АННОТАЦИЯ
диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности «6D060600– Химия»
Рахым Ақмарал Бахытжанқызы
«Сорбенты на основе алюмосиликатного сырья для извлечения ионов тяжелых металлов, бисфенола-А и пропранолола из водных растворов»

Общее описание работы

Данная работа посвящена получению эффективных сорбентов на основе алюмосиликатного сырья, в частности цеолита и шамотной глины, путем модифицирования двумя видами ПАВ – анионным СЛЕС и катионным ДДАБ, и их применению для извлечения ионов тяжелых металлов, бисфенола-А и пропранолола из водных растворов. В результате исследования физико-химических и сорбционных характеристик полученных сорбентов предложен химизм их взаимодействия с выбранными загрязнителями. Для наиболее эффективных сорбентов, из числа исследованных в данной работе, установлены оптимальные условия, а также проанализированы термодинамические и кинетические характеристики процессов адсорбции.

Актуальность работы

Современные водоёмы загрязнены тяжёлыми металлами, органикой, красителями, нефтепродуктами и лекарствами. Сорбция — один из самых эффективных методов очистки сточных вод, особенно от ионов тяжёлых металлов, что требует создания доступных и экологичных сорбентов.

Природные алюмосиликаты (цеолиты, глины) хорошо сорбируют катионы металлов, а их эффективность можно повысить химической модификацией. Однако они слабо удерживают отрицательно заряженные частицы и органические загрязнители.

Для этого алюмосиликаты модифицируют катионными ПАВ, получая SMZ и SMC — амфифильные сорбенты, способные удалять как анионы, так и гидрофобные органические соединения из воды.

Целью данной работы является получение новых эффективных сорбентов на основе природного алюмосиликатного сырья, в частности цеолита и шамотной глины, установление физико-химических закономерностей процесса адсорбции ионов тяжелых металлов, бисфенола-А и пропранолола из водных растворов.

Задачи исследования:

- Получить сорбенты на основе природного цеолита и шамотной глины, модифицированные анионным ПАВ – СЛЕС или катионным ПАВ – ДДАБ;
- Оценить влияние модифицирования на физико-химические и сорбционные характеристики исходного цеолита и шамотной глины;
- Применить полученные адсорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов, бисфенола-А и пропранолола из водных растворов и определить наиболее эффективные формы сорбентов для каждого исследованного загрязнителя;

- Проанализировать кинетические и термодинамические характеристики процессов адсорбции, а также установить влияние различных внешних параметров для системы адсорбент - загрязнитель;

- Установить механизмы взаимодействия реагентов для системы адсорбент - загрязнитель;

- Предложить пути практического использования полученных результатов.

Методы исследования

В исследовании использовались следующие методы анализа: рентгеновская дифрактометрия, Рамановская спектроскопия, Фурье-ИК-спектроскопия (FTIR), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, анализ площади поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (БЭТ), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), УФ-видимая спектроскопия и тензиометрия с подвесной каплей.

Объекты исследования

Сорбенты на основе цеолита и шамотной глины, модифицированные анионным ПАВ - СЛЕС или катионным ПАВ - ДДАБ; водные растворы, содержащие ионы различных тяжелых металлов, бисфенол-А и пропранолол.

Предмет исследования

Физико-химические, структурно-текстурные, сорбционные характеристики полученных сорбентов на основе цеолита и шамотной глины, а также кинетические и термодинамические закономерности процессов адсорбции ионов тяжелых металлов, бисфенола-А и пропранолола из водных растворов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обработка ионами Na^+ увеличивает катионообменную ёмкость (КОЕ) цеолита (с 616 до 624 мэкв/100 г) и шамотной глины (с 234 до 286 мэкв/100 г), в то время как кислотная обработка снижает их КОЕ (до 129 и 104 мэкв/100 г соответственно), но повышает их удельную поверхность (с 4 до 39 м²/г для цеолита и с 8 до 15 м²/г для глины).

2. Модификация анионным ПАВ СЛЕС цеолита и шамотной глины увеличивает их сорбционную активность (от 73% до 97% для ионов кадмия и от 50% до 92% для ионов стронция на цеолите и от 68% до 97% для ионов кадмия и от 41% до 64% для ионов стронция на шамотной глине) за счет функционализации поверхности; модификация катионным ПАВ ДДАБ обеспечивает эффективную сорбцию неорганических анионов, таких как $Cr_2O_7^{2-}$ (от 5% до 80% на цеолите, от 7% до 82% на глине) и MnO_4^- (от 9% до 75% на цеолите и от 10% до 79% на глине) за счёт создания положительного заряда на поверхности.

3. Сорбция ионов свинца на шамотной глине происходит преимущественно за счёт ионного обмена с частичным участием физической адсорбции в порах; для бисфенола-А и пропранолола улучшенная адсорбция на модифицированном ДДАБ цеолите связана с перезарядкой поверхности и усилением гидрофобных взаимодействий, а механизм адсорбции включает

хемосорбцию, электростатическое притяжение для БФА и ПРО, а также физическую адсорбцию для ПРО.

Основные результаты исследования

1. В ходе исследования были синтезированы три серии сорбентов на основе цеолита и глины, модифицированные анионным ПАВ СЛЕС и катионным ПАВ ДДАБ: 1) исходные сорбенты, обработанные различными концентрациями ПАВ; 2) сорбенты, предварительно обработанные 1 М NaCl перед модификацией ПАВ, что способствовало увеличению катионообменной емкости (КОЕ) и улучшению способности к ионному обмену; 3) сорбенты, активированные 1, 3 и 6 М HCl, что приводило к увеличению удельной поверхности сорбентов, но при этом снижало их КОЕ. Оптимальная концентрация кислоты для активации составила 3 М HCl, так как обеспечивала наилучший баланс между увеличением удельной поверхности и сохранением структуры сорбента.

2. Данные ИК-, Раман-спектроскопии и БЭТ-анализа подтверждают модификацию цеолита и глины ПАВ. NaCl-обработка усиливает ионные взаимодействия, кислотная активация увеличивает сорбционную ёмкость. Изменения структуры сорбента влияют на его гидрофобность и заряд, определяя селективность к загрязнителям.

3. Изучение сорбционной активности показало, что исходные цеолит и глина эффективно удаляют ионы свинца (Pb^{2+}) без предварительной обработки, обеспечивая практически полное их извлечение из водных растворов. Модификация сорбентов анионным ПАВ (СЛЕС) усиливает способность к сорбции катионов Cd^{2+} и Sr^{2+}, в то время как катионный ПАВ (ДДАБ) повышает эффективность удаления анионов $Cr_2O_7^{2-}$ и MnO_4^-. Оптимальными формами для сорбции БФА стали сорбенты, активированные 3 М HCl и модифицированные 1 ммоль/л ДДАБ, а для ПРО наилучшие результаты продемонстрировали образцы, предварительно обработанные 1 М NaCl и модифицированные 0,1 моль/л ДДАБ, а также шамотная глина, обработанная NaCl и 0,5 ммоль/л SLES.

4. Механизм сорбции ионов свинца на шамотной глине определяется ионным обменом с Na, K, Ca и Mg, присутствующими в каналах цеолита, а также физической адсорбцией на внутренних слоях AlO_6 октаэдров, что подтверждено анализом ИК и Раман-спектров. В случае органических загрязнителей сорбция обусловлена гидрофобными и электростатическими взаимодействиями между молекулами БФА/ПРО и ПАВ, модифицирующими цеолит. Для БФА и ПРО механизм адсорбции включает химическое взаимодействие, электростатическое притяжение и гидрофобные эффекты, а также физисорбцию для ПРО.

5. Разработанные сорбенты могут применяться для целевого удаления конкретных загрязнителей. Модификации позволяют настраивать селективность и использовать сорбенты в системах водоочистки для удаления тяжёлых металлов и органики. Перспективно их последовательное применение при очистке многокомпонентных систем.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Впервые были модифицированы сорбенты на основе природного цеолита месторождения Шанканай и шамотной глины анионным (СЛЕС) и катионным (ДДАБ) поверхностно-активными веществами. Изучено влияние предварительной обработки кислотой и Na^+ на их физико-химические и сорбционные свойства. Определены оптимальные условия сорбции ионов свинца на шамотной глине, при этом установлено, что ионообменный механизм является доминантным. Разработан новый метод оценки вклада в механизм адсорбции физисорбции в порах и ионного обмена, применённый к системам цеолит-ДДАБ-БФА и цеолит-ДДАБ-ПРО. Также впервые описаны механизмы взаимодействия между ПАВ, алюмосиликатами, и загрязнителями: предложены модели электростатических, гидрофобных и донорно-акцепторных взаимодействий, имеющих значение для процессов удаления загрязнителей.

Теоретическая значимость результатов диссертации заключается в установлении кинетических и термодинамических параметров адсорбции ионов ТМ, БФА и ПРО на ПАВ-модифицированных сорбентах из цеолита и шамотной глины; в описании механизмов взаимодействий алюмосиликат–ПАВ и сорбент–сорбтив; а также в разработке метода оценки вклада физической адсорбции и ионного обмена в процессы сорбции.

Практическая значимость исследования заключается в разработке высокоэффективных модифицированных поверхностно-активными веществами цеолитных и глинистых сорбентов, способных удалять до 99% катионов тяжелых металлов и существенно повышать извлечение анионных загрязнителей, что делает их перспективными для применения в очистке воды.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проекты)

Диссертация выполнена в рамках научных проектов Министерства Науки и высшего образования Республики Казахстан (AP08957166 и AP09260116). Также отдельные результаты исследований получены в научных лабораториях Университета Технологии Лулео (Lulea University of Technology, г. Лулео, Швеция), Университета Бабеш-Боляй (Babes-Bolyai University, г. Клуж-Напока, Румыния) и Университета Бар-Илан (Bar-Ilan University, г. Рамат-Ган, Израиль).

Личный вклад автора исследования заключается в проведении анализа литературы по теме исследования, разработке и проведении экспериментов по синтезу алюмосиликатных адсорбентов, модифицированных поверхностно-активными веществами, адсорбции ионов ТМ, БФА и ПРО на полученных адсорбентах, а также обработки полученных результатов.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации

1. G. Seilkhanova, A. Rakhym, A. Csavdari Preliminary assessment of modified Kazakh natural zeolites as possible sorbents for MnO_4^- removal from aqueous solutions // Studia UBB Chemia, LXIII, 4, 2018, pp. 181-192 https://doi.org/10.24193/subbchem.2018.4.15 – Концептуализация, исследование, написание (первоначальная рукопись).

2. Рахым А.Б., Сейлханова Г.А., Чавдари А. Адсорбция бихромат- и перманганат-анионов органо-цеолитом месторождения шанканай // Вестник КазНУ. Серия экологическая. №4 (57). 2018. – с. 58-68. – Концептуализация, исследование, написание (первоначальная рукопись).

3. Тельхожаева М.С., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б., Имангалиева А.Н., Акбаева Д.Н. Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов модифицированным цеолитом // Вестник КазНУ. Серия химическая. №4 (91). 2018. – с. 16-22. https://doi.org/10.15328/cb980 – Формальный анализ, Написание – Редактирование.

4. A.B. Rakhym, U.Zh. Bekturganova, G.A. Seilkhanova, A. Csavdari Chamotte clay sorbent for the extraction of lead and cadmium ions from aqueous solutions // International Journal of Biology and Chemistry. №2 (12). 2019. pp. 129-134. https://doi.org/10.26577/ijbch-2019-i2-17 – Концептуализация, Методология, Формальный анализ, Исследование, Написание – оригинальная рукопись.

5. Мендигалиева Г.Е., Рахым А.Б., Сейлханова Г.А. Композитный материал на основе цеолита, модифицированного полиэтиленгликолем для очистки водных растворов от ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} // Вестник Казахско-Британского технического университета. – №4(16). 2019. – с. 63-71. – Методология, Исследование, Формальный анализ, Написание (редактирование).

6. A.B. Rakhym, G.A. Seilkhanova, T.S. Kurmanbayeva_Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay // Materials Today: Proceedings. – 2020. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.672 – Концептуализация, Методология, Формальный анализ, Исследование, Написание – оригинальная рукопись.

7. Rakhym A.B., Seilkhanova G.A., Mastai Y. Physicochemical evaluation of the effect of natural zeolite modification with didodecyldimethylammonium bromide on the adsorption of Bisphenol-A and Propranolol Hydrochloride // Microporous and Mesoporous Materials. - 2021. - Vol. 318. - P. 111020 https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111020 – Концептуализация, Методология, Формальный анализ, Исследование, Написание – оригинальный черновик, Визуализация.

8. Тезисы международных конференций — исследование, валидация, обработка данных, методология, написание — оригинальный черновик.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 170 страницах, содержит 52 рисунка, 30 таблиц и 289 библиографических ссылок.