтительную ориентацию, что их c - оси направлены радиально (рисунок 1.8). При рекристаллизации в температурном интервале от 2000°C до 3000°C множество маленьких кристаллитов образуют кристаллы графита пирамидальной формы. Частицы принимают форму полиэдра, состоящего из небольшого числа кристаллов графита [125]. Вершины пирамид направлены к центру полиэдра (см. рисунок 1.8). Поэтому поверхность графитизированной сажи содержит только базисные графитовые плоскости и является очень однородной. При окислении графитизированной сажи кислородом при 420°C кислотных групп в пределах обычной точности определения вообще не образуется [127]. Таким

образом, кислотные группы связаны только с периферическими атомами углерода каждого слоя.

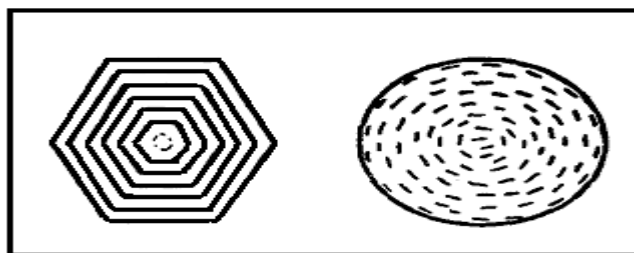


Рисунок 1.8 - Схематическое изображение частиц сажи и графитизированной сажи [110]. Линии указывают на ориентацию плоскостей слоев.

Для дифференцирования кислотных групп обычно используется реакция с диазومتаном [116, 125, 127]. Обычно диазометан реагирует с карбоксильными группами с образованием метиловых эфиров, которые легко гидролизуются разбавленной HCl. Реакция с фенолами дает простые эфиры, устойчивые к гидролизу. Спирты метилируются только в присутствии катализаторов типа BF_3 , ZnCl_2 или H_2O [117, 127, 128]. На рисунке 1.9 представлена схема реакции диазометана с карбоксильными группами.

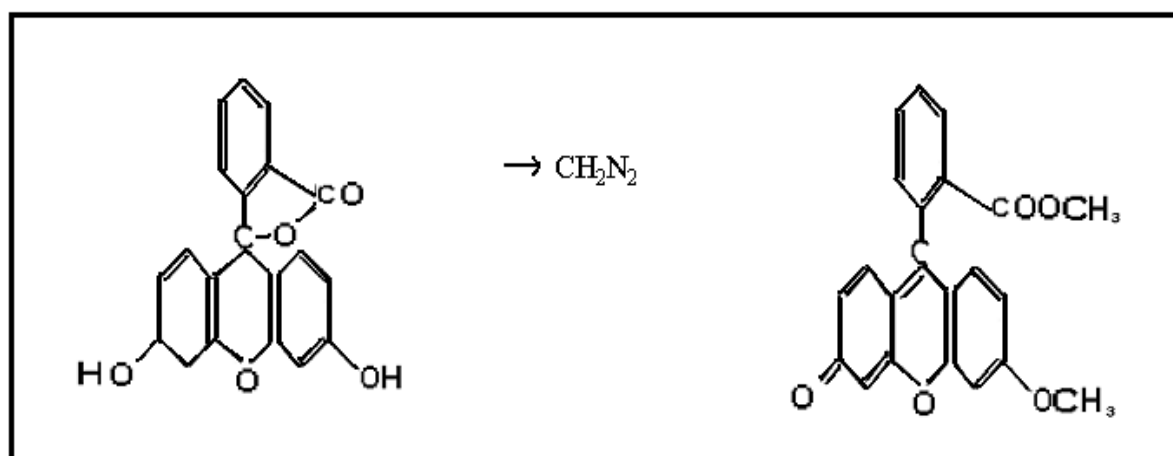


Рисунок 1.9 – Схема реакции диазометана с карбоксильными группами

Диазометан может присоединяться по двойным связям с образованием пиразолинового кольца. Студебекер и др. [117] считали, что эта реакция указывает на наличие хиноидных групп.

Состав и концентрация поверхностных групп определяют ионообменные свойства углеродных материалов и существенно влияют на адсорбцию из газовой фазы полярных и других склонных к специфическому взаимодействию молекул. Так адсорбция кислорода и паров воды происходит почти исключительно на призматических гранях графита и в пренебрежимо малой степени - на поверхности базальной грани, что указывает на преимущественную локализацию этих групп на периферии графеновых слоев.

1.3.2 Процессы окисления и модифицирования углерод-углеродных материалов

Известно, что при окислении АУ различными окислителями (HNO_3 , O_2 , H_2O_2 , NaClO) получается АУ-О, который поглощает из растворов катионы, выделяя при этом ионы водорода [122, 125, 129, 130] и ведет себя как катионит в H^+ -форме. Катионообменные свойства АУ-О обусловлены кислыми поверхностными группами. И.А. Кузин и его сотрудники показали [125, 129, 131, 132], что на АУ-О содержатся фенольные и карбоксильные группы и сильнокислотные группировки, причем относительное их количество зависит от способа и степени окисления. В дальнейшем было показано, что АУ-О [87] содержат до 15% хемосорбированного кислорода, связанного весьма прочно. При этом только около 1/5 части этого кислорода входит в состав протогенных групп. Наличие на поверхности АУ-О большого количества различных ПФГ, содержащих координационно ненасыщенные атомы кислорода, может привести при взаимодействии угля с отдельными катионами металлов к образованию малодиссоциированных поверхностных соединений - комплексов типа хелатов.

Это обстоятельство и обуславливает ряд особенностей, отличающих обмен катионов на АУ-О от обмена на обычных синтетических ионитах и прежде всего их исключительную избирательность [130, 132-135]. Высокая селективность АУ-О проявляется в том, что динамическая емкость (ДЕ) этого сорбента зависит не только от числа ионизируемых при данном значении рН, ответственных за обмен функциональных групп, но и от природы поглощаемого иона. Во многих системах сорбция сильнее поглощаемых ионов происходит так, как будто менее сорбируемый ион вовсе отсутствует. Было показано [134], что сорбция сильно поглощаемых АУ-О металлов - V, Mn, Hg - остается такой же, как и в отсутствие макрокомпонентов, даже в тех случаях, если его концентрация превышает содержание примеси в 10^4 раз. Сорбция микропримесей ионов щелочных металлов, которые очевидно, не могут давать прочных поверхностных комплексов с углем, сильно подавляется при больших количествах конкурирующих ионов [136]. Различия в прочности связи катионов с АУ-О настолько велики, что с помощью этого катионита удается количественно извлекать ультрамикроколичества примесей отдельных ионов в присутствии огромного избытка одноименно заряженных ионов, что обусловило применение АУ-О для глубокой очистки различных растворов от микропримесей и для аналитического концентрирования микроэлементов [134-140].

Следует отметить, что на свойства углей влияют процессы модифицирования. Известно, что физико-химические свойства углей и сорбционные характеристики изменяются при введении в их структуру и на поверхность относительно небольших (2-10%) количеств азота, серы, фосфора, гидроксидов и солей различных металлов. Например, при обработке углей парами серы или серусодержащими веществами SO_2 , H_2S , CS_2 на поверхности образуются сероуглеродные комплексы [141, 142]. При взаимодействии серы с углеродной поверхностью, содержащей кислородные группировки, может происходить замещение кислорода серой с образованием тиохинонных, тиофенольных и других групп [142, 143]. Угли с такими группами приобретают

высокую избирательность по отношению к катионам, имеющим сродство к тиогруппам, например, цинка, кадмия, ртути [143].

Изучались способы получения и свойства азотсодержащих углей [144, 145] и было показано, что при обработке аммиаком или другими азотсодержащими реагентами при высоких температурах на поверхности углей образуются основные функциональные группы (аминные, иминные и др.). При этом получаемые угли обладают повышенной анионообменной емкостью и способностью к селективному поглощению некоторых компонентов, в частности комплексов урана [146]. В работе [147] описано модифицирование углей путем обработки концентрированной фосфорной кислотой, такой уголь проявляет высокую избирательность к ионам кальция, цинка, урана. Высокая селективность по отношению к ионам натрия свойственна углям, модифицированным Sb_2O_5 [148].

Таким образом, известно многочисленные факты свидетельствующие о существенном влиянии примесей или специально введенных модифицирующих добавок в УМ, при этом модифицированные УМ проявляют ионообменные, каталитические и сорбционные свойства.

1.4 Гуминовые кислоты

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующиеся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических форм среды [149]. ГВ представляют собой макрокомпоненту органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Их содержание в почвах и водах составляет 60-80% от общего органического вещества, в торфах и углях оно колеблется от 20% до 90%

[150]. Общепринятая классификация ГВ [151, 152] основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации ГВ подразделяют на три составляющие: гумин – неизвлекаемый остаток, не растворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) – фракция, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$); фульвокислоты – фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. Гуминовые кислоты, как и фульвокислоты являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах связывания различных катионов [151, 152]. В дальнейшем наше внимание будет сосредоточено на ГК.

Структурные особенности гуминовых кислот

ГВ представляют собой объекты стохастического характера, сложность строения которых хорошо иллюстрирует модель структурного фрагмента ГК почв, предложенная Кляйнхемпелем в 1970 г. (рисунок 1.10) [153].

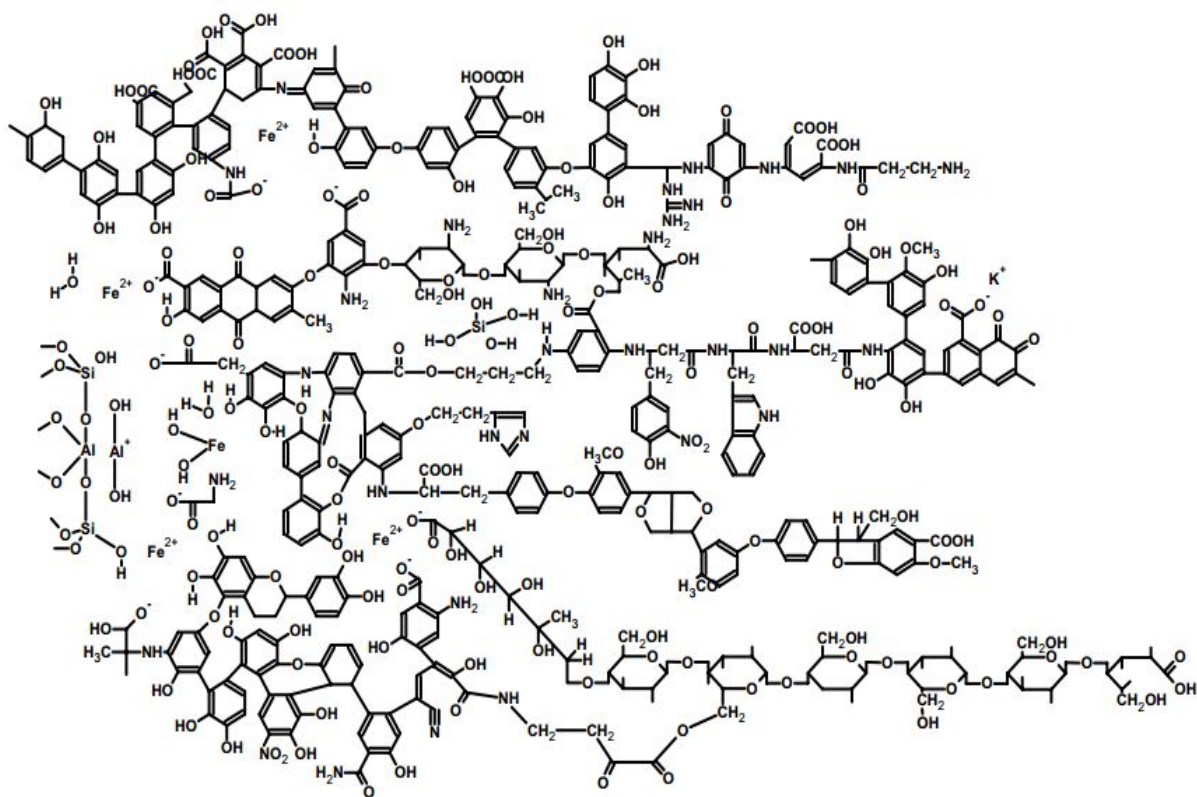


Рисунок 1.10 – Гипотетический структурный фрагмент ГК

Стохастический характер ГВ является следствием специфики процесса их образования, который, в отличие от биохимического синтеза живого вещества не имеет генетического кода. Синтез ГВ происходит по принципу естественного отбора наиболее устойчивых к биоразложению структур: их время жизни в среде исчисляется сотнями и тысячами лет [152, 154].

Как видно из приведенного структурного фрагмента, по своей химической природе ГК представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов. Указанное строение – наличие каркасной части, т.е. ароматического скелета, замещенного алкильными и функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и другие – что является общим для всех ГВ всех источников происхождения.

ИК-спектроскопические исследования [155] (рисунок 1.11), подтверждают наличие разнообразных ПФГ на ГК, таких как карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, азотсодержащие и многие другие. А их общее содержание может составлять до 4...8 ммоль/г [156].

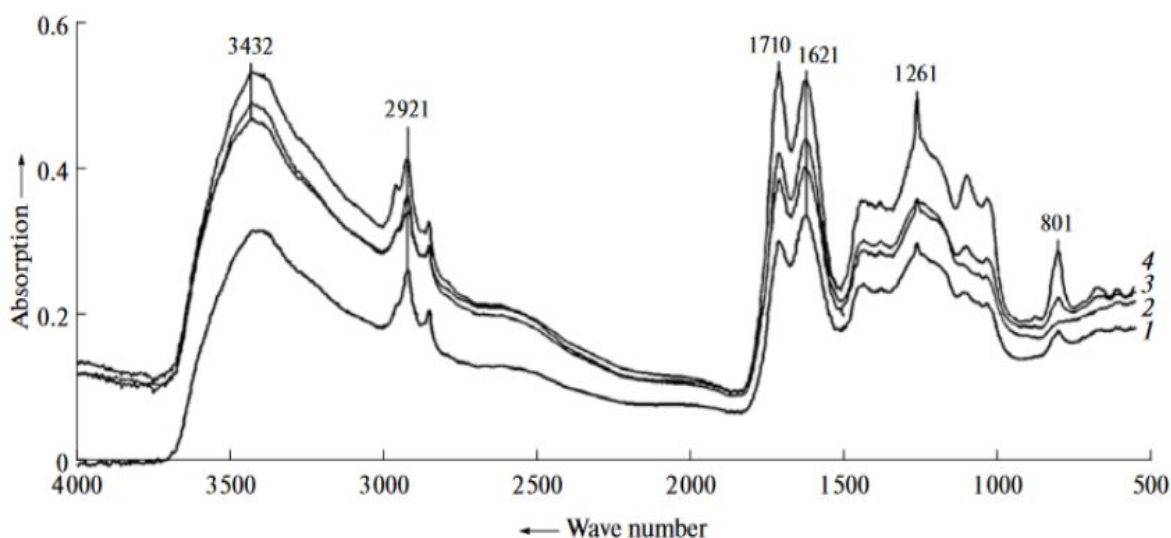


Рисунок 1.11 – ИК-спектры исходных ГК (1); (2-4) ГК модифицированные 5, 10 и 15 мл пероксида водорода

Таким образом, наличие большого количества разнообразных ПФГ обеспечивает способность ГК вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия; участвовать в сорбционных процессах связывания ТМ. Наличие разветвленного каркаса с ароматическими структурами позволяет ГК выступать подходящим модификатором для создания гибридных сорбентов в качестве материала для импрегнации в поры МУУМ.

1.5 Сорбционные свойства углеродных материалов

1.5.1 Кинетика сорбции ионов токсичных металлов из растворов

Как уже отмечалось ранее в пп. 1.3 и 1.4.: сорбционные свойства углеродных материалов и ГК обусловлены наличием развитой поверхности и функционального состава. В зависимости от условий применения данного типа сорбентов и наличия модифицирующих добавок, эти вещества способны поглощать как компоненты из газовых смесей, так и ионы металлов из водных растворов в широком диапазоне рН.

Для установления механизма сорбции и стадий, лимитирующих скорость процесса, включая массоперенос и химическую реакцию, используют различные кинетические модели [157].

Целесообразно ионный обмен в системе ионит – раствор рассматривать с позиции общей теории гетерогенных реакций, в соответствии с которой данный процесс включает пять последовательных стадий:

- 1) диффузия сорбируемых ионов из внешнего раствора через жидкостную пленку (пленочная или внешняя диффузия);
- 2) диффузия сорбируемых ионов через толщу зерна ионита к его активным группам (внутренняя, или гелевая диффузия);
- 3) химическая реакция обмена ионов;

4) диффузия вытесненных противоионов из внутренних зон зерна ионита к периферии (гелевая или внутренняя диффузия);

5) диффузия противоионов в фазу раствора через пленку жидкости (внешняя диффузия) [158].

Экспериментальное исследование кинетики ионного обмена заключается в выявлении лимитирующей, определяющей скорость процесса стадии. Стадии 1 и 5, 2 и 4 однотипны по характеру диффузии и различаются лишь по направлению перемещения обменивающихся ионов, следовательно, можно ограничиться рассмотрением трех первых (или трех последних). Стадия 3 характеризует чисто химическую кинетику [158].

На практике кинетические исследования проводят с использованием различных начальных концентраций адсорбата, доз адсорбента, размеров частиц сорбента, скоростей перемешивания, значений рН и температур, а также для различных типов сорбатов и сорбентов. Затем используют линейную регрессию для установления наиболее подходящего кинетического уравнения. В общем случае сорбция ионов металлов возрастает с течением времени до момента установления равновесия между количеством сорбата, находящимся в растворе, и в сорбенте. Обычно реакция адсорбции протекает быстро на начальной стадии и замедляется при приближении к состоянию равновесия. Время достижения равновесия варьируется для различных сорбатов, сорбентов, начальной концентрации и состава раствора.

Для описания процесса адсорбции применяются различные кинетические модели, включающие модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, модель обратимой реакции первого порядка и модель внешнего массопереноса [147]. Кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков наиболее часто используются при изучении кинетики сорбции, причем многие публикации свидетельствуют о том, что экспериментальные данные лучше описывает модель псевдо-второго порядка.

Важно отметить, что множество данных по кинетике сорбции может одновременно хорошо быть описано различными кинетическими моделями,

однако, это не означает, что экспериментальные данные действительно удовлетворяют этим моделям. Иногда модели кинетики сорбции могут использоваться только для оценки процесса и не имеют решающего значения.

Наиболее часто используемые модели представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Наиболее часто используемые модели кинетики сорбции

Кинетическая модель	Интегральная форма уравнения
Псевдо-первого порядка	$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 \cdot t})$
Псевдо-второго порядка	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}$
Модифицированного второго порядка	$q_t = q_{eq} \cdot \left(1 - \frac{1}{b + k_2' \cdot t}\right)$

где q_{eq} и q – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно, мг/г;

k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин⁻¹;

k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка, г·мг⁻¹·мин⁻¹;

k_2' – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка, мин⁻¹;

b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b \leq 1$.

Известно, что скорость процесса сорбции определяется несколькими параметрами, такими как структурные характеристики адсорбента (пористость, площадь поверхности, размер частиц), свойства ионов металлов (радиус иона, координационное число, заряд), концентрация ионов металлов, способность к хелатообразованию с функциональными группами сорбента и т.д.

Первым этапом изучения кинетики ионообменной сорбции является определение наиболее медленной стадии процесса. Для выяснения механизма процесса сорбции кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов обрабатывают уравнениями диффузионной кинетики. Известно [159], что для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая превращается в

прямолинейную зависимость в координатах $-\lg(1 - F)$ от t , где t – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = q_t/q_{eq}$. Если это условие выполняется, значит, в определенный (часто начальный) промежуток времени диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость процесса.

Если в координатах F от $t^{1/2}$ кинетические кривые сорбции представляют собой зависимости, которые при малых временах контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются, это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса [159]. Диффузия ионов через пленку раствора и диффузия в зерне сорбента часто вносят существенный вклад в общую скорость процесса, в этом случае сорбция ионов тяжелых металлов протекает в смешанно диффузионном режиме.

В случае образования на сорбенте в процессе сорбции хелатных комплексов с ионами металлов значительный вклад в кинетику ионного обмена может вносить также стадия химической реакции между сорбируемыми ионами и функциональными группами сорбента.

Следующим этапом обработки экспериментальных данных кинетического эксперимента является применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии. К таким моделям относятся модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модифицированного второго порядка.

Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка идентично уравнению для пленочной кинетики. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки.

Если же лимитирующей является стадия химической реакции, то скорость сорбции не зависит от вышеперечисленных факторов, а зависит только от концентрации ионов и температуры.

В этом случае принято считать, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1.

1.5.2 Изотермы адсорбции и их классификация

Процессы сорбции могут протекать как из газовых, так и жидких сред. Важнейшими характеристиками процесса сорбции являются: скорость, вид изотермы, тип адсорбции, природа взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

Различают два вида сорбции: физическую и химическую. На углеродных материалах чаще всего проводят сорбцию из жидких сред, в которых наряду с молекулярной адсорбцией (физической сорбцией) могут проходить процессы комплексообразования и ионного обмена (хемосорбция).

При адсорбции вещество концентрируется на поверхности раздела фаз под действием молекулярных сил поверхности адсорбента. Взаимодействие молекул адсорбированного вещества с поверхностью твердого тела обусловлено рядом причин: физических и химических (образование соединения). Физическая сорбция обусловлена в основном Ван-дер-Ваальсовыми силами. В процессе физической сорбции адсорбированное соединение не подвергается химическому изменению. Процесс хемосорбции кроме химических превращений отличается большой энергией активации и образованием химической связи, меняющей химическую природу сорбированной молекулы. В большинстве случаев при хемосорбции возникают более прочные связи, чем при физической адсорбции, хотя иногда возможно промежуточное явление – так называемая легко обратимая хемосорбция.

Хемосорбция – процесс специфический, проявляющийся в основном для соединений, способных вступать в реакцию с твердым телом. При этом проявляется избирательная ориентация сорбированных молекул (ионов) по отношению к активным центрам поверхности.

На практике трудно встретить в чистом виде каждый вид сорбции, так как обычно происходит смешанная сорбция. Следует также отметить, что деление на физическую и химическую сорбцию является условным [160, 161].

Изотерма адсорбции графически или в форме уравнения выражает зависимость адсорбции от равновесного давления газа или равновесной концентрации раствора при постоянной температуре. Каждый адсорбент характеризуется своей изотермой, являющейся основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя. В литературе для большого ряда твердых сорбентов описаны десятки изотерм сорбции [160-167]. Форма изотермы позволяет предположить возможный механизм адсорбции. По этому признаку различают четыре класса изотерм:

- класс S – s-образные изотермы (рисунок 1.12а, 1.12г). Они описывают случай, когда между молекулами адсорбтива действуют силы притяжения или отталкивания.

- класс L – изотерма Ленгмюра (рисунок 1.12б, 1.12д). Описывает случай мономолекулярной адсорбции, когда сорбированные молекулы или ионы расположены в монослое. В этом случае после заполнения поверхности сорбент достигает насыщения, чему будет соответствовать плато на графике изотермы.

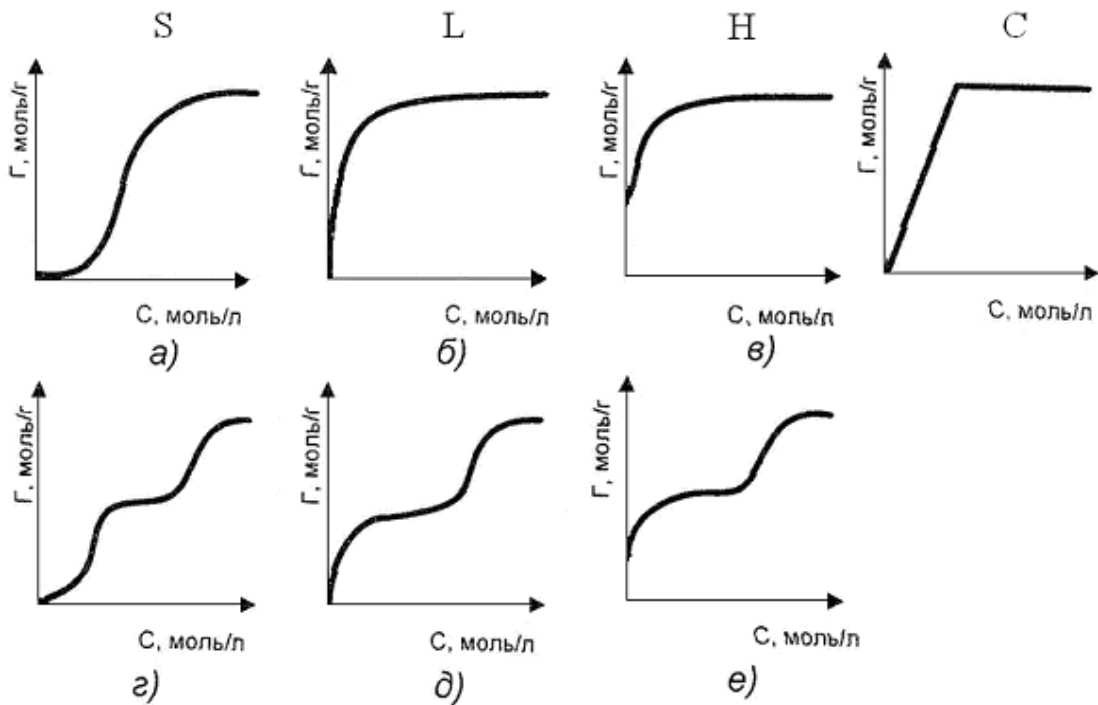


Рисунок 1.12 – Классификация изотерм адсорбции

- класс Н – изотермы высокого сродства (рисунок 1.12в, 1.12е). Наблюдается при чрезвычайно сильной адсорбции и очень низких концентрациях сорбируемого вещества. Такие изотермы наблюдаются в тех случаях, когда адсорбция сопровождается образованием химических соединений.

- класс С – постоянное распределение (рисунок 1.12, С). Изотермы этого класса характерны для сорбции на микропористых адсорбентах, когда число адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций.

Ступени на изотермах отражают либо изменение ориентации молекул сорбата на поверхности сорбента, либо образование нового адсорбционного слоя. Образование агрегатов, цепей и кластеров сорбата описывается S-образными изотермами.

Следует отметить, что тип изотерм определяется не только адсорбентом, но так же зависит от конкретной системы адсорбент-адсорбтив. Так, к примеру, активированный уголь можно отнести к L классу по адсорбции тетрахлоруглерода и S-классу по адсорбции паров воды [160].

Для аналитического описания изотерм адсорбции и расчетов адсорбционных параметров может быть использовано множество теорий: теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (для неоднородной поверхности), теория объемного заполнения микропор и другие. Для описания процесса физической адсорбции наиболее распространены следующие уравнения изотерм:

1) изотерма Генри. Простейшая изотерма, описываемая уравнением линейной зависимости (5):

$$a = K_2 C, \quad (5)$$

где K_2 – константа распределения, называемая константой Генри, C – равновесная концентрация, моль/л, a – величина адсорбции, моль/см²;

2) изотерма Ленгмюра. Это наиболее часто встречающийся класс изотерм, в теории имеющий два допущения: 1 – адсорбированные молекулы располагаются

на поверхности сорбента в один слой (монослой); 2 – взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом на любом участке поверхности имеет одинаковый характер, то есть поверхность однородна. Изотерма описывается следующим уравнением (6):

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC} = \frac{a}{a_{\max}}, \quad (6)$$

где Θ – степень заполнения поверхности сорбента, K – константа адсорбционного равновесия, a_{\max} – предельное содержание сорбата на единице поверхности в заполненном монослое. Изотерма Ленгмюра имеет вид кривой с насыщением. Крутизна начального участка при прочих равных условиях определяется величиной константы равновесия K .

Для обработки экспериментальных данных уравнение Ленгмюра удобно представить в координатах прямой линии (7), из параметров которой находят a_{\max} и K :

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{Ka_{\max}} + \frac{C}{a_{\max}}, \quad (7)$$

3) изотерма Фрейндлиха. Уравнение этой изотермы имеет вид (8):

$$a = K_{\Gamma} C^{1/n}, \quad (8)$$

где n – эмпирический коэффициент. Широкое практическое применение изотерма Фрейндлиха находит преимущественно для описания адсорбции из разбавленных растворов на неоднородных поверхностях;

4) изотерма Фаулера-Гугенгейма. Эта изотерма учитывает осложнения, вызванные взаимодействием адсорбированных компонентов между собой (9):

$$C = \left[\frac{\Theta}{K(1-\Theta)} \right] \exp\left(\frac{-\Theta K_1}{RT}\right). \quad (9)$$

В данном уравнении (9) первый член в квадратных скобках – уравнение Ленгмюра с константой K , характеризующей взаимодействие адсорбат-адсорбент, а константа K_1 в экспоненте характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбат-адсорбент в монослое.

Линеаризованная форма этого уравнения имеет вид (10):

$$\ln\left[\frac{\Theta}{1-\Theta}\right] - \ln C = \ln K + \frac{K_1\Theta}{RT}; \quad (10)$$

5) изотерма Фрумкина (логарифмическая). Уравнение имеет вид (11):

$$KC = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2\alpha\Theta), \quad (11)$$

где α – некоторая величина, характеризующая взаимодействие между адсорбированными частицами. В случае, если $\alpha > 0$ – сорбированные частицы отталкиваются от друг друга, если $\alpha < 0$ – частицы притягиваются;

6) изотерма Хилла-де-Бура. Уравнение этой изотермы во многом подобно предыдущему уравнению (11), и описывает сорбционные процессы превращения углеводородов на палладии (12):

$$KC = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) \exp(-2\alpha\Theta), \quad (12)$$

Эта изотерма описывает существенную роль физической делокализованной адсорбции в гетерогенных каталитических реакциях;

7) изотерма Парсона. Описывается уравнением (13):

$$KC = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{(1-\Theta)^2}\right) \exp(-2\alpha\Theta), \quad (13)$$

Изотермы Фрумкина, Хилла-де-Бура и Парсона относят к S- классу изотерм;

8) изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) описывается уравнением (14):

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} B \frac{p}{p_s}}{(1 - \frac{p}{p_s}) \left[1 + (B-1) \frac{p}{p_s} \right]}, \quad (14)$$

где Γ – величина адсорбции, моль/г, Γ_{\max} – максимальная емкость монослоя, моль/г, p – равновесное давление, Па, p_s – давление насыщенного пара, Па, B – константа, близкая по смыслу к константе Генри (15):

$$B = \frac{1}{RT} \exp(Q-L), \quad (15)$$

где Q – теплота адсорбции в первом слое, Дж/моль, L – теплота объемной конденсации, Дж/моль. Величина $(Q-L)$ называется «чистой» теплотой адсорбции в первом слое. При выводе уравнения БЭТ использованы допущения Ленгмюра, но дополнительно вводится учет межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбат.

В основу теории БЭТ положены допущения о том, что адсорбированные молекулы при формировании слоя не влияют друг на друга, и энергия адсорбции молекул в каждом слое постоянна и не зависит от степени его заполнения. Эта теория исходит из предпосылок, близких к положениям теории Ленгмюра, но распространяет этот механизм на все последующие слои;

9) изотерма Дубинина-Радушкевича является основой теории объемного заполнения микропор. Линеаризованная форма этого уравнения (16) имеет вид:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left[\ln(p_s/p) \right]^2, \quad (16)$$

где Γ – количество вещества, адсорбированного при относительном давлении p_s/p , или относительных концентрациях C/C_s , моль/г, $\Gamma_0 = W_0/V$ – предельная величина адсорбции в микропорах, моль/г, W_0 – удельный объем микропор, см³/г, β – коэффициент подобия, отражающий отношения характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров, E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара, Дж/моль. При этом нужно учитывать, что характеристическая энергия адсорбции вещества возрастает с уменьшением размера микропор.

В 1947 году М.М. Дубинин опубликовал работу по адсорбции на АУ. Новый подход развивал представления теории Поляни и создавал основу для описания адсорбции паров на углеродных и других микропористых сорбентах. Основу будущей теории объемного заполнения микропор составляет так называемое уравнение Дубинина-Астахова (17):

$$a = a_0 \exp\left[-(A/\beta E_0)^n\right], \quad (17)$$

где $A = -(\Delta G_{адс}) = RT \ln(p/p_s)$ – термодинамический потенциал адсорбции, $n = 1.3$ – коэффициент, характеризующий энергетическую неоднородность сорбента. С возрастанием значения n неоднородность увеличивается.

Теория М.М. Дубинина не ограничивается учетом объемного заполнения микропор. Уравнение Дубинина-Радушкевича-Каганера (18) описывает адсорбцию на непористых поверхностях:

$$a = a_0 \exp\left[-(A/\beta E_0)^2\right]. \quad (18)$$

Это уравнение считается альтернативным вариантом теории БЭТ, однако значения a_0 , рассчитанные по ДРК и БЭТ, могут различаться.

Таким образом, процесс сорбции может быть описан различными изотермами. Но на практике для исследования сорбции на углеродных материалах, наиболее приемлемыми являются уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ [79, 150].

1.6 Выводы по разделу

На основании проведенного литературного обзора можно заключить:

- загрязнение водоемов токсичными металлами (ТМ), в частности ионами кадмия, является актуальной проблемой для многих регионов мира. Для ее решения предлагается много различных методов, наиболее перспективным из которых является сорбционное концентрирование на мезопористых углеродных материалах, благодаря их уникальным физико-химическим свойствам (химическая устойчивость, механическая прочность, развитая поверхность, пористость и наличия поверхностных функциональных групп);
- модификации, направленные на развитие текстурных особенностей и функциональных групп (таких как окисление, импрегнирование гуминовых кислот и другие) позволяют значительно повысить эффективность сорбционного извлечения компонентов смесей;
- для установления механизма сорбции и стадий, лимитирующих скорость процесса, включая массоперенос и химическую реакцию, используют различные кинетические модели, из которых для процессов адсорбции на углеродных материалах наиболее широкое применение находят модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков;

- на углеродных материалах чаще всего проводят сорбцию из жидких сред, в которых наряду с молекулярной адсорбцией (физической сорбцией) могут проходить процессы комплексообразования и ионного обмена (хемосорбция). Для исследования сорбции на углеродных материалах, наиболее приемлемыми являются уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Стоит отметить, что в литературе встречаются лишь отрывочные сведения относительно способов закрепления или агломерации высокоэффективных сорбентов, которые, как правило, оказываются в дисперсном состоянии, что затрудняет их технологическую реализацию в виду необходимости разделения фазы сорбент-раствор.

2 Объекты и методология исследований

2.1 Объекты исследований

Объектами исследований были модифицированные углеродные материалы НУМС, полученные из УМ (таблица 2.1) марки «Техносорб», производства Омского КТИТУ, полученные нанесением пиролитического углерода на частицы сажи, с последующей активацией и имеющие турбостратическую структуру, состоящие из частиц фракций 0.5-0.7 мм и 1.6-3.2 мм, с удельной поверхностью 300-600 м²/г, ρ - 2.02 г/см³ и высокой чистотой материала (Fe - 0.125-0.15 % ; Al - 0.025-0.035 % ; Si - 0.005 % ; K - 0.06 - 0.075 % ; Ca - 0.125 - 0.15 мас. % по данным АЭС). Модификатор – гуминовые кислоты (НА), полученные из бурого угля (Итатское месторождение, Кемеровская область) [168].

Таблица 2.1 – Характеристики УМ

Показатель	УМ	Метод анализа
Гранулометрический состав: массовая доля остатка на сите с диаметром отверстий 5.0 мм, %, не более 2.0 мм, %, не менее 1.0 мм, %, не более менее 1.0 мм, %, не более фракция 0.315-1.25 мм	25 70 5	По ГОСТ 16187-70 ГОСТ 10900-84
Адсорбционная активность по йоду, % не менее Йодное число мг/г	200-220	По ТУ 6-16-1917-74
Прочность гранул при истирании, %/мин, не менее	70	По ГОСТ 16188-70
Механическая прочность на раздавливание, МПа, не менее	25,0-30.0	
Массовая доля влаги, %, не более	5	По ГОСТ 12597-67
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0.50	По ГОСТ 16190-70
$A_{БЭТ}$, м ² /г	440-600	По ГОСТ 10898.5-84
ΣV пор по воде, см ³ /г	0.7-1.1	
$V_{мез}$, см ³ /г	0.4-0.5	

2.2 Методы исследования

Элементный анализ проводили с использованием анализатора Euro EA 3000 (C, H, N) и спектрометра GRAND (до 20 элементов).

Измерение удельной поверхности проводили на приборе Сорбтометр-М. Для этого использовали 5-ти точечный метод низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (в области относительных давлений $P/P_0 = 0.05-0.20$, где P_0 - давление насыщенных паров азота при 77 К). Навески материалов (0.1...0.5 г) предварительно высушивали в токе азота в течение 1 ч при температуре 100°C.

Электронная микроскопия. Морфологию и строение нано- и микрофрагментов строения углеродных частиц изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием прибора BS-350 Tesla (Brno, ЧССР), позволяющего получать изображения объектов с увеличением до 1500000 раз.

Текстурные характеристики образцов изучали при построении изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (в области относительных давлений $P/P_0 = 0.05-1$). Полученная гистограмма распределения пор по размерам мезопористого углеродного материала МС, рассчитывалась автоматически прибором в соответствии с данными Брокхоффа и де Бура.

Для оценки вклада поверхности в процесс связывания УМ гуминовых кислот при механохимической активации были изучены удельные поверхности и распределение пор по размерам полученных материалов.

Качественное определение состава ПФГ проводили при помощи метода ИК-спектроскопии. **ИК-Фурье спектры** записывали на спектрометре SCIMAR FTS 2000 в диапазоне 4000-400 см^{-1} . Образцы для ИК-исследований таблетировали (навески 0.4-2.0 мг) в KBr.

Исследование кислотно-основных свойств. Для определения природы кислотно-основных свойств и точки нулевого заряда (pH_{pzc}) использовали метод равновесий в растворе [169]. Навески образцов (50 мг) помещали в стеклянные стаканчики, содержащие 50 мл деаэрированного 0.01 М KNO_3 с различными

величинами рН (от 2 до 12) и перемешивали. Полученные суспензии ставили в герметичный бокс с атмосферой азота и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. По истечению времени измеряли конечное значение рН (Мультитест).

Определение общего количества протон-содержащих центров (количество ПФГ, способное к ионному обмену в процессе сорбции) проводили с использованием метода кондуктометрического титрования [170]. Суспензии (50 мл), содержащие 0.5 г сорбентов в 0.01 М KNO_3 , титровали 1 М KOH и 1 М HNO_3 . По полученным значениям электропроводностей строили график как функцию от объема титранта. Точку эквивалентности находили при пересечении прямых.

Для того, чтобы получить более детальную информацию о природе и концентрации отдельных ПФГ проводили потенциометрическое титрование суспензии сорбента и анализировали полученные результаты в программной среде Protokit [171]. Для этого суспензию предварительно протонированного сорбента, навеска которого составляла 1.0 г в 50 мл 0.01 М KNO_3 в качестве фонового электролита, титровали 1.0 М KOH . Эту процедуру проводили дважды в атмосфере азота в диапазоне рН от 2.7 до 9.8 при комнатной температуре (20 ± 1) °С с использованием рН-метра (Multitest, Россия) с погрешностью (± 0.003) рН.

Определение концентрации ионов Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) и Cu(II) проводили в трех параллелях с использованием вольт-амперометрического оборудования ТА-4 и ТА-Универсал. Относительная погрешность измерения – 5%.

2.3 Синтез гибридных сорбентов

2.3.1 Окисление углеродного материала марки НУМС

Ранее, авторами [172] было установлено, что окисление УМ марки «Техносорб» наиболее эффективно при использовании 30% раствора пероксида водорода и температуре 70°С.

Для окисления УМ перексидом водорода стеклянный стакан вместимостью 1000 мл помещали в термостат (70°C) и вносили при перемешивании навеску 100 г УМ и порциями по 25 мл (суммарный объем 250 мл) 30%-ного раствора H_2O_2 . По окончании выделения газа суспензию углеродного материала (НУМС-70-30 или МС) фильтровали через бумажный фильтр, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 150°C в течение 120 минут.

2.3.2 Поиск оптимальных условий синтеза гибридных сорбентов на основе НУМС и ГК методом механохимии

Для создания на поверхности эффективных центров сорбции модифицирование материалов МС с гуминовыми кислотами (МС-НА) осуществляли в планетарной мельнице АГО-2С с использованием металлических шаров $d = 5$ мм, массой 200 г в течение 10 минут [173]. Ускорение составляло 300 м²/с. Ротор мельницы охлаждался водопроводной водой.

С целью определения оптимального соотношения МС – НА было наработано несколько серий гибридных сорбентов: 10%, 25%, 50%, 60%, 75% и 90% по ГК.

Полученные порошки фракцией около 100 мкм высушивали при 100°C в течение 120 минут. Данные материалы анализировали методами кондуктометрического титрования ПФГ, БЭТ и определяли предельную емкость по ионам Cd^{2+} (0.05 г материала, рН = 7, $C_{Cd^{2+}} = 50$ мг/л).

После выбора оптимального соотношения проанализировали влияние времени синтеза образцов на их характеристики (увеличили до 20 и 30 минут).

Для создания дополнительных центров сорбции, исходную гуминовую кислоту окисляли 5% (НА5) и 15% (НА15) перексидом водорода в присутствии 1М HCl при температуре 40-60°C в течение 2 часов. После окисления проводили

активацию в планетарной мельнице согласно выбранным условиям синтеза (образцы **МС-НА5** и **МС-НА15**).

2.3.3 Закрепление модифицированных углеродных материалов на каркасных матрицах

В виду того, что получаемые в ходе исследований материалы представляют собой в основном порошки фракцией 100 мкм и менее, для некоторых последующих экспериментов возникла необходимость их иммобилизации на пористых инертных матрицах. В качестве такой матрицы были выбраны два принципиально разных материала - инертный синтепон 150 г/м² марки «иглопробивной» и органический материал в виде высушенного мха (**RM**) *Polytrichum commune*, который благодаря наличию собственных ПФГ может принимать участие в сорбционных процессах.

В качестве закрепителя применяли суспензию фторопласта Ф-4Д (ТУ 6-05-1246-81). Закрепление сорбентов на матрицах осуществляли следующим способом:

Синтепон (7x8 см) или **RM** (5 г) помещали в суспензию гибридного сорбента ($m = 1$ г, $V = 25$ мл) и Ф-4Д (0.025 мл). Через 10 минут материал извлекали и высушивали на бумажном фильтре. Масса закрепленного сорбента варьировалась 0.95...1 г, потерь массы до и после промывки дистиллятом не наблюдалось. Таким образом, были получены закрепленные сорбенты **МС-НА***, **МС-НА5***, **РН**. Для создания пластин с большим количеством закрепленного гибридного сорбента использовали метод масштабирования (для получения требуемой массы сорбента в конечном материале кратно увеличивали площадь пластин синтепона, объем воды и добавок Ф-4Д).

2.4 Изучение процессов сорбции Cd^{2+}

2.4.1 Изучение сорбционной емкости гибридных сорбентов

В виду того, что зачастую такие металлы как Cu, Zn и Pb сопутствуют Cd в сточных водах, они были выбраны в качестве металлов сравнения. Сорбционную емкость по Cu(II) и Pb(II) изучали при pH 5.0 и 6.0, Zn(II) при pH 5.0, 6.0 и 7.0 и Cd(II) при pH 5.0, 6.0, 7.0 и 8.0. Выбор исходной концентрации иона и значений pH определялся возможностью гидролиза этих металлов; оценка этих параметров производилась на основе предварительного химико-термодинамического моделирования с использованием программного обеспечения MINTEQA [174].

Навески сорбентов MC-NA, MC-NA5 и MC-NA15 массой 50 мг помещали в 100 мл фонового раствора 0.01 M KNO_3 и выдерживали в течение 2 часов. Рабочие растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ были получены путем разбавления стандартных исходных растворов. Начальные концентрации металлов варьировались от 50 мг/л до 80 мг/л. pH корректировали микродобавками 0.1 M HNO_3 и HCl . Через 3 часа после начала эксперимента, аликвоту раствора фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм (~ 1 мл). Содержание металла в фильтрате анализировали с использованием метода инверсионной вольтамперометрии (ГА-Универсал) в трех параллелях. Равновесную концентрацию металла q_e (мг/г) вычисляли по формуле (19):

$$q_e = \frac{(C_i - C_p) \cdot V}{M}, \quad (19)$$

где q_e – сорбционная емкость, мг/г, C_i (мг/л) и C_p (мг/л) – исходная и равновесная концентрации ионов металлов соответственно, V – объем раствора (л), M – масса сорбента.

2.4.2 Кинетика сорбции ионов металлов на гибридных сорбентах

Навески сорбентов 50 мг помещали в 100 мл фонового раствора 0.01 М KNO_3 и выдерживали в течение 2 часов. Рабочие растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ были получены путем разбавления исходных солей металла. Кинетические исследования для всех металлов проводились при комнатной температуре (20°C), перемешивании (200 об/мин) и постоянном $\text{pH} = (6.00 \pm 0.02)$, который поддерживался микродобавками HNO_3 или KOH . Начальные концентрации металлов составляли 30...50 мг/мл. В промежутки времени 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90, 120 и 180 минут после введения металлов аликвоту раствора фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм (~ 1 мл).

Концентрацию металла q_t (мг/г) на момент времени t вычисляли по формуле (20):

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{M}, \quad (20)$$

где q_t – сорбционная емкость, мг/г в момент времени t , C_i (мг/л) и C_t (мг/л) – исходная и текущая концентрации ионов металлов соответственно, V – объем раствора (л), M – масса сорбента.

2.4.3 Построение изотерм сорбции

Навески сорбентов МС-НА5 и МС-НА15 по 50 мг помещали в 100 мл фонового раствора 0.01 М KNO_3 и выдерживали в течение 2 часов. Рабочие растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ были получены путем разбавления исходных солей металла. Изучение изотерм для всех металлов

проводились при комнатной температуре (20°C), перемешивании (200 об/мин) и постоянном рН = (6.00±0.02), который поддерживался микродобавками HNO₃ или КОН.

Для получения экспериментальных изотерм адсорбции стартовые концентрации Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) варьировались от 0.5 мг/л до 50...70 мг/л.

Экспериментальные данные были проанализированы с помощью нелинейных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (уравнения 21 и 22 соответственно):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (21)$$

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}}, \quad (22)$$

где q_m – максимальная сорбционная емкость в мг/г.

2.4.4 Оценка возможности многократного использования сорбентов для извлечения металлов из сточных вод

Возможность многократного использования гибридных сорбентов в виде погружных устройств при обработке модельных сточных вод изучалась в последовательных циклах адсорбции-десорбции. Высушенную пластину синтепона (7×8 см) с закрепленным 1 г МС-НА5 фиксировали вертикально в стеклянном стакане со 100 мл дистиллированной воды, где при перемешивании выдерживали в течение 2 часов при рН 3.5. Затем вводили растворы металлов доводя общий объем до 150 мл. Начальные концентрации полиметалльного

раствора составляли 30, 30, 30 и 15 мг/л для Cu(II), Pb(II), Zn(II) и Cd(II) соответственно. Содержимое перемешивали при 100 об/мин в течение 3 часов с постепенным регулированием pH до 6.0 с помощью 0.1 М KOH. Затем матрицу удаляли и промывали дистиллированной водой для последующей десорбции металлов с 0.05 М HNO₃ при конечном значении pH 1.5. Эту процедуру проводили в течение пяти последовательных циклов сорбции-десорбции.

2.5 Оценка возможности применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов

Для проведения натуральных экспериментов применяется метод мезомоделирования [175]. Мезокосмы, выполненные из полиэтиленовой пленки, устанавливаются одновременно, отсекая слой воды ($V = 2\text{ м}^3$) от поверхности до дна ($H = 3$ м). Для моделирования загрязнения в мезокосмы вводятся растворы Zn(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ и Cd(NO₃)₂. Один из мезокосмов является фоновым, в оставшиеся мезокосмы вводятся сорбенты в виде порошка, с расчетом на образование взвеси с концентрацией 50 мг/л.

Для сбора оседающих осадков используются седиментационные ловушки, которые опускаются на дно каждого мезокосма таким образом, чтобы верхний край находился в 40 см над дном. Ловушки периодически поднимаются, осевший осадок высушивается, взвешивается и используется для определения концентрации Me и органического углерода. По данным о соотношении площади ловушки и дна рассчитывается количество выведенных Me и органического углерода.

Для контроля изоляции мезокосмов от внешней воды, вводится добавка нейтральной соли (NaHCO₃), что приводит к изменению электропроводности воды примерно в 1.5 раза. Как правило, в большинстве мезокосмов установленное значение электропроводности сохраняется до конца эксперимента. Для тех

мезокосмов, в которых наблюдается снижение электропроводности, эксперимент прекращается, поскольку наличие водообмена может быть причиной утечки части Me за пределы мезокосма.

На протяжении всего эксперимента в мезокосмах измеряют значения рН и концентрацию Me в растворе (Me_w) и на взвеси (Me_s). Пробы воды отбираются с трех глубин (поверхность, 1.5 м и 2.5 м) на рассвете, в середине дня и на закате, параллельно измеряя их рН. Данные по суточной динамике рН служат основой для оценки величины суточной первичной валовой продукции (P). Для определения количества металлов, равные объемы (50 мл) с разных глубин смешиваются и фильтруются через мембранный фильтр. В фильтрате сразу же измеряется величина Me_w методом инверсионной вольтамперометрии. Анализируется не менее 3 параллельных проб. Фильтр с осадком служит для определения Me_s после десорбции с него металлов в концентрированной азотной кислоте при нагревании [175].

Полученные результаты позволяют судить о влиянии добавок металлов и сорбентов на естественные сообщества, определить эффективность сорбентов в условиях натурального моделирования, возможность возобновления жизнедеятельности микроорганизмов после детоксикации мезокосма.

МС и МС-НА

Натурные эксперименты с использованием четырех идентичных мезокосмов ($V = 2000$ л, $H = 3$ м) выполнялся на участке Новосибирского водохранилища летом 2012-2016 гг. Мезокосмы изолировали участок реального водоема с сохранением естественного состава воды (таблица 2.2, [176]), сообществ водных организмов, температуры, освещенности и их градиентов по глубине и по времени суток.

Таблица 2.2 – Ионный состав воды Новосибирского водохранилища

Ca^{2+} , mg/L	Mg^{2+} , mg/L	Na^+ , mg/L	K^+ , mg/L	HCO_3^- , mg/L	SO_4^{2-} , mg/L	Cl^- , mg/L	NO_3^- , mg/L	Zn^{2+} , $\mu g/L$	Cu^{2+} , $\mu g/L$	Cd^{2+} , $\mu g/L$	Pb^{2+} , $\mu g/L$
18.7	5.6	4.8	0.2	91.5	8.3	2.5	0.6	23	5	0.16	1.2

Из таблицы видно, что основными катионами являются Ca^{2+} и Mg^{2+} , основным анионом является HCO_3^- , а концентрации потенциально вредных металлов (Cd, Cu, Pb, Zn) являются низкими.

На дно мезокосмов опускали седиментационные ловушки для отбора проб осевших осадков. В мезокосмы 1, 2 и 3 вводили растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ из расчета 1000, 500 и 100 мг/л для Zn, Cu и Cd, соответственно. Мезокосм № 1 служил в качестве контроля, в мезокосм № 2 дополнительно вводили сорбент МС, а в мезокосм № 3 – МС-НА из расчета по 50 мг/л. В фоновый мезокосм № 4 металлы и сорбенты не вводили, он использован для оценки продукционной активности естественного сообщества фитопланктона. Эксперименты проводили на протяжении 16 суток, данные для мезокосма № 2 ограничены 12 сутками из-за нарушения его герметичности при ухудшении погодных условий.

Ежесуточно (на рассвете, в 16 час и на закате) батометром отбирали пробы воды с трех глубин (поверхность, 1.5 и 2.5 м), в которых сразу измеряли рН. Эти данные служили для оценки валовой суточной продукции **P** (интегрального показателя продукционной активности) фитопланктона по методике [175, 177]. Пробы, отбравшиеся на рассвете, использовались для измерения текущей концентрации металлов в растворе C_w и на взвесах C_s . Для этого их усредняли и фильтровали на мембранном фильтре 0.45 мкм (МФАС-ОС-2). Фильтр с осадком обрабатывали 0.1 М HNO_3 на водяной бане (1 час) для десорбции металлов, раствор сразу использовали для определения C_s . Определение C_w и C_s выполняли в трех параллельных пробах методом инверсионной вольтамперометрии (ТА-4).

На протяжении экспериментов дважды (через 6 и 16 суток) поднимали седиментационные ловушки для отбора проб осевших осадков. После первого отбора ловушки вновь возвращали на дно мезокосмов. Осадки отфильтровывали, высушивали и взвешивали. Зная соотношение площадей ловушек и дна мезокосмов, рассчитывали общее количество осадков, осевших в каждом мезокосме. Часть осадков анализировали на содержание металлов аналогично

анализу фильтров с взвесями. Эти данные позволяли оценить количество металлов, выведенных с осадками в первой и второй фазах эксперимента.

Эффективность удаления Cd(II), Zn(II) и Cu(II) из загрязненного водоема образцами биосорбента (мох *Politrychum Commune*) **RM** и с закрепленным на его поверхности **МС-НА – МН** изучалась аналогично – с применением метода мезомоделирования. Эксперименты были проведены летом 2014 года на территории Новосибирского водохранилища. В ходе экспериментов температура воды варьировалась от 17 до 20°C, а pH воды варьировался от 7.3 до 7.7. Три идентичных миникосма были сделаны из прозрачной полиэтиленовой пленки (0.2 мм) в виде мешков (диаметр 1 м, высота 1.5 м). Каждый мешок заполняли природной водой (250 л), затем верхний край пленки фиксировали на кольце, которое было на 20-30 см выше уровня воды. Верхняя часть миникосма была открыта, закрытая часть находилась на дне резервуара (60-70 см). «Мягкая» конструкция миникосмов обеспечивала возможность перемешивания его содержимого, аналогично перемешиванию внешней среды. В качестве контроля использовался один миникосм. В миникосмы добавили растворы Cd(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂ с начальными концентрациями 0.2, 2.0 и 1.0 мг/л, соответственно. Затем «пучки» больших агрегатов сорбентов (по 130 граммов каждый) помещали во внутренний объем миникосмов. В течение экспериментов (10 дней) образцы воды отбирали для анализа остаточной концентрации металла. Сорбенты извлекали после завершения экспериментов. Их сушили и обрабатывали 0.05 М HNO₃ для определения количества адсорбированных металлов.

Возможность многократного применения закрепленного гибридного сорбента **МС-НА5** для очистки загрязненных водоемов в оценивалась летом 2016 года на Новосибирском водохранилище с использованием метода мезомоделирования. В ходе экспериментов pH воды варьировался от 7.5 до 8.6. Химико-термодинамическое моделирование (программное обеспечение MINTEQ [174]), связанное с изменениями форм металлов в воде такого состава и таким pH, показало, что введение дополнительных Cu(II), Pb(II) и Zn(II) сопровождается

образованием и седиментацией твердой фазы (карбонаты и гидроксиды). Чтобы этого избежать, природную воду в миникосмах подкисляли HCl до pH 5.9 и 6.9 в первом и втором экспериментах, соответственно. Распределение форм металлов в зависимости от pH приведено в приложении А.

Три идентичных миникосма, каждый диаметром 1 м и высотой 1.5 м, были изготовлены из прозрачной полиэтиленовой пленки толщиной 0.2 мм. Каждый мешок заполнялся 200 литрами естественной воды. В первом эксперименте к каждому миникосму добавляли растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с начальными концентрациями Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) 0.2, 1.0, 1.0 и 2.0 мг/л соответственно, при pH (5.9 ± 0.1). Растворы Cd(II) и Zn(II) были добавлены к миникосмам во втором эксперименте при pH (6.9 ± 0.1). Один миникосм был контрольным, а матрица размером 60×60 см с MC-NA5 была помещена в два других мезокосма. Через 4 дня эксперимента матрицы с сорбентами удаляли и обрабатывали 0.05 М HNO_3 для десорбции металлов, промывали природной водой и снова помещали в миникосмы, где концентрации металлов доводили до исходного уровня. Такие циклы повторялись три раза для первого эксперимента и дважды для второго эксперимента. На протяжении всего эксперимента отбирали пробы воды для анализа остаточной концентрации металлов.

2.6 Выводы по разделу

Таким образом, в качестве основных объектов исследования были выбраны углеродные материалы НУМС, полученные из УМ марки «Техносорб», производства Омского КТИТУ, полученные нанесением пиролитического углерода на частицы сажи, с последующей активацией и имеющие турбостратическую структуру; гуминовые кислоты, полученные из бурого угля (Итатское месторождение, Кемеровская область) в качестве модификатора для

серии синтезов гибридных материалов методом одностадийной механохимической активации.

После подбора оптимальных условий синтеза полученные образцы охарактеризовывали физико-химическими методами анализа, включающими: элементный анализ, измерение величины удельной поверхности, электронную микроскопию, распределение пор по размерам, ИК-Фурье спектроскопию, определение точки нулевого заряда (pH_{pzc}), кислотно-основную титриметрию.

На исследуемой серии образцов изучали процессы сорбции ионов $Cd(II)$, включающие кинетику и построение изотерм сорбции для определения лимитирующей стадии и механизма адсорбции; оценивали возможность многократного использования сорбентов для извлечения металлов из модельных растворов.

В условиях натурального эксперимента оценивали 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»).

3 Синтез, физико-химические и сорбционные свойства гибридных материалов

3.1 Разработка параметров синтеза гибридных материалов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот методом механохимии

Синтез серии образцов на основе окисленного пероксидом водорода НУМС-70-30 (МС) с разным массовым содержанием гуминовых кислот (НА) (10%, 25%, 50%, 60%, 75% и 90%) проводили в соответствии с разделом 2.3.2.

Полученные материалы анализировали методами низкотемпературной адсорбции азота при 77 К ($S_{уд}$ по БЭТ), кондуктометрического титрования ПФГ и определяли предельную емкость по ионам Cd^{2+} (0.05 г материала, pH = 7, $C_{Cd^{2+}} = 50$ мг/л).

Для измерения величины удельной поверхности ($S_{уд}$) использовали 5-ти точечный метод низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (в области относительных давлений $P/P_0 = 0.05-0.20$, где P_0 - давление насыщенных паров азота при 77 К). Навески материалов (0.1...0.5 г) предварительно высушивали в токе азота в течение 1ч при температуре 100°C.

В таблице 3.1 приведены результаты экспериментов по определению величин удельной поверхности модифицированных материалов.

На рисунке 3.1 представлены зависимости величин удельной поверхности модифицированных материалов от % содержания гуминовых кислот.

Полученная зависимость $S_{уд}$ – % ГК явно не является линейной. Наибольшее отклонение наблюдается для образцов 50% (104.9 м²/г), 75% (35.6 м²/г) и 90% (12.4 м²/г). Если бы материалы представляли механическую смесь компонентов, мы бы наблюдали $S_{уд}$ как функцию аддитивности удельных поверхностей исходных веществ (316.3 м²/г для МС и 9.9 м²/г для НА), тогда бы данная величина составила, например 163 м²/г для 50%.

Таблица 3.1 – Результаты определения удельной поверхности

Материал	$S_{уд}$, м ² /г
МС	316.3±15.8
МС-НА (10%)	258.0±12.9
МС-НА (25%)	208.2±10.4
МС-НА (50%)	104.9±5.2
МС-НА (60%)	78.4±3.9
МС-НА (75%)	35.6±1.8
МС-НА (90%)	12.4±0.6
НА	9.9±0.5

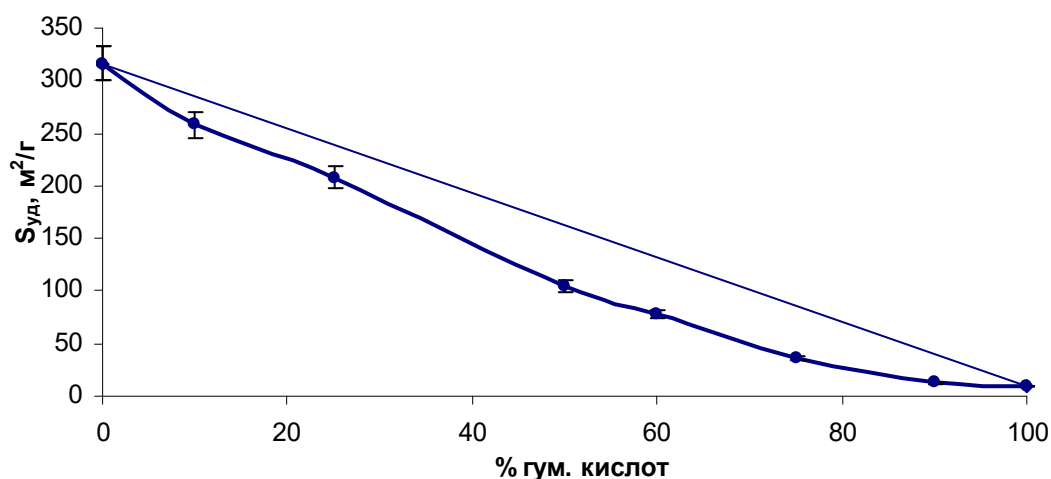


Рисунок 3.1 – Зависимость величины удельной поверхности гибридных материалов от массового содержания гуминовых кислот в их составе

Существенное отклонение от аддитивности свидетельствует о непосредственном взаимодействии исходных компонентов, например внедрении ГК в поры МС и получении **гибридного материала**, обладающего основными свойствами образующих его веществ.

Следующим этапом исследований было определение общего количества ПФГ титриметрическими методами.

В данном случае преимуществом кондуктометрического титрования является экспрессность оценки суммарного количества ПФГ, а также визуальное

определение растворимости ГК при увеличении рН вследствие микродобавок 1 М КОН. Появление бурого окраса суспензии при увеличении рН > 7 (поскольку ГК растворимы уже в слабощелочных растворах) свидетельствовало бы об отсутствии какого-либо взаимодействия между исходными компонентами гибридного сорбента и он бы представлял лишь механическую смесь двух веществ.

Суспензии (50 мл), содержащие 0.5 г сорбентов в 0.01 М KNO_3 , титровали при перемешивании (200 об/мин) 1 М КОН и 1 М HNO_3 . Измеренные значения электропроводности откладывали на графике как функцию от объема титранта. Точку эквивалентности находили при пересечении прямых для каждого титранта, а суммарную концентрацию титруемых кислотно-основных ПФГ получали суммированием результатов титрования.

В таблице 3.2 представлены результаты кондуктометрического титрования определенных ПФГ для разного % мас. содержания гуминовых кислот в гибридном материале.

Таблица 3.2 – Результаты кондуктометрического титрования

Материал	ПФГ, ммоль/г
МС	0.35±0.02
МС-НА (10%)	0.47±0.03
МС-НА (50%)	1.28±0.06
МС-НА (75%)	1.84±0.09
МС-НА (90%)	2.28±0.11

По полученным данным была построена графическая зависимость (рисунок 3.2).

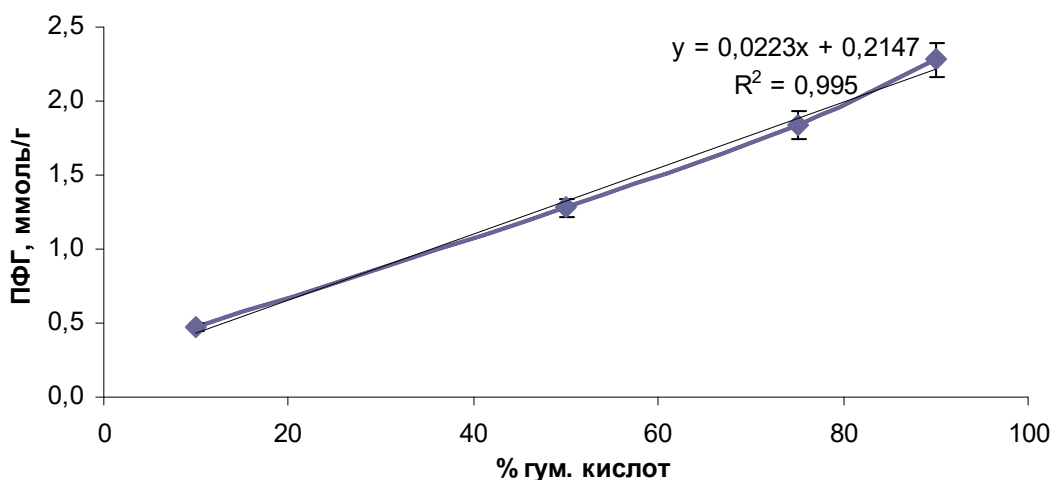


Рисунок 3.2 – Зависимость количества ПФГ гибридных материалов от массового содержания гуминовых кислот в их составе

Из рисунка 3.2 видно, что с увеличением содержания гуминовых кислот в составе модифицированных образцов, количество титруемых ПФГ (при рН от 3 до 9) практически линейно, с высокой степенью корреляции – 0.995. Оно возрастает от 0.47 ммоль/г для МС-НА-10% до 2.28 ммоль/г для МС-НА-90%, в то время как для исходного МС концентрация ПФГ составляет 0.3...0.5 ммоль/г. Увеличение концентрации ПФГ в сорбентах, содержащих НА, может положительно отразиться на их сорбционной емкости к **катионам кадмия** и других металлов. Здесь стоит отметить, что растворение НА для образца МС-НА-90% начало наблюдаться при рН > 8, для МС-НА-75% при рН > 9 и >10...11 для всех остальных вариаций, в то время как исходная НА проявляет первые признаки растворения при рН > 7.5.

Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что в процессе механохимической активации действительно наблюдается взаимодействие между исходными компонентами МС и НА, которое приводит к стабилизации гуминовых кислот в гибридном сорбенте.

Эксперименты по сорбции проводили следующим образом: навески материалов (0.05 г) помещали в стеклянные стаканчики с 95 мл 0.01 М KNO_3 , выдерживали при рН = 7 в течение 2 часов, вводили ионы кадмия в виде его

раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ до концентрации 50 мг/л, довели объем раствора до 100 мл, корректировали pH (начиналось подкисление вследствие ионного обмена между протонами ПФГ и Cd^{2+}) и анализировали через 3 часа методом ИВА остаточную концентрацию ионов в фильтрате раствора.

В таблице 3.3 приведены результаты экспериментов по определению предельной сорбционной емкости ионов кадмия модифицированными материалами.

Таблица 3.3 – Сорбционная емкость материалов по ионам Cd^{2+}

Материал	q , мг/г
МС	3.5 ± 0.2
МС-НА (10%)	28.3 ± 1.4
МС-НА (25%)	33.3 ± 1.7
МС-НА (50%)	48.7 ± 2.4
МС-НА (60%)	54.1 ± 2.7
МС-НА (75%)	61.5 ± 3.1
МС-НА (90%)	68.5 ± 3.4

На рисунке 3.3 представлена зависимость сорбционной емкости (q , мг/г) от состава гибридного материала.

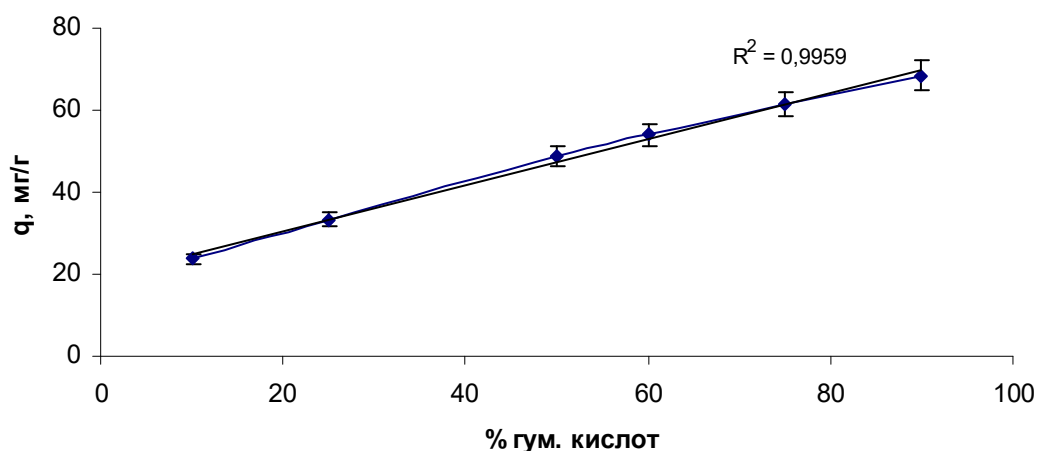


Рисунок 3.3 – Зависимость сорбционной емкости по Cd^{2+} от состава гибридного материала

Сорбционная емкость гибридного материала к ионам кадмия находится в прямой зависимости от содержания НА и возрастает от 23.8 мг/г для 10% до 68.5 мг/г для 90% содержания гуминовых кислот в составе гибридного материала, а для сорбента МС она составляет 3.5-5.5 мг/г. Следует отметить, что, несмотря на взаимодействие НА с поверхностью МС, ПФГ являются доступными и активными центрами сорбции.

Таким образом, на основании устойчивости к вариациям pH раствора, величине удельной поверхности и сорбционной емкости к ионам Cd^{2+} для дальнейших исследований был выбран **гибридный сорбент**, содержащий 50% ГК – МС-НА.

Увеличение времени активации до 20 и 30 минут **не выявило** никаких отличий от предшествующих материалов.

3.2 Физико-химическая характеристика гибридных сорбентов

3.2.1 Элементный состав и удельная поверхность

Элементный анализ исходных и модифицированных материалов проводили с использованием анализатора Euro EA 3000 (С, Н, N) и спектрометра GRAND (до 20 элементов). Величину удельной поверхности определяли 5-ти точечным методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К.

В таблицах 3.4 и 3.5 представлены данные CHN-анализа, содержанию основных примесных элементов и величины удельной поверхности исходных (МС, НА) и гибридного материалов (МС-НА); гуминовой кислоты (НА) до и после окисления 5% и 15% пероксидом водорода.

Таблица 3.4 - Состав, удельная поверхность ($S_{уд}$) и суммарный объем пор ($V_{пор}$) сорбентов

Материал	Состав, % мас.								$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г
	C	H	N	Si	Ca	Mg	Fe	O*		
МС	96.5	0.15	0.08	0.16	0.02	0.01	0.02	3.06	316.3	0.42
НА	54.3	4.4	0.8	3.6	3.5	0.48	1.36	28.7	10.0	0.01
МС-НА	78.4	2.1	0.4	2.0	1.8	0.23	0.72	14.3	104.9	0.21

Примечание - *Содержание О рассчитывалось как разница между 100% и концентрацией всех остальных элементов.

Из таблицы 3.4 видно, что содержание элементов Н, N и О в мезопористом углеродном материале (МС) существенно ниже, чем в гуминовой кислоте (НА). Можно предположить, что количество кислород- и азотсодержащих функциональных групп (таких как карбоксильные, аминные, фенольные и другие) будет минимально в образце МС. После модификации гуминовой кислотой содержание Н, N и О в гибридном материале МС-НА возрастает, однако происходит резкое уменьшение удельной поверхности (от 316.3 до 104.9 м²/г для МС-НА) из-за агломерации частиц и сорбции гуминовой кислоты в порах. Содержание таких элементов, как Са, Mg и Fe в НА намного выше, чем в МС. Сравнивая их соотношение, можно оценить вклад НА примерно равный половине состава гибридного сорбента [19].

Таблица 3.5 - Состав, удельная поверхность ($S_{уд}$) и суммарный объем пор ($V_{пор}$) сорбентов

Материал	Состав, % мас.											$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г
	C	H	N	O*	S	Si	Ca	Mg	Fe	Na	P		
НА	54.3	4.4	0.8	28.7	<0.2	3.6	3.5	0.48	1.36	4.5	0.14	10.0	0.01
НА5	55.1	4.2	0.7	38.8	<0.2	0.06	0.18	0.06	0.77	0.11	0.005	11.5	0.01
НА15	52.3	4.2	0.5	41.5	<0.2	0.07	0.29	0.07	0.83	0.20	0.009	12.8	0.01

Примечание - *Содержание О рассчитывалось как разница между 100% и концентрацией всех элементов.

Содержание многих элементов, таких как Si, Ca, Mg, Na и P, значительно уменьшилось после окисления исходной НА в присутствии 1 М HCl; содержание железа уменьшилось в меньшей степени. Это свидетельствует об увеличении вклада протонированных ПФГ в НА5 и НА15. Можно предположить, что при связывании ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) роль этих функциональных групп будет больше для НА5 и НА15 за счет снижения конкуренции катионов (Ca, Mg, Na) относительно исходной НА. Удельная поверхность и общий объем пор НА5 и НА15 оставались практически неизменными после окисления НА.

3.2.2 Электронная микроскопия

На рисунках 3.4 и 3.5 представлены микрофотографии измельченного в механоактиваторе АГО-2С (10 мин, как и в п. 3.1) мезопористого углеродного материала НУМС-70-30 (МС) и гибридного материала МС-НА соответственно.

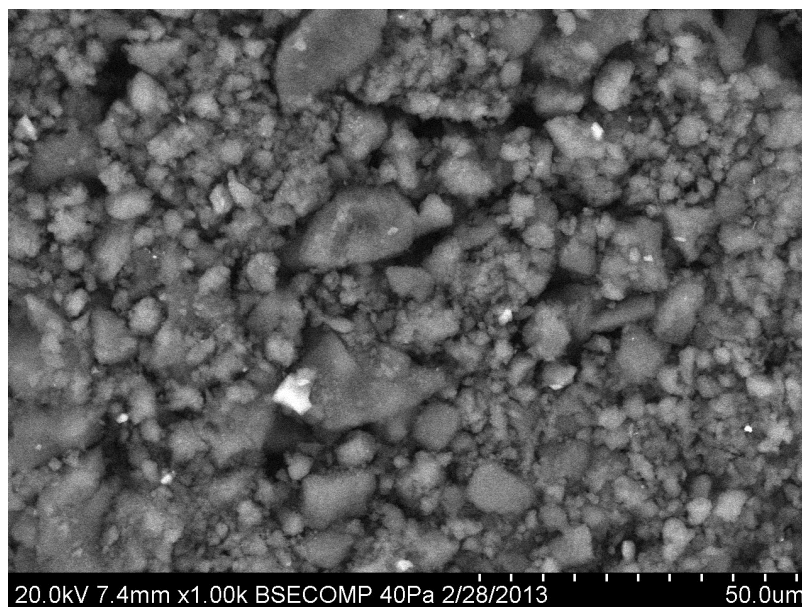


Рисунок 3.4 – Микрофотография МС

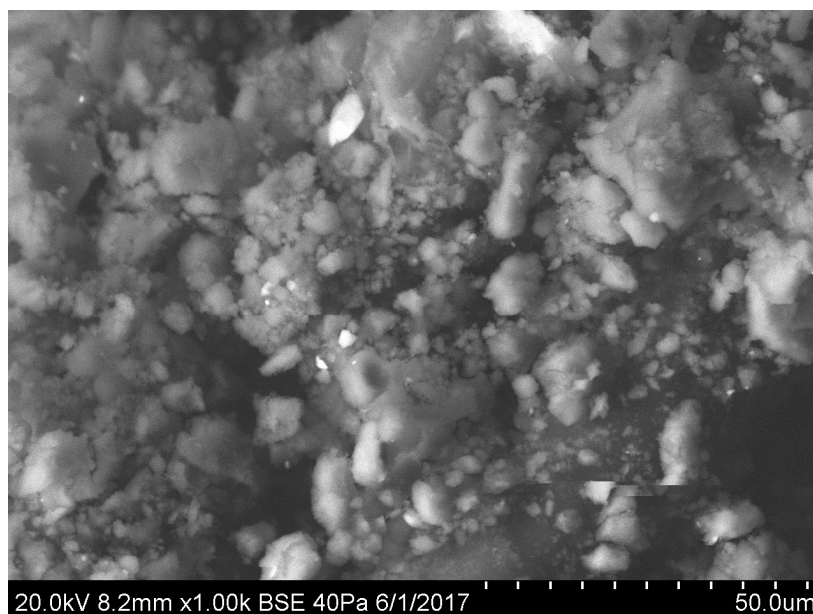


Рисунок 3.5 – Микрофотография гибридного материала МС-НА

На микрофотографиях как до (рисунок 3.4), так и после модификации НА (рисунок 3.5) можно заметить, что частицы МС обладают достаточно крупными размерами (до 100 μm), гибридный материал покрыт включениями агломератов НА (до 2...5 μm). Эти агломераты хорошо удерживаются на частицах МС после проведения титриметрических и сорбционных исследований, о чем свидетельствует рисунок 3.6.



Рисунок 3.6 – Микрофотография гибридного материала МС-НА (50%) после сорбции ионов Cd²⁺

Таким образом, метод электронной микроскопии позволяет идентифицировать агломераты ГК и их прочное закрепление на поверхности МС. На этом основании можно сделать вывод о том, что полученный материал **не является механической** смесью исходных компонентов.

3.2.3 Текстурные особенности

Текстурные характеристики образцов МС и МС-НА изучали при построении изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (в области относительных давлений $P/P_0 = 0.05-1$).

На рисунке 3.7 представлена изотерма низкотемпературной адсорбции азота. Рассчитанная из изотермы адсорбции величина удельной поверхности коррелирует с данными, полученными с использованием 5-ти точечного метода и равняется $316.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

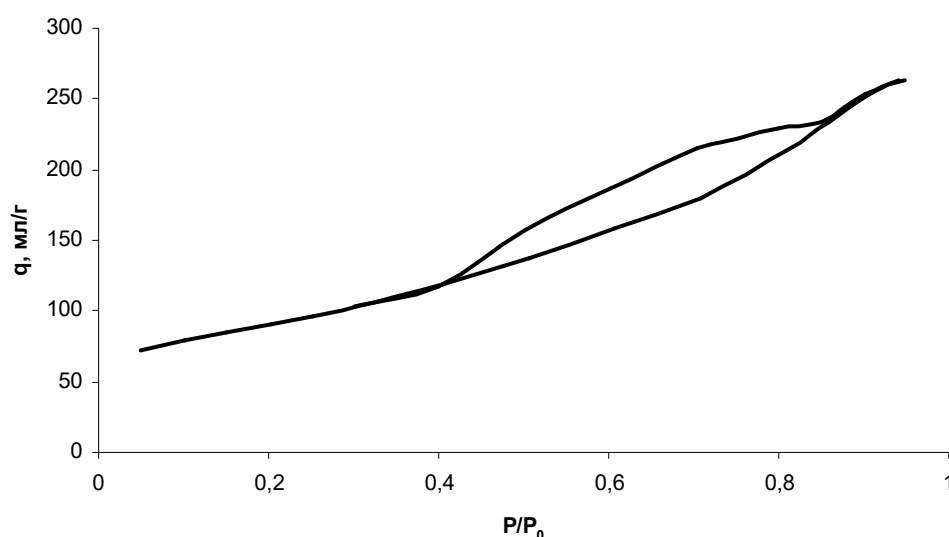


Рисунок 3.7 – Изотерма низкотемпературной адсорбции азота на мезопористом углеродном материале МС

Гистограмма распределения пор по размерам мезопористого углеродного материала МС показана на рисунке 3.8. Удельный объем пор – $0.42 \text{ см}^3/\text{г}$. Из гистограммы распределения пор по размерам видно, что для материала МС максимум приходится на $3.8...4 \text{ нм}$, это свидетельствует о том, что данный углеродный сорбент является мезопористым.

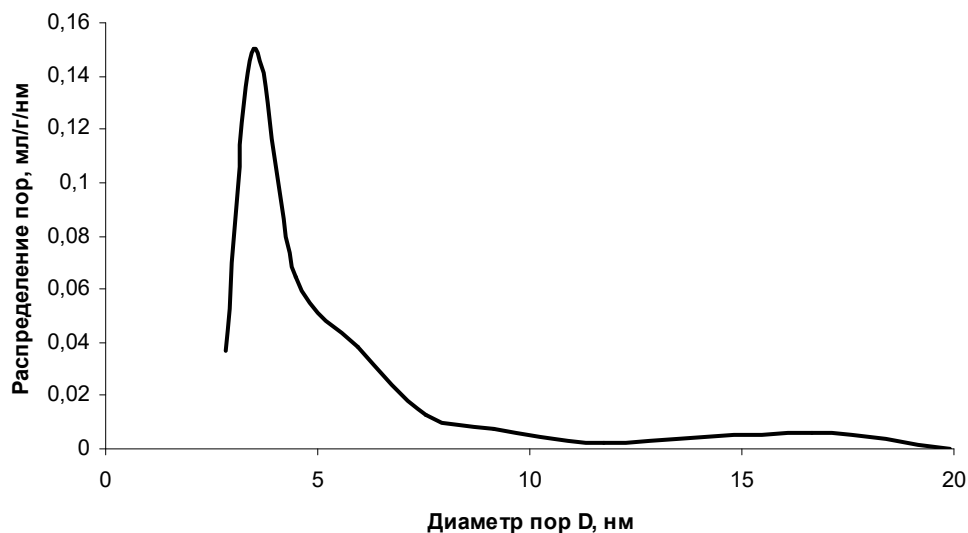


Рисунок 3.8 – Гистограмма распределения пор по размерам для материала МС.

На рисунках 3.9 и 3.10 представлены изотерма низкотемпературной адсорбции азота и гистограмма распределения пор по размерам гибридного материала МС-НА.

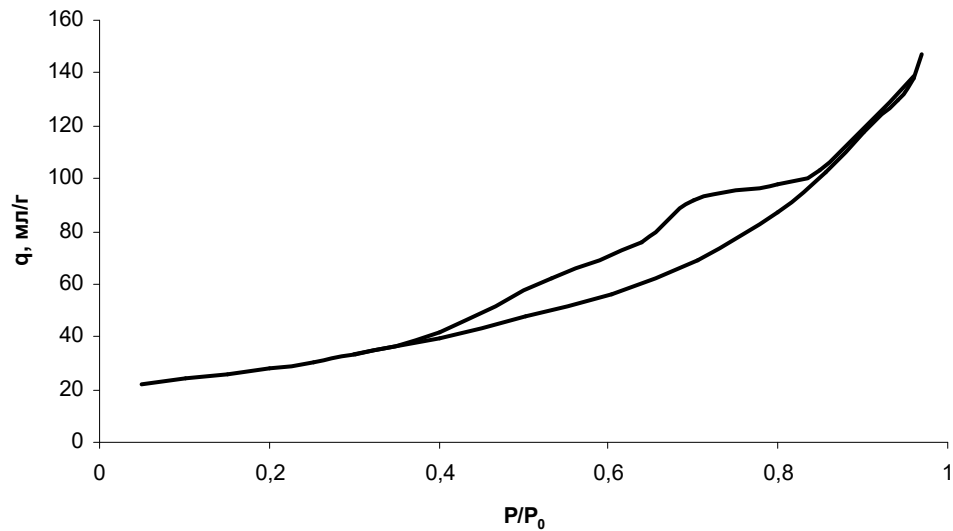


Рисунок 3.9 – Изотерма низкотемпературной адсорбции азота на мезопористом углеродном материале МС-НА

Рассчитанная из изотермы адсорбции величина удельной поверхности коррелирует с данными, полученными с использованием 5-ти точечного метода и равняется $105 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельный объем пор – $0,207 \text{ см}^3/\text{г}$.

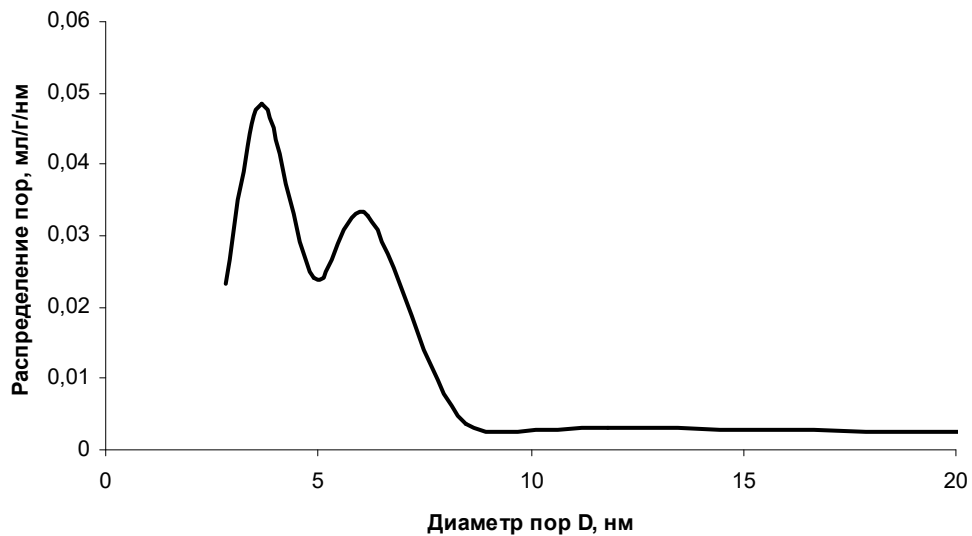


Рисунок 3.10 – Гистограмма распределения пор по размерам для материала МС-НА

Аналогично МС, гибридный материал также является мезопористым с диаметром мезопор 3.8...4 нм и 6...7 нм (плечо малозаметное на рисунке 3.8). Однако, заметно резкое снижение их количества (почти в 4 раза, выраженное в интегральной величине мл/г/нм). Данное наблюдение может свидетельствовать о том, что частицы гуминовых кислот внедряются своими фрагментами в пористую структуру углеродного материала и удерживаются там.

3.2.4 ИК-Спектроскопия

Идентификацию поверхностных функциональных групп проводили методом ИК-спектроскопии. На рисунке 3.11 приведены ИК-спектры образцов исходных МС, НА и гибридного материала.

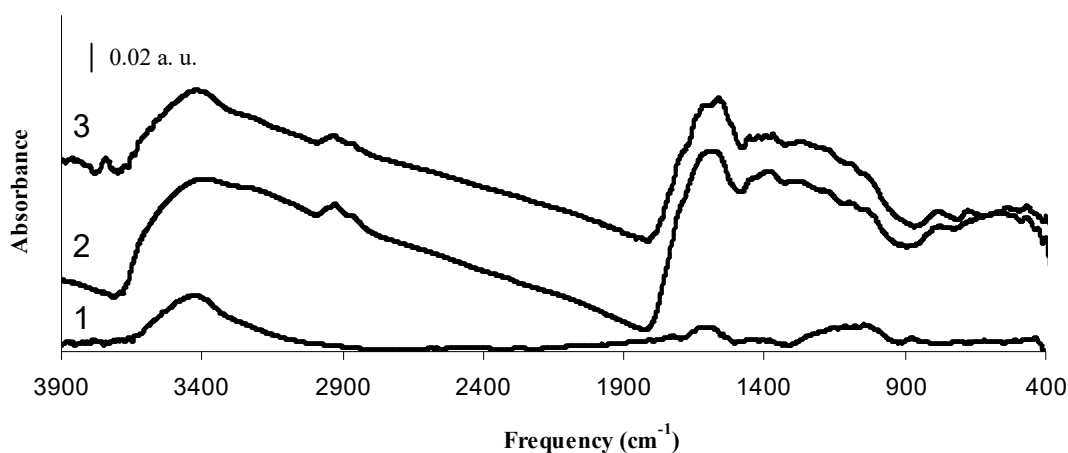


Рисунок 3.11 – ИК-спектры МС (1), НА (2) и МС-НА (3).

Синтетический углеродный материал МС (1) в основном содержит -ОН в виде гидроксильных групп (сильная полоса в области 3430 cm^{-1}) и незначительно -СООН (1625 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1382 cm^{-1}) в виде карбоксильных групп, -С=О (1734 cm^{-1}) в виде лактонов и связи С-О-С (1051 cm^{-1}). В гуминовых кислотах широкое

плечо в области 3300 см^{-1} может быть отнесено к связям $-\text{NH}$ в аминах и амидных группах. Появление заметных двойных пиков области 2960 см^{-1} и 2902 см^{-1} можно отнести к колебаниям $-\text{CH}$ во фрагментах $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ их алифатической структуры. Также, спектр отличается появлением сильных полос в области $1630-1560\text{ см}^{-1}$, 1410 см^{-1} и 1310 см^{-1} , что свидетельствует о наличии различных карбоновых кислот, аминов, ароматических скелетных колебаний [178, 179]. Можно видеть, что эта особенность передается гибриднему материалу МС-НА (3). Таким образом, модифицированный гуминовой кислотой сорбент не только обладает различными O- и N-содержащими ПФГ, но и значительные количества различных карбоксильных групп.

На рисунке 3.12 представлены спектры окисленных 5% и 15% пероксидом водорода гуминовых кислот в сравнении с исходным материалом.

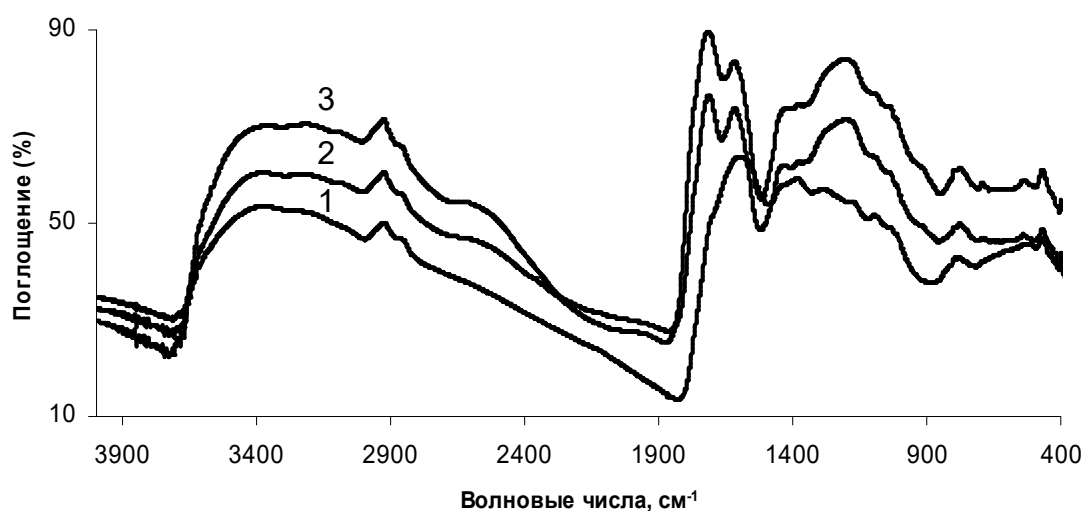


Рисунок 3.12 – ИК-спектры гуминовых кислот НА (1), НА5 (2) и НА15 (3)

Увеличение интенсивности полос в окисленных материалах в диапазоне $1720-1710\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп; в диапазоне $1630-1620\text{ см}^{-1}$ карбонильных групп, амидов и связей $\text{C}=\text{C}$; 1260 см^{-1} можно отнести к связи $\text{C}-\text{O}$ карбоновых кислот, сложных эфиров, O-H-связи фенолов и карбоксильных групп; в диапазоне $1100-1030\text{ см}^{-1}$ увеличилось количество связей $\text{C}-\text{O}$ в спиртах и сложных эфирах. Таким образом,

спектральный анализ показывает, что окисление исходной НА с H_2O_2 привело к увеличению содержания ПФГ, потенциально способных связывать металлы [180, 181].

3.2.5 Исследование кислотно-основных свойств

Для определения природы кислотно-основных свойств и точки нулевого заряда (pH_{pzc}) использовали метод равновесий в растворе [169]. Навески образцов (50 мг) помещали в стеклянные стаканчики, содержащие 50 мл деаэрированного 0.01 М KNO_3 с различными величинами pH (от 2 до 12) и перемешивали. Полученные суспензии ставили в герметичный бокс с атмосферой азота и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. По истечению времени измеряли конечное значение pH.

На рисунке 3.13 представлена зависимость $pH_{кон}$ от начального pH суспензий для окисленного углеродного материала МС и его модификации гуминовыми кислотами.

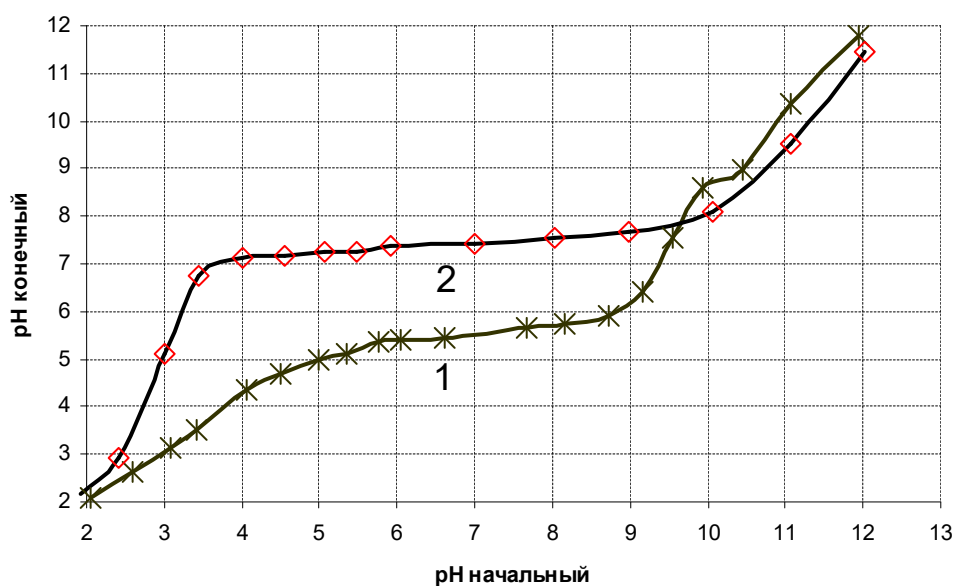


Рисунок 3.13 - Буферные свойства МС (1) и МС-НА (2)

Плато, которое наблюдается для МС-НА ($pH_{pzc} = 7.44$) значительно шире, что у исходного МС ($pH_{pzc} = 4.99$). Это свидетельствует о наличии более высоких концентраций ПФГ, способных как связывать протон из раствора в кислых средах, так и легко отдавать его в щелочных средах. Также следует ожидать высоких показателей сорбции ионов ТМ в области данного плато и выше него, поскольку в этом случае конкуренция катиона металла с протонами будет минимальна.

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. Характеристики ПФГ, полученные путем обработки рН-метрического титрования этих образцов с использованием программы ProtoFit 2.1, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Характеристика ПФГ гибридных сорбентов

МС-НА		МС-НА5		МС-НА15	
рК	С (ммоль/г)	рК	С (ммоль/г)	рК	С (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

Таким образом, во всех материалах были идентифицированы пять типов ПФГ кислотно-основой природы, отличающиеся значениями констант. Два типа ($pK = 3.76-5.45$) могут быть отнесены к карбоксильным группам в алифатических цепях, группы с pK около 6.85 могут быть 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 [168, 181].

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 из-за групп с $pK = 6.85$. Очевидно, что этот эффект был результатом окисления исходной НА пероксидом водорода. Принимая во внимание значения pK ПФГ, можно ожидать, что доля ионизированных образцов будет постепенно возрастать с увеличением pH от 4 до 8 и, наоборот, резко падать при $pH < 4$. Если эти кислотно-основные ПФГ являются связующими центрами для катионов металлов, сорбционная способность исследованных сорбентов для $Cd(II)$ и иных катионов должна существенно зависеть от pH воды. Из-за более высокой концентрации ПФГ в МС-НА5 и МС-НА15 их адсорбционная способность к катионам ТМ может быть выше, чем у МС-НА.

3.3 Оценка сорбционной способности гибридных сорбентов по отношению к ионам $Cd(II)$ при различных pH

Сорбционная способность гибридных сорбентов к $Cd(II)$ изучалась в экспериментах при разных значениях pH . В качестве металлов сравнения были выбраны $Pb(II)$, $Cu(II)$ и $Zn(II)$, поскольку они зачастую сопутствуют кадмию в растворах сточных вод. Сорбция всех металлов увеличивалась с увеличением pH и была выше для МС-НА5 и МС-НА15, чем для МС-НА (таблица 3.7). Это согласуется с предположением (раздел 3.2) об увеличении числа различных ПФГ кислотно-основной природы, участвующих в связывании металлов при увеличении pH от 5 до 8. Более высокая адсорбционная способность МС-НА5 и МС-НА15 является следствием увеличения концентрации ПФГ по сравнению с МС-НА (таблица 3.6). Таким образом, сорбция всех металлов на гибридных сорбентах напрямую связана с их взаимодействием с кислотно-основными ПФГ гуминовых кислот, а не с другими свойствами, такими как величина их удельной поверхности и суммарный объем пор.

Чтобы оценить влияние природы металлов в связывании с ПФГ, необходимо сравнить сорбционную емкость (ммоль/г) для всех металлов при одном значении pH. Экспериментальные данные по величинам предельной сорбционной емкости Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) при pH 6, выраженные в мг/г и ммоль/г, представлены в таблице 3.7. Из этих данных видно, что адсорбционная способность (моль/г) меняется в ряду: Cu > Pb > Zn > Cd. Abate и Masini [182] обнаружили сходный порядок (Cu > Pb > Cd ≈ 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 3.7 - Сорбционная емкость MC-NA, MC-NA5 и MC-NA15 по отношению к ионам Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) при различном pH (числитель – мг/г, знаменатель – ммоль/г)

Сорбент	MC-NA				MC-NA5				MC-NA15			
	5	6	7	8	5	6	7	8	5	6	7	8
Cd	<u>18.4</u> 0.164	<u>22.1</u> 0.197	<u>27.2</u> 0.242	<u>43.2</u> 0.384	<u>24.4</u> 0.217	<u>39.0</u> 0.347	<u>49.8</u> 0.443	<u>65.4</u> 0.582	<u>32.0</u> 0.285	<u>42.4</u> 0.377	<u>51.2</u> 0.456	<u>69.8</u> 0.621
Cu	<u>38.8</u> 0.611	<u>53.2</u> 0.837	-	-	<u>48.0</u> 0.755	<u>62.8</u> 0.988	-	-	<u>53.4</u> 0.840	<u>65.5</u> 1.031	-	-
Pb	<u>87.8</u> 0.424	<u>107.5</u> 0.519	-	-	<u>93.9</u> 0.453	<u>126.6</u> 0.611	-	-	<u>101.8</u> 0.491	<u>136.6</u> 0.656	-	-
Zn	<u>18.4</u> 0.281	<u>24.4</u> 0.373	<u>29.0</u> 0.444	-	<u>19.4</u> 0.297	<u>26.9</u> 0.412	<u>35.2</u> 0.538	-	<u>27.2</u> 0.416	<u>30.2</u> 0.462	<u>36.6</u> 0.560	-

Результаты, полученные в данной работе для сорбционной емкости (в мг/г) MC-NA5 и MC-NA15 по Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) в оптимальных условиях сопоставлены в таблице 3.8 с литературными данными для разных сорбентов. Это сопоставление показывает, что сорбционная емкость гибридных сорбентов на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот, окисленных пероксидом водорода, была выше или, по крайней мере, одинакова по сравнению с

активированным углем, природными материалами (лигнин и комбинированный биосорбент) и другими гибридными сорбентами, содержащими НА (см. таблицу 3.8).

Таблица 3.8 – Сорбционная емкость (мг/г) ТМ разными сорбентами

Сорбент	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ссылка
Лигнин	25.4	23.5	89.5	10.9	[183]
Актив. уголь	27.3	-	20.3	-	[184]
Биосорбент	41.5	39.5	94.0	27.2	[185]
Fe ₃ O ₄ /НА	18.3	22.4	14.8	-	[12]
Мох/МС-НА	53.1	26.1	-	48.6	[20]
МС-НА5	65.4	62.8	126.6	35.2	
МС-НА15	69.8	65.5	136.6	36.6	

Таким образом, несмотря на то, что кадмий уступает металлам сравнения по сорбционной емкости, полученный гибридный материал превосходит известные в литературе аналоги. Следует учитывать и тот факт, что сорбцию ионов Cd(II) можно осуществлять в том числе и при рН > 7...8, при которых остальные металлы находятся в виде малорастворимых или нерастворимых солей.

Поскольку сорбция всех металлов была выше для гибридных сорбентов, содержащих окисленную НА, последующие кинетические и изотермические исследования проводились для МС-НА5 и МС-НА15.

3.4 Кинетика сорбции ионов Cd(II) на гибридных сорбентах

Результаты кинетических экспериментов по сорбции Cd²⁺ представлены на рисунке 3.14 в сопоставлении с расчетными значениями для моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков (уравнения представлены в табл. 1.3).

Скорость сорбции Cd^{2+} была очень быстрой в течение первых 10 мин (до 90-95%), а процесс достиг равновесного состояния в течение 60 мин. времени контакта во всех случаях. Быстрая начальная стадия сорбции связана с наличием большого количества легкодоступных центров связывания, а постепенное занятие ПФГ приводит к уменьшению скорости сорбции на второй стадии. Сорбция ионов металлов через 60 мин была выше для МС-НА15, чем для МС-НА5, что может быть связано с более высоким содержанием ПФГ на МС-НА15 (см. таблицу 3.6). Как видно из рисунка 3.14, для характеристики кинетики сорбции ионов кадмия могут быть использованы обе кинетические модели (псевдо-первый и псевдо-второй порядки).

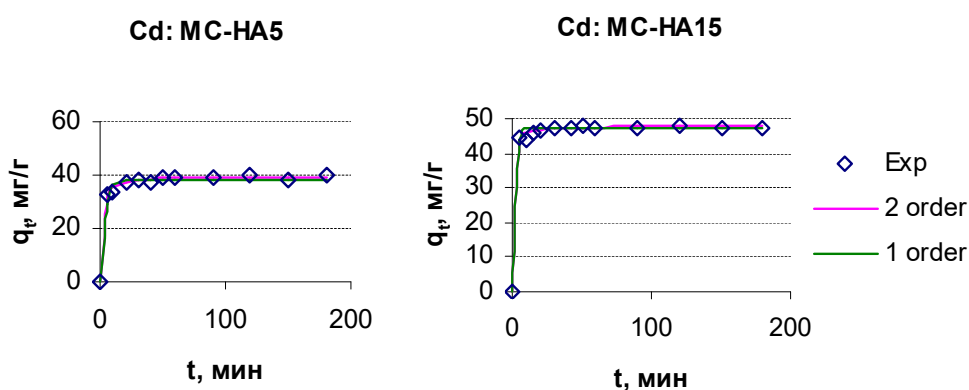


Рисунок 3.14 – Кинетика сорбции Cd(II) МС-НА5 и МС-НА15

Параметры этих моделей и их соответствующие функции ошибок для всех исследуемых металлов представлены в таблице 3.9. Значения коэффициента корреляции r^2 высоки ($>0,9975$) и близки для обеих моделей для всех случаев. Оценка двух параметров ошибки ($RMSE$ и χ^2) показывает, что модель псевдо-второго порядка несколько лучше описывает экспериментальные данные, чем модель псевдо-первого порядка. Исходя из этого можно было бы предположить, что хемосорбция является стадией, определяющей скорость адсорбции ионов ТМ на сорбентах. Однако близость параметров, полученных по обеим моделям, не позволяет сделать однозначный выбор в пользу одной из них.

Таблица 3.9 – 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	
	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	38.42	47.17	66.93	68.81
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.284	0.550	0.609	0.453
	r^2	0.9975	0.9994	1.000	0.9996
	RMSE	2.068	1.268	0.517	1.534
	χ^2	1.076	0.342	0.032	0.274
Псевдо-второй порядок	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	39.68	47.84	67.63	70.06
	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.020	0.047	0.053	0.021
	r^2	0.9996	0.9998	1.000	0.9999
	RMSE	0.800	0.800	0.535	0.729
	χ^2	0.157	0.139	0.030	0.062

Продолжение таблицы 3.9

Кинетическая модель	Параметр	МС-НА5	МС-НА15	МС-НА5	МС-НА15
Псевдо-первый порядок		Pb		Zn	
	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	97.86	116.83	28.38	33.02
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.789	0.800	0.274	0.241
	r^2	1.000	1.000	0.9987	0.9985
	RMSE	1.003	1.189	1.091	1.341
	χ^2	0.103	0.121	0.432	0.568
Псевдо-второй порядок	$q_{e\text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	97.13	117.36	30.04	34.51
	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.082	0.065	0.020	0.014
	r^2	1.000	0.9999	0.9994	0.9996
	RMSE	0.851	1.010	0.625	0.713
	χ^2	0.074	0.088	0.139	0.155

Можно полагать, что различие двух механизмов (физической сорбции и хемосорбции) не проявляется значимым образом в ситуации, когда кинетика сорбции определяется прогрессирующим снижением концентрации иона в растворе. Результаты, полученные в этих исследованиях, аналогичны результатам, полученным Asuquo et al. [184] о кинетике сорбции Cd(II) и Pb(II) с использованием мезопористого активированного угля. В общем, кинетическое исследование показало, что сорбция всех металлов была несколько выше на МС-НА15, чем МС-НА5, но механизм сорбции был одинаковым для обоих адсорбентов.

3.5 Изотермы сорбции Cd(II) на гибридных материалах

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. Экспериментальные данные были проанализированы в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха с использованием нелинейных уравнений (21) и (22), соответственно.

Сравнение экспериментальных и модельных изотерм показано на рисунке 3.15. Начальные участки экспериментальных изотерм являются крутыми, а равновесное плато достигается при низких равновесных концентрациях ТМ в растворе. Это свидетельствует об эффективности сорбции всех металлов в области низких концентраций. Для всех металлов изотерма Ленгмюра лучше подходит для описания экспериментальных данных, чем модель Фрейндлиха для всех металлов.

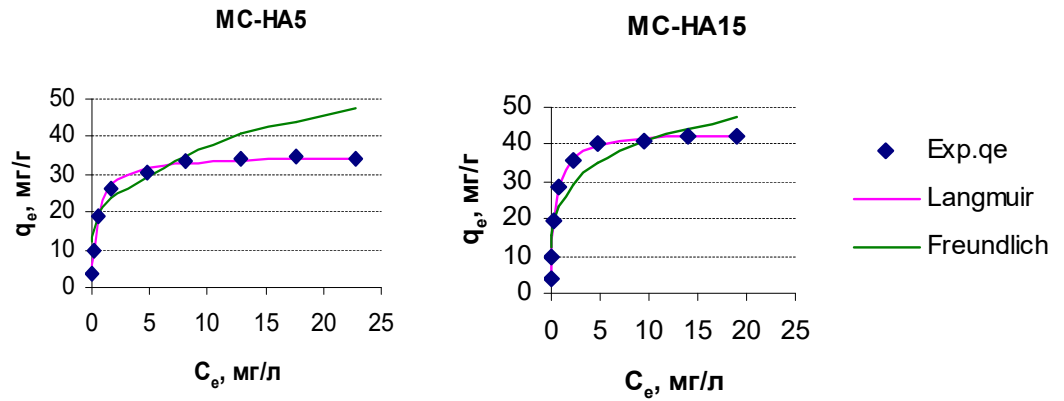


Рисунок 3.15 – Изотермы сорбции ионов Cd (II) на MC-NA5 и MC-NA15 при pH = 6

Этот вывод подтверждается сопоставлением рассчитанных параметров обеих изотерм и их соответствующих функций ошибок, приведенных в таблице 3.10. Значения r^2 выше, а значения двух параметров ошибки (RMSE и χ^2) для модели Ленгмюра намного ниже, чем для модели Фрейндлиха. Исходя из этого, можно предположить, что сорбция всех металлов гибридными сорбентами MC-NA5 и MC-NA15 является монослойной (модель Ленгмюра), а не гетерогенной (модель Фрейндлиха), поскольку ПФГ располагаются в основном на поверхности сорбента.

Таблица 3.10 – 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)	35.13	43.14	63.23	65.40
	K_L (л мг ⁻¹)	2.038	2.414	2.014	1.541
	r^2	0.9959	0.9992	0.9944	0.9982
	RMSE	0.801	0.45	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}	19.30	24.61	35.07	34.13
	1/n	0.221	0.222	0.294	0.318
	r^2	0.9394	0.9311	0.9734	0.9787
	RMSE	4.128	5.722	6.297	5.940
	χ^2	7.383	11.65	12.41	10.49

Продолжение таблицы 3.10

Кинетическая модель	Параметр	МС-НА5	МС-НА15	МС-НА5	МС-НА15
Лэнгмюр		Pb		Zn	
	q_{\max} (мг г ⁻¹)	121.46	133.38	30.68	31.65
	K_L (л мг ⁻¹)	4.171	1.375	0.758	0.582
	r^2	0.9979	0.9961	0.9970	0.9918
	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}	76.96	65.85	12.57	11.71
	1/n	0.257	0.346	0.331	0.359
	r^2	0.9658	0.9819	0.9841	0.9916
	RMSE	15.02	10.99	2.395	1.711
	χ^2	36.26	19.01	3.487	1.934

3.6 Оценка возможности многократного использования сорбентов для извлечения металлов из сточных вод

Вышеприведенные результаты показывают, что гибридный сорбент МС-НА5 в форме дисперсных частиц обладает хорошей сорбционной способностью по отношению как к Cd(II), так и Cu(II), Pb(II) и Zn(II), а процесс сорбции проходит быстро и достигает равновесия при низких концентрациях. Однако трудность сепарации сорбент-раствор ограничивает практическое применение адсорбента в простых погружных устройствах. Для решения этой проблемы, МС-НА5 был закреплен на высокопористой матрице (раздел 2.3.3). Общий вид и SEM изображения полимерной матрицы до и после закрепления МС-НА5 показаны на рисунке 3.16. В исходном полимерном материале волокна образуют ажурную структуру с большим объемом незаполненного пространства. Гибридный сорбент МС-НА5 фиксируется на этих волокнах, и оказывается легко доступным для раствора, заполняющего свободное пространство. Важно подчеркнуть, что такое закрепление сорбента на высокопористой матрице оказалось прочным и сохранилось после пяти циклов сорбции-десорбции металлов с использованием 0.05 М HNO₃ на этапе десорбции.

Возможность многократного использования сорбента МС-НА5, закрепленного на пористой полимерной матрице, для обработки модельных сточных вод была исследована в пяти последовательных циклах сорбции-десорбции. Эксперименты проводились в «активном» погружном варианте, т.е. матрица с сорбентом помещалась в емкость с раствором, содержимое которой непрерывно перемешивалось, и затем извлекалась из емкости, без применения фильтрования (разд. 2.4.1). На рисунке 3.17 приведены данные о степени удаления металлов и их десорбции, полученные в этих экспериментах. 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: 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) [186].

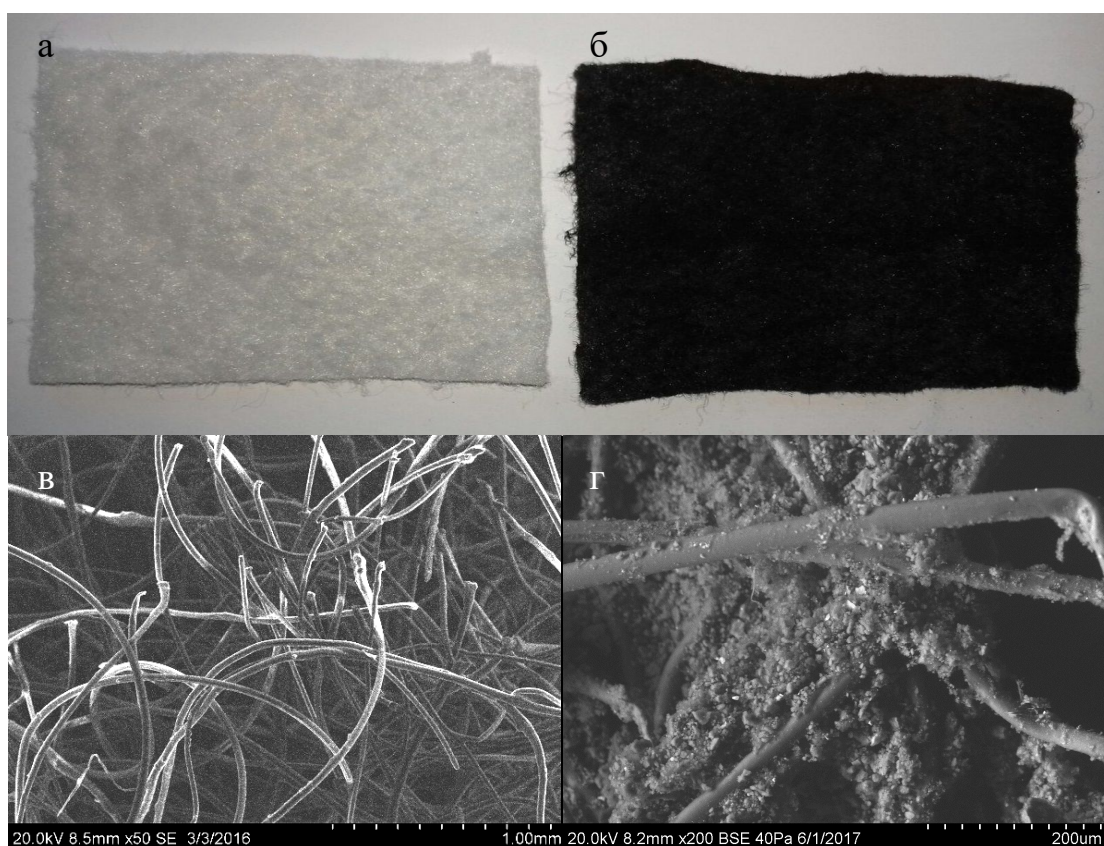


Рисунок 3.16 – Фотографии (а, б) и микрофотографии (в, г) исходного синтепона и с закрепленным гибридным сорбентом МС-НА5

Исходя из этого, можно предположить, что гибридные адсорбенты могут использоваться в погружных устройствах для очистки сточных вод. Эффективность десорбции Cd и Pb (95-100%) была выше, чем у Cu (83.5-98%) и Zn (83.7-88.4%). Важно отметить, что эффективность процессов адсорбции-десорбции остается постоянной, по меньшей мере, в пяти циклах, что подтверждает хорошую химическую стабильность гибридных сорбентов. Можно сделать вывод, что регенерация и последующее использование гибридных сорбентов будут экономически выгодными для практического применения.

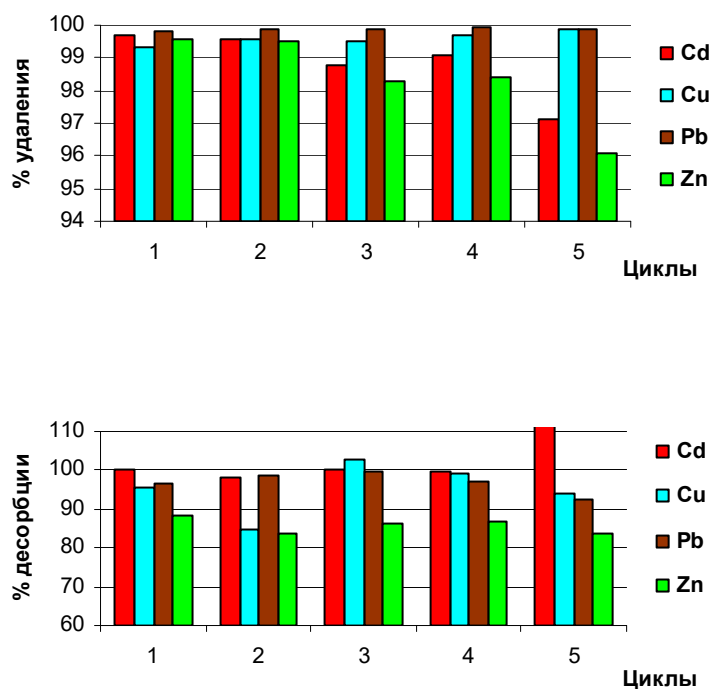


Рисунок 3.17 – Эффективность удаления (сверху) и десорбции (снизу) катионов металлов закрепленным на синтепоне гибридным сорбентом МС-НА5

3.7 Оценка возможности применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов

Для оценки возможности применения гибридных сорбентов для ремедиации загрязненных водоемов были проведены несколько натуральных экспериментов на реальном водоеме (Новосибирское водохранилище). В отличие от лабораторного эксперимента по очистке модельных сточных вод, натурные эксперименты осуществлялись в «пассивном» режиме, т.е. сорбенты помещались в мезо- или миникосмы без дополнительного перемешивания содержимого. Кроме того, концентрация металлов и доза сорбента в натуральных экспериментах были существенно ниже, что отвечало реалистичным сценариям загрязнения водоема. Одна серия натуральных экспериментов проводилась с использованием мезокосмов ($V = 2 \text{ м}^3$, $H = 3 \text{ м}$) и введением дисперсных сорбентов, другая – с использованием

миникосмов ($V = 0.2 \text{ м}^3$, $H = 0.5 \text{ м}$). В первой серии оценивалась эффективность действия седиментационных процессов удаления металлов из объема воды, во второй – возможность полного удаления металлов из водоема при их сорбции на извлекаемых пластинах с закрепленным сорбентом.

Экспериментальные данные по динамике остаточной концентрации металлов C_w в воде мезокосмов 1-3 (1 – фон, 2 – МС, 3 – МС-НА) на протяжении эксперимента показаны на рисунке 3.18.

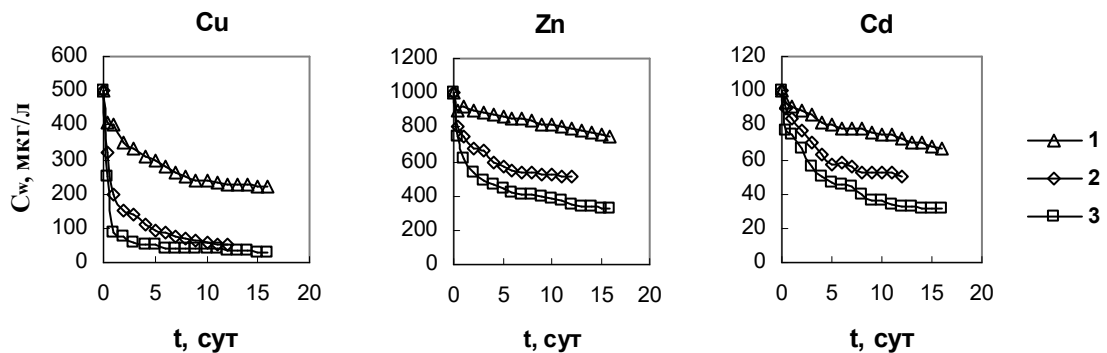


Рисунок 3.18 – Динамика остаточной концентрации в растворе

Уже в первые сутки наблюдается существенное снижение значений C_w в мезокосмах с добавками сорбентов. Оно проявляется наиболее заметно для Cu в мезокосме 3 с добавкой МС-НА, где через 1 сутки C_w уменьшилось с 500 до 85 мг/л. Этот эффект обусловлен быстрой сорбцией металлов на взвешях в объеме воды, о чем свидетельствуют данные по концентрации металлов на взвешях (рисунок 3.19).

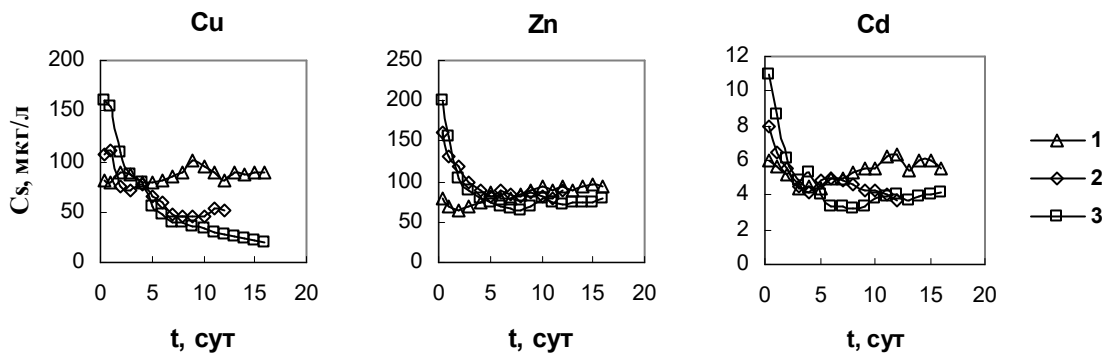


Рисунок 3.19 – Динамика концентрации металлов на взвешях

Действительно, заметная доля металлов, введенных в мезокосмы в виде растворов, оказывается сорбированной на взвесьях в первые часы после начала эксперимента. В контрольном мезокосме №1 через 8 часов (0.33 сут) после введения металлов (1000, 500 и 100 мкг/л для Zn, Cu и Cd) на взвесьях, содержащихся в 1 л воды (значения C_s) было сорбировано 80, 82 и 6 мкг Zn, Cu и Cd. Такой уровень C_s в этом мезокосме в последующий период менялся незначительно. В мезокосмах с добавками сорбентов значения C_s были намного выше в первые часы эксперимента, однако затем они быстро снижались и через 4-5 суток оказывались ниже, чем в контрольном мезокосме. Очевидно, такая динамика C_s была результатом постепенного оседания сорбентов на дно мезокосмов и снижения их содержания в объеме воды.

Динамика общей (сумма C_w и C_s) концентрации металлов C_t в объеме воды мезокосмов 1-3 показана на рисунке 3.20.

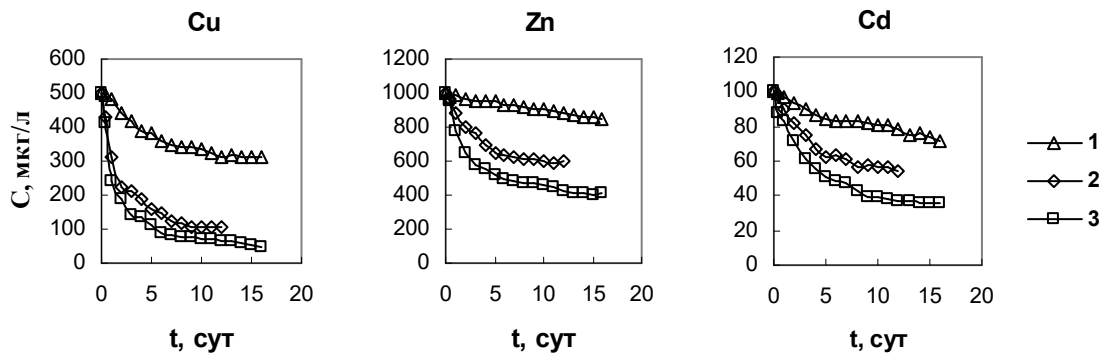


Рисунок 3.20 – Динамика общей концентрации металлов в мезокосмах

Для контрольного мезокосма № 1 снижение C_t по ходу эксперимента происходит постепенно. К моменту его завершения (через 16 сут) остаточная концентрация C_t для Cu, Cd и Zn составила 310, 72 и 844 мкг/л или 62, 72 и 84% по отношению к начальной концентрации металлов. Отсюда эффективность удаления металлов из объема воды в донные осадки в контрольном мезокосме была 38, 28 и 16% для Cu, Cd и Zn, соответственно. Для мезокосмов 2 и 3 с добавками сорбентов MS и MS-NA вплоть до 5-6 суток наблюдается быстрое и более значимое снижение C_t . Можно полагать, что в этот период происходит не

только дополнительная сорбция металлов на этих сорбентах, но и более полное их выведение из объема воды за счет оседания на дно. В последующий период темп снижения остаточной концентрации C_t примерно одинаков во всех мезокосмах. Это свидетельствует о том, что после оседания основной массы сорбентов МС и МС-НА выведение металлов из объема воды продолжается и оно определяется теми же процессами, как и в контрольном мезокосме. В сопоставлении с контрольным мезокосмом, итоговая эффективность удаления Cu, Cd и Zn в мезокосмах с добавками сорбентов оказалась намного выше: 79, 46 и 40% для мезокосма №2, 90, 65 и 59% для мезокосма № 3, соответственно.

Поскольку в данном эксперименте в контрольный мезокосм дополнительные сорбенты не вводились, сорбция металлов могла происходить лишь на естественных взвешах, содержащих как минеральные частицы, так и планктонные организмы. В условиях изоляции объема воды мезокосмов, начальная концентрация первых не могла пополняться по ходу эксперимента. Однако в воде могли возникать новые генерации планктонных организмов, способных служить возобновляемым каналом биосорбции металлов и их выведения на дно после отмирания [187]. Тогда наблюдаемую в данном эксперименте динамику изменения C_s можно связать с длительным действием возобновляемого канала планктонных организмов.

Продукционная активность фитопланктона

Способность организмов фитопланктона к воспроизводству в мезокосмах № 1-3 с добавками металлов и в фоновом мезокосме № 4 сопоставлена на рисунке 3.21.

В последнем валовая суточная продукция P фитопланктона в ходе эксперимента варьировалась от 0,5 до 2 мг С/л в зависимости от погодных и иных условий. Введение металлов в мезокосмы № 1-3 привело к утрате продукционной активности планктона ($P < 0$) в первые сутки эксперимента. Затем она начала постепенно восстанавливаться, до 7 суток оставаясь намного ниже, чем в фоновом мезокосме. Продукционная активность планктона стала сопоставимой с фоном на 8-12 сутки эксперимента. Таким образом, можно констатировать, что несмотря на

негативное воздействие металлов на жизнедеятельность естественного сообщества планктонных организмов, их способность к воспроизводству не только сохранилась, но и постепенно усиливалась на протяжении эксперимента. Ранее в похожих натуральных экспериментах было показано, что этот эффект обусловлен развитием тех видов планктона, которые устойчивы к воздействию металлов, замещающих угнетенные виды [187, 188]. Очевидно, в данном эксперименте сохранилась та же закономерность восстановления продукционной активности фитопланктона за счет воспроизводства видов, толерантных к воздействию металлов.

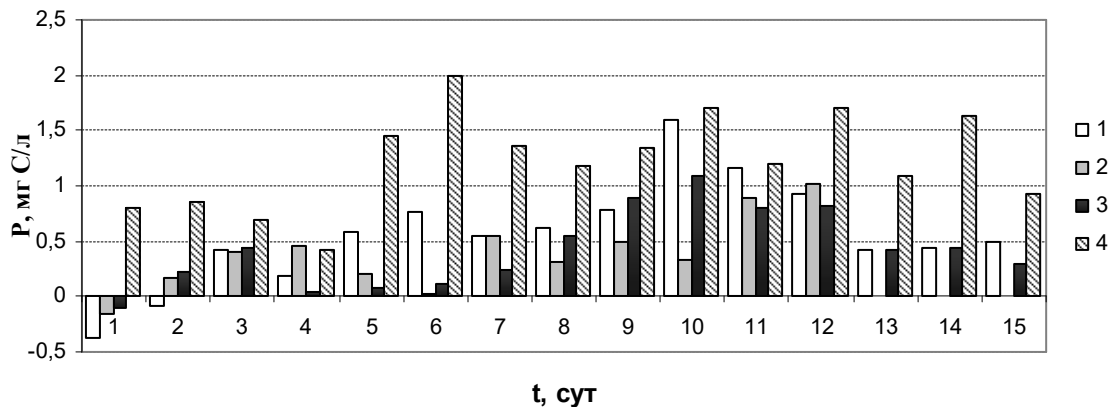


Рисунок 3.21 – Динамика продукционной активности фитопланктона в разных мезокосмах

Суммируя данные по суточным значениям P (мг С/л) за весь период эксперимента (16 суток для мезокосмов № 1, 3 и 4, 12 суток для мезокосма № 2), с учетом объема воды в мезокосмах (2000 л) и доли углерода в биомассе (0,4), можно оценить общую массу организмов, возникших в разных мезокосмах. Она оказалась равной 92 и 42,3 г в фоновом и контрольном мезокосмах, 31,7 и 23,6 г в мезокосмах с добавками МС-НА и МС, соответственно. Таким образом, в дополнение к естественным взвесям и добавленным сорбентам в момент начала эксперимента, в ходе его выполнения в объеме воды самопроизвольно возникали новые организмы, способные сорбировать металлы и выводить их в донные осадки после отмирания.

Характеристика осевших осадков

Данные по массе осадков, собранных в седиментационных ловушках в разных стадиях натурального эксперимента (в пересчете на весь мезокосм), концентрациям (мг/г) и общему содержанию металлов в осадках (мг) представлены в таблице 3.11. Масса осадка, осевшего в мезокосмах №2 и №3 с добавкой сорбентов к исходу 6 суток оказалась примерно на 100 г больше, чем в контрольном мезокосме № 1. Эта разница соответствует массе введенных сорбентов, что свидетельствует о практически полном их оседании на дно мезокосмов за этот период. Очевидно, непосредственное действие добавок сорбентов на выведение металлов из объема воды завершилось через 6 суток эксперимента. В последующий период масса осевших осадков была близкой во всех мезокосмах и примерно соответствовала оценке биомассы планктонных организмов, возникших в объеме воды.

Таблица 3.11 - Характеристика осадков, осевших в разных мезокосмах

№ мезокосма	Период отбора (сутки)	Масса осадка, г	Концентрация металлов, мг/г			Содержание металлов, мг		
			Zn	Cu	Cd	Zn	Cu	Cd
1	0-6	33	4.0	7.8	1.10	132	257	36.3
	7-16	28	4.0	3.9	0.70	112	109	19.6
2	0-6	130	4.2	4.9	0.48	546	637	62.4
	7-12	33.8	3.6	4.5	0.84	122	152	28.4
3	0-6	126.3	6.5	6.4	0.52	821	808	65.7
	7-16	36	3.7	2.5	0.89	133	90	32.0

Концентрация металлов в осадках, осевших в контрольном мезокосме за первые 6 суток, была выше, чем в мезокосмах с добавками сорбентов. Однако за счет большей массы осадков количество сорбированных металлов оказалось значительно выше в мезокосмах №2 и №3. Во второй стадии эксперимента количество металлов, сорбированных осадками в мезокосмах с добавками сорбентов, заметно уменьшилось и было примерно таким же, как и в контрольном мезокосме. Эти данные объясняют заметное отличие динамики остаточной

концентрации металлов C_t в объеме воды разных мезокосмов в первой стадии эксперимента и ее выравнивание в последующий период (см. рисунок 3.20).

Эффективность сорбции разных металлов оседающими взвесями была различной и зависела от природы металла, его концентрации в растворе, количества и состава взвесей в объеме воды. Из данных, представленных в таблице 3.11, можно увидеть, что два последних фактора в меньшей степени изменялись по ходу эксперимента для контрольного мезокосма. Из этих данных можно оценить коэффициент концентрирования металлов в осадках K_{Me} как отношение их концентрации в осадке, осевшем через 6 суток, к начальной концентрации в растворе (в пересчете на 1 г воды, т.е. 0.001, 0.0005 и 0.0001 мг/г для Zn, Cu и Cd, соответственно). Вычисленные значения K_{Me} меняются в ряду Cu (15600) > Cd (11000) > Zn (4000). Следовательно, естественные взвеси эффективно сорбируют все металлы, в наибольшей степени - Cu, в меньшей степени Cd и еще в меньшей степени Zn, чем определяется различие в динамике остаточной концентрации этих металлов в объеме воды (см. рисунок 3.20). Такой же порядок величин K_{Me} сохраняется и для осадков, осевших в мезокосме №2 с добавкой МС: Cu (9800) > Cd (4800) > Zn (4200) и для мезокосма №3 с добавкой МС-НА: Cu (12800) > Zn (6500) > Cd (5200). Из этого сопоставления можно заключить, что (1) сорбционная способность исследованных сорбентов близка к таковой для планктонных организмов, составлявших основную часть осадков, осевших в контрольном мезокосме; (2) введение гуминовых кислот в минеральный сорбент МС способствовало повышению сорбции всех металлов, наиболее заметному для Zn. Можно полагать, что последнее обусловлено не только увеличением в МС-НА концентрации функциональных групп, способных связывать металлы (см. таблицу 3.6), но и расширением их набора за счет дополнительных групп в составе гуминовых кислот [189].

Таким образом, из проведенных исследований следует, что:

1) сорбент, модифицированный гуминовой кислотой позволяет существенно снизить концентрацию ионов Cu, Zn и Cd в объеме воды загрязненного водоема.

Следует отметить, что не смотря на наличие металлов-конкурентов, Cd удаляется достаточно эффективно (до 65-70% от исходной концентрации);

2) эффективная сорбция ионов металлов на сорбентах происходит уже в первые часы после введения в воду, а их осаждение на дно из слоя воды 3 м завершается через 6 суток;

3) сорбенты модифицированные гуминовыми кислотами не нарушают продукционную активность планктона, сохраняя тем самым действие дополнительного возобновляемого планктонного канала выведения металлов;

4) введение гуминовых кислот в углеродный сорбент МС приводит к увеличению сорбции всех ионов металлов.

RM и MH

Для того чтобы оценить возможность использования биосорбента (**RM**) и сорбента на его основе с закрепленным на поверхности гибридным материалом **МС-НА** (**MH**) для удаления металлов из загрязненных вод, были проведены полевые эксперименты (дополнительные сведения, такие как состав ПФГ и сорбционная емкость по ТМ при различных рН приведены в приложении Б, таблицах Б1 и Б2 соответственно). На рисунке 3.22 представлены фотографии (а, б) и микрофотографии (в, г) исходного мха *Polytrichum Commune* и с закрепленным гибридным сорбентом МС-НА.

Начальные концентрации кадмия и цинка в контрольном миникосме во время эксперимента незначительно уменьшились, в то время как концентрация меди значительно снизилась (рисунок 3.23а). Это можно объяснить низкой сорбцией кадмия и цинка на естественных взвешях, которые медленно оседают из объема воды. В случае меди начальная концентрация уменьшается значительно. Возможной причиной этого может быть дополнительное образование и седиментация нерастворимых соединений меди в естественной воде.

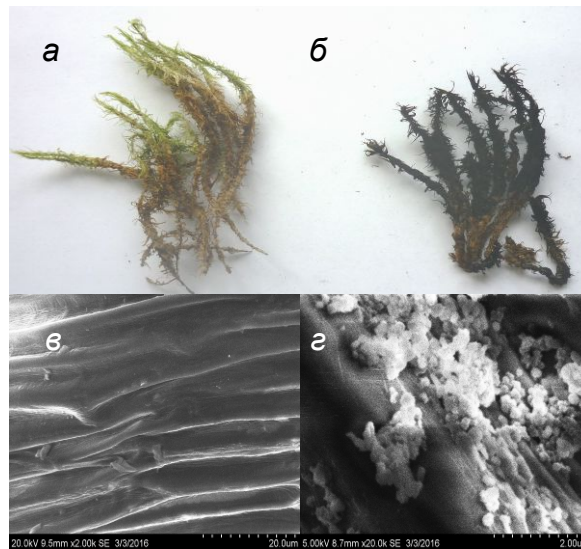


Рисунок 3.22 – Фотографии (а, б) и микрофотографии (в, г) исходного мха (*Polytrichum comm.*) и с закрепленным гибридным сорбентом МС-НА

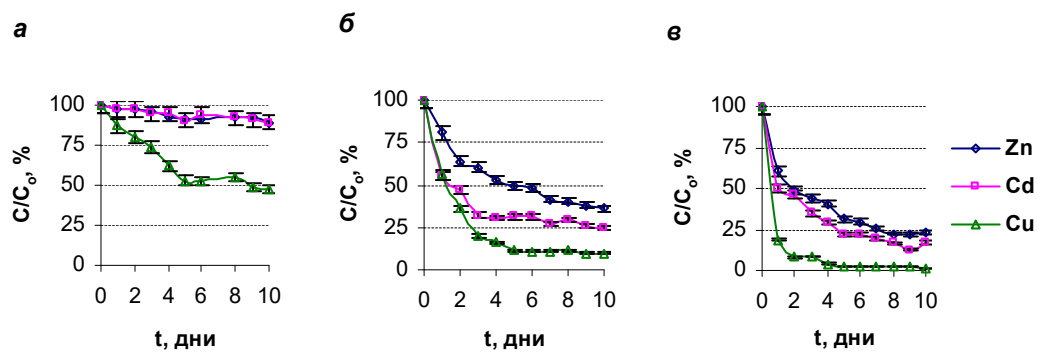


Рисунок 3.23 – Динамика изменения концентраций металлов в различных миникосмах: а – контроль, б – с добавкой РМ, в – с добавкой МН

Через 10 дней 89% Zn и Cd и 47% Cu оставались в объеме воды контрольного миникосма. Введение биосорбентов РМ и МН в миникосмы привело к значительному уменьшению остаточной концентрации всех металлов в воде по сравнению с контрольным миникосмом (см. рисунок 3.22б и 3.22в, соответственно). В результате, в конце эксперимента (10 дней), только 36% и 23% (Zn), 25% и 15% (Cd), 10% и 2% (Cu) оставались в воде миникосмов, содержащих РМ и МН, соответственно. Данные о содержании металлов в РМ и МН подтверждают тот факт, что удаление металлов из объема воды было результатом их сорбции на сорбенты. Действительно, после завершения эксперимента количество Zn, Cu и Cd составляло 299 мг, 207 мг и 35 мг в РМ и 377 мг, 225 мг и

40 мг в МН соответственно. Так как исходное содержание Zn, Cu и Cd в миникосмах (объем 250 л) было равно 500, 250 и 50 мг, процентное содержание металлов, сорбированных RM и МН, составляло 60% и 75% (Zn), 83% и 90% (Cu) и 70% и 81% (Cd). Полученные результаты показывают, что оба биосорбента (особенно МН) могут быть использованы в погружных устройствах для удаления металлов из загрязненных водных объектов [20].

Возможность многократного применения закрепленного на синтепоне гибридного материала МС-НА5 для ремедиации загрязненных водоемов оценивалась в серии экспериментов с применением метода мезомоделирования. Условия полевого эксперимента существенно отличались от предыдущего лабораторного эксперимента по моделированию сточных вод (пункт 3.6). Принимая во внимание большие объемы загрязненных водных объектов, начальные концентрации металлов были значительно меньше: 0.2, 1.0, 1.0 и 2.0 мг/л для Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II), соответственно и добавка сорбентов была снижена до 0.6 г/л (вместо 6.7 г/л в предыдущем эксперименте). Кроме того, полевые эксперименты проводились на реальном водоеме в «пассивном» режиме (т.е. без дополнительного перемешивая содержимого миникосма). Первый эксперимент проводили с добавлением всех металлов при pH 5.9, а второй эксперимент проводили только с добавлением Cd(II) и Zn(II) при pH 6.9. Введение гибридных сорбентов в миникосмы привело к значительному уменьшению остаточной концентрации Cu(II) и Pb(II) в воде только через 1 день (до 10% относительно начального уровня) по сравнению с контрольным миникосмом (рисунок 3.24). Через 4 дня оставалось только 2% Cu(II) и Pb(II) в воде миникосма, содержащего МС-НА5*. Скорость удаления Cd(II) и Zn(II) были ниже, и через 4 дня их остаточные концентрации составляли соответственно 20 и 31% от их начальных концентраций. Очевидно, что наблюдаемая разница в эффективности удаления металлов из воды напрямую связана с более высокой сорбционной емкостью МС-НА5 по Cu(II) и Pb(II), чем с Cd (II) и Zn (II) (см. таблицу 3.7). Тенденции удаления металлов остались неизменными в

последующих циклах после повторного введения регенерированного адсорбента через 5 и 10 дней.

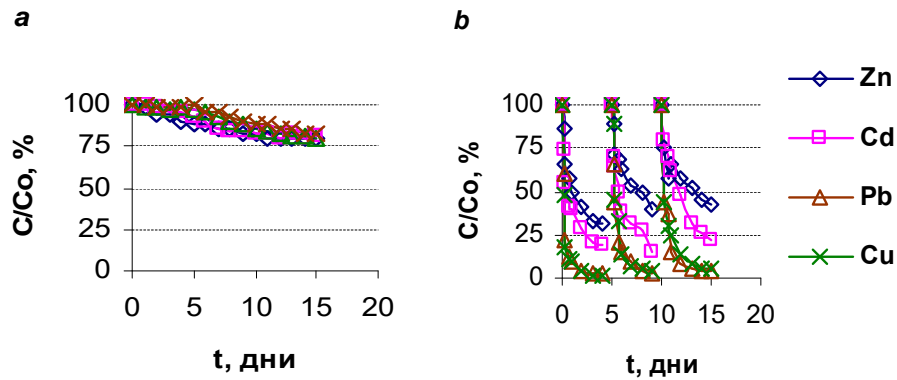


Рисунок 3.24 – Динамика изменения концентраций ТМ в разных миникосмах при $pH = 5.9$; а – контроль, б – с добавкой МС-НА5*

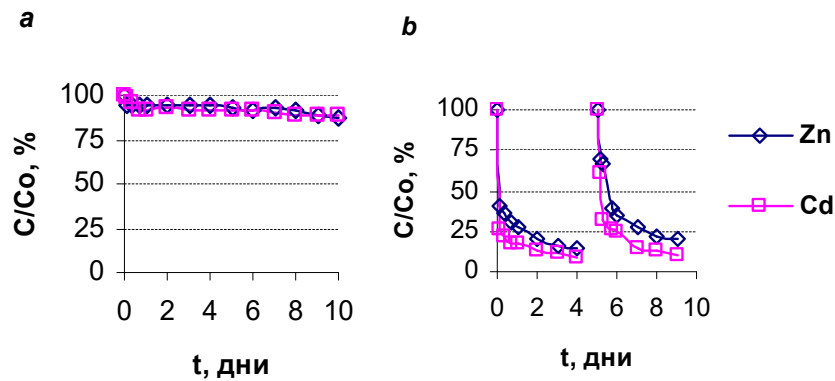


Рисунок 3.25 – Динамика изменения концентраций ТМ в разных миникосмах при $pH = 6.9$; а – контроль, б – с добавкой МС-НА5*

Эффективность удаления $Cd(II)$ и $Zn(II)$ была выше во втором эксперименте (рисунок 3.25) 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 [190].

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.

3.8 Выводы по разделу

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 ПФГ 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 режиме свободной седиментации 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) .

Заключение

Целью настоящей работы являлась 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, а так же оценка возможности совместного извлечения Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из их полиметальных смесей. Особое внимание было уделено различным методам извлечения катионов металлов из водных растворов, наиболее перспективным из которых является сорбционное концентрирование на мезопористых углеродных материалах, благодаря их уникальным физико-химическим свойствам (химическая устойчивость, механическая прочность, развитая поверхность, пористость и наличие поверхностных функциональных групп).

Совокупность требований, предъявляемых к адсорбентам для доочистки сточных вод и участков локального загрязнения от ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) не позволяют применить известные в литературе эффективные материалы ввиду их низкой химической устойчивости или дисперсности. Поэтому и возникла необходимость в разработке новых решений, направленных на поиск методов модифицирования доступных, но малоэффективных мезопористых углеродных сорбентов гуминовыми кислотами, которые являются источником широкого спектра поверхностных функциональных групп, способных связывать катионы металлов, а также иммобилизации полученного гибридного материала на каркасных матрицах для упрощения его технологического применения.

Одностадийным методом механохимической активации мезопористого углерода марки «Техносорб» и гуминовых кислот была получена серия новых гибридных сорбентов различного состава (от 5% до 90% по гуминовым кислотам) для сорбционных технологий очистки загрязненных ионами Cd(II) сточных вод и водоемов. На предварительном этапе был 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 (1:1). Также экспериментально было установлено, что предварительное окисление гуминовых кислот 5% и 15% пероксидом водорода способствует увеличению содержания кислородсодержащих ПФГ 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.

После подбора оптимальных условий синтеза полученные образцы охарактеризовывали физико-химическими методами анализа, включающими: элементный анализ, измерение величины удельной поверхности, электронную микроскопию, распределение пор по размерам, ИК-Фурье спектроскопию, определение точки нулевого заряда (pH_{pzc}), кислотно-основную титриметрию.

На исследуемой серии гибридных образцов были изучены сорбционные свойства по отношению к Cd(II) и металлам сравнения (Cu(II), Pb(II) и Zn(II)) и установлены оптимальные условия их сорбции и десорбции. При $pH = 8$ максимальная сорбционная емкость по кадмию достигает 69.8 мг/г. 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. Несмотря на то, что кадмий уступает металлам сравнения по сорбционной емкости, полученный гибридный материал превосходит известные в литературе аналоги. Следует учитывать и тот факт, что сорбцию ионов Cd(II) можно осуществлять в том числе и при $pH > 7...8$, при которых остальные металлы находятся в виде малорастворимых или нерастворимых солей.

В условиях натурального эксперимента было установлено, что введение гумат-содержащих гибридных сорбентов в режиме свободной седиментации 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.

Благодаря разработанному автором методу закрепления гибридного сорбента на биоматериале (мох) и синтетическом полимерном материале (синтепон), стало возможным использовать эффективные сорбенты, находящиеся в дисперсном состоянии, в виде простых погружных устройствах для обработки больших объемов вод, загрязненных ионами Cd(II) и других металлов. Было 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).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Järup // *British Medical Bulletin* 68. 2003. P. 167-182.
2. J.M. Nieto, A.M. Sarmiento, M. Olhas et al. // *Environ. Int.* 33. 2007. P. 445-455.
3. G. Veinott, P. Sylvester, D. Hamoutene et al. // *J. Environ. Monit.* 5. 2003. P. 626-634.
4. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. // *Water Res.*, 33, 2469-2479.
5. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W., Babel, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. // *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 409– 426.
6. Jiuhui, Q.U. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. // *J. Environ. Sci.*, 20 (2008) 1-13.
7. Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., Suhas., 2009. Low-Cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39, 783–842.
8. Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. // *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 407-418.
9. Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S.I. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution. // *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 47–55.
10. Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., Zheng. Sh. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. // *Chem. Engineer. J.* 151 (2009) 19–29.
11. Ngomsik, A.-F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V. Magnetic nano-and microparticles for metal removal and environmental applications: A review. // *C. R. Chimie* 8 (2005) 963–970.
12. J.-Fu Liu, Z.-Sh Zhao, G.-B. Jiang. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. // *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), 6949–6954.

13. Ge, F., Li, M.-M., Zhao, B.-X. Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-magnetic nanoparticled. // *J. Hazard. Mater.* 211-212 (2012) 366-372.
14. Zhang, Sh., Yuanyuan Zhang, Y., Guoming Bi, G., Junshen Liu, J., Wang, Zh., Xu, Q., Xu, H., Li, X. Mussel-inspired polydopamine biopolymer decorated with magnetic nanoparticles for multiple pollutants removal. // *J. Hazard. Mater.* 270 (2014) 27–34.
15. Xin, X., Wei, Q., Yang, J., Yan, L., Feng, R., Chen, G., Du, B., Li, H. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. // *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 132-140.
16. S. Islam, W. S. Choi, B. Nam, Ch. Yoon, H.-J. Lee. Needle-like iron oxide@CaCO₃ adsorbents for ultrafast removal of anionic and cationic heavy metal ions. // *Chem. Engin. J.* 307 (2017) 208–219.
17. U.S. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulation, Chapter 1, Part 433, Subpart A – Metal Finishing SubCategory, Sec. 433.13, (2011) www.gpo.gov/fdsy/pkg/CFR-2011-title40-vol30/pdf/CFR-2011-title40-vol30-sec433-13.pdf (accessed April 2012).
18. World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality: First Addendum to Third Edition 1, WHO, Geneva, 2008 (recommendation).
19. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, A.L. Bychkov, I.O. Lomovsky, O.I. Lomovsky, Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions. // *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1939–1946.
20. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, A.S. Chikunov, Removal of Cd(II), Zn(II), and Cd(II) from aqueous solutions using humic-modified moss (*Polytrichum Comm.*). // *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1915–1020.
21. Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008. Novel biofiltration methods for treatment of heavy metals from industrial wastewater. // *J. Hazard. Mather.* 151, 1-8.
22. Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from unwanted agricultural solid by-product: coir pith. // *Carbon* 37, 79-84

23. Rabenstein, D.L. A proton nuclear magnetic resonance study of the interaction of cadmium with human erythrocytes / D.L. Rabenstein, A.A. Isab, W. Kadima, P. Mohanakrishnan // *Biochim, Biophys. Acta.* –1983. –Jul.14. –P.531–534.
24. ГКСОС 135. Кадмий: экологические аспекты. –М.: Медицина. –1994. –16с.
25. Бингам, Ф. Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Пер. с англ. / Ф.Т. Бингам, М. Коста Под ред. Зигеля Х., Зигель А. –М.: Мир, –1993. –368с.
26. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01. Дата введения: 01.01.2002 г.
27. Приказ Федерального агентства по рыболовству «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» от 18 января 2010 г. № 20. Дата введения: 16 марта 2010 г.
28. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01. Дата введения: 06.11.2001г.
29. Барбье, М. Введение в химическую экологию / М. Барбье. –М.: Мир. –1978. –457с.
30. Мартин, Р. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. / Р. Мартин –М.: Мир. –1993. –25с.
31. Полянский, Н.Г. Аналитическая химия элементов: Свинец / Н.Г. Полянский. – М.: Наука. –1986. –357с.
32. Baker, A. Effect of dietary copper intakes on biochemical markers of bone metabolism in healthy adult males / A. Baker, L. Harvey et al // *Eur J Clin Nutr.* –1999. –№5. –P.408-412.
33. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Л.: Изд-во «Химия». –1991. –432с.

34. Росивал, Л. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Л. Росивал, Р. Энгст, А. Соколай. Под ред. А.И. Зайцева. –М.: Легкая и пищевая промышленность. –1982. –263с.
35. Полянский, Н.Г. Аналитическая химия элементов: Свинец / Н.Г. Полянский. – М.: Наука. –1986. –357с.
36. Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. // *Int. J. Food Agric. Environ.* 5 (2007), 119-121.
37. Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. // *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006), 479-487.
38. Borba, C.E., Guirardello, R., Silva, E.A., Veit, M.T., Tavares, C.R.G., Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. // *Biochem. Eng. J.* 30 (2006), 184-191.
39. Ку, Y., Jung, I.L., Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. // *Water Res.* (2001) 35, 135-142.
40. Kongsricharoen, N., Polprasert, C., 1995. Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater. // *Wat. Sci. Technol.* 31, 109-117.
41. Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. // *Chemosphere* 56, 141-147.
42. Gode, F., Pehlivan, E., Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. // *J. Hazard. Mater.* (2006) 136, 330-337.
43. Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. // *Desalination* 206, 9-16.
44. Park, H.G., Kim, T.W., Chae, M.Y., Yoo, I.K., 2007. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. // *Process Biochem.* 42, 1371-1377.

45. Üçer, A., Uyanik, A., Aygün, S, F., 2006. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. // *Sep. Purif. Technol.* 47, 113-118.
46. Yanagisawa, H., Matsumoto, Y., Machida, M., 2010. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. // *Appl. Surf. Sci.* 256, 1619-1623.
47. Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H., Park, J.M., 2009. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. // *J. Hazard. Mater.* 164, 1130-1136.
48. Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J., 2007a. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). // *J. Colloid Interface Sci.* 316, 277-283.
49. Kuo, C.Y., Lin, H.Y., 2009. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multiwalled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. // *Desalination* 249, 792-796.
50. Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J., 2009. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. // *J. Hazard. Mater.* 166, 1067-1075.
51. Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z., 2010. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. // *J. Hazard. Mater.* 177, 876-880.
52. Kandah, M.I., Meunier, J.L., 2007. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. // *J. Hazard. Mater.* 146, 283-288.
53. Rao, G.P., Lu, C., Su, F., 2007. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. // *Sep. Purif. Technol.* 58, 224-231.
54. Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J., 2007a. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). // *J. Colloid Interface Sci.* 316, 277-283.

55. Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z., 2010. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. // *J. Hazard. Mater.* 177, 876-880.
56. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 140, 114-131.
57. Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008b. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. // *Bioresour. Technol.* 99, 2766-2777.
58. Fenglian Fu, Qi Wang, 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. // *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
59. Фенелонов В.Б., Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. С. 513-18.
60. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: «Наукова думка», 1981. 200с.
61. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. С. 440.
62. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: «Металлургия», 2000. С. 352.
63. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. Изучение морфологии и пористой структуры композиционных углерод-углеродных материалов. // *Химия твердого топлива*. – 1990. – №2. – С.125.
64. Плаксин Г.В., Суровикин В.Ф., Семиколенов В.А. и др. // А.с. № 1352707. – 1987.
65. Фиалков А.С. Углеродные материалы. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
66. Bokros I.C. The Deposition, Structure, and Properties of Pyrolytic Carbon. // *Gurf General Atomic. Inc.* – 1969. – V.5. – P.1- 118.
67. Palmer H.B., Charles P.F. The Formation of Carbon from Gases. // *Chemistry and Physics of carbon*. – 1965. – V.1. – P. 265 – 325.
68. Kotlensky W.V. Deposition of Pyrolytic Carbon in Porous Solids. // *Chemistry and Physics of carbon*. – 1973. – V.9. – P.173 – 262.

69. Tesner P.A. Kinetics of Pyrolytic Carbon Formation // Chemistry and Physics of carbon. – 1984. – V.19. – P.65 – 161.
70. Lahaye I., Prado G. Mechanisms of Carbon Black Formation. // Chemistry and Physics of carbon. – 1978.– V.14. – P.167 – 294.
71. Lahaye I. Particulate carbon from the gas phase. // Carbon. – 1992. –V.30. – N 3. – P. 309-314.
72. Lucas P., Marchand A. Pyrolytic carbon depositon from methane: An analytical approach to the chemical process. // Carbon. – 1990. – V.28. – P.207.
73. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Суровикин В.Ф. Адсорбционные свойства и пористая структура новых углеродных материалов. // Изв. АН, сер.хим. – 1993. – № 8. – С. 1377-1380.
74. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. – М.: Химия, 1968. – 135 с.
75. Зуев В.П., Михайлов В. В. Производство сажи. – М.: Химия, 1965.
76. Кельцев В.В., Теснер П.А. Сажа, свойства, производство и применение. – Гостоптехиздат, 1952.
77. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В., Суровикин В.Ф., Семиколенов В.А. Формирование пористой структуры при активации углерод-углеродного композиционного материала. // Химия твердого топлива. – 1990. – № 4. – С. 124-128.
78. Плаксин Г.В., Суровикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Семиколенов В.А., Оккель Л.Г. Формирование текстуры нового углеродного носителя для катализаторов. // Кинетика и катализ. – 1993. – Т.34. – № 6. – С.1079-1083.
79. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin L.V. and Bogdanov S.V. New carbon material as support for catalysts. // React. Kinet.AndCatalLetters. – 1987. – V.33. – P.435.
80. Семиколенов В.А. Конструирование высокопористых палладиевых катализаторов на углеродных носителях. // Журнал прикладной химии. – № 70.– 1997. – С.785.
81. Плаксин Г.В. Пористые материалы типа сибунита. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С.609-620.

82. Yermakov Y.I., Startsev A.N., Shkuropat S.A., Plaksin G.V., Tserkhanovich M.S. and Surovikin V.F. Carbon-supported sulfide bimetallic catalysts for hydrodesulfurization // *Reakt. Kinet.Catal.Lett.* – 1988. – V.36. – N1. – P. 65-70.
83. Суровикин В.Ф., Плаксин Г.В., Семиколенов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Пористый углеродный материал. / А.С. СССР № 1706690. – Оpubл. 23.01.1992. – Б.И. № 3.
84. Плаксин Г.В., Семиколенов В.А., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Гаврилов В.Ю. Исследование особенностей графитизации пористых углеродных композитов на основе сажи различной дисперсности. // *Кинетика и катализ.* – 1997. – № 38. – С.929.
85. Суровикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В., Семиколенов В.А., Оккель Л.Г. Закономерности формирования пористой структуры композитов на основе пиролитического и технического углерода. // *Химия твердого топлива.* – 1995. – № 3. – С.62.
86. Семиколенов В.А. Конструирование высокопористых палладиевых катализаторов на углеродных носителях. // *Журнал прикладной химии.* – № 70.– 1997. – С.785.
87. Карнаухов А.П. Адсорбция, текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск.: Наука, 1999. – 458 с.
88. Смирнов Р.Н., Караваев Н.М. Характер систем сопряженных связей в углях. // *Доклады АН СССР.* – 1965. – 162. – № 3. – С. 597 – 599.
89. Дубинин М.М. Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 230 с.
90. Warren B. X - ray diffraction in Random Layer Lattices. // *Phys. Rev.* – 59. – № 9. – 1941. – 696 с.
91. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. – 136 с.
92. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

93. Структурная химия углерода и углей / Под ред. В. И. Касаточкина - М.: Наука, 1969. С. 307.
94. Шешин Е.П. Структура поверхности и атомноэмиссионные свойства углеродных материалов. – М.: МФТИ, «Физматкнига». – 2001. С. 288].
95. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. // в кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. – М.: Наука, 1983. – С. 186-192.
96. Dubinin M.M., Fryer J.R., Evans M., Marsh H. Characterisation of Porous Solids. // Soc. of Chem. Ind. – 1979. – P.1; 41; 53.
97. Волощук А.М., Дубинин М.М., Гордеева В.А. Пористая структура активных углей и кинетика адсорбции. / в кн. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. – М.: Наука, 1983. – С. 116-125.
98. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Кадлец О., Катаева Л.И., Петухова Г.А. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов. Сообщение 12. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. // Изв. АН, сер.хим. – 1993. – №8. – С. 1373 – 1376.
99. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // Advances in catalysis and related subjects. - 1966. - №16. – P. 179–211.
100. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. – 1994. – V. 32. – № 5. – P. 759-769.
101. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 145-149.
102. Cookson Jr. J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon // Carbon adsorption handbook. / Ed. By Cheremisinoff, P.N., Elerbusch, Fred. - AnnArborSci. Publishers, Inc., USA. -1978. - Vol. 7. - P. 241-280.
103. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей // Успехи химии. – 1955. – Т. XXIV. - № 5. – С. 513-526.
104. Романенко А.В., Симонов П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства. / Промышленный катализ в лекциях. Вып. 7. – М.: «Калвис», 2007. С. 110.

105. Старжеско Д.Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – №4. – С. 3-14.
106. Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. (мл.), Стрит М. Влияние степени окисления активных углей O_2 и HNO_3 на кислотность, состав поверхностных функциональных групп и их ионообменные свойства // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – Т.34. – № 1. – С.27-31.
107. H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F.Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. // Carbon 46 (2008) 1544 –1555.
108. Laine N. R., Vastola F. J., Walker P. L. The importance of the active surface area in the carbon-oxygen reaction // J. Phys. Chem. - 1963. - Vol. 67. - P. 2030-2034.
109. Фрумкин А.Н. Адсорбция ионов на металлах и угле // Журн. физ. химии. - 1934. - Т. 5. - №. 2-3. – С. 240-254.
110. Бозм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп в кн. Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. – М.: Мир, 1968. – С. 188 - 281.
111. Шилов Н.А., Чмутов К.В. Химическое состояние поверхности угля. // Z. Phys. Chem. – 1930. – A149. – S. 211- 212.
112. Шилов Н.А., Шатуновская Е.Г. и Чмутов К.В. Модификация активных углей. // Z. Phys. Chem. – 1929. – 140. – S. 81-88.
113. Шилов Н.А., Шатуновская Е.Г. и Чмутов К.В. Поверхностное окисление угля. // Z. Phys. Chem. – 1930. – 150. – S.31-36.
114. Федоров Г.Г., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф. Исследование свойств поверхности свежего раскола графита. III. О температурных границах физической и химической адсорбции кислорода на поверхности свежего скола. // Журнал физической химии. – 1963. – 37. – Вып. 10. – С. 2344 – 2346.
115. Дубинин М.М., Заверина Е.В. Элементарный состав и сорбционные свойства окисленных углей из сахара. // Журнал физической химии – 1938.– Т.ХII. – Вып. 4 – С. 380 – 395.

116. Аксененко Е.В., Тарасевич Ю.И. Квантовохимическое исследование взаимодействия молекул воды и метанола с поверхностными карбоксильными группами графита. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 103 – 106.
117. Studebaker M.L., Houffman E.W.D. Oxygen-containing groups on the surface of carbon black. // Ind. and Eng. Chem. – 1956. – V.48. – N 1. – P. 162-166
118. Villars D.S. Studies on Carbon Black. I. Electrometric Titration. // J. Am Chem. Soc. – 69.– N2. – 1947.– P.214 – 217.
119. Villars D.S. Studies on Carbon Black. II. Gignard Analysis. // J. Am. Chem. Soc. – 70.– N11. – 1948. – P. 3655 – 3659.
120. Hofman U., Ohlerich G. Oberflächenchemie des Kohlenstoffs. // Angew. Chem. – 1950. – Bd. 62. – No 1.– S.16 – 23.
121. Bansal R. Ch., Donnet J. B., Stoecli F. Active carbon. – Marcel Dekker, Inc. N. – Y. – Basel. – 1988.
122. Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. (мл.), Стрит М. Влияние степени окисления активных углей O₂ и HNO₃ на кислотность, состав поверхностных функциональных групп и их ионообменные свойства. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 27-31.
123. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. Ионообменные и сорбционные свойства активных углей. Химическая природа поверхности, избирательный обмен и поверхностное комплексообразование на окисленном угле. // Адсорбция и адсорбенты. – 1972. – Вып. № 1. – С. 7- 17.
124. Beebe R.A., Dell R.M. Heats of adsorption of polar molecules on carbon surfaces. I. Sulfur dioxide. // J. Phys. Chem. – 1955. – 59. – N7. – P.746-754.
125. Страшко Б.К., Кузин И.А. Получение окисленного угля и исследование его ионообменных свойств. / в кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. – М.: Наука, 1968. – С.303– 309.
126. Beebe R.A., Dell R.M. Heats of adsorption of polar molecules on carbon surfaces. I. Sulfur dioxide. // J. Phys. Chem. – 1955. – 59. – N7. – P.746-754.

127. Стражеско Д.Н., Скрипник З.Д., Тарковская И.А. Кислотный катализ в растворах в присутствии окисленного угля. / в кн.: Углеродные сорбенты в промышленности. – Пермь, 1969. – С.110.
128. Тарковская И.А., Ставицкая С.С. Влияние реакционной среды на химическую природу поверхности угольных катализаторов в процессах этерификации, гидролиза эфиров и разложения пероксида водорода. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. –Т. 34. – №1. – С. 47-52.
129. Кузин И.А., Таушканов В.П., Мироненко В.М., Миронов А.Н. Ионнообменные свойства активных углей. / Сб. Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 182-186.
130. Конончук Т.И., Тарковская И.А., Черненко А.Н. Очистка рассола для хлорного производства на окисленном угле. // Сб. Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 217-221.
131. Кузин И.А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей. // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – Вып. 2. – С. 10-14.
132. Кузин И.А., Мироненко В.М., Спиридонов Ю.А. Сорбция кальция, свинца и меди окисленным углем. / в кн.: Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 270-276.
133. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей. // Успехи химии – 1955. – Т.24. – № 5. – С. 513-526.
134. Конончук Т.И., Пестрикова Н.И., Тарковская И.А. Сорбционная очистка хлорного анолита от примесей ртути, ванадия и «активного хлора». // Журнал прикладной химии. – 1971. – №6. – С. 1217-1221.
135. Тарковская И.А. Избирательная сорбция катионов окисленным углем и возможности ее практического использования. // Украинский химический журнал. – 1963. – 29. – № 5. – С. 493-496.
136. Тарковская И.А., Гращенко Л.Н., Завьялов А.Н. и др. Сорбционная очистка солей щелочных металлов кальция, бериллия, алюминия и др. от примесей с применением окисленных углей. // Укр. химический журнал. – 1976. – №7. – С. 698-701.

137. Таушканов В.П., Кузин И.А., Маркова Т.П. Миронов А.Н., Миронов М.С., Власов Б.В., Есимантовский В.М. Применение окисленных углей для глубокой очистки солей и органических растворителей. // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – Вып. 2 – С. 46-54.
138. Конончук Т.И., Тарковская И.А., Костюченко П.И., Шевченко С.И., Черненко А.Н. Очистка рассола от ядов электролиза на окисленном угле. // Сб. Ионный обмен и иониты. – Из-во. Наука, 1970. – С.222-229.
139. Кузин И.А., Таушканов В.П., Леонов Б.М. и Боганч Я. Сорбция металлов активированным углем СКТ из ацетатных растворов. // Журнал прикладной химии. – 1966. – Т. 34. – № 2. – С. 359-362.
140. Кузнецов Н.П., Миронов А.Н. Выделение микроколичеств рубидия, стронция, алюминия, иттрия и железа (Ш) из хлоридных растворов окисленным углем. // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – № 2. – С. 54-55.
141. Янковска Г., Гаевски М., Свионтковски А. О получении и свойствах активных углей и саж с поверхностью модифицированной серой // Адсорбция и адсорбенты. – Вып. 7. – С. 10-15.
142. Puri B.R., Hazza P.S. Carbon suffer surfase complexes on charcoal. // Carbon. – 1971.– N 3. – P. 123-124.
143. Puri B.R., Balwara A.K., Ilazra R.S. Formation on treatment of charcoal with sulphur and sulphur dioxide. // J. Indian Chem. Soc.– 1967.– 44.–N.1.– P. 975-979.
144. Puri B.R., Ksiaths B. S. Oxidation of combined sulphur by different oxidising solutions. // J. Indian Chem. Soc. – 1968. – 45. – N. 11. – P. 1001-1005.
145. Puri B.R., Ksiaths B. S., Mahajan O.P. Effect of the complexes on sur-fase behaviour of carbon blacks. // J.Indian Chem. Soc. – 1973. – N 7. – P.473-478.
146. Кузин И.А., Коэмец Л.А. Получение фосфорилированного актив-ного угля // Журнал прикладной химии. – 1970. – Т. 43. – № 3. – С. 695-698.
147. Амелин А.Н., Карякин Ю.В. Изучение констант обмена ионов металлов на углях, активированных фосфорной кислотой. // Журнал прикладной химии. – 1971. – Вып. 45. – № 11. – С. 2357- 2359.

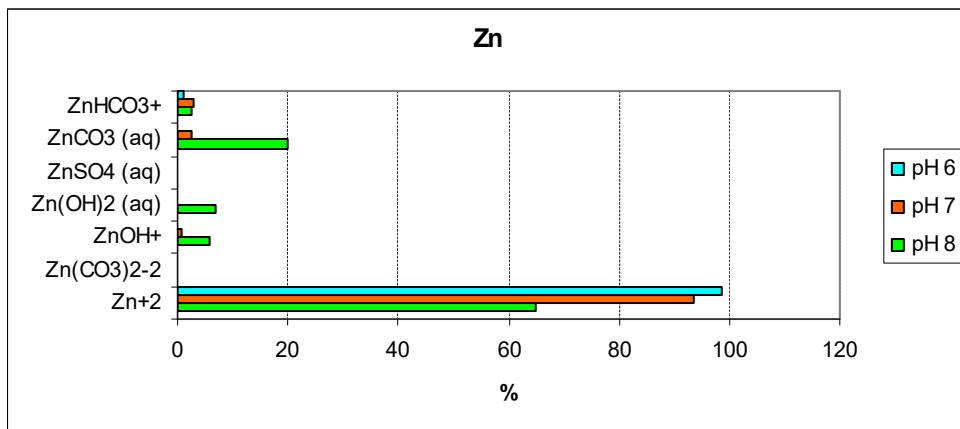
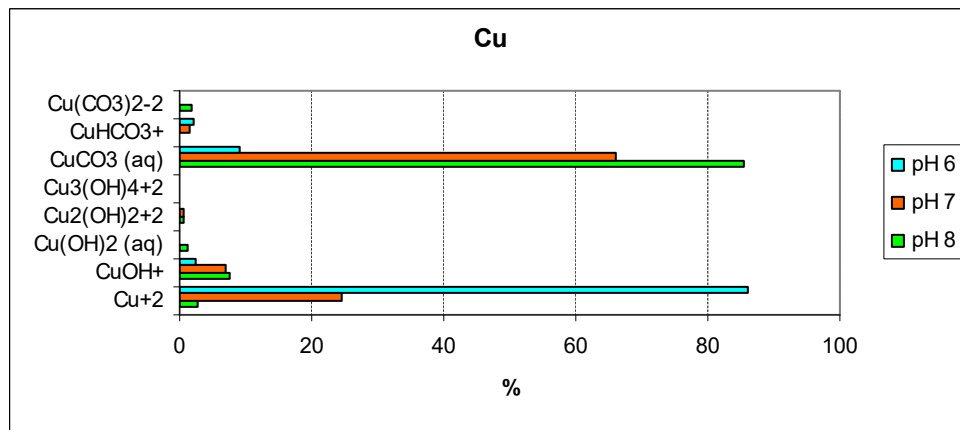
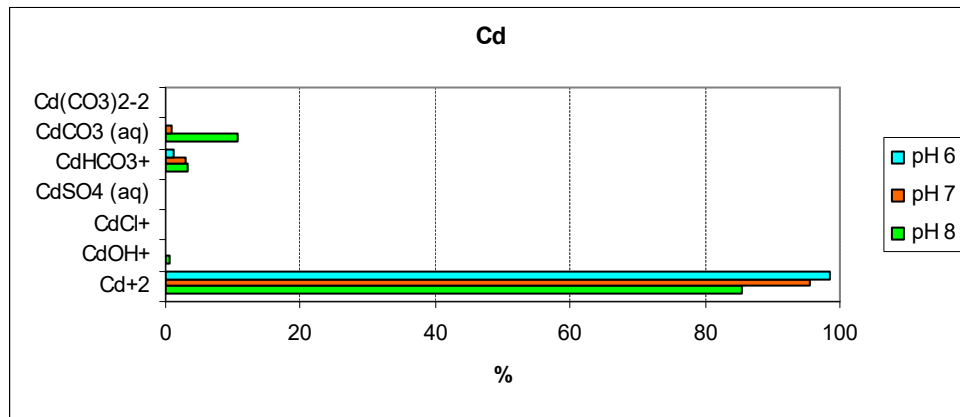
148. Таушканов В.П., Похитонов Ю.А., Кузин И.А. и др. Получение и исследование свойств активных углей, модифицированных соединениями сурьмы(Y). // Журнал прикладной химии. – № 1. – 1976. – С. 63-67.
149. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Саврова А.Л., // Докл. РАН, сер. «Геохимия», 1995, 345(4), С.13.
150. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: Martinus Nijhof/Dr. W. Junk Publishers, 1985. 451 p.
151. Stevenson I. L., Schnitzer M. // Soil Sci. 1982. V. 133. No 3. P. 179-185.
152. Орлов Д.С. Химия почв. М.:МГУ, 1992. 259 с.
153. Kleinhempel D. // Albrecht-Thaer-Archiv. 1970. B. 14. No 1. S. 3-14.
154. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере. М.:Наука, 1993. С. 16-27.
155. S. I. Zherebtsov, N. V. Malyshenko, L. V. Bryukhovetskaya, and Z. R. Ismagilov. Modified Humic Acids from Lignite. // Koks i Khimiya, 2015, No. 10, pp. 38–41.
156. S. L. Khil'ko, A. I. Kovtun, V. I. Rybachenko. Potentiometric titration of humic acids // Solid Fuel Chemistry, 2011, 45:337.
157. Zhao, G. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review / G. Zhao, X. Wu, X. Tan, X. Wang // The Open Colloid Sci. J. – 2011. -V. 4. P. 19-31.
158. Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов // Л.: Химия. – 1983. 295 с.
159. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф.Гельферих – М.: Изд-во иностр. лит-ры. – 1962. 492с.
160. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. –М.: «Мир», 1986. С. 488.
161. Агеева Л.Д., Колпакова Н.А., Ковыркина Т.В. Оценка механизма и кинетики сорбции платины, палладия и золота активированным углем из хлорных сред, облученных УФО // ЖАХ. – 2001. –№2. – С. 157-160.
162. Ваграмян А.Т., Жамагорцяц М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. – М., 1969. С. 197.
163. Когановский А.М., Левченко Т.М. Адсорбция растворенных веществ. – Киев: «Наукова думка», 1977. С. 224.

164. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М.: «Наука», 1964. С. 608.
165. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. – М.: «Химия», 1976. С. 248.
166. Шимулис В.И. // Кинетика и катализ. – 1966. –Т.7. –№3. – С. 498.
167. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. // Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10.
168. T.S. Urazova, A.L. Bychkov, O.I. Lomovskii // Russ J Appl Chem 87:5 (2014) P. 651-655.
169. I.D. Smiciklas, S.K. Milonjic, P. Pfenndt, S. Raicevic // Sep. Purif. Technol. 18 (2000) 185-194.
170. Z.R. Komy, R.M. Gabar, A.A. Shoriet, R.M. Mohammed // World J. Microbiol. Biotechnol. 22 (2006) 975-982.
171. Turner, B.F., Fein, J.B., 2006. Protokit: A program for determining surface protonation constants from titration data. Computers&Geosciences 32: 1344-1356.
172. L. M. Levchenko and V. S. Golovizin // Journal of Structural Chemistry. 2010. V.51. Suppl. S.92-95.
173. E.G. Avvakumov, M. Senna, N.V. Kosova // Kluwer Acad. Publ., 2001. 207 p.
174. J.P. Gustafsson, Visual MINTEQ Ver. 3.0, (2013).
175. Б.С. Смоляков, А.П. Рыжих, Р.Е. Романов, Поведение Cu, Pb, Cd в пресном водоеме: влияние минеральных взвешенных частиц и планктонных организмов // Химия в интересах устойчивого развития. – 18 (2010), с. – 603-613.
176. В.А. Vorotnikov, V.S. Kuskovsky, G.N. Anoshin, Peculiarities of chemical composition of natural waters of the Novosibirskoye reservoir. // Obskoy Vestnik 3 (1999) 48–61.
177. Б.С. Смоляков, Д.Ф. Плеханов // Журнал экологической химии. 1994. Т. 3. вып. 3-4. С. 201-205.
178. V.O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. // Clean (2008), 36 (12), 937 – 962.

179. J. Kučerík, Z. Cihlář, Z. Vlčková, M. Drastík, Regenerated humic acids obtained by the air oxidation of South Moravian lignite. Part. 1. Production and characterization. // *Petroleum & Coal* 50 (3) (2008) 49-55.
180. S. I. Zhrebtsov, N. V. Malysenko, L. V. Bryukhovetskaya, and Z. R. Ismagilov. Modified Humic Acids from Lignite. // *Coke and Chemistry* 58(10) (2015) 400-403.
181. L. Doskoc, L. Grasset, D. Válková, M. Pekar. Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite. // *Fuel* 134 (2014):406–413.
182. G. Abate, J.C. Masini, Acid-Basic and Complexation Properties of a Sedimentary Humic Acid. A Study on the Barra Bonita Reservoir of Tietê River, São Paulo State, // *J. Braz. Chem. Soc.*, 12 (1), (2001) 109-116.
183. X. Guo, S. Zhang, X.-q. Shan. Adsorption of metal ions on lignin. // *J. Hazard. Mat.* 151 (2008) 134–142.
184. E. Asuquo, A. Martin, P. Nzerem, F. Siperstein, X. Fan, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. // *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 679–698.
185. A. Abdolali, H.H. Ngo, W.S. Guo, D.J. Lee, K.L. Tung, X.C. Wang. Development and evaluation of a new multi-metal binding biosorbent. // *Biores. Technol.* 160 (2014) 98–106.
186. U.S. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulation, Chapter 1, Part 433, Subpart A, Metal Finishing SubCategory, Sec. 433.13, (2011) www.gpo.gov/fdsy/pkg/CFR-2011-title40-vol30/pdf/CFR-2011-title40-vol30-sec433-13.pdf (accessed April 2012).
187. B.S. Smolyakov, A.P. Ryzhikh, R.E. Romanov // *Journal of Hazardous Materials* 2010. P.819-825.
188. B.S. Smolyakov, A.P. Ryzhikh, S.B. Bortnikova et al. // *Applied Geochemistry* 25. 2010. P. 1153-1161.
189. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin, V.V. Shemyakin et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry* 88(88 2):240-246.

190. B.S. Smolyakov, A.K. Sagidullin // *Chemical Science International Journal* 20(3): 1-17 (2017).

Приложение А

Распределение форм металлов в зависимости от рН для Новосибирского
водохранилища

Приложение Б

Данные о материалах РН и МН

Таблица Б-1 – Характеристика ПФГ исходного и модифицированного МС-НА мха (*Polytrichum Comm.*)

НА		RM		МН	
рК	С (ммоль/г)	рК	С (ммоль/г)	рК	С (ммоль/г)
4.05	0.49	3.86	0.40	3.91	0.40
5.27	0.46	4.87	0.23	5.12	0.31
6.51	0.52	6.54	0.17	6.13	0.21
6.80	0.50	6.94	0.19	6.85	0.24
7.88	0.19	7.94	0.13	7.44	0.40
8.45	0.30	9.38	0.33	9.22	0.30
9.89	0.74			9.78	0.19
Σ SFGs	3.21		1.45		2.06

Таблица Б-2 – Константы изотерм сорбции Cd, Cu и Zn исходного и модифицированного МС-НА мха (*Polytrichum Comm.*) при различных рН

рН	Параметры изотермы Лэнгмюра			Параметры изотермы Фрейндлиха		
	q_{\max} (мг/г)	b (л/мг)	R_L^2	K_F (л/г)	$1/n$	R_F^2
RM-Cd						
5	14.9 ± 0.1	0.52 ± 0.06	0.996	6.3 ± 0.5	0.27 ± 0.04	0.912
6	20.5 ± 0.6	0.53 ± 0.04	0.995			
7	22.2 ± 0.5	0.56 ± 0.04	0.997			
8	27.0 ± 0.5	0.59 ± 0.04	0.998			
RM-Zn						
5	15.62 ± 0.04	0.25 ± 0.05	0.987	3.7 ± 0.5	0.47 ± 0.06	0.927
6	16.1 ± 0.02	0.32 ± 0.04	0.990			
7	26.36 ± 0.01	0.46 ± 0.03	0.995			
RM-Cu						
5	15.83 ± 0.04	0.64 ± 0.06	0.999	6.7 ± 0.3	0.31 ± 0.04	0.962
6	23.2 ± 0.01	0.57 ± 0.04	0.994			
MH-Cd						
5	18.4 ± 0.3	0.18 ± 0.01	0.998	2.8 ± 0.2	0.58 ± 0.03	0.965
6	33.9 ± 0.5	0.22 ± 0.01	0.999			
7	38.5 ± 0.5	0.32 ± 0.01	0.999			
8	53.1 ± 1.1	0.78 ± 0.18	0.998			
MH-Zn						
5	20.3 ± 0.4	0.217 ± 0.008	0.998	3.8 ± 0.2	0.55 ± 0.04	0.980
6	43.6 ± 1.1	0.133 ± 0.003	0.999			
7	48.6 ± 0.8	0.12 ± 0.03	0.998			
MH-Cu						
5	16.9 ± 0.3	0.53 ± 0.05	0.998	4.8 ± 0.4	0.47 ± 0.05	0.937
6	30.1 ± 0.3	0.45 ± 0.02	0.997			