

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Строкова В.В., Ишмухаметов Э.М., Есина А.Ю., Маркова И.Ю., Губарева Е.Н., Абзалилова А.В., Шаповалов Н.А.</i> Пылеподавляющие составы на водной основе: анализ состояния и перспективы развития	5
<i>Маслий А.Н., Кузнецов А.М.</i> Оценка стандартных электродных потенциалов M^{3+}/M^{2+} ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$) в рамках метода функционала плотности	39
<i>Стародубец Е.Е., Петрова Т.П., Борисевич С.В., Шапник А.М.</i> Электродные процессы на висмутовом электроде в слабокислых сульфитно-этилендиаминтетраацетатных растворах	44
<i>Мануйко Г.В., Бронская В.В., Аминова Г.А., Сайфиева М.К., Плющев В.В.</i> Зависимость кинетических параметров процесса полимеризации пропилена на титан-магниевом катализаторе от температуры	48
<i>Шилова С.В., Миргалеев Г.М., Волкова М.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.</i> Биосовместимые системы доставки антибиотика цефотаксима на основе гелевых микрочастиц альгината кальция	56

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Емельянычева Е.А., Салахов И.И., Черкасова Е.И., Башкирцева Н.Ю.</i> Современное состояние и вызовы в области производства нефтяных битумов	60
<i>Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н., До ТхуТху Хоа.</i> Циклические вольтамперные зависимости электроосаждения наноразмерного палладия на электродах из металлов разной природы	64
<i>Низамеева Г.Р., Низамеев И.Р., Иванова А.А., Кадиров М.К.</i> Особенности самоорганизации мицеллярного шаблона цетилтриметиламмония бромида на границе раздела стекло-вода	68
<i>Антропов А.П., Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А.</i> Энергоэффективность нанокompозитных мембранно-электродных блоков генерации водорода	73
<i>Газизянова А.Р., Ворончихина Е.А., Чернова С.П., Кропачева Т.Н.</i> Применение химически модифицированного бемита для сорбционного извлечения ионов свинца (II) из жесткой воды	79
<i>Иглина Е.А., Закирова Л.Ю., Шишкина Н.Н., Ефимова А.Р.</i> Старение резин в присутствии заблокированных изоцианатов	84
<i>Захаров П.С., Чирков Д.Д., Шкуро А.Е., Кулаженко Ю.М.</i> Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе пластифицированного ацетата целлюлозы и муки тростника	88

<i>Вагапов Р.К., Стрельникова К.О., Ибатуллин К.А., Дуркин И.Д., Сатараев Д.А., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф.</i> Результаты сравнительных испытаний ингибиторов коррозии в модельных водных растворах	93
---	----

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

<i>Ахмадиев Ф.Г., Галимов Р.А.</i> Компьютерное моделирование процесса тонкослойного неизотермического течения двухфазных сред по пористым поверхностям	100
<i>Катасёва Д.В.</i> Нечетко-продукционная модель оценки состояния объектов в системах поддержки принятия решений	105
<i>Мухаметзянова А.Г., Панков А.О., Панкова О.А.</i> Моделирование режима движения неструктурных суспензий в горизонтальных трубах	109
<i>Горюнова С.М., Дресвянников А.Ф.</i> Управление выбором приоритетного способа защиты от коррозии	114
<i>Коновалов Д.Н., Ковалев С.В., Луа П., Кобелев Д.И., Ковалева О.А., Федотов Н.А.</i> Разработка алгоритма расчета конструктивно-технологических характеристик электромембранного аппарата и его программная реализация	118
<i>Дагаева М.В., Катасёв А.С.</i> Технология редукции базы знаний для оценки функционального состояния водителей	124
<i>Зинуров В.Э., Дмитриев А.В., Сахибгареев Н.Ф., Латыпов Д.Н., Гарипов М.Г.</i> Численное моделирование газодинамики в центробежном классификаторе	128
<i>Макаренков Д.А., Назаров В.И., Ретивов В.М., Кузнецова Н.А., Попов А.П., Приоров Г.Г., Бессарабов А.М., Стоянов О.В.</i> Автоматизированная CALS-система научных исследований процессов гранулирования многокомпонентных материалов	133
<i>Мухаметзянова А.Г., Бронская В.В., Харитонов О.С.</i> Нейросетевое моделирование гидродинамики потока в колонных аппаратах с насадочными элементами	139
<i>Сазонникова Н.А., Манако Н.В., Москвичева Е.Л., Мухаметшина А.М.</i> Исследование влияния стабильности параметров лазерного излучения на точность измерения геометрических характеристик элементов поверхности конструкционных материалов	142
<i>Бадертдинова Е.Р., Хайруллин Р.М.</i> Численное решение обратной задачи нестационарной нелинейной фильтрации в пласте, вскрытом горизонтальной скважиной	148
Правила для авторов	152

УДК 544.723+546.62

А. Р. Газизянова, Е. А. Ворончихина, С. П. Чернова,
Т. Н. Кропачева

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕМИТА ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА (II) ИЗ ЖЕСТКОЙ ВОДЫ

Ключевые слова: бемит, фосфоновые комплексоны, химическое модифицирование поверхности, комплексообразующие сорбенты, сорбция ионов металлов.

Представлены результаты исследования свойств нового сорбента на основе синтетического высокодисперсного бемита γ -AlO(OH), химически модифицированного фосфоновым комплексом – нитрилтри(метилефосфоновой) кислотой (НТФ, H₆L). В результате модифицирования на поверхности бемита образуется плотное фосфоновое покрытие (8 мкмоль НТФ/м²), в котором одна из фосфоновых групп НТФ является якорной, а другие функциональные группы проявляют комплексообразующие свойства. Полученный сорбент (НТФ-бемит) охарактеризован методами РФА, БЭТ, ПЭМ и СЭМ. НТФ-бемит имеет небольшой размер частиц (1–10 мкм), высокую удельную поверхность (100 м²/г), мезопористую структуру (диаметр пор 4–5 нм, объем пор 0,1 см³/г). Установлено, что степень сорбционного извлечения ионов металлов (Pb(II), Ca(II), Mg(II)) из водных растворов в кислой среде НТФ-бемитом увеличивается по сравнению с исходным бемитом. НТФ-бемит проявляет свойства комплексообразующего сорбента по отношению к ионам Pb(II), Ca(II), Mg(II). При сорбции на НТФ-бемите (\equiv Al-LH₅) ионов металлов (M²⁺) в зависимости от кислотности среды образуются поверхностные комплексы состава \equiv Al-LH_iMⁱ⁻³ (i = 1, 2, 3). Устойчивость поверхностных комплексов на НТФ-бемите хорошо коррелирует с устойчивостью их гомогенных аналогов в растворах (Pb(II) > Ca(II) ≈ Mg(II)). Наличие в воде высоких концентраций ионов жесткости (Ca(II), Mg(II)), превышающих концентрацию Pb(II) в 10–100 раз, не препятствует эффективной сорбции иона тяжелого металла НТФ-бемитом. Полученный новый комплексообразующий сорбент может быть использован для сорбционного извлечения/концентрирования ионов различных тяжелых металлов из загрязненных водных сред в присутствии конкурирующих ионов-макрокомпонентов Ca(II) и Mg(II).

А. R. Gazizyanova, E. A. Voronchixina, S. P. Chernova,
T. N. Kropacheva

APPLICATION OF CHEMICALLY MODIFIED BOEHMITE FOR SORPTION EXTRACTION OF LEAD (II) IONS FROM HARD WATER

Keywords: boehmite, phosphonic complexones, chemical surface modification, complexing sorbents, sorption of metals ions.

The results of studying the properties of a novel sorbent based on synthetic highly dispersed boehmite γ -AlO(OH) chemically modified with a phosphonic complexone – nitrilotri(methylenephosphonic) acid (NTF, H₆L) are presented. As a result of modification, a dense phosphonic coating (8 μmol NTF/m²) is formed on boehmite surface in which one of the phosphonic groups of NTF is an anchor, and the remaining functional groups exhibit complexing properties. The obtained sorbent (NTF-boehmite) was characterized by XRD, BET, TEM and SEM methods. NTF-boehmite has a small particle size (1–10 μm), a high specific surface area (100 m²/g), a mesoporous structure (pore diameter 4–5 nm, pore volume 0,1 cm³/g). It was found that the degree of sorption extraction of metal ions (Pb(II), Ca(II), Mg(II)) with NTF-boehmite from aqueous solutions in an acidic medium increases compared to initial boehmite. NTF-boehmite exhibits the properties of a complexing sorbent towards Pb(II), Ca(II), Mg(II) ions. Upon sorption of metal ions (M²⁺) on NTF-boehmite (\equiv Al-LH₅), depending on the acidity of the medium, surface complexes of the composition \equiv Al-LH_iMⁱ⁻³ (i = 1, 2, 3) are formed. The stability of surface complexes on NTF-boehmite well correlates with the stability of their homogeneous analogues in solutions (Pb(II) > Ca(II) ≈ Mg(II)). The presence in water of high concentrations of hardness ions (Ca(II), Mg(II)), exceeding the concentration of Pb(II) by a factor of 10–100, does not prevent the effective sorption of the heavy metal ion by NTF-boehmite. The synthesized novel complexing sorbent can be used for sorption extraction/concentration of various heavy metals ions from contaminated aqueous media in the presence of competing macrocomponents ions Ca(II) and Mg(II).

Введение

Загрязнение окружающей среды и, в частности, ее гидросферы, тяжелыми металлами является одной из центральных проблем химической экологии. К эффективным способам очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов относится сорбционный метод. Для сорбционной очистки воды используются различные типы сорбентов, включая материалы природного происхождения, такие как цеолиты, глины, торфы, угли, кремнезёмы, оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды железа, марганца и др. [1–4]. Одним из наиболее опасных тяжёлых металлов

является свинец, и его попадание в водные объекты в виде солей Pb(II) снижает показатели качества воды. Согласно требованиям СанПиН, концентрация свинца в питьевой воде не должна превышать 0,03 мг/дм³ (по рекомендациям ВОЗ 0,01 мг/дм³), в водах рыбохозяйственного назначения его содержание должно быть не более 0,006 мг/дм³, а в сточной воде не более 0,25 мг/дм³. Препятствовать сорбционному извлечению ионов Pb(II) из водных объектов могут ионы Ca(II) и Mg(II), которые относятся к основным макрокомпонентам воды, обуславливающим ее жесткость. В хозяйственно-питьевых водах содержание солей жёсткости не

должно превышать 7 мэкв/дм³, однако, воды, полученные из артезианских скважин могут иметь жесткость до 10–11 мэкв/дм³, а в речных водах жесткость может достигать 40 мэкв/дм³. При этом, ионы Ca (II) и Mg (II) хорошо связываются различными сорбентами и тем самым могут оказывать мешающее влияние на сорбцию ионов тяжелых металлов, включая Pb(II) [5–8]. В связи с этим, разработка селективных сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов, включая Pb(II), в присутствии катионов жесткости является важной научно-практической задачей. Зачастую химическое модифицирование поверхности минеральных носителей повышает селективность сорбции ионов тяжелых металлов. При использовании в качестве сорбентов (гидр)оксидов кремния, железа, алюминия и др., одним из способов модифицирования может быть применение комплексообразующих лигандов на основе производных фосфоновых кислот, которые содержат в своём составе активные функциональные группы - PO(OH)₂ [9, 10]. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование возможности применения одного из оксигидроксидов алюминия – бемита γ -AlO(OH), поверхностно-модифицированного фосфоновым комплексом (нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ)), для селективного сорбционного извлечения ионов Pb(II) из водных растворов в присутствии большого избытка ионов Ca(II), Mg(II).

Экспериментальная часть

Растворы солей металлов готовили путем растворения препаратов Pb(NO₃)₂ (х.ч.), Ca(NO₃)₂ (х.ч.) и MgCl₂ (х.ч.) в дистиллированной воде с последующей комплексонометрической стандартизацией полученного раствора. Раствор НТФ готовили растворением препарата (х.ч., продукт AP 1 Серия Cublen® А фирмы Zschimmer & Schwarz). Препарат синтетического бемита получали по методике [11] при медленном добавлении раствора NaOH (6,49 г в 30 см³ воды) к раствору Al(NO₃)₃·9H₂O (20,0 г в 50 см³ воды) при постоянном перемешивании. Полученный осадок выдерживали на водяной бане при температуре 90°C в течение 4 ч при периодическом перемешивании. Далее его тщательно промывали, отфильтровывали и сушили при температуре 220°C в течение 4 ч. Модифицирование поверхности бемита фосфоновым комплексом проводили путем обработки навески 1,0 г бемита 10 см³ раствора НТФ (0,1 моль/дм³) при 20°C в течение 6 ч. Полученный сорбент (НТФ- бемит) промывали, отфильтровывали и сушили 2 ч при 60°C.

РФА полученных сорбентов был проведен на дифрактометре ДРОН-6 (излучение Fe-K α , $\lambda=0,193728$ нм, интервал брэгговских углов 25–115° с шагом 0,1°, время набора импульсов в точке 10 с). ИК-Фурье спектры сорбентов регистрировали на спектрометре ФСМ- 2201 в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹ в таблетке с KBr. СЭМ и ПЭМ изображения получали на сканирующем электронном микроскопе SAMSCAN-S2 и просвечивающем электронном микроскопе Jem-1011, соответственно. Удельная площадь поверхности сорбентов и пористость

определялась на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота методом БЭТ на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе поверхности и пористости TriStar 3020 (Micromeritics, США).

Сорбция ионов Pb(II), Ca(II), Mg(II) проводили в статистических условиях в присутствии фонового электролита (KNO₃ (KCl), 0,1 моль/дм³) при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Необходимую кислотность среды регулировали растворами HNO₃ (HCl) и KOH. Исходная концентрация ионов металлов в экспериментах по изучению влияния pH на сорбцию составляла 0,1 ммоль/дм³, а сорбента 1 г/дм³ (бемит, НТФ-бемит). При изучении влияния макрокомпонентов на сорбцию Pb(II) из растворов с концентрацией 0,1 ммоль/дм³ содержание ионов Ca(II) и Mg(II) варьировалась в диапазоне 0,1–10 ммоль/дм³, при равновесном значении pH 4,0 и 8,5. Для получения изотерм сорбции исходная концентрация ионов Pb(II), Ca(II) и Mg(II) варьировалась в диапазоне от 0,01 до 1 ммоль/дм³. После проведения сорбции раствор с сорбентом центрифугировали, измеряли значение pH равновесного раствора и определяли остаточное содержание ионов металлов спектрофотометрическим методом по реакциям образования окрашенного комплекса Pb(II) с сульфарсазеном, Ca(II) - с пиридилазорезорцином (ПАР), Mg(II) - с кислотным хром темно-синим. Предварительно было установлено, что ионы Ca(II) и Mg(II) при их 100-кратном избытке не мешают определению Pb(II). Степень сорбции металлов рассчитывали по формуле: $\Gamma(\%) = (C_0 - C_{равн}) \cdot 100 / C_0$, где C₀ и C_{равн} – начальная и равновесная концентрации иона металла в растворе, ммоль/дм³. Для определения состава и устойчивости поверхностных комплексов на основании сорбционных кривых использованы компьютерные программы НурСпекс и Нусс [12].

Таблица 1 – Название и строение изучаемых фосфоновых комплексонов и модифицированного сорбента

Название	Аббревиатура	Структура
Бемит, модифицированный нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой	НТФ-бемит	
Нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота	НТФ	
N – (Метилимино) – N,N – ди(метиленфосфоновая) кислота	МИДФ	
Иминоди(метиленфосфоновая) кислота	ИДФ	

Результаты и их обсуждение

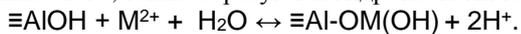
Исходный сорбент – бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, был получен в результате низкотемпературного щелочного гидролиза соли $\text{Al}(\text{III})$, приводящего в оптимальных условиях к образованию бемита по следующей схеме: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$. Результаты РФА показывают полное соответствие кристаллографических параметров полученного образца структуре бемита со средним размером кристаллитов около $5,6 \pm 0,9$ нм. При этом последующее химическое модифицирование синтезированного бемита фосфоновым комплексоном не приводит к изменению его кристаллической структуры [11]. Удельная поверхность полученного образца бемита составляет $230\text{--}250$ м²/г, а для НТФ- бемита она уменьшается до $90\text{--}110$ м²/г. По результатам элементного анализа на фосфор плотность прививки НТФ составляет $8,0$ мкмоль/м² или $4,8$ групп/нм². При этом рассчитанное значение, с учетом площади, занимаемой фосфоновой группой ($0,23$ нм²), составляет $4,3$ групп/нм². Таким образом, при химическом модифицировании на поверхности бемита образуется плотное монослойное фосфоновое покрытие.

В ИК-спектрах бемита, модифицированного НТФ, наблюдается значительное усиление поглощения в области колебаний фосфоновых групп $\text{-PO}(\text{OH})_2$ при 1150 см⁻¹ (P=O) и 1072 см⁻¹ (P-OAl) [11]. Исследования образцов методами СЭМ и ПЭМ показали, что наноразмерные частицы бемита в виде пластин эллипсоидной формы образуют агломераты со средним размером частиц $2\text{--}4$ мкм. Для НТФ-бемита средний размер агломератов уменьшается до $1\text{--}2$ мкм, но форма и размер частиц остаются неизменными (рис.1).

Одним из основных факторов, который влияет на степень сорбции ионов металлов, (гидр)оксидами алюминия является кислотность среды [13]. С увеличением pH степень сорбции $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$ на бемите возрастает. Проведенные расчеты на основании теории образования поверхностных комплексов показывают, что связывание ионов $\text{Pb}(\text{II})$ на бемите описывается реакцией:



В случае $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Mg}(\text{II})$ на поверхности бемита, помимо этого, также образуются гидроксокомплексы:



При этом сорбция $\text{Pb}(\text{II})$ на бемите происходит в более кислой среде по сравнению с ионами $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Mg}(\text{II})$. Значение кислотности среды, соответствующее 50% сорбции, составляет для $\text{Pb}(\text{II})$ – $\text{pH}_{50}=6,0$, а для $\text{Ca}(\text{II})$ – $\text{pH}_{50}=7,6$. Это согласуется с исследованиями сорбции ионов металлов на других (гидр)оксидах алюминия. Так, по литературным данным ряды сорбционной селективности выглядят следующим образом: для $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Cu}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II}) > \text{Mg}(\text{II}) > \text{Sr}(\text{II})$ [7], для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II})$ [14], для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(\text{II}) > \text{Ca}(\text{II}) > \text{Sr}(\text{II}) > \text{Ba}(\text{II})$ [6], для $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3\text{-Cu}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Mg}(\text{II})$ [15].

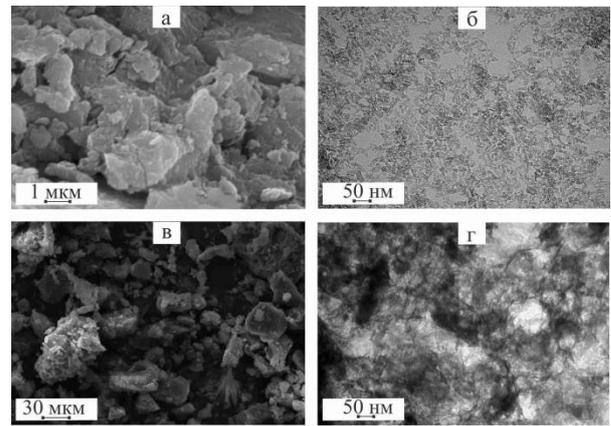


Рис. 1 – СЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г) изображения бемита (а, б) и НТФ-бемита (в, г)

Кривые зависимости сорбции ионов $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$ модифицированным НТФ-бемитом от кислотности среды (рис. 2), показывают, что значения кислотности среды, соответствующее 50% сорбции ниже, чем соответствующие значения для исходного бемита (табл.2). Это указывает на рост сорбционной способности модифицированного

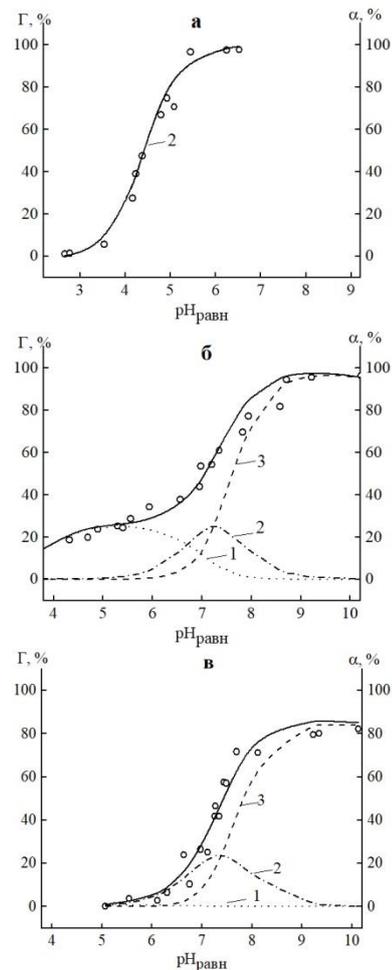


Рис. 2 - Зависимость степени сорбции $\text{Pb}(\text{II})$ (а), $\text{Ca}(\text{II})$ (б) и $\text{Mg}(\text{II})$ (в) на НТФ-бемите от кислотности среды (Γ , %) и диаграмма распределения комплексов (α , %) на поверхности. 1- $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$, 2- $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^+$, 3- $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$. $C_{\text{M}(\text{II})}=0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{НТФ-бемит}}=1$ г/дм³

сорбента, который связан с появлением на поверхности бемита более сильных сорбционных центров. Поскольку во взаимодействии с поверхностью бемита принимает участие только одна фосфоновая группа НТФ, которая связывается с одним атомом алюминия поверхности за счет одного атома кислорода фосфоновой группы (мооядерный моодентатный механизм связывания), то оставшиеся две фосфоновые группы НТФ, а также третичный атом азота могут функционировать как эффективные сорбционные центры по отношению к ионам металлов (табл.1.).

Таблица 2 - Состав и устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов на НТФ-бемите

Равновесие	lg K		
	Pb(II)	Ca(II)	Mg(II)
	pH ₅₀ =4,5	pH ₅₀ =7,1	pH ₅₀ =7,4
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$	—	28,8±0,1	27,1±0,1
$\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^{\cdot}$	25,3±0,1	22,1±0,3	21,9±0,1
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LHM}^{2-}$	—	14,8±0,3	14,5±0,1

Механизм взаимодействия ионов металлов с НТФ-бемитом связан с образованием на поверхности комплексов по схеме:



Моделирование сорбции изучаемых катионов на НТФ-бемите показывает, что сорбция Pb(II) на НТФ-бемите связана с образованием поверхностного комплекса состава $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^{\cdot}$; тогда как при сорбции Ca(II) и Mg(II) в дополнении к комплексу $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^{\cdot}$, в более кислой среде образуется комплекс состава $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$, а в более щелочной среде $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$ (рис.2, табл. 2).

Сравнение констант устойчивости комплексов в растворе и на поверхности показывает, что устойчивость комплексов Pb(II), Ca(II), Mg(II) на НТФ- бемите ниже, чем комплексов этих металлов с НТФ в растворах, но выше, чем комплексов с фосфоновыми комплексонами, содержащими две фосфоновые группы (ИДФ, МИДФ) (табл.1, рис.3). Ион Pb(II) образует более прочные поверхностные комплексы по сравнению с Ca(II), Mg(II), комплексы которых имеют близкие значения констант устойчивости (табл.2, рис.3), также как это имеет место для комплексонов НТФ в растворах (рис.3). Таким образом, закрепление НТФ на поверхности приводит к ухудшению ее комплексообразующей способности по отношению к исследуемым ионам металлов, но не влияет на селективность комплексообразования. Установленная значительно более высокая сорбционная способность ионов Pb(II) на НТФ-бемите по сравнению с ионами Ca(II) и Mg(II), согласуется с данными многих авторов для

фосфоновых носителей, таких как силикагели с привитыми группами аминфосфоновой кислоты (АФК-SiO₂), аминодифосфоновой кислоты (АДФК-SiO₂), а также иониты, содержащие аминфосфоновые группы. Так, установлены следующие ряды сорбционной селективности: для АДФК-SiO₂-Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Ca(II) > Sr(II) [16], для АФК-SiO₂-Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Mg(II) > Ni(II) [17], для АДФК-SiO₂-Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) [18], для фосфоновых ионитов- Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mg(II) > Sr(II) > Ca(II) > Cd(II) > Ni(II) > Co(II) > Na(I) > Ba(II) [19] и Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II) > Ca(II) > Na(I) [20].

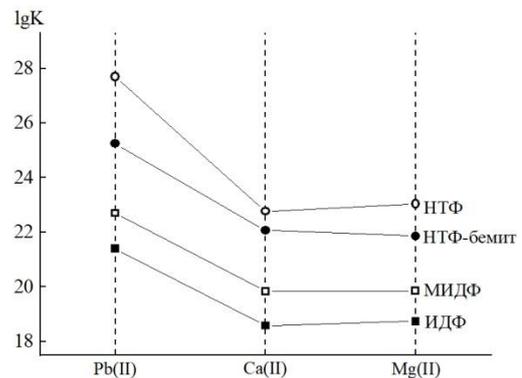


Рис. 3 – Константы устойчивости комплексов состава МН₂L с НТФ на поверхности бемита и с фосфоновыми комплексонами в водных растворах

Сорбционная емкость (СЕ) НТФ-бемита по отношению к ионам Pb(II), установленная на основании изотерм сорбции при pH 4,2, составляет 0,11 ммоль/г (23 мг/г), что можно сопоставить с данными для γ - Al₂O₃ (9–13 мг/г) [14, 21], γ - AlO(OH) (20 мг/г) [22], активированного γ - Al₂O₃ (83,3 мг/г) [23]. По ионам макрокомпонентов сорбционная емкость НТФ-бемита выше, чем по ионам Pb(II): для Ca(II) при pH 6,3 СЕ=0,58 ммоль/г (23 мг/г), а для Mg(II) при pH 7,2 СЕ=0,35 ммоль/г (9 мг/г).

Значительно более сильная сорбция ионов Pb(II) на НТФ-бемите по сравнению с ионами Ca(II) и Mg(II) (рис.2) обуславливает возможность селективного извлечения ионов Pb(II). Действительно, было установлено, что ионы Ca(II) и Mg(II) при концентрациях, типичных для многих типов природных и техногенных вод, не оказывают мешающего действия на сорбцию Pb(II) на НТФ-бемите, при том, что концентрация этих макрокомпонентов в 10–100 раз превышает концентрацию тяжелого металла (рис.4). Полученные данные согласуются с данными, полученными для АДФК-SiO₂, где показано, что 100-кратный избыток Ca(II) и Mg(II) не влияет на сорбцию ионов тяжелых металлов (Cu(II), Zn(II)) [18].

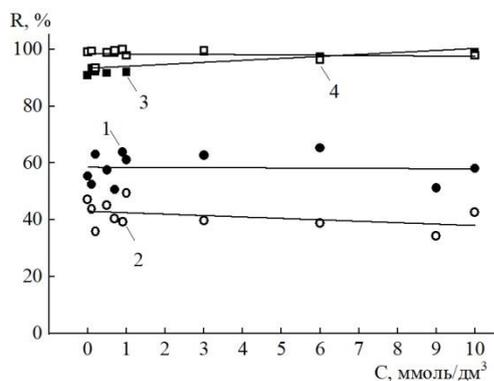


Рис. 4 – Влияние концентрации $Mg(II)$ (1, 3) и $Ca(II)$ (2, 4) на сорбцию ионов $Pb(II)$ на НТФ-бемите при $pH=4,5$ (1, 2) и $pH=8,0$ (3, 4). $C_{Pb(II)}=0,1$ ммоль/дм³, $C_{НТФ-бемит}=1$ г/дм³

Таким образом, полученные результаты показывают, что бемит, поверхностно-модифицированный нитрилтри(метилефосфоновой) кислотой (НТФ-бемит), является комплексообразующим сорбентом по отношению к ионам $Pb(II)$, $Ca(II)$ и $Mg(II)$. Модифицированный сорбент, в отличие от исходного бемита, позволяет количественно и селективно извлекать ионы $Pb(II)$ в условиях нейтральной реакции среды в присутствии конкурирующих ионов- макрокомпонентов ($Ca(II)$, $Mg(II)$). Синтезированный сорбент может быть использован как новый эффективный материал для сорбционной очистки от ионов $Pb(II)$ загрязненных вод с высокой степенью жесткости, вызванной наличием ионов $Ca(II)$ и $Mg(II)$, а также для селективного концентрирования ионов $Pb(II)$ в присутствии этих мешающих ионов.

Литература

1. Ю.И. Тарасевич, *Природные сорбенты в процессах очистки воды*. Наукова думка, Киев, 1981. 208 с.
2. М. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **211–212**, 317–331 (2012).
3. K. Ravindhranath, M. Ramamoorthy, *Rasayan J. Chem.*, **10**, 3, 716–722 (2017).

4. G. Zhao, X. Wu, X. Tan, X. Wang, *Open Colloid Sci. J.*, **4**, 19–31 (2011).
5. W.F. Bleam, M. B. McBride, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 1, 124–132 (1985).
6. С.-P. Huang, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 2, 409–420 (1973).
7. G. Kinniburgh, M.L. Jackson, J.K. Syers, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 5, 796–799 (1976).
8. Р.Л. Левит, В.А. Кудрявцева, Т.Д. Шигаева, *Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера»*, **6**, 4, 382–387 (2014).
9. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман, *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003. 592 с.
10. П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин, *Успехи химии*, **75**, 6, 604–624 (2006).
11. Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова, Ф.З. Гильмутдинов, *Журн. неорганической химии*, **65**, 8, 1044–1054 (2020).
12. L.D. Pettit, H.K.J. Powell, IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. www.acadsoft.co.uk.
13. I.G. Sposito, *The environmental chemistry of aluminum*, CRC Press, Inc. 1996, P. 331.
14. Y.J.O. Asenciosa, M. R. Sun-Koub, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 24, 10002–10011 (2012).
15. M. Okazaki, K. Takamidoh, I. Yamane, *Soil Science and Plant Nutrition*, **32**, 4, 523–533 (1986).
16. Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев, Г.Н. Зайцева, Л.С. Василик, С.А. Мерный, *Журн. неорганической химии*, **40**, 2, 275–283 (1995).
17. P.N. Nesterenko, M.J. Shaw, S.J. Hill, P. Jones, *Microchemical J.*, **62**, 1, 58–69 (1999).
18. Л.С. Костенко, С.А. Ахмедов, В.Н. Зайцев, *Методы и объекты химического анализа*, **1**, 2, 116–122 (2006).
19. Z. Hubicki, D. Kolodynska, *Ion Exchange Technologies. Istanbul: IntechOpen*, 193–240 (2012).
20. R. Kiefer, W.H. Höll, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 21, 4570–4576 (2001).
21. K. Hachiya, M. Ashida, M. Sasaki, H. Kan, T. Inoue, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.*, **83**, 14, 1866–1871 (1979).
22. Y. Chen, W. Cai, C. Dang, J. Fan, J. Zhou, Z. Liu, *Chem. Eng. Res. Des.*, **161**, 332–339 (2020).
23. T.K. Naiya, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, 1, 14–26 (2009).

© А. Р. Газизянова – аспирант, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: gazizyanova_114@mail.ru; Е. А. Ворончихина – студент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: evgeniavor1999@mail.ru; С. П. Чернова – кандидат химических наук, доцент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: cher_cveta@mail.ru; Т. Н. Кропачева – кандидат химических наук, доцент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: krop@uni.udm.ru.

© A. R. Gazizyanova – Postgraduate Student, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: gazizyanova_114@mail.ru; E. A. Voronchixina – Student, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: evgeniavor1999@mail.ru; S. P. Chernova – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: cher_cveta@mail.ru; T. N. Kropacheva – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: krop@uni.udm.ru.