

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081.3

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ СВИНЦА КРИОГЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИГНОСУЛЬФОНАТОМ: КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2023 г. Э. С. Мкртчян¹, О. А. Ананьева¹, И. В. Буракова¹ *,
А. Е. Меметова¹, А. Е. Бураков¹, А. Г. Ткачев¹

¹Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, 106/5, пом. 2, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: iris_tamb68@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022 г.

После доработки 03.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

В статье изучена кинетика адсорбции ионов свинца из водных растворов в статических условиях на новом наноконпозиционном материале – оксид графена/лигносульфонат (ОГ/ЛС). Адсорбционная емкость наноконпозита по отношению к ионам свинца составила 179 мг/г при времени извлечения 20 мин. Экспериментальные кинетические зависимости были обработаны в координатах моделей псевдо-первого и -второго порядка, Еловича, а также диффузионных моделей – Морриса и Вебера и модели Бойда. Проведенные расчеты позволили сделать вывод, что модель псевдо-второго порядка наиболее точно описывает адсорбцию ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС ($R^2 = 0.999$). При этом величина расчетной адсорбционной емкости составила 182.52 мг/г. Согласно диффузионным моделям, сорбция не лимитируется диффузией, однако скорость процесса ограничивается диффузией через пленку, образующуюся на поверхности сорбента. Таким образом, можно сделать вывод о пленочно-диффузионном механизме адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС с вкладом в общую скорость процесса взаимодействия “сорбат–сорбат”. Полученные результаты позволяют утверждать, что наноконпозит ОГ/ЛС является перспективным сорбентом в процессах удаления ионов тяжелых металлов из загрязненных гидрогеосистем, и может рассматриваться как эффективное решение обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Ключевые слова: очистка воды, оксид графена, лигносульфонат, адсорбция, ионы тяжелых металлов, свинец, кинетика

DOI: 10.31857/S0044185623700158, **EDN:** SYIASM

ВВЕДЕНИЕ

Значимость вопросов экологической безопасности нашей планеты возрастает с каждым годом [1]. Разрабатывается комплекс мер, законодательных актов, оборудование и программное обеспечение для оценки состояния окружающей среды. Особое внимание уделяется дистанционному мониторингу как способу прогнозирования экологического состояния природных объектов [2]. В техногенной деятельности человека образуются сточные воды, содержащие различные загрязняющие вещества, такие как металлы, красители, фармацевтические препараты, гербициды, фосфаты, нитраты и фенолы [3, 4]. Данная проблема вызвана, в частности, неправильной утилизацией отходов химических предприятий, среди которых особенно опасными являются радионуклиды, тяжелые металлы и т.п. К примеру, свинец является одним из наиболее токсичных

тяжелых металлов [3]. Основными источниками поступления свинца в экосистему являются автомобильные выбросы, отходы лакокрасочной промышленности, использованные боеприпасы, удобрения, пестициды и др. Перенос и распределение свинца из основных источников выбросов, как стационарных, так и мобильных, осуществляется по воздуху и распределением в водных системах [4]. Атмосферный свинец откладывается в растительности, почве и воде. Химические и физические свойства свинца и биогеохимические процессы в экосистемах будут влиять на движение свинца в глобальном экоценозе. Этот металл может воздействовать на все компоненты окружающей среды. Свинец активно накапливается в конкретном биоценозе, но в определенных химических средах он трансформируется таким образом, что увеличивается его растворимость (например, образование сульфата свинца в почве), его биодоступность или его токсичность. При лю-

бых концентрациях свинца в атмосферном воздухе попадание свинца на растительность, животных, в водные среды может предотвратить нормальный биохимический процесс.

Среди различных методов очистки от ионов тяжелых металлов наиболее часто применяются мембранные технологии, ионный обмен, адсорбция и др. [4–7]. Однако, некоторые из вышеперечисленных методов могут вызывать вторичное загрязнение, длительные по времени и имеют высокую стоимость. Адсорбционная очистка является популярным методом из-за высокой скорости удаления и эффективности процесса, низкой экономической стоимости производства и селективности. Но применение традиционных адсорбентов (ионообменные смолы, цеолиты, активированные угли различного происхождения и т.п.) имеет ряд недостатков, например, малая адсорбционная емкость и медленная кинетика адсорбции. Поэтому актуальной является задача создания новых сорбционных материалов для обеспечения высокой степени очистки загрязненных водных сред. В частности, активно ведутся разработки в области получения сорбентов на основе углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, оксида графена (ОГ) и т.п.), а также нанокompозитов на их основе [3, 5, 6, 8, 9]. В частности, ОГ имеет химически активную поверхность, а графеновые плоскости образуют объемную высокопористую структуру [8]. Поверхность ОГ легко подвергается модифицированию с целью придания ей конкретных функциональных характеристик, обеспечивающих преимущество ОГ перед традиционно применяемыми материалами.

В работе была исследована кинетика процесса удаления ионов свинца в статических условиях на новом сорбционном материале на основе модифицированного лигносульфонатом (ЛС) оксида графена, который рассматривается как эффективный экономичный нанокompозит для извлечения токсичных поллютантов из загрязненных в результате техногенной деятельности человека гидрогеосистем различного уровня.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез нанокompозита

Для синтеза нанокompозита ОГ/ЛС в 1% суспензию ОГ (производство ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов, Россия) добавили 1 М раствор NaOH (ООО “АО РЕАХИМ”, г. Москва, Россия) для получения pH 10 раствора. При этом порошкообразный ЛС (ООО “АКВАХИМ”, г. Казань, Россия) растворили в дистиллированной воде при 70°C в течение 30 мин. Далее к суспензии ОГ добавили остывший ЛС и перемешивали в течение 10 мин. Для образования гидрогеля полученную смесь подвергали нагреву в течение 24 ч при

90°C в сушильном шкафу. Для сохранения пористого пространства нанокompозита производили лиофильную сушку (Scientz-10n (Scientz, Китай)) при –30°C в течение 48 ч, что способствует образованию пористого каркаса вследствие сублимации растворителя.

Кинетика адсорбции

Для анализа эффективности удаления ионов Pb²⁺ на синтезированном нанокompозите были проведены кинетические эксперименты в ограниченном объеме. Сорбент массой 0.01 г помещали в пробирку с 30 мл раствора нитрата свинца Pb(NO₃)₂ (ООО Научно-производственная “Камская химическая компания”, г. Пермь, Россия) с начальной концентрацией C₀ = 100 мг/л. Каждую пробирку с раствором нитрата свинца и сорбентом непрерывно встряхивали на программируемом ротаторе Multi Bio RS-24 (Biosan, Рига, Латвия). Затем раствор фильтровали с помощью фильтровальной бумаги (белая лента (8–12 мкм)) для отделения твердой фазы. Отбор проб раствора после обработки нанокompозитом осуществляли через 2, 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Равновесную концентрацию C_e ионов Pb²⁺ в растворе измеряли с использованием энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (спектрометр ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

Статическую сорбционную емкость сорбентов q_e, мг/г, вычисляли по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где C₀ и C_e – исходная и конечная концентрации веществ в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесное время является одним из наиболее важных параметров при оценке эффективности адсорбции. Быстрое поглощение и быстрое установление равновесия обуславливают эффективность и применимость того или иного адсорбента при очистке водных сред.

На рис. 1 показана зависимость адсорбции ионов Pb²⁺ от времени на нанокompозите ОГ/ЛС при времени контакта от 2 до 60 мин. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что адсорбция ионов Pb²⁺ на поверхности нанокompозита ОГ/ЛС происходила в два этапа. Первая стадия процесса адсорбции протекает быстрее в период до 10 мин, что может быть связано со свободными центрами адсорбции на поверхности ОГ/ЛС и ускоренной диффузией в порах [10]. На второй стадии, при увеличении времени контакта более 10 мин, скорость адсорбции ионов Pb²⁺ на

поверхности сорбента снижалась, что соответствовало насыщению поверхности нанокompозита адсорбированными ионами металлов.

Кроме того, в растворе возникает эффект отталкивания между ионами, адсорбированными на поверхности, и прочими ионами, что снижает эффективность адсорбции [11].

Описание механизма кинетики

Механизм адсорбции зависит от физико-химических характеристик адсорбента, а также от параметров протекаемого процесса массообмена. Результаты, полученные в экспериментах, были использованы для изучения кинетики адсорбции ионов Pb^{2+} . Скорость адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС была проанализирована с использованием моделей псевдо-первого порядка (модель Ладгергрена), псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккей), модели Еловича, внутривастичной диффузии (модель Вебера и Морриса) и модели Бойда. Соответствие между экспериментальными данными и указанными моделями выражалось значением коэффициента корреляции (R^2).

Нелинейная форма модели псевдо-первого порядка представлена уравнением [12]:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)), \quad (2)$$

где q_t – величина адсорбции в момент времени t , мг/г; k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин^{-1} .

Согласно этой модели, один ион Pb^{2+} сорбируется на одном адсорбционном участке поверхности адсорбента.

Нелинейная форма модели псевдо-второго порядка представлена зависимостью [13]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (3)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции реакции псевдо-второго порядка, г/мг мин.

Модель псевдо-второго порядка учитывает кинетику хемосорбции из жидких растворов. Эта модель предполагает, что адсорбционный процесс является преимущественно химическим, а скорость адсорбции зависит от адсорбционной способности материала, а не от концентрации адсорбата [14].

Для дальнейшего понимания природы адсорбции применялась модель Еловича. Эта модель помогает предсказать массовую и поверхностную диффузию, энергию активации и дезактивации системы [15]. Сообщалось, что адсорбция ряда растворенных веществ соответствует кинетической модели Еловича [7, 16]. Модель предполагает, что скорость адсорбции растворенного вещества уменьшается экспонен-

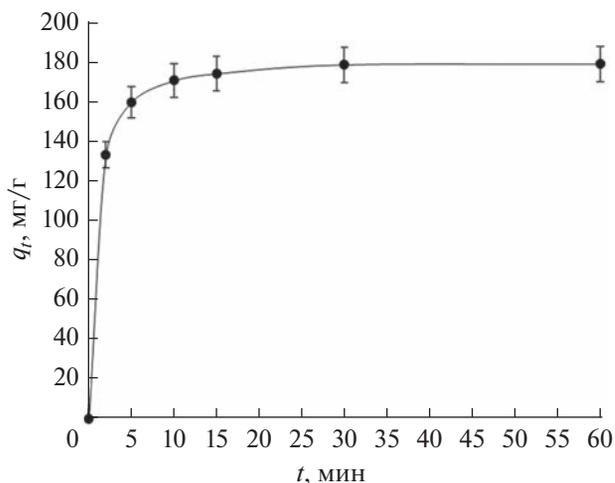


Рис. 1. Кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} на нанокompозите ОГ/ЛС.

циально по мере увеличения количества адсорбированного растворенного вещества. Нелинейная форма модели Еловича представлена следующим уравнением [17]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t). \quad (4)$$

Коэффициенты α и β , входящие в уравнение Еловича, связаны с начальной скоростью адсорбции и коэффициентом десорбции, соответственно.

Модель внутривастичной диффузии широко применяется для изучения стадии ограничения скорости во время адсорбции. Адсорбция растворенного вещества в растворе включает перенос массы адсорбата (пленочная диффузия), поверхностную диффузию и диффузию через поры. Пленочная диффузия является независимой стадией, тогда как поверхностная и поровая диффузия могут происходить одновременно. Внутривастичная диффузия описывается моделью Морриса и Вебера [18, 19] и определяется уравнением:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C, \quad (5)$$

где k_{id} – коэффициент внутривастичной диффузии, $1/(\text{мг/г мин})$; c – толщина слоя (константа), мг/г.

Модель Бойда дает понимание является ли пленочная диффузия фактором, лимитирующим скорость адсорбции. Согласно модели Бойда предполагается, что пограничный слой, окружающий адсорбент, оказывает большее влияние на диффузию растворенного вещества [20]. Уравнение Бойда выражается как:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt), \quad (6)$$

Таблица 1. Параметры кинетических моделей для процесса сорбции ионов Pb^{2+} на нанокompозите ОГ/ЛС

Эксперимент	Модель Бойда		Модель Морриса–Вебера			
	R^2		k_{id}	c	R^2	
~179	0.87618		106	21.28	0.92791	
	Псевдо-первого порядка		Псевдо-второго порядка			
	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
	0.68976	174.08667	0.99437	0.00749	182.52	0.99988
	Модель Еловича					
	β		α		R^2	
0.07647		358×10^3		0.98969		

где Bt — функция F , а F — доля растворенного вещества, адсорбированного в разное время t .

Значение F можно рассчитать, используя $F = q_t/q_e$. Значения Bt при различном времени контакта t , можно рассчитать, используя следующее:

в случае $F > 0.85$: $Bt = 0.4977 - \ln(1 - F)$,

в случае $F < 0.85$: $Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F(t)}{3} \right)} \right)^2$.

На основе зависимости Bt от времени контакта t можно получить график модели Бойда. Если график зависимости Bt от t представляет собой прямую линию и проходит через начало координат, именно поровая диффузия контролирует скорость массопереноса (или механизм диффузии частиц). Напротив, если график нелинейный или линейный, но не проходит через начало координат,

основным доминирующим фактором будет пленочная диффузия или внешний массоперенос [21, 22].

Таким образом, в результате математической обработки экспериментальных кинетических данных были получены параметры адсорбции ионов Pb^{2+} , приведенные в табл. 1.

Проведенные расчеты позволили сделать вывод, что модель псевдо-второго порядка наиболее точно описывает адсорбцию ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС ($R^2 = 0.999$). Кроме того, результаты показали качественное соответствие между экспериментальными данными и расчетной адсорбционной емкостью по кинетической модели псевдо-второго порядка. Полученные результаты подтверждают теорию хемосорбции, лежащую в основе кинетической модели псевдо-второго порядка для системы ионы Pb^{2+} /ОГ/ЛС. Достаточно высокие значения R^2 , полученные для кинетических моделей псевдо-первого порядка ($R^2 = 0.994$) и Еловича ($R^2 = 0.989$), позволяют предположить, что кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} может быть адекватно представлена, в том числе, и данными моделями. Следует отметить, что наблюдаемое значение коэффициента α , более высокое, чем β , указывает на то, что доминирующим процессом является адсорбция, а затем десорбция [23].

На рис. 2 показаны зависимости адсорбционной емкости от времени контакта с использованием кинетических моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича.

Близость между экспериментальными и теоретическими значениями показывает, что процесс адсорбции удовлетворительно описывается рассмотренным кинетическим моделям. Однако, сравнение кинетических данных позволяет предположить, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка является оптимальным для представления адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС.

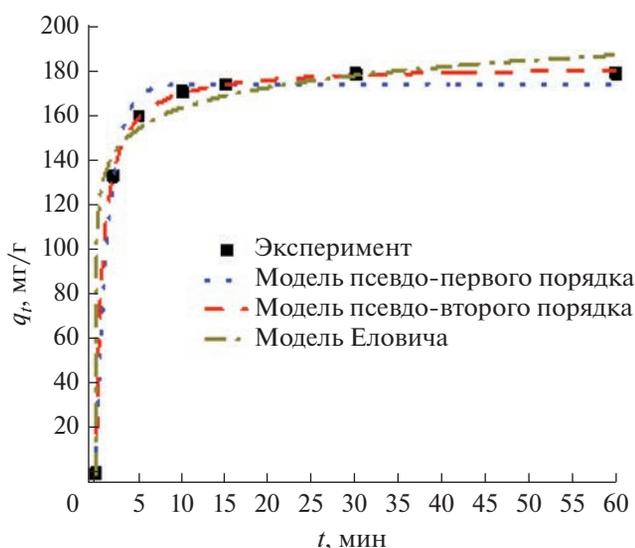


Рис. 2. Графическое представление моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича, описывающих адсорбцию ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС.

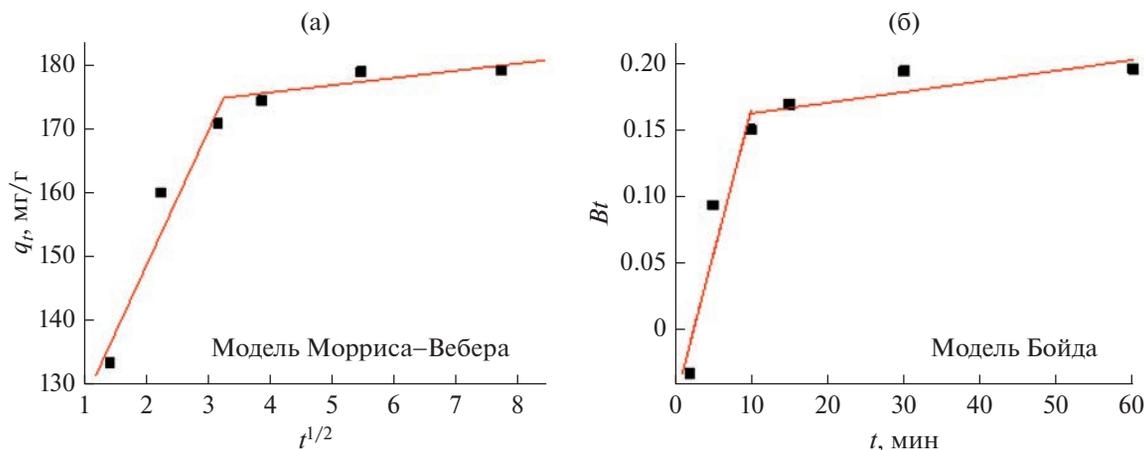


Рис. 3. Графики моделей внутричастичной диффузии (а) и Бойда (б) для адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС.

На рис. 3 показаны графики модели внутричастичной диффузии и модели Бойда.

В соответствии с моделью внутричастичной диффузии, если c равно нулю, а линейный участок проходит через начало координат, можно сказать, что механизм внутричастичной диффузии ограничивает скорость адсорбции. Если значение c не равно нулю, то процесс лимитируется пленочной диффузией. Однако в данной работе линия не прошла через точку начала координат, что указывает на возможность участия других процессов в адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС. Кроме того, следует отметить высокое значение $c = 21.28$. Чем больше значение c , тем больше влияние пограничного слоя на процесс адсорбции [24].

Как показано на рис. 3б, можно отметить, что полученная кривая Бойда нелинейна и не проходит через начало координат. На основании этих данных можно сделать вывод о пленочно-диффузионном механизме адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалась кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} на новом наноконпозиционном материале — оксид графена, модифицированный лигносульфонатом. Кинетика осуществлялась в статических условиях в ограниченном объеме. Согласно экспериментальным результатам, равновесное время сорбции составило 20 мин и адсорбционная емкость имела значение порядка 179 мг/г. Кинетические данные были обработаны с помощью уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича и моделей Морриса–Вебера и Бойда. Было обнаружено, что адсорбция ионов Pb^{2+} на ОГ/ЛС соответствует рассмотренным кинетическим моделям: псевдо-второго порядка ($R^2 = 0.999$) > псевдо-первого порядка ($R^2 =$

$= 0.994$) > Еловича ($R^2 = 0.989$). Изучение диффузионного механизма с помощью моделей Бойда и внутричастичной диффузии показало, что диффузия не лимитирует общую скорость адсорбции. Однако, адсорбция имеет пленочно-диффузионный механизм. Следует предположить высокое сродство адсорбата к адсорбенту, что подтверждается экспериментально полученной кинетической кривой, демонстрирующей стремительное протекание адсорбции, особенно на начальном этапе. Таким образом, согласно проведенным исследованиям наноконпозиционный материал на основе ОГ, модифицированный лигносульфонатом, может являться перспективным сорбентом ионов тяжелых металлов из жидких сред с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>. Эта работа была выполнена на базе Центра коллективного пользования “Получение и применение многофункциональных наноматериалов” (Тамбовский государственный технический университет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francis M. // *Political Geography*. 2022. № 97. 102627. <https://doi.org/10.1016/j.polgeo.2022.102627>
2. Mkrtchyan F.A., Shapovalov S.M. // *Russian J. Earth Sciences*. 2018. V. 18. № 4. ES4001-10. <https://doi.org/10.2205/2018ES000624>
3. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E. et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018.

- № 148. P. 702–712.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
4. *Horikawa T., Okamoto M., Kuroki-Matsumoto A., Yoshida K.* // *Carbon*. 2022. V. 196. P. 575–588.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.031>
 5. *Mishra Sh., Tripathi A.* // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. 2022. V. 17. 100632.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100632>
 6. *Barus D.A., Humaidi S., Ginting R.T., Sitepu J.* // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. 2022. № 17. 100650.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100650>
 7. *Dotto G.L., Pinto L.A.A.* // *Carbohydrate Polymers*. 2011. V. 84. № 1. P. 231–238.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>
 8. *Menazea A.A., Ezzat H.A., Omara W., Basyouni O.H. et al.* // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2020. № 1189. 112980.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112980>
 9. *Aung W.M., Marchenko M.V., Troshkina I.D., Burakova I.V. et al.* // *Advanced materials and technologies*. 2019. V. 16. № 4. P. 58–65.
<https://doi.org/10.17277/amt.2019.04.pp.058-065>
 10. *Yang J., Yu M., Chen W.* // *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 21. P. 414–422.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.054>
 11. *Chidi O., Kelvin R.* // *Chemistry International*. 2018. № 4. P. 221–229.
 12. *Cheung C.W., Porter J.F., McKay G.* // *Separation and Purification Technology*. 2000. № 19. P. 55–64.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8)
 13. *Kumar K.V.* // *J. Hazardous Materials*. 2006. № 137. P. 1538–1544.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.036>
 14. *Fu B., Ferronato C., Fine L., Meunier F. et al.* // *Chemical Engineering J.* 2021. V. 405. 127016.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127016>
 15. *Ngah W.S.W., Kamari A., Koay Y.* // *International J. Biological Macromolecules*. 2004. V. 34. P. 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.03.001>
 16. *Cheung C.W., Porter J.F., McKay G.* // *J. Chemical Technology and Biotechnology*. 2000. V. 75. № 11. P. 963–970.
[https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200011\)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200011)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z)
 17. *López-Luna J., Ramírez-Montes L.E., Martínez-Vargas S., Martínez A.I. et al.* // *SN Applied Sciences*. 2019. № 1. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>
 18. *Weber W.J., Morris J.C.* // *J. Sanitary Engineering Division*. 1963. V. 89. P. 31–59.
<https://doi.org/10.1061/jseai.0000430>
 19. *Tran H.N., You S.J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.P.* // *Water Research*. 2017. V. 120. P. 88–116.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
 20. *Boyd G.E., Schubert J., Adamson A.W.* // *J. American Chemical Society*. 1947. V. 69. № 11. P. 2818–2829.
<https://doi.org/10.1021/ja01203a064>
 21. *Cáceres-Jensen L., Rodríguez-Becerra J., Parra-Rivero J., Escudey M. et al.* // *J. Hazardous Materials*. 2013. V. 261. P. 602–613.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.073>
 22. *Reichenberg D.* // *J. American Chemical Society*. 1953. V. 75. № 3. P. 589–597.
<https://doi.org/10.1021/ja01099a022>
 23. *Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I.* // *J. Molecular Liquids*. 2015. V. 202. P. 165–175.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.021>
 24. *Jain M., Yadav M., Kohout T., Lahtinen M. et al.* // *Water Resources and Industry*. 2018. V. 20. P. 54–74.
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.10.001>