

МУРЗАКАСЫМОВА НАЗГУЛЬ САТТАРКУЛОВНА

**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ СУЛЬФОУГЛЯ И
МОДИФИЦИРОВАННОГО АНИОНИТА**

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы докторанта Мурзакасымовой Н.С.
на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе 8D05311-«Химия»

Актуальность работы. Одной из приоритетных задач в области решения проблем защиты окружающей среды Республики Казахстан является поиск эффективных и безопасных технологий очистки сточных вод. Перспективным направлением является технология, основанная на использовании сорбентов на основе природных и искусственных материалов, а также отходов производств. Это не только влечет за собой решение экологической проблемы, но и позволяет значительно удешевить конечный продукт, что приводит к экономической выгоде.

Очистка загрязненной воды является одной из основных экологических проблем. Тяжелые металлы, поступающие в водоемы, отличаются канцерогенным, мутагенным и тератогенным воздействием. Удаление тяжелых металлов является сложной задачей, так как катионы имеют низкую предельно допустимую концентрацию. Тяжелые металлы обладают способностью к различным химическим и биохимическим взаимодействиям, а также обладают способностью к перемещению, перераспределению и миграции в водных объектах.

Учитывая вышеизложенное, следует отметить, что очистка воды от катионов тяжелых металлов играет значительную роль в снижении загрязнения водных объектов и улучшении экологической обстановки в целом. Для очистки сточных вод применяют различные методы, в том числе и сорбционные. Используют сорбенты на основе углей, цеолитов, материалов природного растительного происхождения и др. Зачастую эти материалы имеют низкую стоимость и представлены в виде известных природных ресурсов Республики Казахстан. Для создания высокоэффективных сорбентов необходимо проведение глубоких исследований исходного природного сырья и выбора оптимального способа их модификации. Работы, направленные на получение и применение модифицированных сорбентов для очистки сточных вод являются актуальными, и имеют большое практическое и экономическое значение.

Целью диссертационной работы является разработка новых сорбционных материалов на основе сульфированного природного угля и модифицированного лимонной кислотой анионита для снижения негативного воздействия катионов тяжелых металлов на водные объекты.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

-синтез и изучение физико-химических свойств поверхности сорбентов на основе модифицированного серной кислотой угля Шебаркульского месторождения и модифицированного лимонной кислотой анионита (АВ-17-8:С₆Н₈О₇);

-рассчитать термодинамические характеристики адсорбции и значения энергий специфических взаимодействий на исходных и модифицированных анионите и сульфоугле.

-выявление закономерностей адсорбции катионов тяжелых металлов, сравнительная оценка полярности, сорбционной емкости и эффективности сорбентов по отношению к распространенным катионам тяжелым металлам Cu(II), Ni(II), Hg(II) при влиянии основных природных факторов t, °С, рН и количественное присутствие катионов.

-предложить рекомендации по использованию сорбентов на основе модифицированного угля и анионита для экологической очистки воды и сорбционного концентрирования катионов тяжелых металлов.

Методы исследования. В работе использованы следующие современные физико-химические методы исследования: ИК- спектроскопия, адсорбционная порометрия, растровая электронная микроскопия спектрофотометрия, термогравиметрия.

Научная новизна исследовательской работы и основные результаты:

1. Для исследования влияния условий нанесения модификатора на распределение пор и на активность полученных сорбентов синтезированы серии новых сорбентов модифицированных анионитов и углей. Впервые подход нанесения активной композиции на поверхность инертного структурированного первичного носителя, обеспечивающего необходимые текстурные характеристики, термическую и механическую стабильность сорбента распространен анионит и угли Шебаркульского месторождения.

2. Показано, что использование серной кислоты в качестве модификатора уникальной пористой структуры Шебаркульских углей влияет на формирование и распределение катионов Me(II) на поверхности: наблюдается два типа сорбции катионов Me(II): размером 0.5-3.0 нм, локализованных преимущественно внутри пор сульфоугля, и более крупных частиц (4-8 нм), находящихся на внешней поверхности сульфоугля.

3. Впервые исследована зависимость сорбции катионов тяжелых металлов на сульфоугле и АВ-17-8:С₆Н₈О₇ от рН. В результате построены изотермы сорбции СКМ и отдельных катионов металлов, аппроксимированные регрессионными уравнениями. Данные изотермы имеют тип Ленгмюра, относящийся к мономолекулярному типу адсорбции.

4. Высказано предположение, что отличие мольного соотношения компонентов в адсорбате от стехиометрического может служить доказательством адсорбции катионов металлов на различных активных центрах сульфоугля, наличие которых показано индикаторным методом Гаммета.

Теоретическая значимость работы.

1. Данные по кинетике сорбции катионов тяжелых металлов на сульфоугле, измерения ζ -потенциала и суспензионного эффекта могут свидетельствовать об отрицательно заряженной поверхности сульфоугля в рабочем интервале рН 5.5–7, что доказано адсорбцией СКМ и кислотно-основных индикаторов.

2. В оптимальных условиях по данным изотерм сорбции СКМ на сульфоуголь определены величины предельной сорбции индивидуальных катионов и суммы катионов металлов и соответственно константы равновесия процесса сорбции-десорбции катионов. При рН в интервале 5.6–6.8 для которых проведены элементный, РФА и ИК-спектроскопический анализы; определены константы растворимости K_S .

Практическая значимость работы.

1. При обработке Шубаркольского угля серной кислотой H_2SO_4 протекает реакция сорбции $Me(II)$, в результате которой образуются фенольные группы углерода и кислотные группы $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, позволило получить сорбент с высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам тяжелых металлов.

2. Показана возможность адсорбционного извлечения СКМ при концентрации менее 0.002 моль/л и полного извлечения (~100 %) из промышленных вод на сульфоугле и АВ-17-8: $C_6H_8O_7$.

3. Исследована зависимость сорбции катионов тяжелых металлов на сульфоугле и АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ от рН. С помощью лианеризации начального участка изотермы определены предельные величины сорбции индивидуальных катионов ($a_\infty = 1.07$ ммоль/г) и суммы катионов металлов ($a_\infty = 1.14$ ммоль/г), а также их константы сорбции-десорбции ($K_{ind} = 388$ и $K_{sum} = 109.6$). Величина предельной сорбции исходного анионита 0.012 ммоль/г, что меньше чем у АВ-17-8: $C_6H_8O_7$, который является эффективным адсорбентом для СКМ.

Полученные результаты послужат основой создания сорбционной системы для адсорбции тяжелых металлов из воды природного и технического происхождения, в том числе для очистки сбросовых вод химических, фармацевтических и других предприятий.

Основные положения, выносимые на защиту:

✓ Способ получения новых перспективных сорбентов для очистки воды на основе сульфирования угля Шебаркульского месторождения и обработкой цитрат-анионами анионита АВ-17-8.

✓ При выяснении роли серной кислоты в модификации углей она обеспечивает размещение сульфотопов в поверхностном слое и стабилизацию ассоциатов катионов $Me(II)$ <5 нм, обеспечивающих равномерное распределение сульфоуглерода по поверхностному слою. На поверхности сульфоуглерода образуются катионы $Me(II)$ двух типов: размером 0,5-3 нм, сосредоточенные в порах, и более крупные частицы (4-8 нм), расположенные на внешней поверхности.

✓ Установление закономерностей адсорбции катионов тяжелых металлов, сравнительная оценка сорбционной емкости и эффективности сорбентов по отношению к общим катионам тяжелых металлов Cu(II), Ni(II), Hg(II) под влиянием основных природных факторов t , °C, pH. Расчет термодинамических характеристик адсорбции и удельных энергий взаимодействия на исходном и модифицированном анионите АВ-17-8 и сульфоуглероде.

✓ Увеличение сорбционной емкости анионита АВ-17-8:С₆Н₈О₇ и сульфоуглерода связано с обработкой поверхности и последующим изменением морфологии поверхности, о чем свидетельствует распределение сорбированных ассоциаций катионов тяжелых металлов. Сравнение предлагаемых новых сорбентов с коммерческими сорбентами для определения импортозамещения.

Личный вклад автора заключается в работе, выполненные в соавторстве, и включенные в диссертацию, состоял в формировании направления и общей постановки задач в области применения модифицированных анионитов и сульфоугля, а также в планировании эксперимента, обосновании условий и методологии исследования, обработке, анализе и обобщении результатов, формулировке научных положений, подготовке публикаций.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: IV Всероссийский научный симпозиум «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» Международная конференция (Иваново-Суздаль 2019г.), «Digital Kazakhstan: цифрландырудың жаһандық трендтері және халықаралық тәжірибе» Халық.ғыл.прак.конф. матр-ры (Тараз. 2019ж.), Весник ТарГУ имени М.Х.Дулати (Тараз. 2019ж.), Международный симпозиум «Проблемы геологии и освоение недр» Том II, (Россия-2020г.), «XXI ғасырдағы экологияның және адам өмірінің қауіпсіздігінің өзекті мәселелері» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның материалдары. I том. (Тараз-2021ж.), «Тонкий органический синтез-2021г.» Материалы научной конференции, (Алматы-2021г.), «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации», посвященная 80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского ученого-интернационалиста – академика НАН РК Ергожин Едил Ергожаевича (Алматы-2021ж.).

Достоверность полученных результатов основывается на проведении исследований на высоком методическом уровне с применением современных приборов и оборудования, а также на использовании комплекса современных физико-химических методов, согласованности результатов, полученных соискателем, с данными других исследователей.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 14 научных работ. Из них 1 статья опубликована в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science: Talanta (91 процентиль по базе данных Scopus, Q1 по базе данных Web of Science); 5 статей – в изданиях, рекомендованных

Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНиВО РК и 8 публикаций в Международных и Республиканских научно-практических конференциях.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка отечественной и зарубежной литературы, включающего 128 публикаций. Текст работы написан на 119 страницах и включает 46 таблиц и 72 рисунка.

Выводы по диссертационной работе:

Обработка Шубаркольского угля серной кислотой H_2SO_4 и анионита 8:С₆Н₈О₇ лимонной кислотой позволила получить сорбенты с высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам тяжелых металлов.

В оптимальных условиях по данным изотерм сорбции СКМ на сульфоуголь определены величины предельной сорбции индивидуальных катионов и суммы катионов металлов и соответственно константы равновесия процесса сорбции-десорбции катионов. В результате построены изотермы сорбции СКМ и отдельных катионов металлов, аппроксимированные регрессионными уравнениями. Данные изотермы имеют тип Ленгмюра, относящийся к мономолекулярному слою адсорбции. С помощью лианеризации начального участка изотермы определены предельные величины сорбции индивидуальных катионов ($a_{\infty} = 1.07$ ммоль/г) и суммы катионов металлов ($a_{\infty} = 1.14$ ммоль/г), а также их константы сорбции-десорбции ($K_{ind} = 388$ и $K_{sum} = 109.6$).

Исследована зависимость сорбции катионов тяжелых металлов на АВ-17-8:С₆Н₈О₇ и сульфоугле от рН. При рН в интервале 6–8 для которых проведены элементный, РФА и ИК-спектроскопический анализы; определены константы растворимости K_s . Высказано предположение, что отличие мольного соотношения компонентов в адсорбате от стехиометрического может служить доказательством адсорбции катионов металлов на различных активных центрах сульфоугля, наличие которых показано индикаторным методом Гаммета. Величина предельной сорбции исходного анионита 0.012 ммоль/г, что меньше чем у АВ-17-8:С₆Н₈О₇, который является эффективным адсорбентом для СКМ.

Показана возможность адсорбционного извлечения СКМ при концентрации менее 0.002 моль/л и полного извлечения (~100 %) из воды на АВ-17-8:С₆Н₈О₇ и сульфоугле, это показывает, что они более эффективны, чем коммерческий сорбент КФГМ-7.