КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 3, с. 357–367

УДК 66.081.3

КИНЕТИКА СОРБЦИИ СВИНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ КРИОГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2024 г. Т. С. Кузнецова[1], А. Е. Бураков[1], О. А. Ананьева[1], И. В. Буракова[1, *], А. Е. Меметова[1], В. О. Яркин[1], А. Г. Ткачев[1]

[1]Тамбовский государственный технический университет,

ул. Советская, 106/5, пом. 2, Тамбов, 392000 Россия

**e-mail: iris_tamb68@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.
После доработки 26.12.2023 г.
Принята к публикации 26.12.2023 г.

В статье предложен способ получения нанокомпозитного криогеля на основе окисленных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена, модифицированных полианилином. В качестве сшивающего агента использовалась фенолформальдегидная смола. Получение криогеля осуществлялось методом лиофильной сушки в вакууме. Затем проводилась постобработка материала – карбонизация в трубчатой печи. Комплексная диагностика полученного нанокомпозита осуществлялась методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Параметры пористого пространства оценивали по адсорбции азота. Установлено, что нанокомпозитный карбонизированный криогель является мезопористым материалом с удельной поверхностью 299 м^2/г. Проведено сравнение ИК- и Раман-спектров, рентгеновских дифрактограмм исходных материалов со спектрами карбонизированного криогеля. Согласно полученным результатам, нанокомпозит содержит совмещенные пики всех исходных материалов. Сорбционная способность материала оценивалась на примере сорбции ионов тяжелого металла – свинца, из модельных водных растворов. Для определения времени сорбции и механизма поглощения были проведены кинетические исследования адсорбции в ограниченном объеме. Обнаружено, что 99% загрязнителя сорбируется в первые 15 мин с достижением адсорбционной емкости, равной 295 мг/г. С помощью моделей псевдопервого и псевдовторого порядков, модели Еловича и внутридиффузионных моделей установлен предполагаемый механизм адсорбции.

Ключевые слова: криогель, адсорбция, оксид графена, углеродные нанотрубки, полианилин

DOI: 10.31857/S0023291224030056, **EDN:** BMJJZI

ВВЕДЕНИЕ

Нахождение тяжелых металлов в окружающей среде является нормальным явлением, т.к. они содержатся в земной коре в качестве исходных компонентов. Наиболее распространенными местами их нахождения являются почвенные и водные системы [1, 2]. Прямое или косвенное поступление тяжелых металлов через пищевую цепь или загрязненную воду неблагоприятно влияет на все важные функции организма [3, 4]. В частности, свинец является одним из самых распространенных загрязнений неорганического типа и относится к классу опасных химических элементов. Избыточное содержание свинца возникает чаще всего вследствие индустриализации (сточные воды текстильной, химической, аккумуляторной, нефтеперерабатывающей промышленности; автомобилестроение и т.п.) [5]. Допустимая концентрация свинца в воде 0.03 мг/л (СанПиН 2.1.4.1074-01) [6]. Содержание тяжелого металла в воде сверх допустимого уровня вызывает дефицит чистой воды [5, 7]. Таким образом, очистка воды, в том числе от тяжелых металлов, является глобальной экологической задачей.

Одним из самых распространенных и простых методов очистки водных сред от загрязнений неорганического типа, а именно тяжелых металлов, является адсорбция. Данный метод позволяет извлечь токсичные загрязнения из воды за небольшие промежутки времени, при этом достигая высокую степень очистки. Данные условия выполнимы при наличии высокоэффективного сорбента.

В последние несколько десятилетий для удаления тяжелых металлов из водных сред особое внимание уделяется применению адсорбентов на основе углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ОГ) и композиты на их основе) [8]. Это обусловлено тем, что наноматериалы показывают уникальные физико-химические свойства и могут быть модифицированы под конкретные цели. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок и оксида графена достаточно высоки за счет их развитой пространственной структуры, наличия большого количества кислород- и азотсодержащих функциональных групп [9]. Однако, например, нативные УНТ имеют ряд недостатков: плохо взаимодействуют с большинством растворителей, имеют ограниченное количество определенных функциональных групп на поверхности, необходимых для присоединения ионов металлов. Оксид графена обладает химически активной поверхностью, а графеновые плоскости образуют высокопористую структуру [10]. Однако между листами графена существуют прочные связи, которые приводят к неактивным химическим свойствам поверхности, уменьшению рабочей площади и плохой дисперсии в водных средах, а также снижают эффективность адсорбции [11, 12].

В литературе отмечается применение полианилина (ПАНИ) для создания сорбционных композиционных материалов. ПАНИ – проводящий полимер с низкой стоимостью, простым синтезом, высокой экологической стабильностью и адсорбционной емкостью. ПАНИ используется для разделения воды и масла, адсорбции красителей и ионов тяжелых металлов [13]. Также ПАНИ может использоваться как потенциальный модификатор углеродных наноматериалов для повышения сорбционных характеристик [14–16].

В силу описанных выше недостатков как УНТ, так и ОГ (невозможность или нецелесообразность применения в нативном виде), авторами предложено получить эксплуатационную форму сорбента, например, гранулы, брикеты и т.п., используя УНТ и ОГ путем их сшивки функциональными агентами – ПАНИ и фенолформальдегидной смолы (ФФС), и дальнейшей лиофильной обработкой для получения криогеля. Также в работе предлагается оценить влияние процесса карбонизации как на физико-химические свойства материала, так и на его сорбционную способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА

Для получения криогеля в качестве исходных компонентов использовали: окисленные УНТ (о-УНТ) (11,48 масс. % сухого вещества) (ООО “Нанотехцентр”, г. Тамбов), восстановленный ОГ (в-ОГ) (2.42 масс. % сухого вещества) (ООО “Нанотехцентр”, г. Тамбов), водная паста полианилина (с содержанием сухого ПАНИ-основания – 11%, согласно методике [17]) и резольная водорастворимая ФФС “Фенотам-GR-326” с содержанием 50% сухого вещества (ПАО “Крата”, г. Тамбов, Россия). Реагенты смешивали в дистиллированной воде в массовом соотношении 1:1:1:1, получая тем самым коллоидную систему, которую подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч. Для коагуляции к раствору добавляли 25 мл 9% уксусной кислоты и выдерживали в течение 1 ч. Полученную смесь фильтровали и промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции. Лишнюю влагу удаляли вакуумной фильтрацией [18].

Для создания криогельной структуры нанокомпозита использовали лиофильную сушилку Scientz-10n (Scientz, Китай) (–30°C в течение 48 ч). Карбонизацию проводили в трубчатой печи в инертной среде (аргон со скоростью потока 1 л/мин). Криогель выдерживали при 140°C в течение 1 ч. Затем повышали температуру до 800°C и выдерживали еще час.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование кристаллической структуры разработанного наноструктурированного криогеля проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL Equinox 1000 (TechTrend Science Co., Ltd., Тайвань), рамановского спектрометра DXR Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Уолтем, США), ИК-Фурье-спектрометра Jasco FT/IR6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония). Определение параметров пористого пространства проводили на автоматическом анализаторе Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, Флорида, США). Морфологию и особенности строения углеродной структуры выявляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (MERLIN (Carl Zeiss, Йена, Германия) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) (JEM-2010 instrument (JEOL Ltd., Токио, Япония).

СОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка сорбционной способности наноструктурированного криогеля производилась по результатам кинетических исследований сорбции ионов Pb^{2+} в ограниченном объеме. Условия проведения эксперимента: 0.01 г сорбента, 30 мл раствора Pb^{2+} с C_0 = 100 мг/л, при pH = 6 (уксусно-ацетатная буферная система), время сорбции – 5, 10, 15, 30 и 60 мин. Конечную концентрацию металла в растворе оценивали методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии (ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

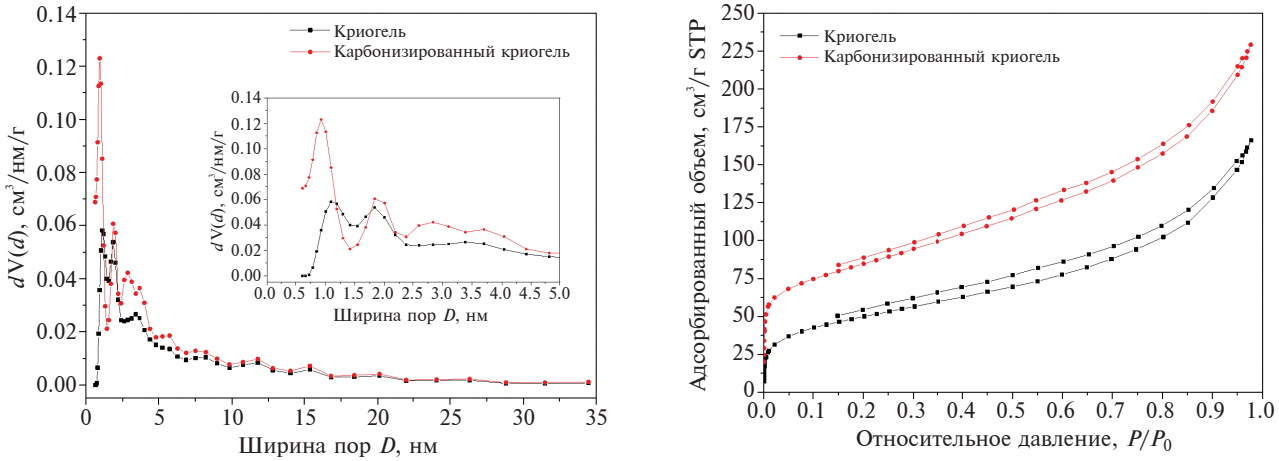


Рис. 1. Распределение пор по размерам (а) и изотерма адсорбции-десорбции N_2 (б) образца композита до и после карбонизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Характеристики пористого пространства разработанных материалов представлены на рис. 1.

Согласно полученному распределению пор по размерам (рис. 1а), преимущественный размер пор обоих материалов находится в диапазоне 1–2 нм. При этом в результате карбонизации происходит увеличение объема пор с диаметром в 1 нм. Характер изотерм адсорбции азота также одинаков для обоих образцов, и их форма соответствует мезопористым материалам, на поверхности которых адсорбция происходит по механизму капиллярной конденсации (рис. 1б).

Текстурные параметры криогелей до и после карбонизации представлены в табл. 1.

Установлено, что карбонизация способствует увеличению удельной поверхности по модели БЭТ с 176 до 299 м^2/г, по DFT – с 143 до 283 м^2/г. Величины $S_{БЭТ}$ и S_{DFT} различаются, возможно, в силу наличия в образце других форм мезопор, а также макропор и микропор, не учитываемых в модельных расчетах DFT. Также прослеживается и увеличение объема пор (табл. 1).

На рис. 2 представлены СЭМ- (а, б) и ПЭМ- (в, г) изображения морфологии и структуры карбонизированного криогеля. Приведенные микрофотографии материала показывают, что в процессе карбонизации структурообразующие компоненты образца сохранили свою изначальную форму. УНТ находятся на поверхности графеновых пластин, имеют цилиндрическое расположение графеновых слоев с перемычками внутри канала. ПАНИ присутствует в виде сфероподобных частиц (рис. 2г).

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных материалов, криогеля и карбонизированного криогеля. В табл. 2 представлены значения межплоскостных расстояний (d) для исходных материалов и полученных композитов.

Анализируя дифракционную картину, можно сделать вывод, что разработанные нанокомпозиты представляют собой аморфный неоднородный материал. Для всех материалов, кроме ПАНИ, характерен рефлекс (0 0 2) при 2θ = 25°, отвечающий за кристаллическую углеродную структуру, а также пик при 2θ = 42°, и гало при 2θ = 77°. Полианилин дает пик при 2θ = 19° и небольшое гало при 2θ = 42.63°. В композите после карбонизации отсутствует пик при 19°, относящийся к полианилиновым структурам до карбонизации. Пики при 2θ = 25°, 42° и 77°, характерные для углеродных структур, сохраняются.

Согласно табл. 2 и 3, количество слоев для углеродных наноструктур составляет 11–12. Установлено, что в результате карбонизации происходит рост размеров кристаллитов криогеля с 3.86

Таблица 1. Текстурные свойства

Материал	$S_{БЭТ}$, м^2/г	S_{DFT}, м^2/г	V_{DFT}, см^3/г	$V_{микро}$, см^3/г	$V_{мезо}$, см^3/г
криогель	176	143	0.234	0.126	0.104
карбонизированный криогель	299	283	0.327	0.098	0.232

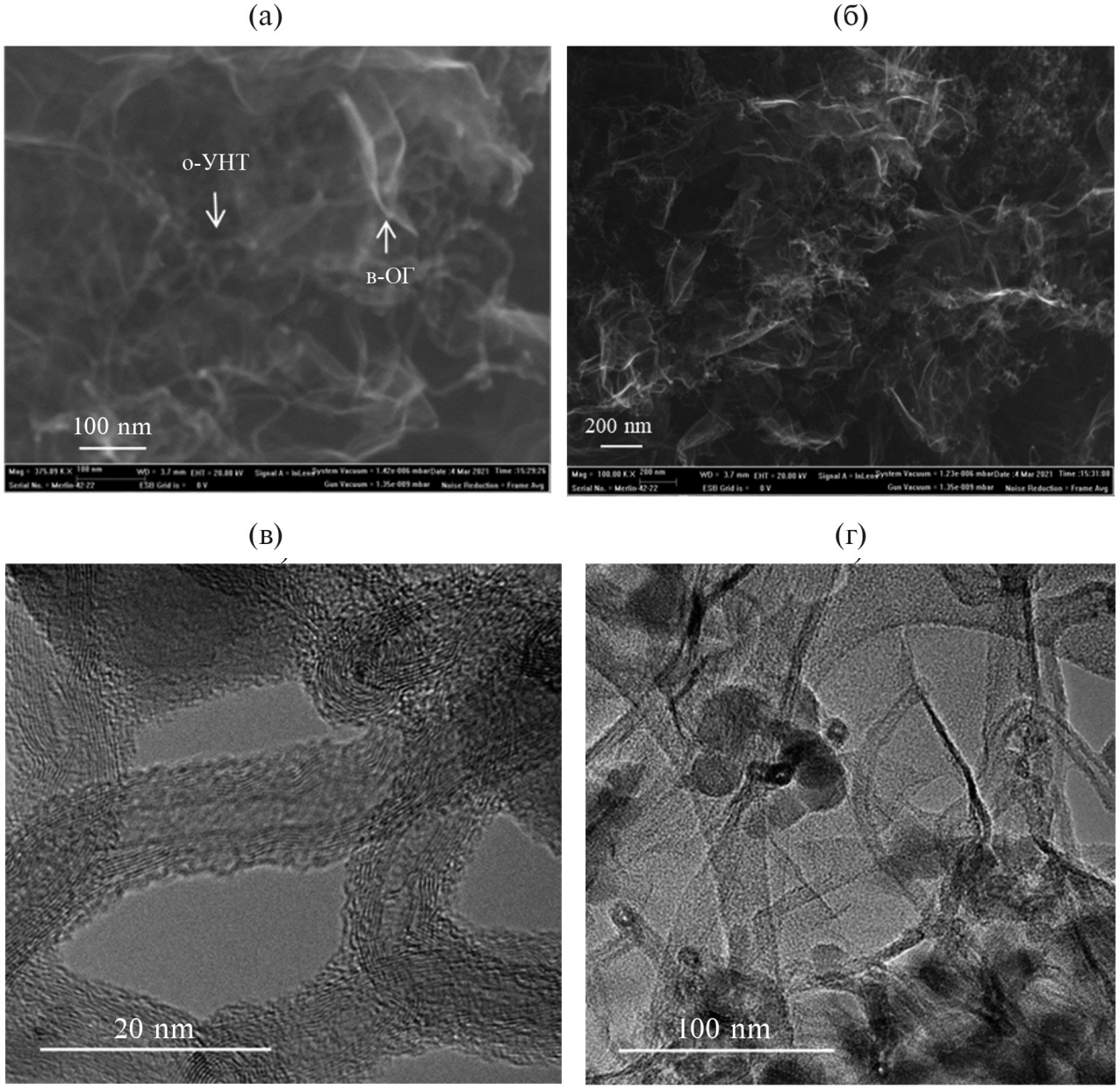


Рис. 2. СЭМ- (а, б) и ПЭМ- (в, г) изображения карбонизированного криогеля.

до 3.92 нм в области $2\theta = 25°$. Для карбонизированного материала наблюдается увеличение количества слоев с 8–11 до 11–14, что происходит вследствие трансформации структуры ФФС. Дифракционная картина для о-УНТ, в-ОГ, ПАНИ сохранилась такая же.

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) для исходных материалов (ПАНИ, о-УНТ, в-ОГ) и криогеля до и после карбонизации представлены на рис. 4. Табл. 4 содержит описание пиков КР, характерных для исходных материалов, исходного и карбонизированного криогелей. Как видно из рис. 4, спектр полианилина соответствует спектру типичной эмеральдиновой основной формы полианилина. КР-спектры УНТ и в-ОГ имеют типичный вид для углеродных наноматериалов, показывая характерные полосы G (1500–1600 $см^{-1}$) и D (1250–1450 $см^{-1}$). Отношение I_D/I_G карбонизированного криогеля выше, нежели у исходного криогеля (1.69 и 1.22), что предположительно может быть связано с ростом числа sp^3-гибридизированных атомов.

ИК-спектры, приведенные на рис. 5, смещены по вертикали относительно истинного положения.

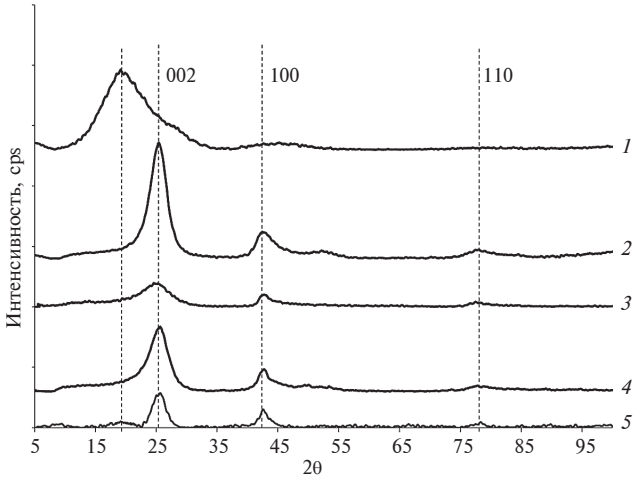


Рис. 3. Дифрактограммы образцов до и после карбонизации: *1* – ПАНИ, *2* – о-УНТ, *3* – в-ОГ, *4* – карбонизированный криогель, *5* – криогель.

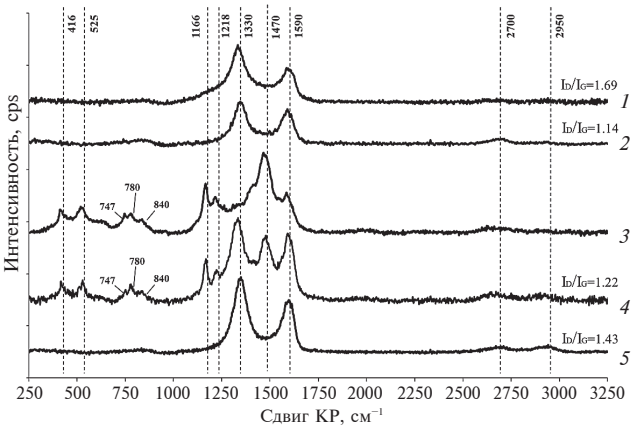


Рис. 4. КР-спектры материалов: *1* – карбонизированный криогель; *2* – о-УНТ; *3* – ПАНИ; *4* – криогель; *5* – в-ОГ.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния

Материал	Межплоскостное расстояние (*d*) для угла 2θ в области 19°, Å	Межплоскостное расстояние (*d*) для угла 2θ в области 25°, Å	Межплоскостное расстояние (*d*) для угла 2θ в области 42°, Å	Межплоскостное расстояние (*d*) для угла 2θ в области 77°, Å
УНТ		3.50 (25.41°)	2.13 (42.40°)	1.23 (77.81°)
ПАНИ	4.64 (19.11°)		2.12 (42.63°)	
в-ОГ		3.58 (24.88°)	2.15 (42.10°)	1.23 (77.24°)
криогель	4.62 (19.11°)	3.48 (25.60°)	2.12 (42.61°)	1.22 (78.68°)
карбонизированный криогель		3.51 (25.38°)	2.13 (42.32°)	1.22 (78.26°)

Таблица 3. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) криогеля до и после карбонизации

Материал	Размер ОКР для углов 2θ		
	в области 19°, нм	в области 25°, нм	в области 42°, нм
криогель	3.13 (19.13°)	3.86 (25.67°)	7.72 (42.56°)
карбонизированный криогель		3.92 (25.73°)	6.19 (42.62°)

В табл. 5 приведено описание ИК-спектров исходных и синтезированных материалов.

На ИК-спектре криогеля наблюдаются пики (2982, 2943, 2865 $см^{-1}$), характерные для функциональных групп и связей атомов углерода с ними. Такие же пики обнаруживаются на спектрах УНТ и в-ОГ. Пик при 1590 $см^{-1}$ вызван колебаниями связей C=C в ароматических кольцах, являющихся структурными звеньями графеновых плоскостей, а также фрагментами молекул ПАНИ и ФФС. ИК-спектр ФФС содержит интенсивные пики при 3200–3700 $см^{-1}$, 1607 $см^{-1}$, широкий пик при 1077 $см^{-1}$.

Карбонизация снижает интенсивность пиков, характерных для исходного криогеля. На спектрах карбонизата имеется пик при 3200–3700 $см^{-1}$, при этом интенсивность пиков в области 2800–3000 $см^{-1}$ существенно снизилась. В области от 1700 до 500 $см^{-1}$ наблюдается пик, а также два гало в интервалах от 1500 до 1350 $см^{-1}$ и от 1350 до 900 $см^{-1}$.

Таблица 4. Расшифровка данных КР-спектроскопии

Сдвиг КР, $см^{-1}$	Описание	I_D/I_G
	о-УНТ	
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для углеродных поверхностей и обусловленные наличием дефектов, формирующих пространственную структуру	1.14
	в-ОГ	
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для углеродных поверхностей и обусловленные наличием дефектов, формирующих пространственную структуру	1.43
	Криогель	
	Пики, характерные для полианилина, обусловленные:	1.22
416, 525	внеплоскостными деформациями бензольного кольца	
747, 780, 840	колебаниями связей в замещенных ароматических кольцах, в т.ч. в феназиноподобных фрагментах	
1218, 1470	наличием связей C-N	
1166, 1595	валентными и деформационными колебаниями связей C–C в хиноидном кольце	
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для графеновых структур	
	Карбонизированный криогель	
1330 (D), 1590 (G)	пики, характерные для графеновых структур	1.69

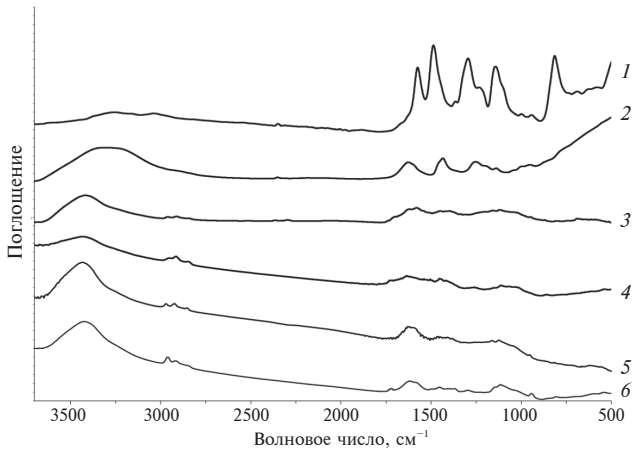


Рис. 5. ИК-спектры исходных и полученных материалов: *1* – ПАНИ; *2* – ФФС; *3* – о-УНТ; *4* – в-ОГ; *5* – карбонизированный криогель; *6* – криогель.

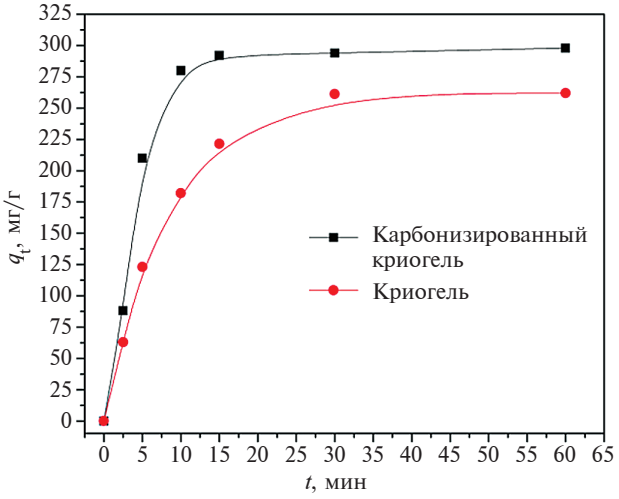


Рис. 6. Кинетика сорбции ионов свинца на исходном и карбонизированном криогелях.

Такое изменение связано с поведением материалов, входящих в композит, под воздействием высоких температур.

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ

Эффективность процесса адсорбции может быть оценена путем анализа кинетики поглощения тяжелых металлов, в частности Pb^{2+}, на карбонизированном криогеле, поскольку это помогает определить общее время процесса и, следовательно, применимость адсорбента в промышленном масштабе. На рис. 6 приведена экспериментальная кривая кинетики сорбции ионов свинца на исходном криогеле и для его карбонизированной формы.

Установлено, что карбонизация позволяет не только сократить время сорбции с 30 до 15 мин,

Таблица 5. Расшифровка данных ИК-спектроскопии

Волновое число, $см^{-1}$	Описание
	ФФС
3200–3700	Валентные колебания связи -OH
1607	Колебания связи C=C в хиноидных и ароматических кольцах
1452	Плоскостные деформационные колебания CH_2
1270, 1202, 1145	Колебания связи C-O в алкилфеноле
867	Неплоскостные деформации связей C-H
	ПАНИ
3300	Валентные колебания -NH- вторичных аминогрупп
2800–3200	Валентные колебания связей =C-H в бензольном кольце
1590, 1497	Колебания связи C=C в хиноидных и ароматических кольцах
1302	C-N связи вторичного ароматического амина
1010–1170	Деформационные колебания C-H связей в плоскости ароматических колец
828	Неплоскостные деформации связей C-H
	в-ОГ, о-УНТ
3200–3700	Валентные колебания связи -OH
2975	Колебания группы OH- в функциональных группах
2925	Антисимметричные валентные колебания группы $-CH_2-$
2857	Симметричные валентные колебания группы $-CH_2-$
1712 (1727)	Валентные колебания связи C=O в карбоксильной группе
1631 (1635)	Валентные колебания связи C=O в карбонильной группе
1588 (1590)	Колебания C=C в хиноидных и ароматических кольцах
1409, 1090 (1413, 1091)	Колебания связи C-O в функциональных группах
869 (866)	Неплоскостные деформации связей C-H
	Криогель
2982, 2943, 2865	Колебания связей C-H в алкильных группах
1590	Колебания связей C=C в ароматических кольцах
3400	Колебания связей O-H в гидроксильных группах
1733	Колебания связей C=O
1635	Колебания связей C-O
1468, 1313	Колебания связей C=N во вторичном ароматическом амине
822	Колебания связей N-H
1137	Колебательная мода структуры $-NH^+-$
3300	Связь N-H
	Карбонизированный криогель
3200–3700	Валентные колебания связи –OH
2800–3000	Колебания связей C-H в алкильных группах
500–1700	Колебания связи C=C в ароматических кольцах

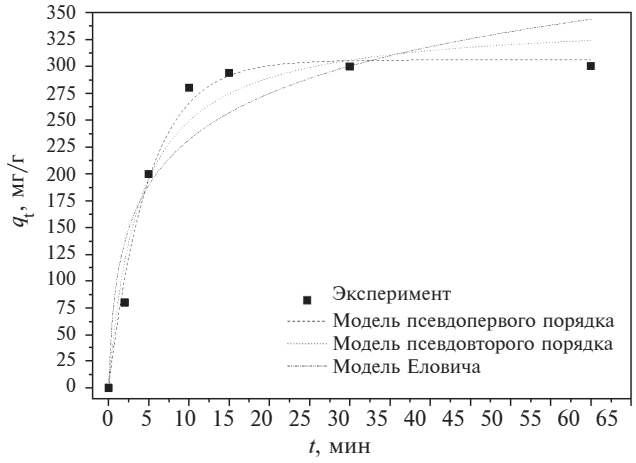


Рис. 7. Графическое представление моделей псевдопервого, псевдовторого порядков и Еловича для процесса адсорбции ионов Pb^{2+} на разработанном нанокомпозите.

но и увеличить сорбционную емкость с 261 до 295 мг/г. Также следует отметить, что в случае карбонизированного криогеля кинетика сорбции носит более активный характер – за первые 15 мин процесса происходит поглощение 95–98% загрязнителя, в то время как на исходном криогеле происходит постепенное насыщение тяжелым металлом. Наблюдаемый эффект можно объяснить результатами оценки параметров пористого пространства обоих материалов (табл. 1), согласно которой вследствие карбонизации увеличивается удельная поверхность с 176 до 299 м^2/г и объем микро- и мезопор. Таким образом, возрастает диффузия ионов свинца в объем сорбционного материала и за один и тот же период времени будет адсорбировано большее количество загрязнителя.

Скорость кинетики на карбонизированном криогеле была проанализирована с использованием моделей псевдопервого и псевдовторого порядков, Еловича, а также диффузионных уравнений Морриса–Вебера и Бойда (рис. 7, табл. 6).

Кинетические экспериментальные данные были обработаны в координатах выбранных моделей с помощью программного продукта OriginPro. Для определения коэффициентов уравнений и нахождения теоретических уравнений кинетики сорбции строили линеаризованные кривые в выбранных координатах. Соответствие между экспериментальными данными и теоретическими значениями выражали коэффициентом корреляции (R^2). Кинетические кривые, данные которых рассчитаны по теоретическим уравнениям, построены наряду с экспериментальной кинетической зависимостью на рис. 7.

Близость между экспериментальными и теоретическими значениями показывает, что процесс

Таблица 6. Уравнения и параметры кинетических моделей

Модель	Параметры
Модель псевдопервого порядка [18] $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e и q_t (мг/г) – количество ионов свинца, адсорбированного при равновесии и в любой момент времени t (мин), соответственно; k_1 – константа скорости уравнения псевдопервого порядка (мин$^{-1}$).
Модель псевдовторого порядка [19] $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 (г (мг·мин)$^{-1}$) – константа скорости уравнения псевдовторого порядка.
Модель Еловича [20] $q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \alpha\beta t)$	α (мг/г·мин) – начальная скорость адсорбции, β (г/мг) – константа адсорбции, связанная со степенью покрытия поверхности и энергией активации хемосорбции.
Модель Вебера и Морриса [21] $q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$	k_{id} (мг/г·мин$^{1/2}$) – константа скорости для модели внутричастичной диффузии, C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.
Модель Бойда [22] $F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right)\exp(-Bt)$	Bt – функция F ($Bt = 0.4977 - \ln(1 - F)$); F – доля растворенного вещества $\left(F = \frac{q_t}{q_e}\right)$.

адсорбции следует модели псевдопервого порядка, демонстрируя наибольшее значение R^2 =0.9913 (табл. 7). Модель Еловича описывает адсорбцию на энергетически неоднородной поверхности, причем процессы как сорбции, так и десорбции влияют на кинетику поглощения растворенного вещества. Как видно из табл. 7, начальная скорость сорбции (α) намного выше скорости десорбции (β), вероятно, из-за высокой доступности активных центров на поверхности карбонизированного криогеля по отношению к количеству ионов Pb^{2+} в растворе.

Чтобы объяснить адсорбционное поведение ионов Pb^{2+} на адсорбенте, важно понять механизм адсорбции. В данном исследовании для

Таблица 7. Параметры кинетических моделей для процесса сорбции Pb^{2+} на карбонизированном криогеле

Эксперимент	Модель Бойда		Модель Морриса–Вебера			
q_e	R^2		k_{id}	C		R^2
	0.9555		113.82	71.805		0.9778
	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
~300	0.20283	305.97	0,9913	0.00075	344.88	0.9619
	Модель Еловича					
	β		α		R^2	
	0.01581		$2.41 \cdot 10^2$		0.9011	

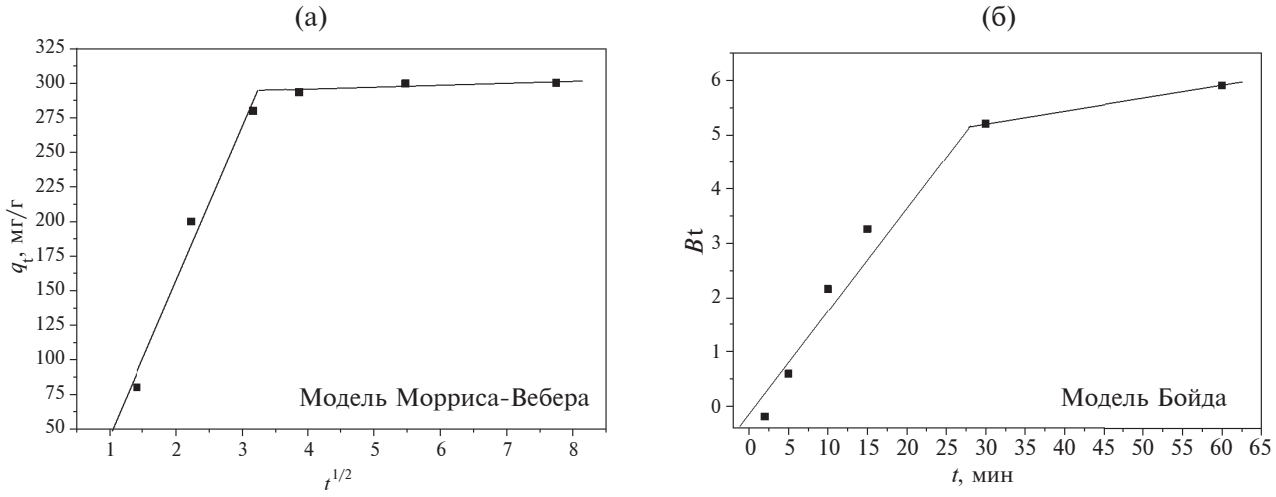


Рис. 8. Графики моделей внутричастичной диффузии (а) и Бойда (б) для адсорбции ионов Pb^{2+} на карбонизированном криогеле.

изучения механизма адсорбции использовали модели внутричастичной диффузии и Бойда (рис. 8). На рис. 8а видно, что линейная зависимость имеет два участка для экспериментально полученных кинетических данных. Первый этап связан с объемной диффузией, когда ионы Pb^{2+} мигрируют через раствор к внешней поверхности карбонизированного криогеля, способствуя мгновенной адсорбции. Второй этап представляет собой равновесную стадию. Отклонение линии от начала координат и значение $C \neq 0$ (табл. 7) указывают на то, что на кинетику адсорбции влиял более чем один процесс, например, эффект пограничного слоя (пленочная диффузия).

Модель Бойда применяется для определения лимитирования сорбционных процессов стадией внешнедиффузионного массопереноса. Кинетические данные адсорбции ионов Pb^{2+} также были оценены по модели Бойда, чтобы оценить лимитирующую стадию (рис. 8б). Данная модель предполагает, что внутричастичная диффузия является стадией, ограничивающей скорость, если через начало координат проходит прямая линия, в противном случае пленочная диффузия или как пленочная, так и внутричастичная диффузия могут управлять процессом адсорбции. Таким образом, видно, что график зависимости Bt от t проходит через начало координат, что означает, что внутричастичная диффузия может рассматриваться как одна из стадий, ограничивающих скорость процесса адсорбции Pb^{2+} на карбонизированном криогеле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена оценка влияния карбонизации в инертной среде наноструктурированного криогеля на основе в-ОГ и о-УНТ, модифицированных проводящим полимером

(полианилином) и ФФС, на параметры пористого пространства материала, а также на его сорбционную способность на примере сорбции ионов свинца. Для исходных материалов и наноструктурированных композитов определены физико-химические свойства, а также проведена оценка морфологии и особенностей структурообразования. Удельная поверхность исходного криогеля по модели БЭТ составила 176 $м^2/г$ (при объеме пор 0.234 $см^3/г$), в результате карбонизации величина выросла до 299 $м^2/г$ (при объеме пор 0.327 $см^3/г$). Оценка сорбционных свойств карбонизированного криогеля проводилась на примере жидкофазной сорбции ионов Pb^{2+} в статических условиях. В результате кинетических исследований экспериментальная адсорбционная емкость составила около 300 мг/г за время сорбции 15 мин. Согласно теоретической обработке кинетических данных, на скорость поглощения свинца оказывает влияние взаимодействие ионов металла с активными центрами сорбента, а также диффузионное проникновение в пористое пространство материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-13-20074), https://rscf.ru/project/22-13-20074.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., et al.* Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. V. 148. P. 702–712. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034
2. *Kadum A.H.K., Burakova I.V., Mkrtchyan E.S., et al.* Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2023. V. 8. № 2. P. 130–140. https://doi.org/10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140
3. *Gupta K., Joshi P., Gusain R., Khatri O.P.* Recent advances in adsorptive removal of heavy metal and metalloid ions by metal oxide-based nanomaterials // Coordination Chemistry Reviews. 2021. V. 445. P. 214100. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214100
4. *Jan A., Azam M., Siddiqui K., et al.* Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants // International Journal of Molecular Sciences. 2015. V. 16. № 12. P. 29592–29630. https://doi.org/10.3390/ijms161226183
5. *Zwolak A., Sarzyńska M., Szpyrka E., Stawarczyk K.* Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review // Water, Air, and Soil Pollution. 2019. V. 230. № 164. P. 1–9. https://doi.org/10.1007/s11270–019–4221-y
6. СанПиН 2.1.4.1074–01 “Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения”. https://files.stroyinf.ru/Data1/9/9742/index.htm (accessed on November 30, 2023).
7. Тяжелые металлы в воде: содержание, определение и анализ https://ion-lab.ru/tyazhelyie-metallyi-v-vode/ (accessed on November 30, 2023).
8. *Chen Y., Xu F., Li H., et al.* Simple hydrothermal synthesis of magnetic $MnFe_2O_4$-sludge biochar composites for removal of aqueous Pb^{2+} // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021. V. 156. P. 105173. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105173
9. *Ding X., Yang S., Zhou S., et al.* Biomimetic molecule catalysts to promote the conversion of polysulfides for advanced lithium–sulfur batteries // Advanced Functional Materials. 2020. V. 30. № 38. P. 2003354. https://doi.org/10.1002/adfm.202003354
10. *Li Y., Dong X., Zhao L.* Application of magnetic chitosan nanocomposites modified by graphene oxide and polyethyleneimine for removal of toxic heavy metals and dyes from water // International Journal of Biological Macromolecule. 2021. V. 192. № 1. P. 118–125. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.202
11. *Barus D.A., Humaidi S., Ginting R.T., Sitepu J.* Enhanced adsorption performance of chitosan/cellulose nanofiber isolated from durian peel waste/graphene oxide nanocomposite hydrogels // Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management. 2022. V. 17. P. 100650. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100650
12. *Ali I., Galunin E.V., Burakov A.E, et al.* High-speed and high-capacity removal of methyl orange and malachite green in water using newly developed mesoporous carbon: Kinetic and isotherm studies // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 19293–19306. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02669
13. *Birniwa A.H., Ali U., Jahun B.M., et al.* Cobalt oxide doped polyaniline composites for methyl orange adsorption: Optimization through response surface methodology // Case Studies in Chemical and

Environmental Engineering. 2024. V. 9. P. 100553. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100553

14. *Ben S.K., Gupta S., Raj K.K., Chandra V.* Adsorption of malachite green from polyaniline facilitated cobalt phosphate nanocomposite from aqueous solution // Chemical Physics Letters. 2023. V. 820. P. 140469. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140469
15. *Liu W., Lou T., Wang X.* Enhanced dye adsorption with conductive polyaniline doped chitosan nanofibrous membranes // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. V. 242. № 1. P. 124711. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124711
16. *Khan N.A., Hassan M., Lee H.J., Jhung S.H.* Highly porous polyaniline- or polypyrrole-derived carbons: Preparation, characterization, and applications in adsorption // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 474. P. 145472. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145472
17. *Ali I., Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Burakova I.V., Pasko T.V., Dyachkova T.P., Mkrtchyan E.S., Babkin A.V., Tkachev A.G., Albishri H.M., Alshitari W.H., Hameed A.M., Alharbi A.* Polyaniline modified CNTs and graphene nanocomposite for removal of lead and zinc metal ions: Kinetics, thermodynamics and desorption studies // Molecules. 2022. V. 27. № 17. P. 5623. https://doi.org/10.3390/molecules27175623
18. *Lagergren S.K.* About the theory of so-called adsorption of soluble substances // Sven. Vetenskapsakad. Handingarl. 1898. V. 24. P. 1–39.
19. *Ho Y.S., McKay G.* Sorption of dye from aqueous solution by peat // Chemical Engineering Journal. 1998. V. 70. № 2. P. 115–124. https://doi.org/10.1016/S1385–8947(98)00076-X
20. *Elovich S.Y., Larinov O.G.* Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions // Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk. 1962. V. 2. P. 209–216.
21. *Weber W., Morris J.* Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon // Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers. 1963. V. 89. № 1. P. 53–61.
22. *Boyd G.E., Schubert J., Adamson A.W.* The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. Ion-exchange equilibria // Journal of the American Chemical Society. 1947. V. 69. № 11. P. 2818–2829. https://doi.org/10.1021/ja01203a064