

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ШЛЫК Дарья Хамитовна

**СОРБЦИЯ МЫШЬЯКА(V) ГИБРИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ХИТОЗАНА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА И МОЛИБДЕНА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Земскова Лариса Алексеевна

Владивосток - 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Мышьяк является одним из наиболее опасных микроэлементов, обнаруживаемых в окружающей среде. Вследствие его высокой токсичности Всемирная организация здравоохранения рекомендует снизить ПДК мышьяка для питьевой воды до 10 мкг/л. Загрязнение мышьяком во всем мире возрастает в результате природной и антропогенной активности, для многих стран загрязнение питьевой воды мышьяком становится серьезной проблемой. Сегодня диапазон концентраций мышьяка, присутствующего в загрязненных природных водах, лежит в пределах 0,5 – 5000 мкг/л.

Для удаления мышьяка из загрязненных вод наиболее эффективными и экономичными являются сорбционные методы. В качестве сорбентов испытаны разнообразные материалы: среди них неорганические ионообменники на основе обладающих сродством к мышьяку оксидов металлов (синтетических и природных оксидов железа, марганца и др.), позволяющие извлекать как As(V), так и более токсичный As(III) после его предварительного окисления.

Прогресс в решении проблемы удаления мышьяка связывают с использованием селективных композиционных сорбентов, в которых оксиды металлов внесены в полимерные матрицы или пористые подложки, при этом разработка более активных сорбционных форм и поиск матриц для их иммобилизации с целью получения новых материалов для удаления мышьяка в области низких концентраций являются актуальными.

Степень разработанности темы исследования

Анализ отечественных и мировых исследований показал, что для удаления мышьяка из загрязненных вод и растворов в ряду большого числа методов адсорбция/ионный обмен рассматривается как наиболее перспективный метод водоподготовки. Усилия исследователей сосредоточены на развитии новых технологий, а также на поиске новых

адсорбентов, которые являются дешевыми, высокоактивными и быстро удаляют загрязнитель. Стоимость очистки зависит от цены сорбента, поэтому рассматриваются большие группы материалов, в том числе сорбенты, полученные из отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, шламов различных производств, порошки оксидов металлов и др. Сорбция оксидами металлов основывается на использовании гидратированных оксидов металлов III-IV групп периодической системы, проявляющих избирательность к многозарядным анионам. Принципиальным решением является разработка гибридных адсорбентов на основе таких оксидов. Для таких материалов в качестве органических матриц применяются ионообменные смолы (примером являются коммерческие сорбенты на основе оксидов железа) или природный биополимер хитозан (гибридные сорбенты). Однако на сегодняшний день остаются нерешенными проблемы улучшения кинетики сорбентов и повышения эффективности удаления мышьяка на уровне низких концентраций.

Целью работы является разработка способов получения композиционных сорбционных материалов на основе углеродного волокна, в том числе в составе с биополимером хитозаном, модифицированного оксидами металлов (Mn и Mo), и установление физико-химических закономерностей сорбции мышьяка(V) полученными сорбентами при его низких концентрациях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

– Получить ряд композиционных сорбентов с оксидами металлов, обладающими сродством к извлекаемому компоненту, иммобилизованными в пористую углеродную матрицу, в том числе в составе с полисахаридом хитозаном.

– Исследовать физико-химические свойства полученных материалов, включая структурные (морфологические) характеристики, валентное состояние металла, состав оксида.

– Изучить равновесные, кинетические и динамические характеристики полученных композитов при сорбции $As(V)$.

– Исследовать устойчивость сорбентов в условиях извлечения мышьяка.

Научная новизна работы

– Разработаны методы получения новых композиционных сорбентов на основе углеродного волокна и известных рекомендуемых для извлечения мышьяка материалов – оксидов марганца, хитозана и хитозана, модифицированного оксидами молибдена.

– Определены особенности сорбционных свойств углеродного волокна (УВ), хитозан-углеродных материалов (ХУМ) по отношению к молибдену. Методом энергодисперсионного анализа (СЭМ–ЭДА) показана разница в концентрации молибдена на поверхности модифицированных ХУМ и УВ, свидетельствующая о диффузии ионных форм комплексов молибдена вглубь исходного волокна и об их задержке в хитозановой пленке.

– Определены физико-химические закономерности сорбции $As(V)$ полученными композитами при его извлечении из низкоконцентрированных модельных растворов в дистиллированной и водопроводной воде в статических и динамических условиях.

– Показано различие в сорбционных свойствах по отношению к $As(V)$ модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, полученных разными методами. Установлено определяющее значение формы, в которой хитозан осажден на поверхность УВ (методом ионного гелирования или электроосаждения в катодной области).

Теоретическая и практическая значимость работы

– Разработаны подходы к получению сорбентов для извлечения мышьяка из растворов с его низкой концентрацией.

– Полученные композиционные сорбенты могут применяться в комбинированных схемах очистки промышленных вод и технологических растворов, так как обеспечивают удаление мышьяка до уровня $\sim 0,5$ ПДК (по нормам ВОЗ).

– Результаты исследования могут использоваться в процессах тонкой доочистки загрязненных вод.

– Принципы получения сорбентов, заключающиеся в модификации углеродного волокна хитозаном и оксидами металлов, могут быть использованы при разработке гибридных сорбционных материалов для удаления других микрокомпонентов, поскольку сорбенты на основе оксидов металлов являются, в основном, полифункциональными.

Основные положения, выносимые на защиту

– Усовершенствованные методики получения композитов на основе УВ, хитозана и оксидов марганца и молибдена, иммобилизованных в углеродную и полимерную матрицы.

– Результаты исследования полученных сорбентов методами СЭМ–ЭДА, РФЭС.

– Результаты исследования процессов сорбции мышьяка(V) полученными материалами в статических и динамических условиях из низкоконцентрированных водных растворов.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием совокупности физико-химических методов исследования, таких как рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный анализ, РФЭС, а также атомно-абсорбционной спектроскопии (с применением пламенной, электротермической, гидридной атомизации) в качестве метода количественного элементного анализа; проведением исследований по стандартным методикам с использованием поверенных приборов.

Личный вклад автора состоит в анализе состояния изученности вопросов, касающихся получения эффективных сорбционных материалов для удаления мышьяка из растворов и природных вод, в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке статей и материалов конференций.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на XII международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2015); международных научных конференциях по комплексной переработке минерального сырья (Плаксинские чтения) (Иркутск, 2015; Санкт-Петербург, 2016; Красноярск, 2017); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН 2015) (Воронеж, 2015); Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства ISCHEM 2015» (Санкт-Петербург, 2015); III Российском совещании по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2015» (Москва, 2015); V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); X и XI Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Троицк, 2016, 2018); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); XV Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (ИОНИТЫ-2017) (Воронеж, 2017); 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM-17), (Sochi, 2017); 9th International IUPAC Symposium “Molecular mobility and order in polymer systems” (St. Petersburg, Peterhof, 2017); Международной научно-практической конференции "Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья ICHTE-2018 (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 18 докладов и тезисов в материалах конференций.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» в 2015–2017 гг., (проект 15-I-3-031) и в рамках темы: Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения (№ гос. регистрации 01.2014.59476), раздел 9.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 116 страницах, включает 12 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 193 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 является литературным обзором, в котором обобщены данные о методах, используемых для удаления мышьяка, в том числе об адсорбции как наиболее эффективном методе. Приведен обзор сорбционных материалов, применяемых для извлечения мышьяка. На основании литературных данных определены оптимальные условия для получения новых композиционных сорбентов на основе углеродного волокна, хитозана и оксидов переходных металлов, обоснован выбор условий сорбции для изучения свойств полученных сорбентов.

Глава 2 включает описание объектов и способов их получения, методик проведения сорбционных экспериментов, способов оценки экспериментальных данных, информацию об использованных реактивах и физико-химических методах, с помощью которых исследовались полученные образцы.

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные волокна, модифицированные марганцем и хитозан-углеродные материалы, модифицированные молибденом (*таблица 1*).

Таблица 1. Модифицированные углеродные волокна для удаления мышьяка(V)

УВ исходное	ХУМ	УВ–Мо
Хитозан	ХУМ(–900)	ХУМ(–900)–Мо
УВ–Mn хим. осажд.;	ХУМ(+900)	ХУМ(+900)–Мо
УВ–Mn кат. осажд.	ХУМ(б/п)	
УВ–Mn-хитозан	ХУМ(в SO ₄ форме)	ХУМ(в SO ₄ форме)–Мо

Композиционные материалы, в которых активная составляющая (оксид марганца) нанесена на поверхность углеродного волокна, получали разными способами. Путем химического осаждения из растворов, содержащих перманганат калия и хлорид марганца, в присутствии УВ в качестве подложки получен образец – УВ–Mn химически осажденный (УВ–Mn хим. осажд.) Методом электрохимического осаждения из раствора хлорида марганца на катод из УВ – образец УВ–Mn катодно осажденный (УВ–Mn кат. осажд.) Композит УВ–Mn–хитозан получен путем осаждения гибридной пленки оксида марганца и хитозана на катод из УВ из раствора соли марганца, дополнительно содержащего хитозан.

Сорбенты, содержащие молибден, получены в два этапа.

Вначале на исходное волокно разными способами осаждали хитозан в различной форме. Хитозан–углеродные материалы ХУМ(–900) и ХУМ(+900) получены путем электрохимического осаждения хитозана на УВ в качестве электрода при катодной и анодной поляризации при потенциалах –900 и +900 мВ. Образец ХУМ (б/п) получен при потенциале разомкнутой цепи, т.е. без поляризации УВ. При получении образца ХУМ(SO₄ ф.) хитозан был осажден на поверхность УВ методом ионного гелирования. Для этого углеродное волокно предварительно выдерживали в растворе хитозана и затем обрабатывали концентрированным раствором Na₂SO₄.

Модифицирование углеродных материалов молибденом проводили путем адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия с различной концентрацией при рН 3. Сорбцию молибдена осуществляли в статических условиях при соотношении Т:Ж = 1:1000.

Полученные композиционные материалы были изучены с использованием методов рентгеновской дифракции (дифрактометр ADVANCE D–8, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50XVP), энергодисперсионного анализа (ЭДА, INCA 350) и метода РФЭС (электронный спектрометр ЭС–2401 ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, Россия).

Анализ растворов на содержание As(V), Mn и Mo проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu 7000 (Япония).

Изучение сорбционных свойств полученных материалов проводили в статических и динамических условиях. Кинетику сорбции изучали на модельных растворах методом ограниченного объема. Изотермы сорбции мышьяка получали методом переменных концентраций.

В динамическом режиме были испытаны сорбенты УВ–Mn хим. ос., УВ(исх)–Mo, ХУМ(б/п)–Mo, ХУМ(–900)–Mo, ХУМ(SO₄)–Mo. Динамические характеристики сорбции мышьяка(V) изучали в колонке диаметром 0,9 см и высотой 5,8 см. Объем слоя загруженного сорбента составлял 1 мл с

плотностью набивки 0,15–0,16 г/мл. Раствор мышьяка(V) подавали в колонку со скоростью 1 мл/мин.

Глава 3 содержит результаты исследования физико-химических свойств композитных сорбентов углеродное волокно/оксид марганца, углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена и результаты экспериментальных исследований сорбции ими мышьяка.

Исследование сорбции мышьяка(V) композиционными сорбентами углеродное волокно/оксид марганца. Морфология и структурные особенности поверхности композитов были охарактеризованы методом СЭМ–ЭДА, микрофотографии приведены на *рисунке 1*.

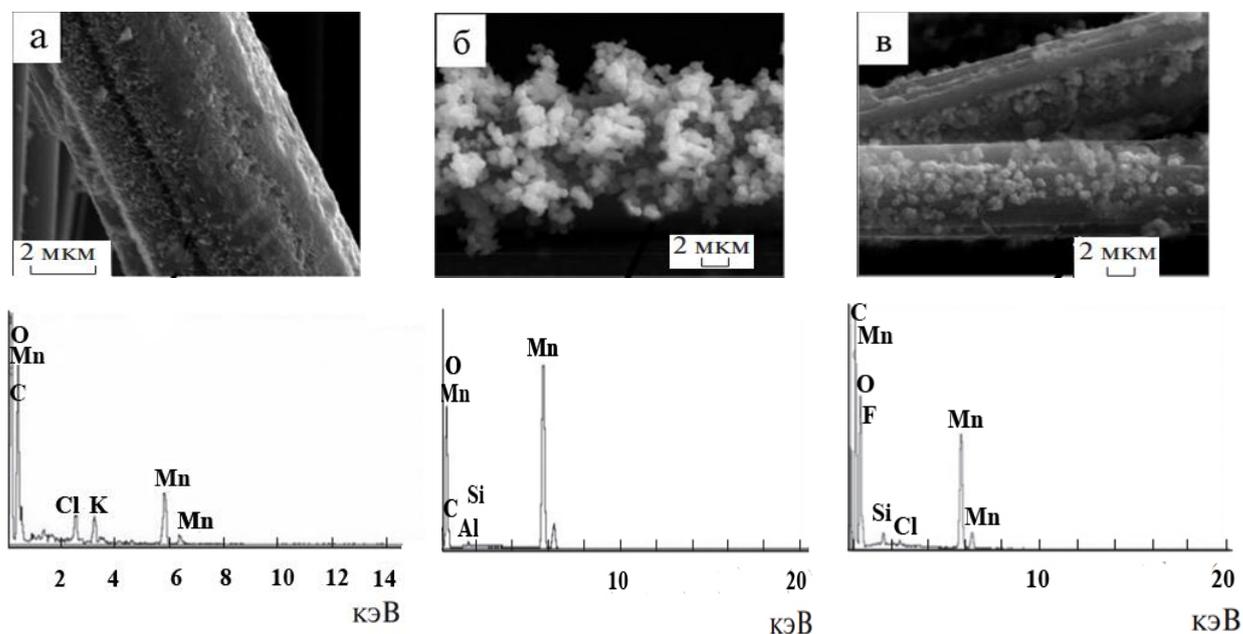


Рисунок 1 – СЭМ–изображения поверхности композитов на основе УВ, модифицированного оксидом марганца: а – УВ–Mn хим. осажд.; б – УВ–Mn катодно осажденный в растворе NH_4Cl ; в – УВ–Mn катодно осажденный в присутствии хитозана и энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности.

Для композита УВ–Mn хим. осажд. наблюдается характерная для слоистых соединений типа бернессита спутано-чешуйчатая структура в пленке, лежащей параллельно поверхности волокна. С помощью метода рентгеновской дифракции установлено наличие фаз, относящихся к

синтетическому бёрнесситу, представленному соединениями $K_{0.46}Mn_{1.54}Mn_{0.46}O_4(H_2O)_{1.4}$ и $K_{0.5}Mn_2O_{4.3}(H_2O)_{0.5}$ с практически совпадающими параметрами элементарной ячейки. Для плохо окристаллизованных (или аморфных) фаз оксидов марганца, катодно осажденных, в том числе в пленке хитозана, на поверхность УВ, характерно образование высокодисперсных сферических частиц (*рисунок 1*).

Для определения валентного состояния марганца в исследуемых композитах были изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов. С учетом литературных данных сделано предположение, что в образце УВ–Mn хим. осажд. степень окисления марганца составляет +4. При катодном осаждении металла в присутствии хитозана регистрируется смешанно-валентное состояние (II) и (III). В образце УВ–Mn кат. осажд. марганец находится преимущественно в степени окисления +2.

Кинетические кривые сорбции мышьяка(V) исследуемыми сорбентами были аппроксимированы по уравнению реакции первого порядка (*рисунок 2*). Как следует из приведенных кривых, время установления равновесия для композиционных сорбентов на основе УВ, модифицированного оксидами марганца, в отличие от хитозана (*рисунок 2, кривая 4*), не превышает 120 минут. Рассчитанные времена полупревращения составляют для УВ–Mn хим. осажд., УВ–Mn кат. осажд., УВ–Mn хитозан – $12,6 \pm 0,8$; $8,2 \pm 3,1$; $2,9 \pm 0,4$ минут соответственно, что свидетельствует о высокой скорости извлечения мышьяка. Для хитозана $t^{1/2}$ – $49,5 \pm 6,4$ минут. На исходном углеродном волокне мышьяк практически не сорбируется (*рисунок 2, кривая 5*).

Для выявления лимитирующей стадии процесса сорбции мышьяка хитозаном использовали метод прерывания. На *рисунке 3* представлены кинетические кривые сорбции мышьяка хитозаном, полученные без прерывания процесса сорбции и с прерыванием. По углу наклона касательных к кинетическим кривым в момент прерывания и в момент возобновления процесса сделан вывод о том, что для лимитирующей стадии можно считать преобладающим внешнедиффузионный механизм.

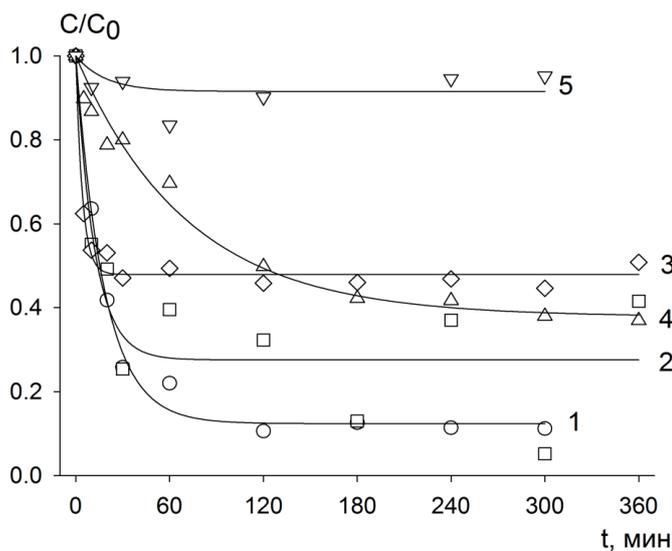


Рисунок 2 - Кинетические кривые сорбции As(V) из раствора с $C_0 = 50 \pm 2$ мкг/л.
 1 (○) – УВ–Mn хим. осажд.,
 2 (□) – УВ–Mn кат. осажд.,
 3 (◇) – УВ–Mn– хитозан,
 4 (Δ) – хитозан,
 5 (▽) –УВ исходное

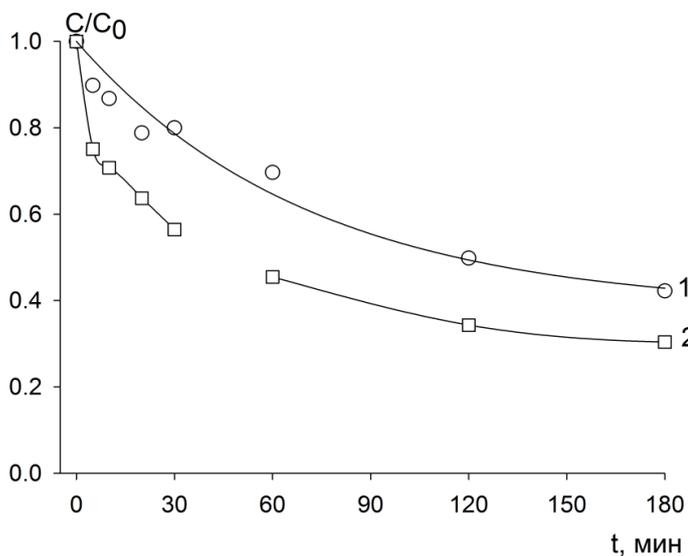


Рисунок 3 - Кинетические кривые сорбции As(V) из раствора с $C_0 = 50 \pm 0,2$ мкг/л на хитозане.
 1 (○) – без прерывания сорбции,
 2 (□) – с прерыванием сорбции после 30 мин.

Исследованы равновесные характеристики материалов. На *рисунке 4* представлены изотермы сорбции мышьяка полученными сорбентами углеродное волокно/оксид марганца в сравнении с исходным волокном и хитозаном в диапазоне исходных концентраций 50 – 1000 мкг/л.

Изотерма сорбции мышьяка(V) сорбентом УВ–Mn хим. осажд. имеет характерную выпуклую форму (*рисунк 4, кривая 1*). Для описания этой изотермы использовали уравнение Ленгмюра. Рассчитанная константа сорбционного равновесия в интервале равновесных концентраций мышьяка 50 – 300 мкг/л составила $0,025 \pm 0,004$ л/мкг. Максимальная емкость сорбента составляет 760 ± 35 мкг/г. Коэффициент корреляции $R^2 = 0,99$. Изотерма сорбции мышьяка хитозаном была аппроксимирована по уравнению

Фрейндлиха (рисунок 4, кривая 2). Рассчитанное значение параметра K при обработке данных в интервале равновесных концентраций 9,6 – 470,4 мкг/л составило $0,127 \pm 0,034$, а значение параметра n – $4,7 \pm 2,8$ (R^2 – 0,57). Максимальная сорбционная емкость хитозана при условном равновесии составила ~ 120 мкг/г. Значения сорбционной емкости исходного волокна, УВ–Мп кат. осажд. и УВ–Мп-хитозан лежат ниже сорбционной емкости хитозана и, вследствие высокой ошибки определения мышьяка, не могут быть достоверно описаны каким-либо из уравнений адсорбции.

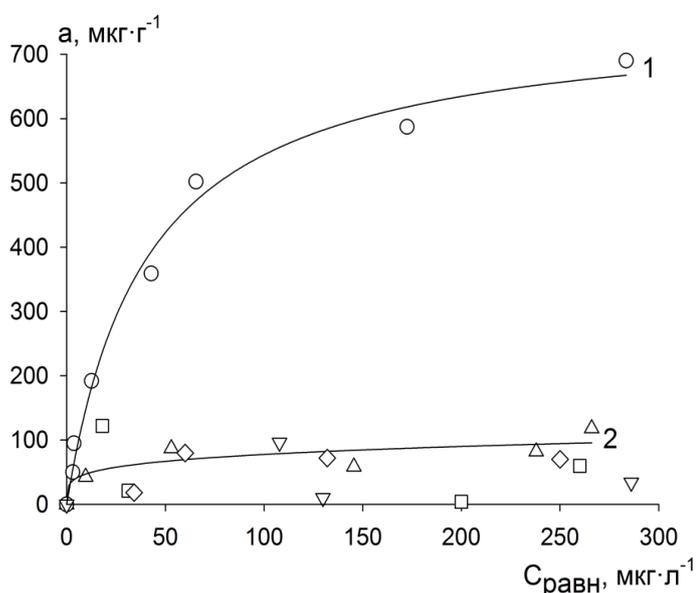


Рисунок 4 - Изотермы сорбции As(V) из раствора в диапазоне исходных концентраций 50 – 1000 мкг/л.
1 (○) – УВ–Мп хим. осажд.,
2 (Δ) – хитозан,
(□) – УВ–Мп кат. осажд.,
(◇) – УВ–Мп– хитозан,
(▽) – УВ исходное.

На рисунке 5 показано сравнение изотерм сорбции мышьяка сорбентом УВ-Мп хим. осажд. из модельных растворов на бидистиллированной воде в диапазоне исходных концентраций 50–1000 мкг/л (кривая 1) и из модельных растворов на водопроводной воде в диапазоне концентраций 50-1500 мкг/л (кривая 2). Изотерма 2 описана уравнением Ленгмюра с параметрами - константа сорбционного равновесия K – $0,0019 \pm 0,0005$ л/мкг, максимальная емкость a_{\max} – 740 ± 110 мкг/г, коэффициент корреляции R – 0,89. Емкость сорбента падает при извлечении мышьяка из растворов на водопроводной воде за счет влияния сопутствующих компонентов.

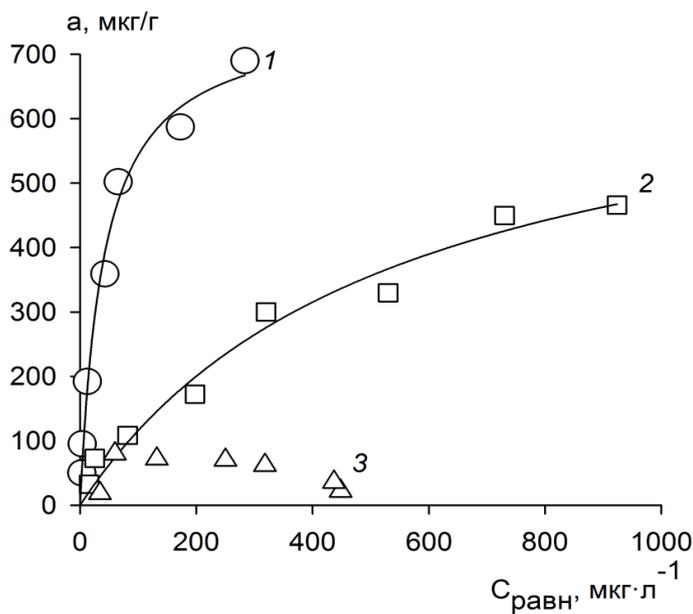


Рисунок 5- Изотермы сорбции As(V) на сорбенте UV-Mn хим. осажд. из модельных растворов на бидистиллированной (1) и водопроводной (2) воде и на сорбенте UV-Mn-хит из модельного раствора на бидистиллированной воде (3).

Полученные равновесные данные свидетельствуют о том, что лучшими сорбционными характеристиками по отношению к мышьяку(V) обладает сорбент UV-Mn хим. осажд. Для высокодисперсных оксидов марганца, осажденных на поверхность UV в сорбентах UV-Mn кат. осажд. и UV-Mn-хитозан, несмотря на то, что они имеют развитую площадь поверхности, не наблюдается заметного извлечения мышьяка. Разброс в значениях сорбционных емкостей двух последних сорбентов обусловлен, вероятнее всего, неоднородностью материала.

Исследование сорбции мышьяка(V) композитными сорбентами углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена. Результаты исследования поверхности сорбентов методом СЭМ-ЭДА приведены на *рисунке 6* и в *таблице 2*. Данные энергодисперсионного анализа говорят о наличии молибдена на поверхности углеродного волокна, в том числе в составе композитов с хитозаном. Содержание молибдена в приповерхностном слое хитозан-углеродных материалов, выше, чем на поверхности исходного UV.

Полученные результаты были сопоставлены с данными о количестве сорбированного молибдена, вычисленными из результатов атомно-абсорбционного анализа и представленными на *рисунке 7*.

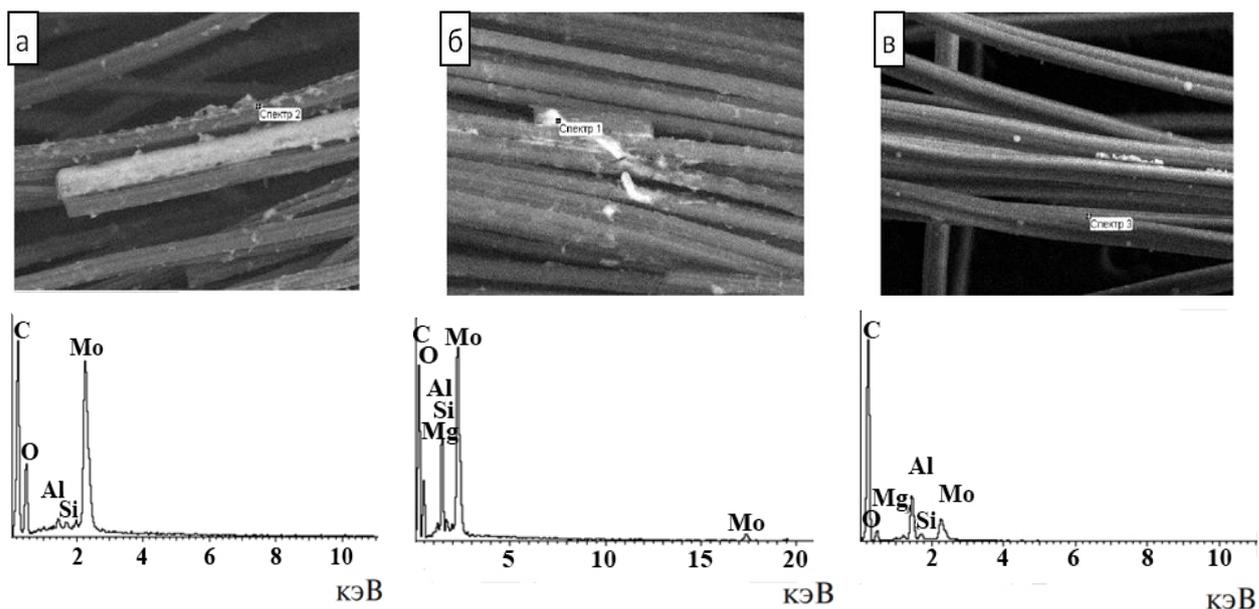


Рисунок 6 – СЭМ изображение поверхности композиционных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированных молибденом: а – ХУМ(-900)–Мо; б – ХУМ(SO₄) –Мо; в – УВ исходное –Мо и энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности.

Таблица 2 - Содержание Мо в приповерхностном слое сорбентов по данным энерго-дисперсионного анализа

Образец	ХУМ(-900) – Мо	ХУМ(SO ₄) – Мо	УВисх. – Мо	ХУМ(+900) – Мо
Количество измерений	12	9	21	15
Содержание Мо, вес. %	20,2±6,9	9,2±3,6	4,2±0,6	5,5±0,3

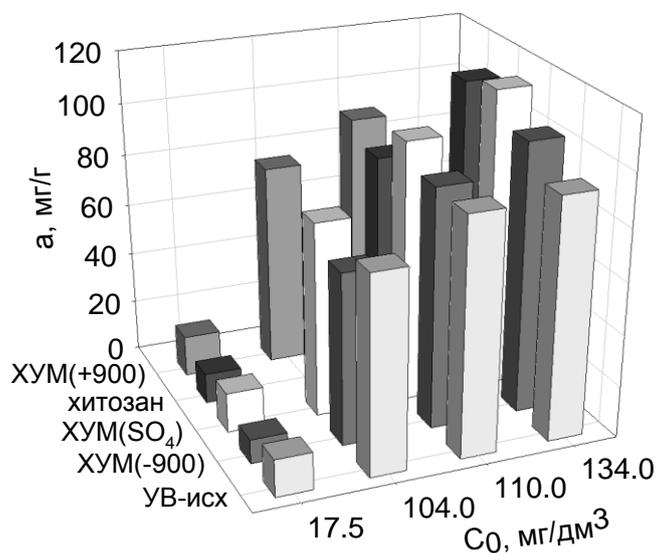


Рисунок 7 - Сорбционная емкость УВ и хитозан-углеродных материалов при разных концентрациях Мо в растворе (рН 3.0)

Согласно данным атомно-абсорбционного анализа, количество молибдена, сорбированного из растворов одной концентрации, для всех сорбентов примерно одинаково. Различие в данных, полученных методами ЭДА и атомно-абсорбционного анализа, говорит о разной подвижности ионных форм комплексов молибдена вглубь исходного волокна об их задержке в хитозановой пленке, в особенности в плотной пленке в форме основания в ХУМ (-900).

Хитозан-углеродный материал, в котором хитозан осажден на поверхность УВ в сульфатной форме –ХУМ(SO₄), охарактеризован методом СЭМ-ЭДА (рисунок 8). Содержание серы составило 0,46±0,05 % (весовой процент).

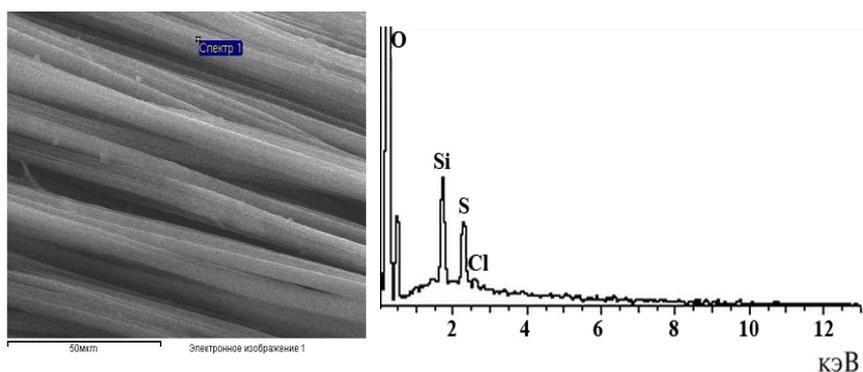


Рисунок 8 – СЭМ изображение поверхности композиционного сорбента ХУМ(SO₄) и энергодисперсионный спектр выделенного участка поверхности.

На рисунке 9 приведены кинетические кривые извлечения As(V) из водопроводной воды исследуемыми сорбентами. Время полупревращения для различных сорбентов составляет от 40 до 60 мин.

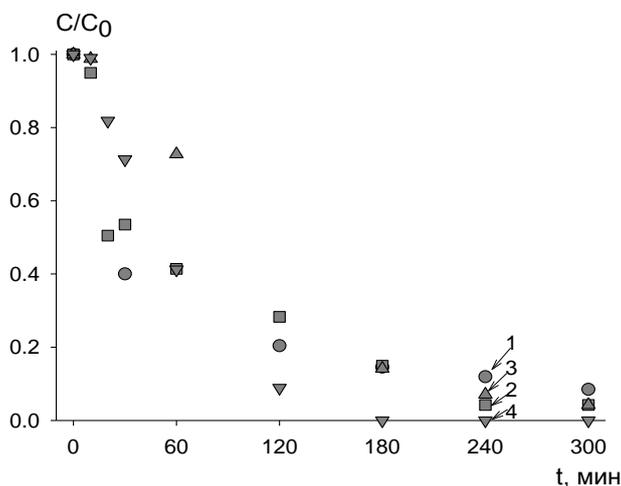


Рисунок 9 – Кинетика сорбции As(V) композитными сорбентами из водопроводной воды:
 1 – ХУМ(-900)–Мо,
 2 – ХУМ(SO₄)–Мо,
 3 – ХУМ(+900)–Мо,
 4 – УВ–Мо.

Результаты исследования равновесных характеристик сорбционных свойств полученных материалов по отношению к As(V) в бидистиллированной (pH 3.0) и водопроводной воде (pH 6.4–6.5) в интервале исходных концентраций мышьяка 50–1500 мкг/дм³ приведены на *рисунках 10* и *11*. Для извлечения мышьяка(V) из бидистиллированной и водопроводной воды были использованы сорбенты, модифицированные молибденом при концентрации 110 мг/дм³, и 134 мг/дм³ соответственно. В отличие от немодифицированных аналогов, не проявляющих сорбционной активности (*рисунок 10, точки 5–7*), для гибридных Мо–содержащих сорбентов наблюдается крутой подъем изотерм в области исследованных концентраций 50–1500 мкг/дм³ (*рисунок 10, кривые 1–4*). Таким образом, в бидистиллированной воде наблюдается полное удаление As(V) сорбентами, модифицированными молибденом. Степень удаления As(V) из водопроводной воды уменьшается вследствие влияния присутствующих примесей (*рисунок 11*).

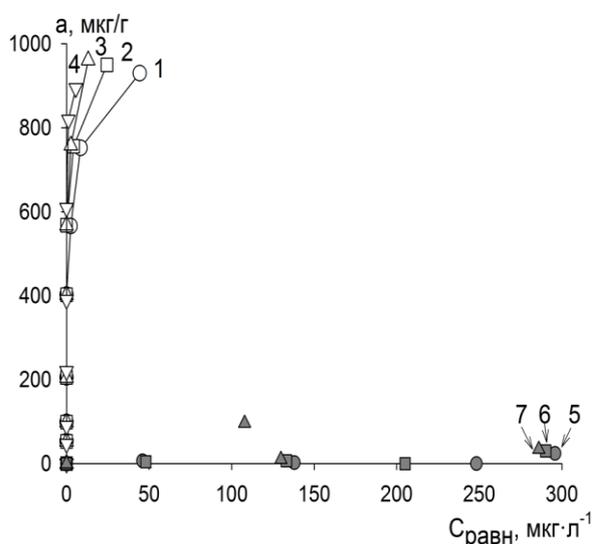


Рисунок 10 - Изотермы сорбции As(V) на Мо-содержащих и исходных сорбентах из бидистиллированной воды: 1 – ХУМ(-900) –Мо, 2 – ХУМ(SO₄) –Мо, 3–ХУМ(+900) –Мо, 4 – УВ–Мо, 5 – ХУМ(-900), 6 – ХУМ(SO₄), 7 – УВ; С_{исх} 50 мкг/л.

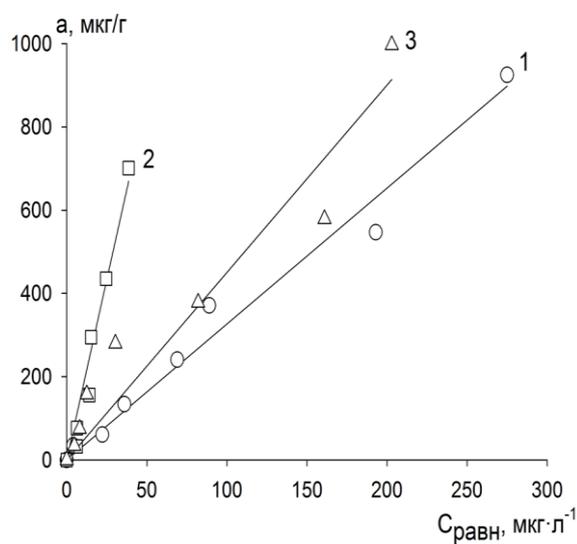


Рисунок 11 - Изотермы сорбции As(V) на композитных сорбентах из водопроводной воды: 1 – ХУМ(-900) –Мо, 2 – ХУМ(SO₄) –Мо, 3– УВ–Мо

Механизм удаления мышьяка связывают с образованием комплекса между арсенат- и молибдат-ионами. Результаты сопоставления характеристик разных типов Мо-содержащих сорбентов – углеродного волокна и волокна, модифицированного хитозаном, по степени удаления мышьяка из разных растворов при примерно равной концентрации указывает на то, что сродство к поверхности углеродсодержащих сорбентов молибдоарсенатного комплекса примерно одинаково.

При сорбции из кислых растворов происходит растворение частиц модификаторов углеродного волокна. Кинетика вымывания металлов-модификаторов из некоторых полученных сорбентов представлена на *рисунке 12*. Данные приведены в единицах ПДК для воды водоисточников, которая составляет для марганца – 0,1 мг/л, а для молибдена – 0,25 мг/л.

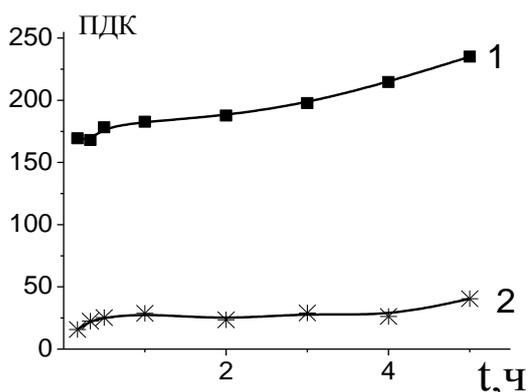


Рисунок.12 - Кинетика вымывания компонентов композитного сорбента: 1–УВ–Mn хим. осажд.; 2–УВ–Mo

При сравнении устойчивости сорбентов, содержащих Мо, установлено, что для сорбента ХУМ(–900)–Мо, вымывание молибдена происходит в меньшей степени, чем для остальных сорбентов. Следует отметить, что молибдоарсенатный комплекс прочно удерживается на поверхности композитных сорбентов и не переходит в раствор, несмотря на вымывание молибдена.

Сорбция мышьяка(V) композитными сорбентами в динамических условиях. Выходные кривые сорбции мышьяка(V) некоторыми из полученных сорбентов представлены на *рисунке 13*. Как следует из приведенных данных сорбенты УВ–Mn хим. осажд., ХУМ(–900) –Mo и

УВ–Мо имеют примерно одинаковую динамическую емкость, которая достигается при пропускании 900-950 колоночных объемов раствора (к.о., $V_{\text{раствора}}/V_{\text{сорбента}}$). В то же время, полная обменная емкость сорбента ХУМ(SO₄)–Мо не достигается даже при пропускании 1800 мл (к.о.) раствора. Цифры на пересечении выходных кривых с линией 50 мкг/л соответствуют динамической емкости до проскока.

При выбранной плотности загрузки сорбента и заданной скорости пропускания раствора концентрация мышьяка(V) уже в первых 100 мл (к.о.) пропущенного раствора для сорбента УВ–Mn хим. осажд. превышает контрольный уровень 10 мкг/л. В то же время, сорбенты, содержащие Мо, в которых УВ покрыто пленкой хитозана в различных солевых формах, показывают более удовлетворительные характеристики: ХУМ(–900)–Мо поддерживает концентрацию до 10 мкг/л при пропускании 300 к.о., а ХУМ(SO₄)–Мо – 750 к.о.

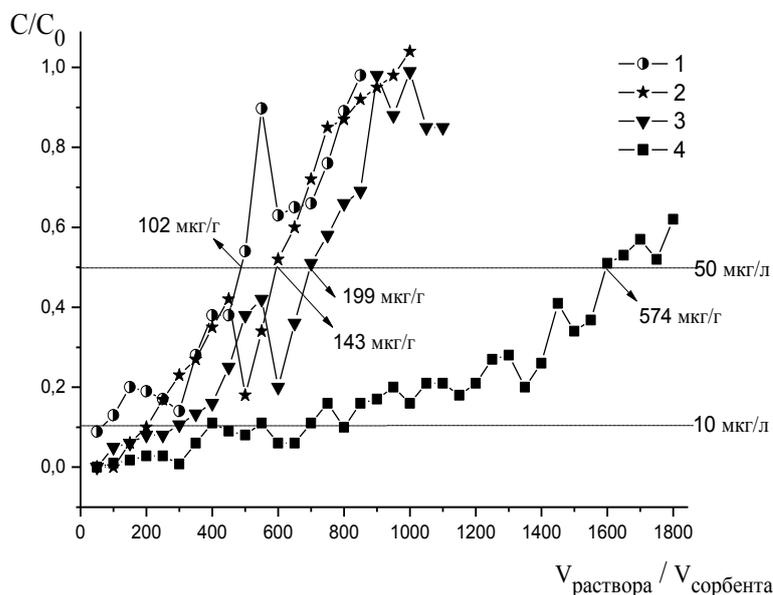


Рисунок 13 – Выходные кривые сорбции мышьяка(V) сорбентами 1 – УВ–Mn хим. осажд., 2– УВ(исх) –Мо, 3 – ХУМ(–900)–Мо, 4 – ХУМ(SO₄)–Мо, pH 2.9, C₀ ~ 105 мкг/л.

По пологому характеру выходной кривой, характерной для ХУМ(SO₄)–Мо можно предположить, что сорбент обладает кинетическими свойствами, отличными от других композитных материалов, сшивка полимера сульфат-ионом приводит к заметному увеличению емкости.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы к получению композиционных сорбционных материалов для удаления мышьяка, заключающиеся в модификации углеродного волокна оксидами переходных металлов и хитозаном с использованием химических и электрохимических методов. Получены композиционные сорбенты оксид марганца/углеродное волокно методом осаждения оксида на поверхность углеродного волокна, в том числе в полимерной пленке хитозана. Получены модифицированные молибденом сорбенты на основе углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов методом адсорбции молибдена.

2. Установлена взаимосвязь сорбционных свойств сорбентов оксид марганца/углеродное волокно со структурой и морфологией их поверхности, валентным состоянием марганца. Исследована сорбционная способность материалов по отношению к мышьяку(V) в сравнении с исходными УВ и хитозаном в условиях статики. Установлено, что наиболее эффективным по отношению к As(V) является сорбент УВ–Mn химически осаждённый, в котором оксид марганца осажден на поверхность УВ в форме бернессита. Сорбент обеспечивает удаление мышьяка из раствора с исходной концентрацией 50 мкг/л и рН 3.0 до 90% при времени установления равновесия ~ 90 мин. Максимальная сорбционная емкость для углеродного волокна с химически осажденным оксидом марганца, рассчитанная из изотермы Ленгмюра, составляет 760 ± 35 мкг/г.

3. Изучена сорбционная способность модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, углеродного волокна и их немодифицированных аналогов в статических условиях. Установлено, что Мо-содержащие сорбенты являются эффективными материалами для извлечения As(V) из растворов с его низким содержанием по сравнению с необработанными Мо аналогами. Показано, что время полупревращения для полученных сорбентов составляет от 40 до 60 мин. Установлено, что Мо-содержащие композиционные сорбенты имеют высокие сорбционные

емкости по отношению к мышьяку, в том числе в водопроводной воде в присутствии сопутствующих примесей.

4. Установлены особенности сорбции молибдена хитозан–углеродными материалами. Определено, что расхождение в данных энерго-дисперсионного и атомно-абсорбционного анализа о количестве молибдена сорбированного исходным УВ и ХУМ говорит о задержке комплексов молибдена в хитозановой пленке, в большей степени в плотной пленке хитозана в форме основания в ХУМ(–900). Показано, что сорбционная способность модифицированных молибденом материалов по отношению к мышьяку определяется формой, в которой хитозан осажден на поверхность углеродного волокна.

5. Изучены динамические характеристики сорбции мышьяка полученными сорбентами. Установлено, что в динамических условиях для сорбента оксид марганца/углеродное волокно контрольный уровень мышьяка(V) 10 мкг/дм^3 превышает при пропускании 100 колоночных объемов (к.о). Сорбенты, содержащие Мо, в которых УВ покрыто пленкой хитозана в различных солевых формах, показывают более высокую эффективность: ХУМ(–900) –Мо поддерживает концентрацию до 10 мкг/дм^3 при пропускании 300 к.о., а ХУМ(SO₄) –Мо – 750 к.о. Показано, что сорбенты УВ–Мп химически осажденный ХУМ(–900) –Мо и УВ–Мо имеют примерно одинаковую динамическую емкость, которая достигается при пропускании 900–950 к.о. раствора. В то же время, полная обменная емкость сорбента ХУМ(SO₄) –Мо не достигается даже при пропускании 1800 к.о. раствора.

6. Исследована устойчивость сорбентов в условиях извлечения мышьяка. Обнаружено, что при извлечении мышьяка из исследуемых кислых растворов происходит частичное растворение оксидов-модификаторов углеродного волокна. Выявлено, что для сорбента, в котором хитозан осажден на поверхность УВ в форме основания вымывание молибдена происходит в меньшей степени, чем для остальных сорбентов, в то время как

мышьяк в форме молибдоарсенатного комплекса прочно удерживается на поверхности композитных сорбентов и не переходит в раствор, несмотря на вымывание молибдена.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В. Искусственные оксиды марганца в составе композитов с углеродным волокном для удаления мышьяка(V) из растворов // Вода: химия и экология. 2015. № 11. С. 60-66.

2. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Модифицированные молибденом углеродные волокна для сорбции мышьяка(V) // ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 5. С. 592-596.

3. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В. Извлечение мышьяка(V) композиционными сорбентами на основе углеродного волокна, модифицированного молибденом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 457-463.

4. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка(V) // Известия ВУЗов. Сер. химия и химическая технология. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 31-37.

5. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Николенко Ю.М., Шлык Д.Х.. Композиционные сорбенты на основе синтетического оксида марганца и углеродного волокна // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 12. С.1628-1634.

6. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В., Баринов Н.Н. Композиционные сорбенты на основе хитозана для извлечения мышьяка // Изв. АН. Сер. хим. 2019. №1. С.9-16.

Иные статьи:

1. Zemskova L.A, Artemyanov A.P., Voit A. V., Shlyk D. Kh. New composite materials based on activated carbon fibers with specific adsorption and catalytic properties // Materials Today: Proceedings. 2018. V.5. P. 25997–26001.

Материалы конференций:

1. Земскова Л.А., Шлык Д.Х. Сорбция мышьяка(V) углеродным волокном, модифицированным оксидами металлов // Тезисы докладов, XII Междунар. науч.-технич. конференция «Современные проблемы экологии» Россия, Тула. 2015. 18-22 с.

2. Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Баринов Н.Н., Шлык Д.Х. Сорбция мышьяка(V) при низких концентрациях на искусственных оксидах марганца // Материалы Междунар. Совещ. «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» (Плаксинские чтения 2015), 21-25 сентября 2015г. Россия, Иркутск. 2015. 278-282 с.

3. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Шлык Д.Х. Композиционные материалы на основе оксидов поливалентных металлов для сорбции мышьяка // Материалы VII Всерос. конф «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН 2015), 10-13 ноября 2015 г. Россия, Воронеж. 2015. 465-466 с.

4. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х. Композиционные материалы на основе оксидов поливалентных металлов для сорбции микрокомпонентов // Материалы Междунар. симп. «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства ISCHEM 2015», 24-26 ноября 2015 г. Россия, Санкт-Петербург. 2015. 64 с.

5. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Николенко Ю.М., Баринов Н.Н. Слоистые оксиды марганца в составе композитов с углеродным волокном для сорбции As(V) // Тезисы докладов, III Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2015» и IV Российская школа по глинистым минералам Argilla Studium-2015, 30 ноября-04 декабря 2015 г. Россия, Москва. 2015. 92 с.

6. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В., Николенко Ю.М., Баринов Н.Н. Композиционные сорбенты на основе углеродного волокна и оксидов переходных металлов для сорбции мышьяка // Тезисы докладов, сателлитная

конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии - V Междунар. конференция-школа по химической технологии ХТ'16. В 3 т. 16-20 мая 2016 г. Россия, Волгоград. 2016. Т.3.286-288 с.

7. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка(V) // Тезисы докладов, X Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 6-9 июня 2016 г. Россия, Троицк. 2016. 171-173 с.

8. Войт А.В., Шлык Д.Х., Земскова Л.А. Извлечение мышьяка(V) композиционными сорбентами на основе углеродного волокна, модифицированного молибденом // Материалы Междунар. конф «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016), 26-30 сентября 2016 г. Россия, Санкт-Петербург. 2016. 463-466 с.

9. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В. Прогресс в получении новых сорбентов для процессов водоподготовки // Тезисы докладов, XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Россия, Екатеринбург. 2016. Т 2а. 74 с.

10. Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Функциональные материалы на основе оксидов марганца, нанесенных на углеродное волокно // Тезисы докладов, XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Россия, Екатеринбург. 2016. Т 2а. 307 с.

11. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Полякова Н.В. Оценка сорбционных свойств композитных материалов на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном и оксидами металлов по отношению к мышьяку(V) // Материалы Междунар. науч. конф. «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья» (Плаксинские чтения – 2017), 12-15 сентября 2017 г, Россия, Красноярск. 2017. 394-396 с.

12. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Полякова Н.В., Баринов Н.Н. Влияние модификации молибденом хитозан-углеродных материалов на динамику сорбции мышьяка(V) из водных растворов // Материалы XV Междун. научно-практич. конф. «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (ИОНИТЫ-2017), 13-17 сентября 2017, Россия, Воронеж. 2017. 242-244 с.

13. Zemskova L.A., Voit A.V., Shlyk D.H. Application of composite materials based on metal oxides and chitosan supported on carbon fiber for arsenic removal // Abstr. 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM-17), 6-10 June 2017. Sochi, Russia. 2017, P. 85.

14. Zemskova L.A., Voit A.V., Shlyk D.H., Polyakova N.V., Barinov N.N. Molybdenum-modified hybrid chitosan carbon materials as sorbents for As(V) // Abstr. 9th International IUPAC Symposium “Molecular mobility and order in polymer systems”, 19-23 June 2017. St. Petersburg, Peterhof, Russia. 2017. P. 99.

15. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Полякова Н.В., Баринов Н.Н. Модифицированные хитозаном и оксидами металлов углеродные волокна для очистки водных сред от мышьяка(V) // Материалы Междунар. научно-практической конф. «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование», 28 мая – 1 июня 2018, Россия, Санкт-Петербург. 2018. С. 321-323.

16. Земскова Л.А., Артемьянов А.П., Войт А.В., Шлык Д.Х. Новые композиционные материалы на основе АУВ со специфическими адсорбционно-каталитическими свойствами // Тез. докл. 11-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 29 мая – 1 июня 2018. Россия, Троицк. 2018. С. 179-181.

17. Шлык Д.Х., Земскова Л.А., Войт А.В., Полякова Н.В., Баринов Н.Н. Модифицированные хитозаном и оксидами металлов углеродные волокна для очистки водных сред от мышьяка(V) // Тез. докл. Всерос. науч. конф. с

междунар. участием «Природные опасности, современные экологические риски и устойчивость экосистем»: VII Дружининские чтения, 2- 5 окт. 2018, Россия, Хабаровск, 2018. С. 317-322.

18. Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Функциональные материалы на основе углеродных волокон, модифицированных оксидами марганца // Тез. докл. XIX Всероссийского совещания с междунар. участием «Электрохимия органических соединений» (ЭХОС 2018), 3 – 6 окт. 2018, Россия, Новочеркасск, 2018. С. 164-165.