

На правах рукописи



ЧУГУНОВ АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЦЕОЛИТАМИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ
ТИОСЕМИКАРБАЗИДАМИ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Научный
руководитель:

Филатова Елена Геннадьевна

кандидат технических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной
ФГБОУ ВО «ИРН ИТУ»

Официальные
оппоненты:

Михаленко Ирина Ивановна

доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Фомкин Анатолий Алексеевич

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

Ведущая
организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «5» июня 2024 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета: www.isu.ru

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «__» апреля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 24.2.306.04, канд. хим. наук, доцент



А.А. Курохтина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В качестве сорбентов, обладающих ионообменными свойствами, широкое применение находят природные цеолиты, запасы которых в России составляют несколько млрд. т. Цеолитоносный район в Иркутской области представлен Кудинским, Ушаковским, Мало-Еланским, Бадарминским, Притрактовым, Оекским, Каменным, Брусничным месторождениями и др. К наиболее крупным месторождениям цеолитов Забайкальского края относят Шивыртуйское и Холинское, запасы которых оценивают в более чем 300 млн. т.

Природные цеолиты широко применяют при очистке сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов (ИТМ), т.к. они обладают низкой себестоимостью и широко доступны. Однако природные цеолиты характеризуются относительно низкой адсорбцией, и поэтому нуждаются в модифицировании. В качестве эффективных модификаторов можно использовать кремнийсодержащие соединения, функционализированные тиосемикарбазидами, синтезируемые в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН группой Адамовича С.Н.

Иммобилизация кремнийорганических тиосемикарбазидов на поверхность носителя обеспечивает прочную связь реакционноспособных органических групп в полученных продуктах, предотвращая их вымывание, посредством образования ковалентных связей между органическими компонентами и поверхностью цеолита (в отличие от традиционных методов фиксации модификатора посредством ионного обмена).

Природные цеолиты, модифицированные азот- и серосодержащими соединениями, обеспечивают связывание ИТМ с образованием соответствующих комплексов. Ряд работ свидетельствует о высокой сорбционной способности подобных сорбционных материалов к ионам Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Hg(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Cd(II) и V(IV). Однако определение конкретного механизма и оптимальных условий модификации поверхности цеолита и сорбции ИТМ (дозы модификатора и цеолита, времени, температуры, pH, концентраций извлекаемых ИТМ) является сложной задачей и требует дальнейшего исследования.

Цель работы явилось получение сорбентов путем иммобилизации на поверхность природных цеолитов кремнийорганических соединений, функционализированных тиосемикарбазидами, и исследование физико-химических свойств полученных сорбционных материалов.

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

1. Получение сорбентов иммобилизацией на природных цеолитах (АС) 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (АС-1-ФТСК), 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (АС-4-ФТСК),

1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида без активации (АС-ТСК) и с предварительной активацией образцов соляной кислотой (АС-НСl-ТСК).

2. Исследование физико-химических свойств полученных сорбентов, в том числе текстурных характеристик и адсорбционных свойств по отношению к ионам Cu(II), Co(II) и Ni(II).

3. Изучение основных закономерностей термодинамических характеристик и кинетических параметров химического взаимодействия ионов тяжелых металлов с иммобилизованными тиосемикарбазидами на поверхности полученных сорбентов.

При решении поставленных задач проведено комплексное исследование физико-химических закономерностей поверхностных процессов для сорбентов, полученных иммобилизацией на поверхности природных цеолитов кремнийорганических тиосемикарбазидов.

Объекты исследования

Сорбенты АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК и АС-НСl-ТСК, модельные водные растворы ИТМ и производственная сточная вода гальванического производства машиностроительного предприятия.

Научная новизна работы

Получены новые сорбционные материалы путем иммобилизации на природных цеолитах кремнийорганических соединений, функционализированных тиосемикарбазидами, без активации и с предварительной активацией цеолита соляной кислотой: АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, АС-НСl-ТСК. Изучено взаимодействие полученных сорбентов с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II). Иммобилизация на цеолите кремнийорганических тиосемикарбазидов приводит к увеличению сорбционной способности указанных выше ИТМ в сравнении с немодифицированными образцами. Предварительная обработка цеолита соляной кислотой с последующей иммобилизацией ТСК приводит к увеличению величины адсорбции в сравнении с АС-ТСК.

Природа адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) сорбентами АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, АС-НСl-ТСК исследована с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, достаточно адекватно описывающими исследуемый процесс. Оценка кинетических параметров проведена с помощью моделей Лагенгрена, Хо и Маккея, а также Еловича. Наиболее адекватной кинетической моделью является модель Хо и Маккея.

Предложен механизм адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с иммобилизованными тиосемикарбазидами на поверхности полученных сорбентов. Сорбция является результатом образования ионно-координированных комплексов металлов с атомами азота и серы модификатора. Адсорбция ИТМ на образце АС-НСl-ТСК протекает не только по механизму комплексообразования, но и по ионообменному механизму.

Практическая значимость работы

Полученные сорбционные материалы (АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, АС-НС1-ТСК) проявили высокую сорбционную активность по отношению к ионам Cu(II), Co(II) и Ni(II). Значения величины адсорбции по ионам Cu(II) составляет от 0,41 до 0,47 ммоль·г⁻¹ соответственно, что в 5-6 раз больше в сравнении с природным цеолитом.

Предложен способ получения сорбента для очистки сточных вод от Ni(II) и других тяжелых металлов, включающий модифицирование природного цеолита кремнийорганическим соединением, предварительно активированного раствором соляной кислоты (Патент на изобретение 2798979 С1, 30.06.2023. Заявка № 2022110322 от 18.04.2022). Предварительная обработка цеолита соляной кислотой с последующей иммобилизацией ТСК приводит к увеличению величины адсорбции ионов Ni(II) до 2,82 ммоль·г⁻¹, что в 10 раз больше в сравнении с образцом АС-ТСК. Это позволяет рекомендовать сорбент АС-НС1-ТСК для извлечения ионов тяжелых металлов из технологических растворов и сточных вод.

Методология и методы исследования

Состав и морфологию цеолита определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии. Определение пористости и удельной поверхности проводили по методу адсорбции/десорбции азота Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Данные по термической стабильности модифицированных образцов проводили посредством термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Качественный и количественный состав газовых продуктов термолиза получен с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Исследование адсорбционных свойств цеолита проводилось в статических условиях. Определение равновесной концентрации ИТМ осуществляли с помощью спектрофотометрических методов. Анализ изотерм адсорбции проводился с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, кинетический анализ – с помощью модели Лагергрена, Хо и Маккея, Еловича и уравнения Аррениуса. Для расчета свободной энергии Гиббса ΔG^0 использовали уравнение химического сродства. Стандартную энтальпию ΔH^0 определяли по уравнению изобары Вант-Гоффа. Пригодность использования кинетических и термодинамических параметров адсорбции определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации R^2 с помощью программы MS Excel.

Обоснованность и достоверность научных результатов обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов исследования с использованием сертифицированных приборов по

аттестованным методикам и методикам природоохранных нормативных документов (ПНД Ф); согласованностью результатов с литературными данными, апробацией полученных данных на российских и международных конференциях, публикациями в рецензируемых научных журналах.

Положения, выносимые на защиту:

– методы получения новых сорбционных материалов путем иммобилизации на поверхность природных цеолитов кремнийорганических тиосемикарбазидов ТСК, 1-ФТСК, 4-ФТСК и результаты исследования сорбционной способности полученных сорбентов на примере адсорбции ионов Cu(II);

– сорбционная способность полученного сорбента АС-ТСК на примере Cu(II), Co(II) и Ni(II);

– методика получения сорбентов с предварительной активацией соляной кислотой природных цеолитов и последующей иммобилизацией ТСК и результаты исследования адсорбции на примере Ni(II) и Cu(II);

– результаты физико-химических анализов и возможный механизм адсорбции ИТМ.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, проведении научных экспериментов, их обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке основных публикаций.

Апробация работы

Основные положения диссертации были представлены на: Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии нанопористых материалов к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина» (Москва, 2021); Международной научно-технической конференции имени профессора В.Я. Баденикова «Современные технологии и научно-технический прогресс» (Ангарск, 2022, 2023); Международной конференции «Современное развитие биогеохимических идей В.И. Вернадского» (Москва, 2023); IV Всероссийской конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2023); VII Международной конференции «Tatarstan UpExPro 2022» (Казань, 2023); Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхностных нанопористых материалов» (Москва, 2023); IV Международной конференции «Технологии материалов» (Ульяновск, 2023); ежегодных научно-практических конференциях Иркутского национального исследовательского технического университета.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 22 печатных работы, в том числе: 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ; 1 патент на изобретение; 1 монография; 14 тезисов докладов на конференциях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-43-383004, 2020 и грант № 18-58-45011, 2018), и гранта Ученого совета ИРНИТУ. Работа велась с привлечением оборудования центра коллективного пользования Института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Автор выражает благодарность профессору Ю.Н. Пожидаеву.

Структура диссертации

Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 256 наименований. Текст работы содержит 27 таблиц и 49 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** указана актуальность работы, цели и задачи, объекты исследования, научная новизна работы, практическая значимость работы, методология и методы исследования, обоснованность и достоверность научных результатов, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, публикации и структура диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором отражены сведения о распространении, составе, структуре и применении природных цеолитов; об особенностях влияния структуры и свойств сорбентов и сорбционного процесса (рН, дозы сорбента, времени контакта фаз, температуры и влияния сосуществующих ионов) на эффективность адсорбции на примере отдельных ионов двухвалентных тяжелых металлов, таких как Co(II), Cu(II), Ni(II), Hg(II) и Zn(II); о методах физической и химической модификации. Отдельно рассматриваются вопросы модификации природного цеолита азот-, серосодержащими и кремнийорганическими соединениями; возможные способы утилизации отработанных модифицированных сорбентов.

Во **второй главе** приведены методы и методики исследования, включая рассмотрение места отбора и подготовки гейландита – природного цеолита; описаны методики иммобилизации кремнийорганических тиосемикарбазидов на поверхности природного цеолита, а также его деалюминирования; представлены методы исследования текстурных и физико-химических характеристик полученных сорбентов, а также методы изучения адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) данными образцами.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из четырех подразделов. В первом подразделе освещаются вопросы получения сорбентов АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК. Во втором подразделе представлен выбор наиболее эффективного модификатора на примере адсорбции ионов Cu(II). В третьем подразделе исследованы текстурные и физико-химические свойства полученного сорбента АС-ТСК. Четвертый подраздел посвящен получению и свойствам сорбента АС-НС1-ТСК.

Получение сорбентов АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК

Фиксация ТСК, 1-ФТСК и 4-ФТСК на поверхности носителя подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА), приведенными на рисунке 1. На СЭМ-изображениях исследуемых объектов видна достаточно ровная, микропористая, но неоднородная из-за сосуществования различных кристаллических фаз с аморфными материалами поверхность природного цеолита АС. В результате химической модификации АС происходит незначительное изменение поверхностной структуры материала (рисунки 1в, 1д, 1ж). Степень покрытия природного цеолита модификатором подтверждена анализом ЭДРА, который позволяет определить расположение и распределение компонентов на поверхности сорбента. Высокое содержание азота и серы, а также отсутствие алюминия и натрия на поверхности АС-ТСК означает, что на изученном участке поверхность носителя полностью покрыта слоем ТСК. Следует отметить, что в природном цеолите АС азот и сера отсутствуют (рисунок 1б). В случае модифицированного образца АС-4-ФТСК (рисунок 1з), содержание азота составляет 13,47%, а для образца АС-1-ФТСК (рисунок 1е) – 3,82%, что существенно ниже в сравнении с образцом АС-ТСК (21,23%). Это согласуется с повышением массы модифицированных образцов цеолита в процессе иммобилизации, которое для АС-ТСК, АС-1-ФТСК и АС-4-ФТСК составляет 17,08, 3,4 и 9,8% соответственно. Необходимо отметить, что ЭДРА – это метод полуколичественного анализа, который анализирует локальную точку образца. Модификация природного цеолита является результатом взаимодействия между ТСК (1-ФТСК и 4-ФТСК) и гидроксильными группами природного цеолита и, вероятно, протекает в несколько стадий (рисунок 2): реакция гидролиза ТСК (1-ФТСК и 4-ФТСК), приводящая к образованию соответствующего силанола; реакция конденсации с гидроксильной группой природного цеолита, приводящая к образованию силанольного интермедиата; реакция конденсации следующей молекулы силанола как с гидроксильной группой интермедиата, так и с ОН группой природного цеолита, ведущая к образованию цепей -O-Si-O-Si-O-.

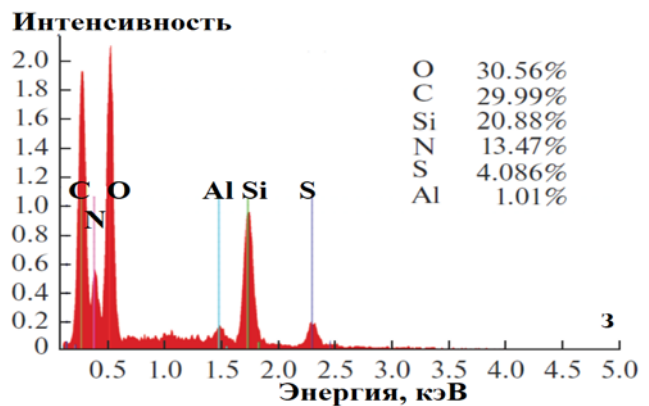
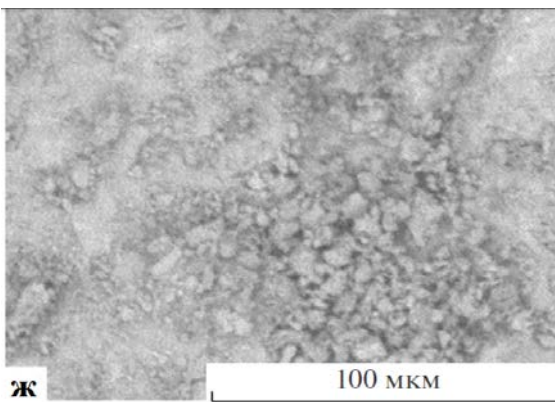
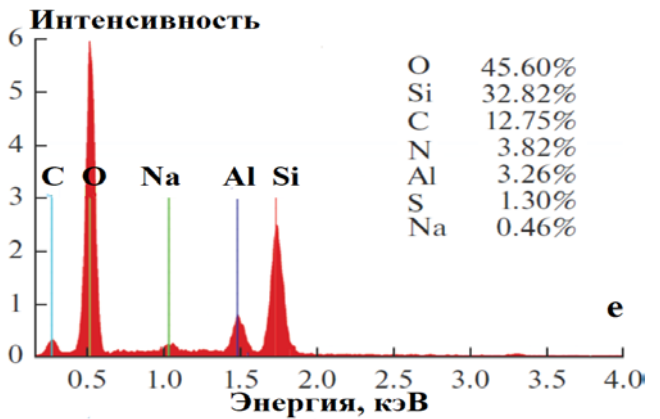
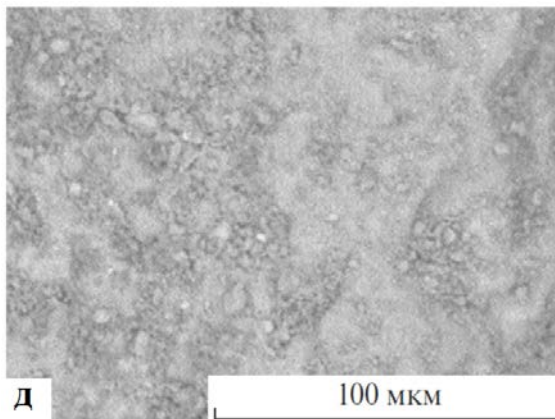
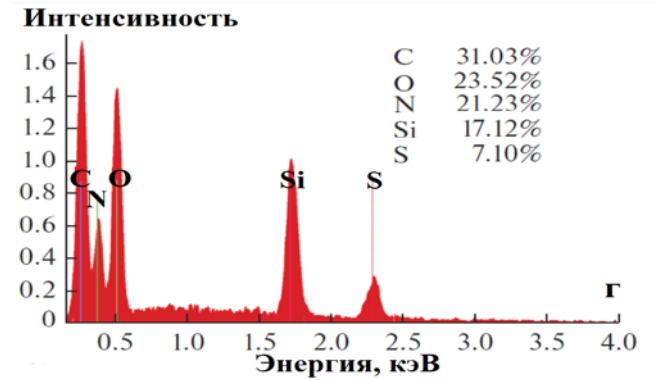
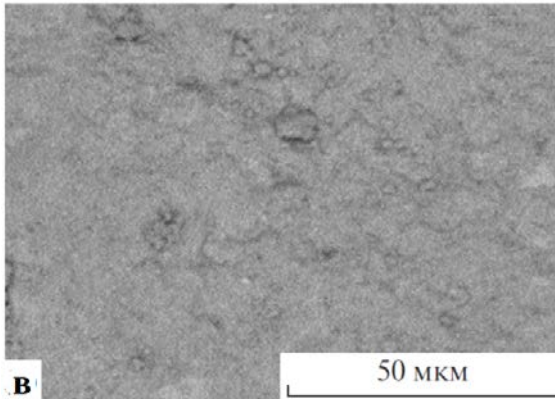
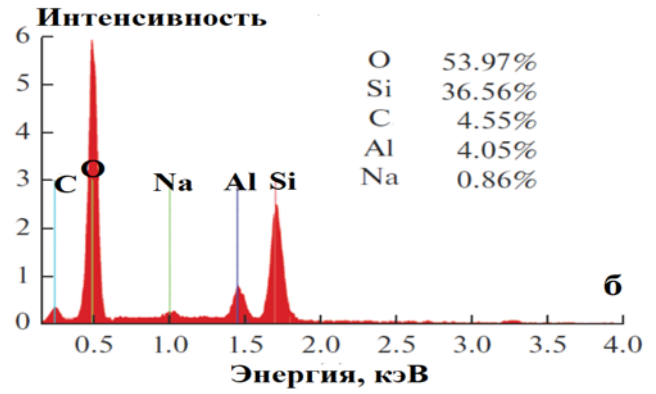
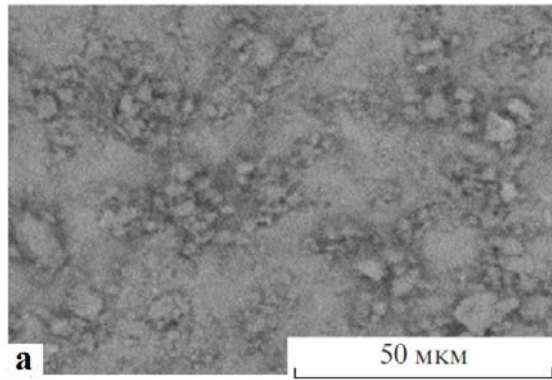


Рисунок 1 – СЭМ-изображения (а, в, д, ж) и ЭДРС-спектры (б, г, е, ж):
 АС (а, б), АС-ТСК (в, г), АС-1-ФТСК (д, е), АС-4-ФТСК (ж, з)

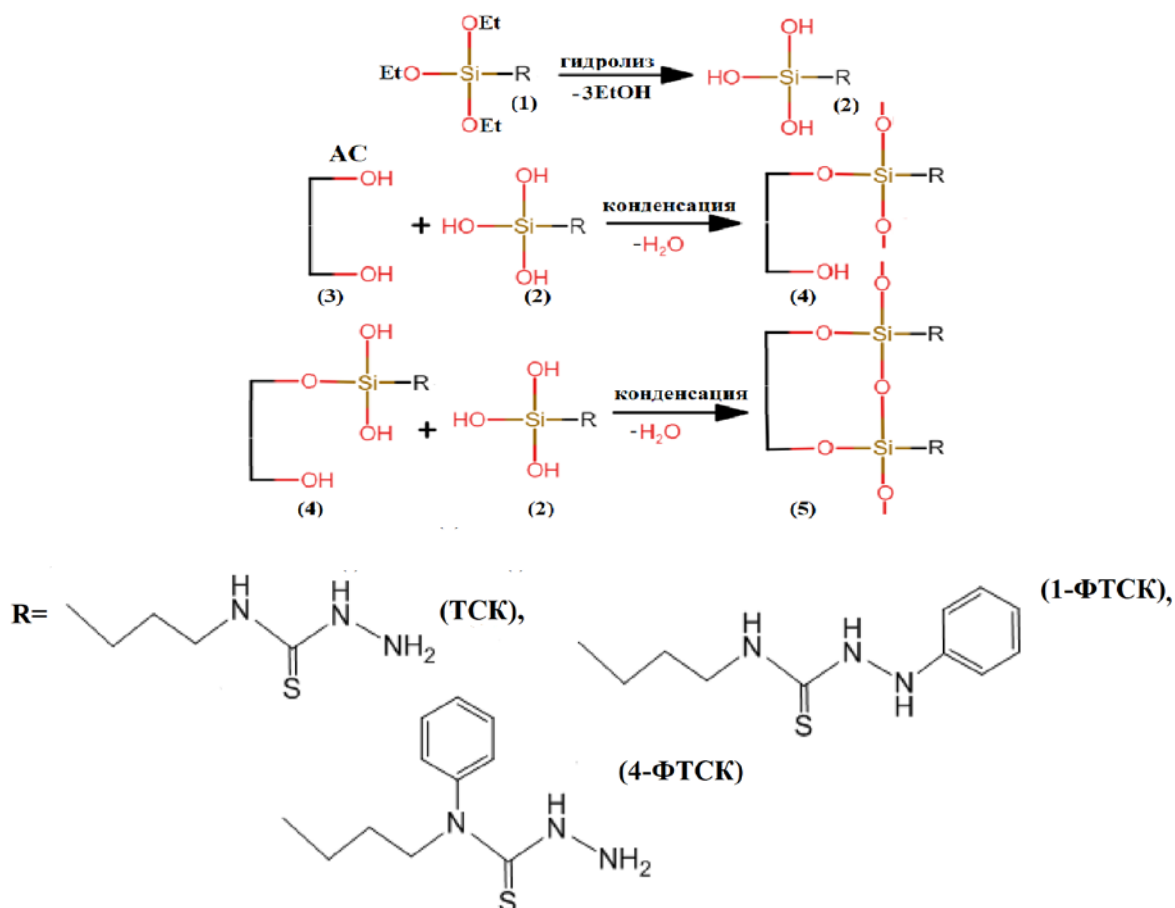


Рисунок 2 – Схема модификации природного цеолита АС кремнийорганическими тиосемикарбазидами ТСК, 1-ФТСК и 4-ФТСК

В результате процесса модификации происходит образование на поверхности природного цеолита самосборных функциональных силиконовых слоев/пленок.

Выбор наиболее эффективного модификатора на примере адсорбции ионов Cu(II)

Известно, что кремнийорганические тиосемикарбазиды проявляют повышенную сорбционную способность к ионам Cu(II). В связи с этим исследована адсорбция ионов Cu(II) на образцах АС-ТСК, АС-1-ФТСК и АС-4-ФТСК. В таблице 1 приведены значения адсорбции ионов Cu(II) для исследуемых сорбентов. Из представленных данных видно, что наиболее эффективным сорбентом по отношению к ионам Cu(II) является образец АС-ТСК. Различие в степени силанизации модифицированных образцов цеолита может быть связано с влиянием объемного фенильного заместителя в составе АС-1-ФТСК и АС-4-ФТСК на полноту гидролиза и конденсации кремнийорганических тиосемикарбазидов в соответствии с рисунком 2.

Таблица 1 – Результаты адсорбции ионов Cu(II) полученными сорбентами

| Модифицированные образцы | Адсорбция ионов Cu(II) | | Данные ЭДРА | |
|--------------------------|------------------------|--------------------|-------------|------|
| | ммоль·г ⁻¹ | мг·г ⁻¹ | N, % | S, % |
| АС-ТСК | 0,47±0,01 | 29,8±0,6 | 21,23 | 7,10 |
| АС-4-ФТСК | 0,44±0,01 | 27,9±0,5 | 13,47 | 4,08 |
| АС-1-ФТСК | 0,41±0,01 | 26,0±0,6 | 3,82 | 1,30 |

Наименьшая степень силанизации наблюдается в случае образца 1-ФТСК, фенильный заместитель в котором наиболее приближен к триэтоксисильной группе, обеспечивающей образование химической связи между поверхностью природного цеолита и кремнийорганическим модификатором.

Исследование текстурных и физико-химических свойств полученного сорбента АС-ТСК

Термическая стабильность. Одной из важнейших технических характеристик адсорбента является его термическая стабильность, которая определяет возможность эксплуатации материала в широком интервале температур. Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) приведены на рисунке 3. В случае природного цеолита в интервале температур от 35 до 110°C наблюдается эндотермический эффект, обусловленный отщеплением химически связанной воды.

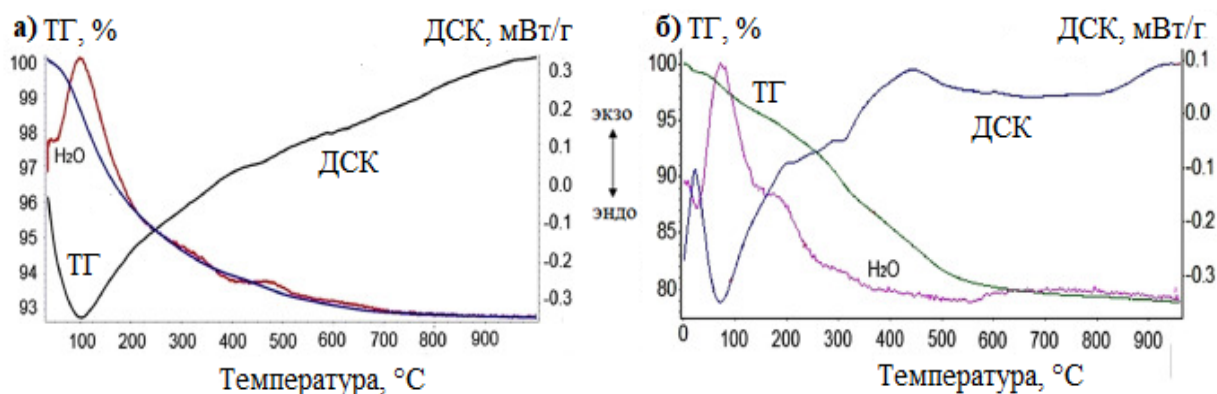


Рисунок 3 – Результаты ТГА и ДСК: а) – АС; б) – АС-ТСК

Модифицированный цеолит АС-ТСК характеризуется меньшей термической стабильностью в сравнении с природным цеолитом АС благодаря присутствию в его составе кремнийорганического аппарата. В случае модифицированного цеолита АС-ТСК в интервале температур 40-100°C наблюдается эндотермический эффект; потеря массы образцом составляет 4,15%, что обусловлено испарением адсорбированной воды. Данное предположение подтверждается наличием в масс-спектре сигнала с

$m/z = 18$. В интервале от 190 до 554°C происходит потеря массы 14,5%. При этом наблюдается экзотермический пик на ДСК-кривой с максимумом при 482°C, сопровождаемый пиками на кривых ионного тока с $m/z = 41, 33$ и 27, что соответствует продуктам распада пропилтиосемикарбазидного фрагмента кремнийорганического модификатора (предположительно, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$, SH^+ , $\text{CH}_2=\text{CH}^+$, HCN). После проведения термического анализа масса АС-ТСК составляет 78,84% от начальной.

Состав и структура АС-ТСК. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (РСА), образцы АС-ТСК сохраняют в своем составе гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, санидин KAlSi_3O_8 и кристобалит SiO_2 . Имобилизация ТСК приводит к незначительному увеличению интенсивности пиков $2\theta = 22,75, 26,06, 31,09^\circ$. Это может быть связано с выравниванием и расположением макромолекул ТСК внутри пор АС.

ИК спектры природного АС и модифицированного АС-ТСК цеолита показывают полосы характеристик пористых силикатных материалов. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фрагментов тиосемикарбазида образца АС-ТСК и отвержденного кремнийорганического модификатора поли[1-(3-силсесквиоксанилпропил)тиосемикарбазида] (п-ТСК) проявляются около 2060 см^{-1} (полоса поглощения средней интенсивности вторичных аминов), около 1550 см^{-1} (деформационные колебания NH и колебания C-N вторичных аминов), в области $1350-1370 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C=S). Полосы, характеризующие валентные колебания C-N и NH_2 , которые, как и ожидается, появляются в диапазоне $3200-3500 \text{ см}^{-1}$, замаскированы широкой полосой адсорбированной воды.

Исследование адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II). Сорбционные свойства модифицированного цеолита АС-ТСК для ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) изучены путем анализа изотерм адсорбции, которые приведены на рисунке 4а.

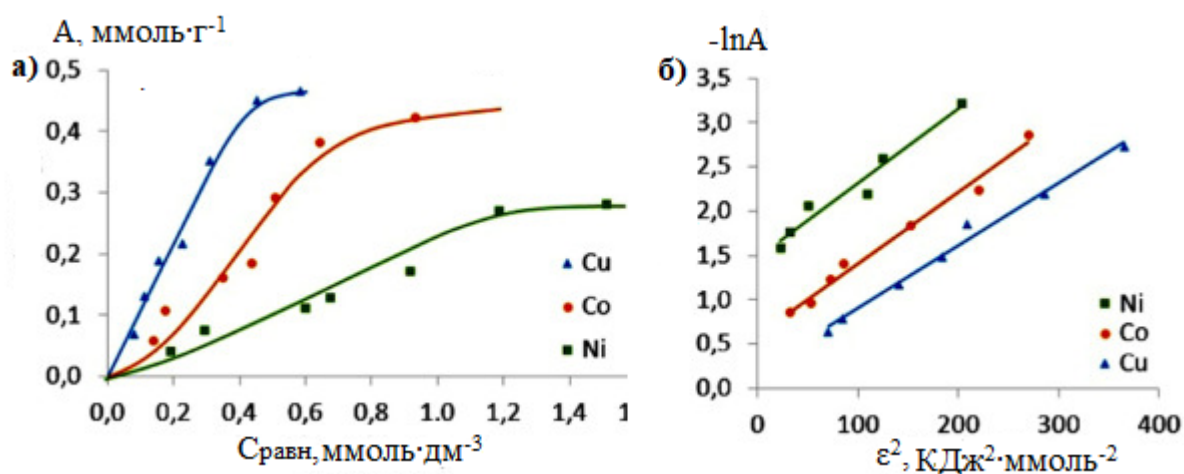


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции ионов: а) – изотермы адсорбции; б) – изотермы Дубинина-Радушкевича

Изотермы относятся к I типу по классификации БЭТ. Анализ полученных изотерм равновесия показывает, что модели адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича достаточно адекватно описывают исследуемый процесс. Несколько более высокие значения коэффициентов детерминации получены для модели адсорбции Дубинина-Радушкевича.

Модель Дубинина-Радушкевича (рисунок 4б) указывает на природу адсорбции, и может быть использована для расчета энергии адсорбции. Полученные значения E приведены в таблице 2. Чем выше энергия адсорбции, тем больше максимальное значение адсорбции.

Таблица 2 – Кинетические параметры модели Дубинина-Радушкевича

| ИТМ | A_m , ммоль·г ⁻¹ | k , моль ² ·кДж ⁻² | E , кДж·моль ⁻¹ | R^2 |
|--------|-------------------------------|--|------------------------------|-------|
| Cu(II) | 0,82±0,02 | 0,0063 | 8,91 | 0,99 |
| Co(II) | 0,55±0,01 | 0,0067 | 8,64 | 0,99 |
| Ni(II) | 0,23±0,005 | 0,0071 | 8,39 | 0,97 |

Модификация природного цеолита кремнийорганическим аппретом ТСК приводит к существенному повышению адсорбции природного образца по отношению к ионам металлов. Адсорбция АС-ТСК составляет 0,47 ммоль·г⁻¹ (29,5 мг·г⁻¹), 0,42 ммоль·г⁻¹ (24,9 мг·г⁻¹) и 0,28 ммоль·г⁻¹ (16,6 мг·г⁻¹) для Cu(II), Co(II) и Ni(II) соответственно, что в 5,75, 8,4 и 2,8 раза больше в сравнении с природным цеолитом.

Полученные значения сорбционной способности модифицированного цеолита АС-ТСК для ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II), за исключением ионов Ni(II), превосходят значения аналогов, модифицированных азот- и серосодержащими соединениями: природного цеолита, модифицированного моноэтаноламином – 0,06 и 0,12 ммоль·г⁻¹ по ионам Cu(II) и Co(II), соответственно; композита пумпеллит-2-фенил-4-[1-(2-тиенил)метилен]-5-оксазолон – 0,14 и 0,21 ммоль·г⁻¹ по ионам Cu(II) и Ni(II), соответственно; бентонита, модифицированный поли-N-ацетил-1,4-b-D-глюкопиранозамином – 0,39 и 0,36 ммоль·г⁻¹ по ионам Co(II) и Ni(II), соответственно.

Адсорбция из многокомпонентных систем. Исследована адсорбция ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) из многокомпонентных СВ гальванического производства. Изображения СЭМ, ЭДРА-спектр и результаты картирования металлов на поверхности модифицированного образца цеолита, насыщенного ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II) (АС-ТСК-Cu+Co+Ni) показаны на рисунке 5. В результате адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) на поверхности модифицированного цеолита АС-ТСК не происходит заметных структурных изменений (рисунок 5а).

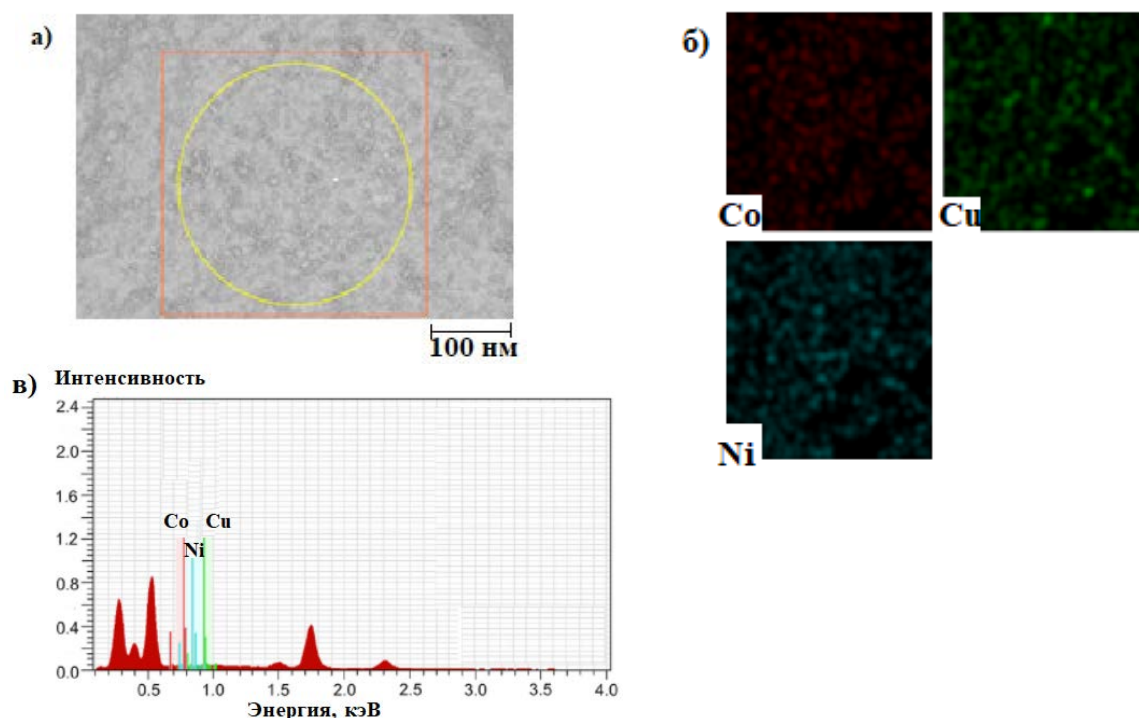


Рисунок 5 – Данные СЭМ-ЭДРА насыщенного АС-ТСК:
 а) – СЭМ-изображения; б) – элементное картирование
 АС-ТСК-Cu+Co+Ni; в) – ЭДРА-спектр

Содержание металлов в образце АС-ТСК-Cu+Co+Ni составило Cu 1,79%, Co 1,28% и Ni 1,04% (рисунок 5б, 5в). В результате испытания удалось снизить концентрацию ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) до требуемых норм очистки 0,01, 0,20 и 0,28 мг·дм⁻³, соответственно. Это означает, что модифицированный цеолит оказался эффективным сорбентом для извлечения каждого из металлов.

Предлагаемый механизм адсорбции ионов тяжелых металлов. Детальное рассмотрение карт распределения элементов по поверхности модифицированного цеолита показывает, что максимальная концентрация серы и азота наблюдается на одних и тех же участках поверхности (рисунок 6).

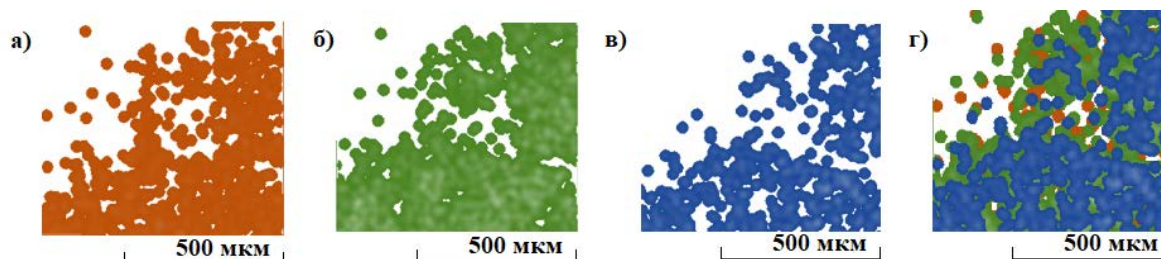


Рисунок 6 – Результаты элементного картирования образца АС-ТСК-Ni:
 а) – S; б) – N; в) – Ni; г) – S+N+Ni

Наложение отображений элементов S и N указывает на их совпадение, а также на совпадение с локализацией адсорбируемых ионов Ni(II). Расположение ионов Ni(II) практически совпадает с расположением ионов Cu(II) и Co(II), на полученных для этих ионов элементных картах. Некоторое различие в локализации элементов обусловлено различным ионными радиусами адсорбируемых ИТМ и их различной хелатирующей способностью. Взаимодействие ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с функциональными группами азота и серы подтверждается и данными ИК спектроскопии.

Найденные значения энергии адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) (таблица 2), находящиеся в интервале от 8 кДж·моль⁻¹ и более, подтверждают, что адсорбция ИТМ модифицированным цеолитом АС-ТСК происходит посредством ионного обмена или комплексообразования. В совокупности с данными анализа изотерм, ИК спектроскопии и элементного картирования, можно утверждать, что мономолекулярная адсорбция ионов металлов протекает по комплексному механизму на гетерогенной поверхности модифицированного цеолита с образованием монослоя адсорбата (рисунок 7).

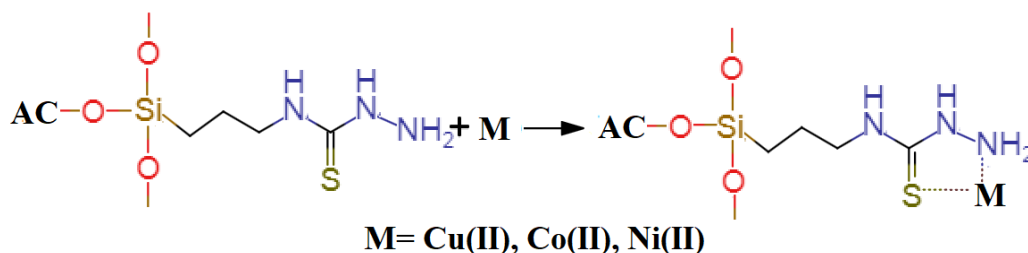


Рисунок 7 – Схема образования хелатных комплексов ионов металлов на поверхности АС-ТСК

Можно предположить, что процесс адсорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) на АС-ТСК является результатом образования комплексов ионов металлов с функциональными группами ТСК.

Получение и свойства сорбента АС-НСІ-ТСК

По результатам полученных исследований величина адсорбции ионов Ni(II) наименьшая в сравнении с ионами Cu(II) и Co(II). С целью увеличения адсорбционной способности исследуемого образца к ионам Ni(II), было решено провести предварительную активацию природного цеолита соляной кислотой.

Предварительная подготовка цеолита к модифицированию. В результате предварительной обработки соляной кислотой происходит растворение алюминия (процесс деалюминирования) из бесконечного

тетраэдрического каркаса сорбента, образованного оксидами алюминия и кремния. Это приводит к разрушению основного компонента природного цеолита и уплотнению силикатного слоя сорбента, что сопровождается потерей массы природного цеолита на 11%. Также при действии соляной кислоты идет растворение примесей в порах, частичного вытеснения ионов кальция из слоев природного цеолита, что увеличивает его микропористость и площадь удельной поверхности и создает, таким образом, благоприятные условия для более эффективного закрепления кремнийорганического модификатора на поверхности АС-НСІ в сравнении с АС.

Выбор оптимальной концентрации модификатора ТСК. Адсорбционная способность активированного цеолита АС-НСІ, модифицированного ТСК (АС-НСІ-ТСК) разной концентрации, исследована по отношению к ионам Ni(II). На рисунке 8 представлена гистограмма, отражающая зависимость адсорбции ионов Ni(II) сорбентом АС-НСІ-ТСК от концентрации модификатора ТСК в гексане.

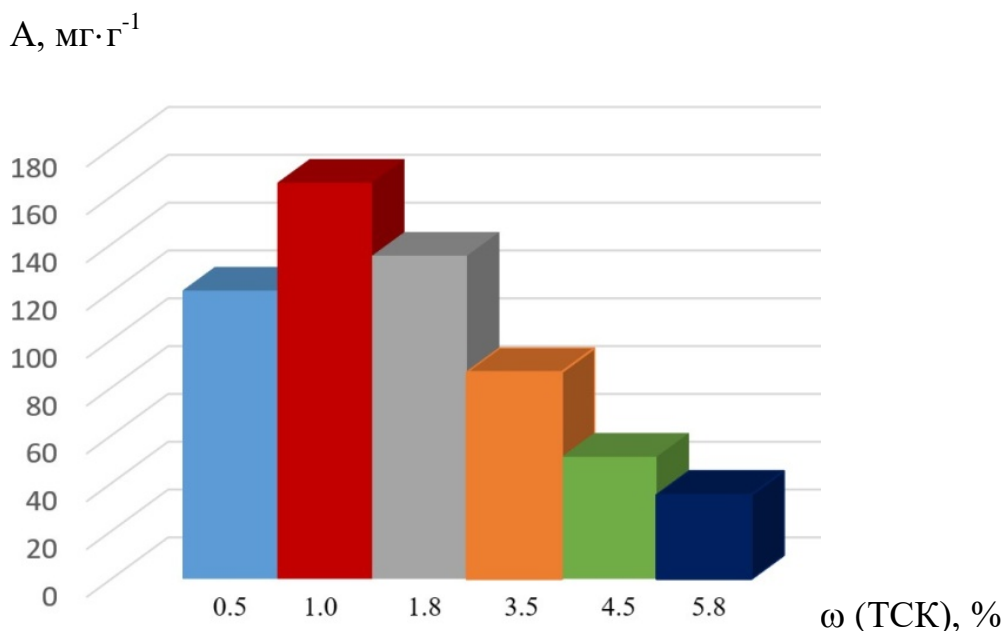


Рисунок 8 – Зависимость адсорбции ионов Ni(II) сорбентом АС-НСІ-ТСК от концентрации модификатора ТСК в гексане

Как видно из представленных данных (рисунок 8), наибольшее значение величины адсорбции $165,7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ($2,82 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$) соответствует образцу, обработанному смесью, содержащей 1% ТСК.

Адсорбция ионов Cu(II). Исследована адсорбция ионов Cu(II) образцом АС-НСІ-ТСК. На рисунке 9 представлены кинетические кривые адсорбции ионов Cu(II) сорбентом АС-НСІ-ТСК, полученные в интервале температур 298-358 К при $C_{\text{Cu}}=1,1 \text{ ммоль}\cdot\text{дм}^{-3}$. На рисунке 10 приведены

изотермы адсорбции ионов Cu(II) при 298, 318, 338 и 358 К. Изотермы относятся к I типу по классификации БЭТ.

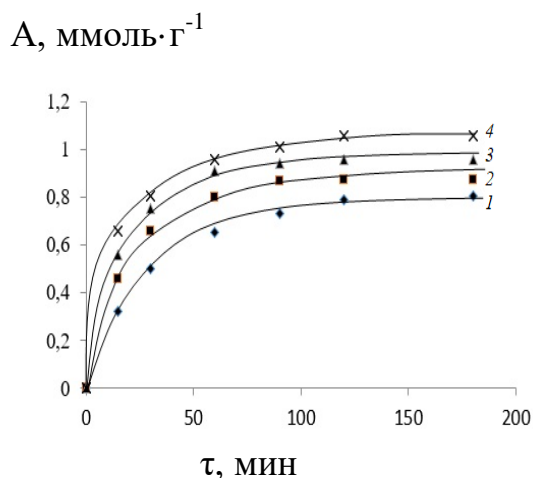


Рисунок 9 – Кинетические кривые адсорбции ионов Cu(II): 1 – 298 К; 2 – 318 К; 3 – 338 К; 4 – 358 К

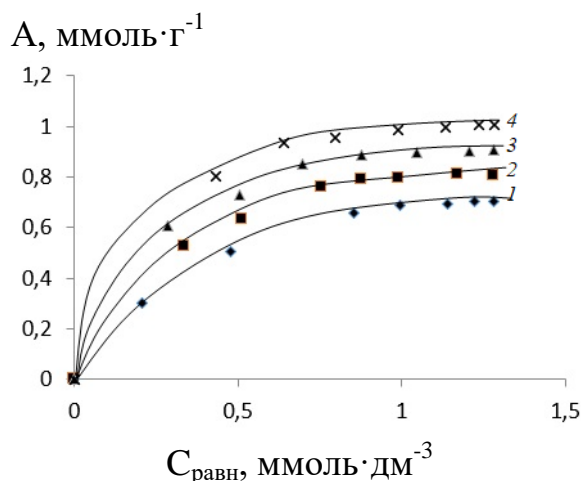


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции ионов Cu(II): 1 – 298 К; 2 – 318 К; 3 – 338 К; 4 – 358 К

Значения констант скорости псевдо-первого порядка k_1 и псевдо-второго порядка k_2 занесены в таблицу 3. Более высокие коэффициенты детерминации соответствуют кинетической модели Хо и Маккея. Энергия активации, определенная с использованием констант k_2 , составляет $42,324 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таблица 3 – Кинетические параметры адсорбции ионов Cu(II) образцом AC-HCl-TSK

| Т, К | Модель Лагергрена | | Модель Хо и Маккея | |
|------|------------------------|-------|---|-------|
| | $k_1, \text{мин}^{-1}$ | R^2 | $k_2, \text{г}\cdot\text{ммоль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ | R^2 |
| 298 | 0,02 | 0,82 | 0,20 | 0,99 |
| 318 | 0,05 | 0,93 | 0,37 | 0,99 |
| 338 | 0,03 | 0,84 | 0,80 | 0,99 |
| 358 | 0,02 | 0,89 | 3,92 | 0,99 |

В таблице 4 приведены термодинамические параметры, такие как свободная энергия Гиббса ΔG^0 , энтальпия ΔH^0 и энтропия ΔS^0 . Уменьшение свободной энергии Гиббса ΔG^0 с повышением температуры показывает, что увеличение температуры благоприятствует протеканию химической адсорбции. Положительные значения энтальпии ΔH^0 показывают, что процесс адсорбции на AC-HCl-TSK является эндотермическим. Это объясняется переносом ионов Cu(II) из водной среды в твердую фазу, на что затрачивается большое количество теплоты.

Ионы переходных металлов должны отдавать большую долю своей гидратной воды, прежде чем они смогут попасть в более мелкие полости. Такое высвобождение воды из двухвалентных катионов часто приводит к положительным значениям ΔH^0 . Положительное изменение энтальпии наблюдается также, если процесс адсорбции ИТМ лимитируется совместно стадиями пленочной и внутренней диффузией.

Таблица 4 – Значения стандартной энтальпии ΔH^0 , энтропии ΔS^0 и свободной энергии Гиббса ΔG^0

| Т, К | ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹ | ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹ | ΔS^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | R ² |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| 298 | -28,10 | 5,73 | 109,55 | 0,97 |
| 318 | -29,79 | | | |
| 338 | -31,30 | | | |
| 358 | -32,64 | | | |

Положительное значение ΔS^0 отражает повышение беспорядочности на границе фаз во время процесса адсорбции. Хаотичность возрастает вследствие разрушения сольватных оболочек, окружающих ионы переходного металла в растворе. Положительное изменение также характеризует меру случайности в системе с увеличением степени гидратации адсорбирующихся ионов.

Предлагаемый механизм сорбции ИТМ. Можно ожидать, что механизм адсорбции ИТМ на поверхности АС-НС1-ТСК будет схожим с механизмом адсорбции ИТМ на АС-ТСК во всем интервале исследуемых температур по причине сохранения в составе сорбента модификатора ТСК. Частично это подтверждается кинетическими характеристиками адсорбции ионов Cu(II) образцом АС-НС1-ТСК (в частности значениями энергии активации). Однако остальные найденные параметры адсорбции ИТМ указывают как на возможность комплексообразования, так и на реакции ионного обмена.

Так в процессе работы обнаружено, что адсорбция Cu(II) на АС-НС1-ТСК лучше всего описывается кинетической моделью Хо и Маккея, свидетельствующей как о хемосорбции, так и о ионном обмене. Полученные при исследовании значения свободной энергии Гиббса ΔG^0 лежат в интервале от -20 кДж·моль⁻¹ и более, что также подтверждает ионный обмен или химическую адсорбцию. Более высокую адсорбцию при повышенных температурах можно объяснить как диффузией ионов внутри зерна АС-НС1-ТСК, так и ионообменными процессами.

Вероятно, наложение двух составляющих, таких как предварительная активация НС1 и иммобилизация ТСК на поверхности АС приводит к значительному увеличению сорбционной способности полученного сорбента АС-НС1-ТСК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены новые сорбционные материалы путем закрепления кремнийорганических тиосемикарбазидов на природных цеолитах 1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (АС-1-ФТСК), 1-(3-триэтоксисилилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (АС-4-ФТСК), 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида без активации (АС-ТСК) и с предварительной активацией цеолита соляной кислотой (АС-НСl-ТСК). Исследовано взаимодействие полученных сорбционных материалов с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II). Величина адсорбции образца АС-ТСК составила 0,47, 0,42 и 0,28 ммоль·г⁻¹, что в 5,75, 8,4 и 2,8 раза больше в сравнении с природным цеолитом.

2. Сорбционные материалы АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК проявили высокую сорбционную активность в водных растворах по отношению к ионам Cu(II). Значение величины адсорбции этих сорбентов по ионам Cu(II) составило от 0,41 до 0,47 ммоль·г⁻¹, что в 5-6 раз больше в сравнении с природным цеолитом.

3. Выявлено, что предварительная обработка цеолита соляной кислотой с последующей иммобилизацией ТСК приводит к увеличению величины адсорбции ионов Ni(II) образцом АС-НСl-ТСК до 2,82 ммоль·г⁻¹, что в 10 раз больше в сравнении с образцом АС-ТСК.

4. Описание процесса адсорбции было проведено в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Значения энергии адсорбции (АС-ТСК – от 8,39 до 8,91 кДж·моль⁻¹), рассчитанные по модели Дубинина-Радушкевича, значения энергии Гиббса (АС-ТСК – от -25,21 до -27,06 кДж·моль⁻¹; АС-НСl-ТСК – от -28,10 до -32,64) в рамках модели Ленгмюра, а также значения энергии активации (АС-НСl-ТСК – 42,32 кДж·моль⁻¹) указывают на протекание хемосорбционных взаимодействий. С увеличением температуры вероятность их возрастает. Для образца АС-НСl-ТСК наиболее адекватной кинетической моделью адсорбции ионов Cu(II) является модель Хо и Маккея.

5. Установлено, что механизм адсорбции АС-ТСК, АС-1-ФТСК, АС-4-ФТСК, АС-НСl-ТСК определяется составом сорбционных материалов, который изменяется при активировании их соляной кислотой. Извлечение ионов металлов является результатом хемосорбции за счет образования ионно-координированных комплексов металлов с функциональными группами сорбентов. Адсорбция образцом АС-НСl-ТСК протекает не только по механизму комплексообразования с функциональными группами, но и по ионообменному механизму с ионами водорода.

Дальнейшим перспективным направлением настоящего исследования может явиться исследование каталитической активности и механизма катализа с участием отработанных материалов, а также поиск

более эффективных и рентабельных модификаторов поверхности природных цеолитов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Чугунов, А.Д.** Адсорбция ионов меди(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, С.Н. Адамович, Е.Н. Оборина, И.А. Ушаков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – № 6. – С. 1043-1051. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11865>

2. **Чугунов, А.Д.** Кинетика адсорбции ионов никеля(II) цеолитом с иммобилизованным тиосемикарбазидом / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев, С.Н. Адамович, Е.Н. Оборина, И.А. Ушаков // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2023. – Т. 16. – № 2. – С. 244-254. <https://elibrary.ru/item.asp?id=54170999>

3. Филатова, Е.Г. Повышение адсорбционной активности природного алюмосиликата модификацией соляной кислотой и кремнийорганическим тиосемикарбазидом / Е.Г. Филатова, **А.Д. Чугунов**, Ю.Н. Пожидаев, Е.Н. Оборина, И.А. Ушаков, С.Н. Адамович // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 1. – С. 10-16. DOI: [10.31857/S0044185622700097](https://doi.org/10.31857/S0044185622700097)

4. **Чугунов, А.Д.** Решение проблем экологической безопасности путем сорбционного извлечения ионов ртути(II), никеля(II), цинка(II) и меди(II) из водных растворов и техногенных образований / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – № 9. – С. 6-19. DOI: [10.6060/ivkkt.20236609.6884](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236609.6884)

5. Филатова, Е.Г. Модифицированные кремнийорганическими тиосемикарбазидами природные алюмосиликаты для извлечения ионов никеля (II) / Е.Г. Филатова, **А.Д. Чугунов**, Ю.Н. Пожидаев, С.Н. Адамович, И.А. Ушаков, Е.Н. Оборина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58. – № 3. – С. 270-278. DOI: [10.31857/S004418562203007X](https://doi.org/10.31857/S004418562203007X)

6. Adamovich, S.N. Natural zeolite modified with 4-(3-triethoxysilylpropyl) thiosemicarbazide as an effective adsorbent for Cu(II), Co(II) and Ni(II) / S.N. Adamovich, I.A. Ushakov, E.N. Oborina, I.B. Rozentsveig, E.G. Filatova, Y.N. Pozhidaev, **A.D. Chugunov**, F. Verpoort // Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineers. – 2021. – V. 123. – P. 1-15. DOI: [10.1016/j.jtice.2021.09.014](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.09.014)

Патент на изобретение

7. **Чугунов, А.Д.** Способ получения адсорбента для очистки вод от никеля (II) и других тяжелых металлов / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев, С.Н. Адамович, Е.Н. Оборина, И.А. Ушаков // Патент на изобретение № 2798979 Российская Федерация; патентообладатель: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»; 2023.

Монография

8. **Чугунов, А.Д.** Тяжелые металлы: химические вопросы экологической безопасности/ А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова // Монография. – Иркутск Изд-во ИРНИТУ, 2024. – 180 с.

Материалы конференций

9. **Чугунов, А.Д.** Проблемы регенерации модифицированного цеолита / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2023. – № 10. – С. 75-76.

10. **Чугунов, А.Д.** Кинетика адсорбции ионов никеля(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим соединением / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2023. – С. 140-143.

11. **Чугунов, А.Д.** Сорбция ионов никеля(II) природным гейландитом, модифицированным тиосемикарбазидом / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев, Р.А. Николаенко // Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием «Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов». – М.: ИФХЭ РАН. – 2022. – С. 170-173.

12. **Чугунов, А.Д.** Сорбция ионов меди, кобальта и никеля природным гейландитом, модифицированным кремнийорганическим соединением / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Р.А. Николаенко // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2022. – С. 123-125.

13. **Чугунов, А.Д.** Адсорбция ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) гейландитом, модифицированным кремнийорганическим аппретом / А.Д. Чугунов, Ю.Н. Пожидаев, Р.А. Николаенко // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2022. – С. 129-134.

14. **Чугунов, А.Д.** Сорбция ионов тяжелых металлов природным гейландитом, модифицированным кремнийорганическим соединением / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Р.А. Николаенко // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2022. – № 9. – С. 81-82.

15. **Чугунов, А.Д.** Адсорбция ионов тяжелых металлов цеолитом, модифицированным кремнийорганическим соединением / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов». – М.: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. – 2021. – С. 169-171.

16. **Чугунов, А.Д.** Адсорбция тяжелых металлов цеолитом, модифицированным кремнийорганическим полимером / А.Д. Чугунов, П.А. Сальник, Ю.Н. Пожидаев // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРНТУ. – 2021. – С. 133-138.

17. **Чугунов, А.Д.** Сорбция тяжелых металлов природным цеолитом, модифицированным кремнийорганическим аппретом / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев // Материалы региональной научно-практической конференции «Вода и жизнь». – Иркутск: ИРНТУ. – 2021. – С. 31-35.

18. **Чугунов, А.Д.** Проблемы и перспективы очистки водных объектов Прибайкалья от ионов тяжелых металлов цеолитом, модифицированным кремнийорганическим соединением / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев // Материалы научно-практической конференции «Техно-экономические проблемы развития регионов». – Иркутск: ИРНТУ. – 2021. – С. 92-95.

19. **Чугунов, А.Д.** Разработка технологии двухстадийного модифицирования природного цеолита для повышения его адсорбционной способности / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин // Материалы Международной научной конференции «Современное развитие биогеохимических идей В.И. Вернадского». – М.: ГЕОХИ РАН. – 2023. – С. 166-170.

20. **Чугунов, А.Д.** Минеральные адсорбенты в решении проблем извлечения ценных металлов из водных растворов / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности». СПб.: СПбГУПТД. – 2023. – С. 32-35.

21. **Чугунов, А.Д.** Кинетические и термодинамические вопросы адсорбции ионов Ni(II) гейландитом, модифицированным кремнийорганическим соединением / А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин // Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием, посвященный 150-летию российского физикохимика Н.А. Шилова «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» – М.: ИФХЭ РАН. – 2023. – С. 136-138.

22. **Чугунов, А.Д.** Разработка технологии модифицирования природного цеолита для повышения его адсорбционной способности / А.Д. Чугунов, В.А. Чебунин, Е.Г. Филатова // Материалы VII Международной молодежной научной конференции «Tatarstan UpExPro 2023». – Новокузнецк: Казанский (Приволжский) федеральный университет. – 2023. – С. 222-224.