

УДК 546.62+546.05
DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4601
Шифр специальности ВАК: 02.00.01

Сорбционные свойства сорбента, полученного путем модифицирования оксигидроксида алюминия ионами серебра, на модельных растворах

К.И. Мачехина¹✉, Е.Н. Грязнова², П.В. Абрамова¹,
А.В. Пуставалов¹, Ю.Ю. Мирошниченко¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² ООО «Рубиус», Россия, г. Томск

✉ machekhinaKsu@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. В настоящее время технологии водоподготовки, состоящие из модулей, последовательность которых в схеме очистки может меняться в зависимости от источника водоснабжения и целей очистки, являются универсальными. Стадия сорбционной очистки применяется практически в каждой технологии. При очистке сточных вод сорбция применяется как основная стадия водоподготовки, для получения питьевой воды из природных источников стадию сорбционной очистки применяют в качестве доочистки. Стабильность работы при разной температуре воды, невысокая стоимость, механическая прочность, возможность регенерации сорбентов и удобство эксплуатации делает актуальной проблему модифицирования существующих сорбентов для увеличения их селективности и сорбционной емкости. **Цель.** Исследовать механизм адсорбции и сорбционные возможности полученного при модифицировании AlOOH ионами серебра сорбента по отношению к неорганическим ионам и органическим веществам. **Объект.** Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами серебра. **Методы.** Рентгенофазовый анализ, метод тепловой десорбции азота, фотоколориметрия, просвечивающая электронная микроскопия. **Результаты и выводы.** Получен сорбент методом модификации оксигидроксида алюминия ионами серебра в растворе нитрата серебра с концентрацией ионов серебра 0,22 мас. %. Проведено исследование физико-химических свойств полученного сорбента рентгенофазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией и методом тепловой десорбции азота. В результате этого были определены его фазовый состав и удельная поверхность. Определены кинетические параметры процесса сорбции ионов кремния, железа и органических веществ на модифицированном сорбенте. Получены изотермы сорбции неорганических ионов и органических веществ на оксигидроксида алюминия, модифицированном ионами серебра. Изотермы сорбции обработаны в координатах Ленгмюра и Фрейндлиха. Проведенное исследование показало, что полученный сорбент может использоваться в технологиях водоподготовки подземных вод, характеризующихся повышенными концентрациями органических веществ.

Ключевые слова: сорбция, ионы серебра, оксигидроксид алюминия, органические вещества, водоподготовка

Для цитирования: Сорбционные свойства сорбента, полученного путем модифицирования оксигидроксида алюминия ионами серебра, на модельных растворах / К.И. Мачехина, Е.Н. Грязнова, П.В. Абрамова, А.В. Пуставалов, Ю.Ю. Мирошниченко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 8. – С. 18–28. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4601

UDC 546.62+546.05

DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4601

Sorption properties of the sorbent obtained by modifying aluminum oxyhydroxide with silver ions on model solutions

K.I. Machekhina¹✉, E.N. Gryaznova², P.V. Abramova¹,
A.V. Pustavalov¹, Yu.Yu. Miroshnichenko¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Rubius, Tomsk, Russian Federation

✉ machekhinaKsu@tpu.ru

Abstract. Relevance. Nowadays water treatment technologies are universal. They consist of modules, the sequence of which may vary in the treatment scheme. It depends on the source of water supply and the purposes of treatment. The sorption purification stage is used in technology very often. Sorption is used as the main stage of water treatment for treating wastewater. Also it is used as a post-treatment stage to obtain drinking water from natural sources. Stability of operation at different water temperatures, low cost, mechanical strength, possibility of regenerating sorbents and ease of use make the problem of modifying existing sorbents urgent to increase their selectivity and sorption capacity. **Aim.** To investigate the adsorption mechanism and sorption capabilities of the sorbent obtained by modifying AlOOH with silver ions in relation to inorganic ions and organic substances. **Methods.** X-ray phase analysis, method of thermal desorption of nitrogen, photocolourimetry, transmission electron microscopy. **Results and conclusions.** The sorbent was obtained by modifying aluminum oxyhydroxide with silver ions in a solution of silver nitrate with a silver ion concentration of 0.22 wt %. The physicochemical properties of the resulting sorbent were studied by X-ray phase analysis, transmission electron microscopy and the method of thermal desorption of nitrogen. The authors have determined phase composition and specific surface area as well as sorption kinetic parameters. They obtained sorption isotherms of inorganic ions and organic substances on aluminum oxyhydroxide modified with silver ions. Sorption isotherms were processed in Langmuir and Freundlich coordinates. The study showed that the resulting sorbent can be used in groundwater treatment technologies characterized by increased concentrations of organic substances.

Keywords: sorption, silver ions, aluminum oxyhydroxide, organic substances, water treatment

For citation: Machekhina K.I., Gryaznova E.N., Abramova P.V., Pustavalov A.V., Miroshnichenko Yu.Yu. Sorption properties of the sorbent obtained by modifying aluminum oxyhydroxide with silver ions on model solutions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 8, pp. 18–28. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4601

Введение

Работа является продолжением исследования сорбционных свойств сорбента, полученного модифицированием AlOOH ионами марганца [1, 2], меди и серебра. В работе [1] были исследованы сорбционные свойства исходного оксигидроксида алюминия на модельных растворах, содержащих силикат ионы и ионы трехвалентного железа. Максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам железа и ионам кремния составляет 10 и 38 мг/г, соответственно [1]. Сравнение сорбционных свойств исходного AlOOH и активированного угля показало, что степень извлечения ионов железа и ионов кремния для оксигидроксида алюминия выше, чем для активированного угля. Однако полученный нановолокнистый сорбент показывает низкую степень извлечения органических веществ гумусового происхождения. В работе [2] исследовали степень извлечения ионов кремния и железа

сорбентами, полученными в результате модифицирования исходного AlOOH ионами марганца и меди (II). Для ионов кремния степень извлечения возрастает на 10 %, для сорбента, модифицированного ионами марганца, и на 3 % – ионами меди (II), соответственно. Возможность сорбировать другие компоненты подземных вод на описанных сорбентах не исследовалась.

Перечень компонентов, необходимых для удаления из подземных вод с целью получения питьевой воды, определяется исходным составом источника водоснабжения. Согласно мониторингу подземных вод Западной Сибири [3] основными веществами, значения концентраций которых превышает нормативные для питьевой воды, являются неорганические соединения железа, марганца, кальция, магния, кремния и органические вещества, что определяется геологией указанных территорий [4].

В настоящее время существует огромное количество технологий очистки воды [5], каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. Базовыми стадиями любой очистки являются: окисление, отстаивание и фильтрование. Для вод сложного состава [6], в которых при окислении образуются устойчивые коллоидные системы, лимитирующей стадией водоподготовки является стадия отстаивания. Процесс осаждения окисленных примесей связан со снижением их агрегативной и седиментационной устойчивости. Для этого в технологиях водоподготовки используют различные методы: ультразвуковую обработку, электроразрядные технологии [7], добавление коагулянтов [8] и сорбентов. Среди перечисленных методов использование сорбентов имеет ряд преимуществ: невысокую стоимость, простоту и удобство эксплуатации. Особенно это представляет интерес для отдаленных северных регионов, в которых нет централизованного водоснабжения. Кроме этого, небольшие фильтрующие установки, заполненные сорбентом, удобны в эксплуатации на стадии доочистки, когда расход воды составляет до 1 м^3 в неделю.

Анализ литературных данных [9, 10] показал, что получение сорбентов, которые будут отличаться своей универсальностью по отношению к разнообразию примесей, присутствующих в водах различного происхождения, и будут обладать новыми улучшенными сорбционными свойствами, является актуальным для технологии водоподготовки. Различные методы модифицирования сорбентов, состоящих из AlOOH или Al_2O_3 , представлены в работах [11–18]. Авторы работы [19] исследовали каталитические и адсорбционные свойства пористых функциональных материалов на основе оксидов кремния и алюминия для очистки сред различного состава. Установлено, что добавление наночастиц кобальта, меди и железа в высококремнистые цеолиты повышает селективность к аргону за счет экранирования наночастицами центров адсорбции кислорода. В работе [20] исследованы сорбционные и каталитические свойства сорбентов на основе оксида железа (III) и оксида алюминия и для процессов фильтрации и очистки от загрязняющих веществ. Установлено, что максимальную активность проявляют мезопористые пленки на основе вышеуказанных оксидов. В работе [21] исследован процесс сорбции ионов тяжелых металлов (никель, кадмий, цинк) на сорбенте, в основе которого используется оксид алюминия. Исследуя механизм сорбции, авторы предполагают как физическую адсорбцию ионов на поверхности пористого оксида алюминия, так и хемосорбцию. В работе [22] исследован процесс сорбции оксида алюминия ионами серебра для получения сорбента, применяемого для удаления микроорганизмов из стоячей воды.

Авторами установлено, что обеззараживание воды нанокompозитами на основе полученного сорбента происходит эффективнее, чем нанокompозитами на основе органических матриц (активированный уголь, карбоксильный катионообменник). Авторы делают заключение, что модифицирование AlOOH ионами серебра для получения сорбента, который можно будет применять для очистки жидких сред, является перспективным. Трудно удаляемыми примесями являются частицы дисперсной фазы, которые обладают повышенной агрегативной и седиментационной устойчивостью. Применение AlOOH для удаления таких частиц из растворов исследовано недостаточно.

Объекты и методика исследования

Сорбент. В качестве исходного материала использовали нановолокнистый оксигидроксид алюминия (AlOOH), полученный по методике, описанной в работах [1, 12]. Для получения нанопорошка алюминия применяли метод электрического взрыва проводника (ЭВП) в среде аргона. Последующее его модифицирование ионами серебра осуществляли совместно с процессом роста нановолокон AlOOH по следующей методике: готовили раствор нитрата серебра квалификации ч.д.а. объемом 200 мл с концентрацией 0,22 мас. %. В приготовленный раствор помещали нанопорошок алюминия массой $0,200 \pm 0,005$ г. В результате протекания реакции термогидролиза ($T=60$ °C, $t=8$ ч) выпадал осадок, который отделяли от раствора, затем промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °C до постоянной массы [2].

Исследование морфологических характеристик полученных сорбентов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония).

Методом тепловой десорбции азота с помощью прибора «Сорбтометр-М» (Россия) определяли площадь удельной поверхности полученного сорбента.

Для анализа фазового состава полученных образцов использовали рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000S (Япония), диапазон углов сканирования составлял $20..80^\circ$ с шагом $0,5^\circ$ и скоростью сканирования 1 град/мин. Для получения хороших рентгенограмм образец измельчали растиранием в агатовой ступке агатовым пестиком (для исключения загрязнения пробы). Идентификацию фаз, входящих в состав сорбента, проводили рентгенофазовым анализом (РФА). Состав сорбента определяли, анализируя набор межпластинчатых расстояний и относительную интенсивность соответствующих линий на рентгенограмме.

Значения дзета-потенциала в исследуемом модельном растворе определяли на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Процесс сорбции. Анализ сорбционной активности сорбента исследовали на модельном растворе. Методика приготовления модельного раствора запатентована и описана в работе [23]. Ввиду того, что полученный сорбент планируется применять в технологиях водоподготовки, состав модельного раствора определялся химическим составом подземных вод Томской области. Модельный раствор готовили путем растворения в дистиллированной воде гумата натрия, сульфата железа (II) и силиката натрия. Содержание органических веществ в модельном растворе составляло 4,0 мгО/л, ионов железа (III) и кремния – 6,7 и 25,6 мг/л соответственно. Корректировку pH осуществляли добавлением серной кислоты и гидроксида натрия.

Адсорбционные свойства адсорбентов измеряли в статическом режиме при различном времени контакта. Для этого 0,15 г адсорбента помещали в мерную колбу объемом 250 мл и доводили до метки модельным раствором с исходной концентрацией (C_0). Равномерное распределение сорбента по всему объему раствора осуществляли путем перемешивания на устройстве Lab-Shaker 110 со скоростью вращения 150 об/мин. Затем полученную дисперсную систему фильтровали через мембрану Millipore (США) (размер пор 400 нм) для отделения адсорбента от раствора. В растворе, оставшемся после фильтрования, анализировали концентрацию ионов железа, кремния и органических веществ.

Концентрацию ионов железа и кремния в растворе определяли методом фотоколориметрии, согласно РД 52.24.433-2005 и ГОСТ 4011-72, соответственно. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре ПЭ-6100УФ фирмы ПРОМЭКОЛАБ. Содержание органических веществ оценивали согласно ГОСТ 31859-2012 фотометрическим методом по величине химического потребления кислорода (ХПК) с использованием анализатора «Флюорат-02-3М» фирмы «Люмекс».

Значение сорбционной емкости A_e (мг/г) рассчитывали по уравнению (1):

$$A_e = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) V_{\text{р-ра}}}{m_{\text{сорб}}}, \quad (1)$$

где A_e – сорбционная емкость, мг/г; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, г; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

Кинетические параметры определяли с использованием моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Уравнение псевдо-первого порядка имеет вид:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln(A_e) - k_1 t, \quad (2)$$

где k_1 – константа скорости уравнения псевдо-второго порядка, мин^{-1} ; A_e и A_t – сорбционные емкости при равновесии и времени t , соответственно.

Уравнение псевдо-второго порядка имеет следующий вид:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}, \quad (3)$$

где k_2 – константа скорости уравнения псевдо-второго порядка, г/(мг·мин).

Обработку изотерм сорбции проводили в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха [24], которые представлены в уравнениях (4) и (5) соответственно

$$\frac{C_e}{A_e} = \frac{C_e}{A_m} + \frac{1}{A_m b}; \quad (4)$$

$$\ln(A_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_F), \quad (5)$$

где A_e – количество вещества, адсорбированного 1 м² поверхности (или 1 г) адсорбента (удельная адсорбция вещества), г/м² или г/г; A_m – количество вещества, адсорбированного 1 м² поверхности (или 1 г) адсорбента при максимальном ее заполнении, г/м² или г/г; C_e – равновесная концентрация вещества в растворе, мг/л; b – константа уравнения Ленгмюра, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента; K_F и n – константы уравнения Фрейндлиха.

Результаты исследования и их обсуждение

В работе [12] были проведены эксперименты по модифицированию АЮОН ионами марганца и меди. Поэтому для исследования сорбционных процессов были выбраны следующие образцы: 1 – не модифицированный АЮОН (образец сравнения); 2 – с концентрацией ионов марганца 0,4 мас. %; 3 – с концентрацией ионов меди (II) 0,4 мас. %. Для получения сорбента, модифицированного ионами серебра, концентрацию серебра варьировали от 0,22 до 2,74 мас. %. Было установлено, что с увеличением содержания ионов серебра в растворе увеличивается содержание оксидов серебра и в образце (2,74 мас. %) появляется металлическое серебро (рис. 1). Удельная поверхность модифицированного оксигидроксида алюминия (0,22 мас. %) снижается с 245,0 до 220,7 м²/г (2,74 мас. %). Поэтому для дальнейших исследований из всех образцов, полученных модифицированием АЮОН ионами серебра, был выбран один образец – с концентрацией ионов серебра 0,22 мас. %.

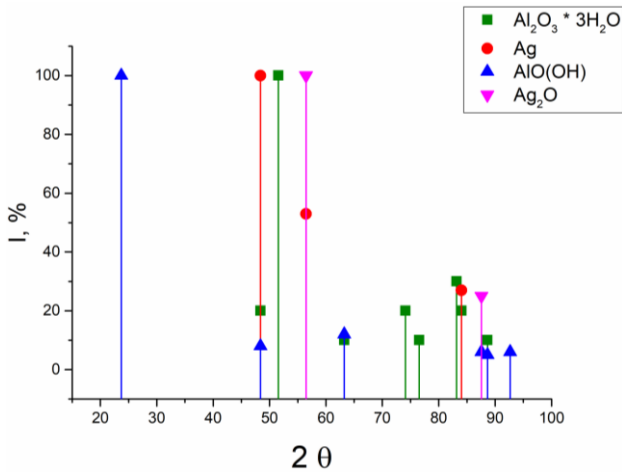


Рис. 1. Рентгенограмма сорбента на основе оксигидроксида алюминия, полученного путем модифицирования ионами серебра с концентрацией 2,74 мас. %

Fig. 1. XRD patterns sorbent of aluminum oxyhydroxide modified with silver ions with a concentration of 2.74 wt %

Значения удельной поверхности и фазовой состав образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики адсорбентов

Table 1. Parameters of adsorbents

Образец Sample	AlOOH	Модифицированный AlOOH AlOOH modified with			
		ионами Mn ²⁺ с концентрацией 0,4 мас. % 0.4 wt % Mn ²⁺	ионами Cu ²⁺ с концентрацией 0,4 мас. % 0.4 wt % Cu ²⁺	ионами Ag ⁺ с концентрацией 0,22 мас. % 0.22 wt % Ag ⁺	
Удельная поверхность при 105 °С, м ² /г Specific surface area at 105°C, m ² /g	232	255	250	245	
Фазовый состав образцов после термической обработки при 105 °С, % Phase composition of samples after heat treatment at 105°C, %	AlOOH	63,5	65,8	72,4	60
	Al(OH) ₃	36	35,8	26,9	27
	Al	0,5	0,7	0,7	–
	Ag ₂ O	–	–	–	13

Удельная площадь поверхности образца, модифицированного ионами серебра (образец 4), увеличилась в сравнении с исходным образцом (табл. 1).

Следовательно, ионы серебра, так же как и ионы марганца и меди [2, 12], в малых концентрациях тормозят рост зародышей кристаллов оксигидроксида алюминия за счет сорбции указанных ионов на гранях зародышей кристаллической фазы AlOOH. В результате происходит образование новых зародышей, что приводит к увеличению площади удельной поверхности сорбента. При этом для образца с концентрацией ионов серебра 0,4 мас. %, происходит снижение значения площади удельной поверхности до 239 м²/г, что связано с возрастанием радиуса иона серебра, по сравнению с радиусами ионов меди и марганца. В связи с этим для исследования сорбционных свойств оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами Ag⁺, был выбран образец с содержанием ионов серебра 0,22 мас. %.

На рис. 2 представлены микрофотографии полученных образцов.

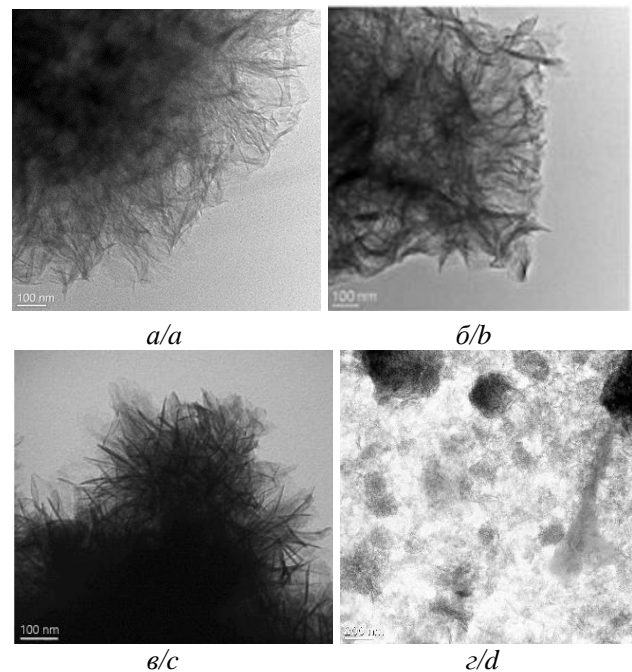


Рис. 2. Микрофотографии образцов: а) исходный AlOOH; б) AlOOH, модифицированный ионами марганца (0,4 мас. %); в) AlOOH, модифицированный ионами меди (II) (0,4 мас. %); г) AlOOH, модифицированный ионами серебра (0,22 мас. %)

Fig. 2. Microphotographs of samples: а) AlOOH; б) AlOOH modified with manganese ions (0,4 wt %); в) AlOOH modified with copper (II) ions (0,4 wt %); г) AlOOH modified with silver ions (0,22 wt %)

Как видно из микрофотографий, морфология образца, модифицированного ионами серебра, отличается от структуры остальных образцов. Крупные агломераты на рис. 2, г – это оксид серебра с размером частиц до 100 нм. Однако видно, что все

образцы обладают волокнистой структурой с относительно равномерным распределением ионов модификатора по всему объему пористого $AlOOH$.

Исследование кинетических параметров сорбции для определения времени, при котором происходит максимальное достижение сорбционной емкости, проводили в статическом режиме. Из результатов, представленных на рис. 3, было определено, что это время составляет 120 минут для неорганических ионов и органических веществ. Полученное значение использовали при проведении последующих экспериментов.

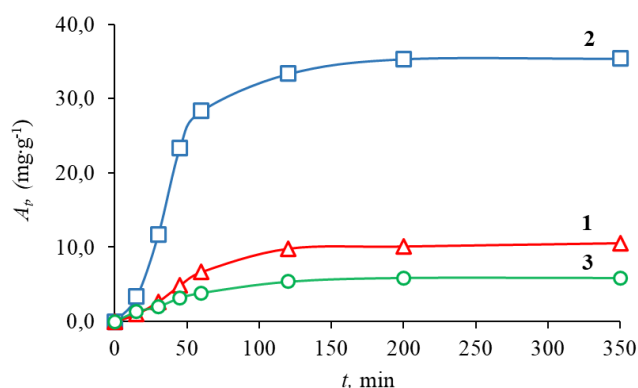


Рис. 3. Кинетическая зависимость процесса сорбции: 1 – ионов железа ($Fe_{обш}$); 2 – ионов кремния (Si); 3 – органических веществ (ХПК) на $AlOOH$, модифицированном ионами серебра (образец 4)

Fig. 3. Kinetic dependence of sorption of: 1 – iron ions (Fe_{total}); 2 – silicon ions (Si); 3 – organic substances (COD) on $AlOOH$ modified with silver ions (sample 4)

Для определения движущей силы процесса сорбции были проанализированы кинетические зависимости (рис. 3) и рассчитаны параметры с использованием моделей псевдо-первого порядка ($\ln(A_e - A_t)$ от t) и псевдо-второго порядка (t/A_t от t). Результаты вычислений по уравнениям (2) и (3) представлены в табл. 2.

Высокие коэффициенты корреляции 0,97...0,99 (табл. 2) указывают на то, что полученные кинетические зависимости соответствуют уравнению псевдо-первого порядка. Исходя из этого, можно сделать вывод, что процесс адсорбции ограничивается скоростью взаимодействия адсорбата с адсорбентом и процесс диффузии предшествует сорбции.

Для понимания механизма сорбции и определения максимальной сорбционной емкости строили изотермы сорбции. Эксперимент проводили в статическом режиме на модельном растворе. Массу сорбента варьировали от 2,0 до 700 мг. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4, 5.

Таблица 2. Кинетические параметры, рассчитанные по уравнениям псевдо-первого и псевдо-второго порядка

Table 2. Kinetic parameters calculated by pseudo-first and pseudo-second order equations

Адсорбат Adsorbate	$A_e \text{ exp, мг·г}^{-1}$ (mg·g^{-1})	Псевдо-первый порядок Pseudo-first-order			Псевдо-второй порядок Pseudo-second-order		
		$k_1, \text{мин}^{-1}$ (min^{-1})	$A_e \text{ cal, мг·г}^{-1}$ (mg·g^{-1})	R^2	$k_2, \text{мин·л}$ (min^{-1})	$A_e \text{ cal, мг·г}^{-1}$ (mg·g^{-1})	R^2
$Fe_{обш}/Fe_{total}$	10,3	0,022	12,0	0,97	0,00087	13,6	0,82
Si	35,4	0,0314	50,2	0,98	0,00037	43,7	0,83
Органические вещества (ХПК) Organic substances (COD)	5,9	0,014	6,1	0,99	0,00378	6,6	0,97

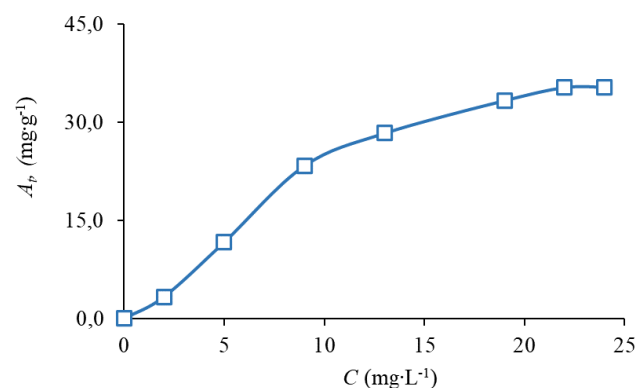


Рис. 4. Изотерма адсорбции ионов кремния на $AlOOH$ (Ag)

Fig. 4. Isotherm of silicon ions adsorption on $AlOOH$ (Ag)

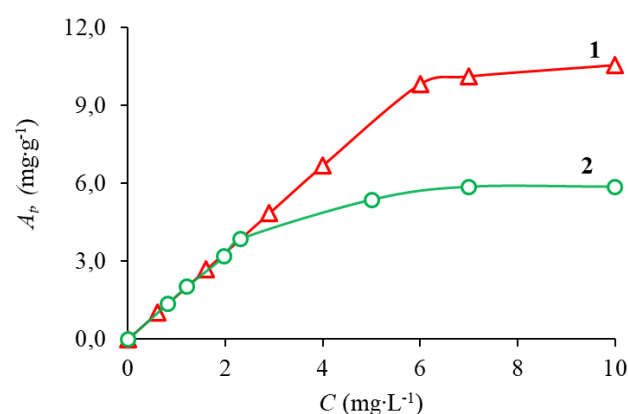


Рис. 5. Изотерма адсорбции: 1 – ионов железа и 2 – органических веществ на $AlOOH$ (Ag)

Fig. 5. Isotherm of: 1 – iron ions and 2 – organic substances adsorption on $AlOOH$ (Ag)

На основании полученных значений корреляции изотерм сорбции (табл. 3) можно сделать вывод, что изотерма сорбции ионов кремния и органических веществ хорошо аппроксимируется уравнением Ленгмюра, что говорит об образовании мономолекулярного слоя на отдельных активных центрах. Изотерма сорбции ионов железа лучше аппроксимируется уравнением Фрейндлиха, на основании чего можно сделать вывод об экспоненциальном распределении ионов железа на поверхности сорбента.

Таблица 3. Адсорбционные характеристики ионов (Ag) на AlOOH

Table 3. Adsorption parameters of (Ag) ions on AlOOH

Адсорбат Adsorbate	Модель Ленгмюра Langmuir model			Модель Фрейндлиха Freundlich model		
	$A_{max}, \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K, \text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$ ($\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	K_F	n	R^2
Fe _{общ} /Fe _{total}	16,1	0,2117	0,8942	1,4033	0,961	0,9829
Si	51,5	0,095	0,9946	1,4835	0,912	0,9855
Органические вещества (ХПК) Organic substances (COD)	8,0	0,3297	0,9773	1,2674	1,1185	0,9279

Для сравнения значений максимальной сорбционной емкости и характера сорбции на рис. 6 показаны изотермы сорбции ионов кремния для четырех исследуемых сорбентов.

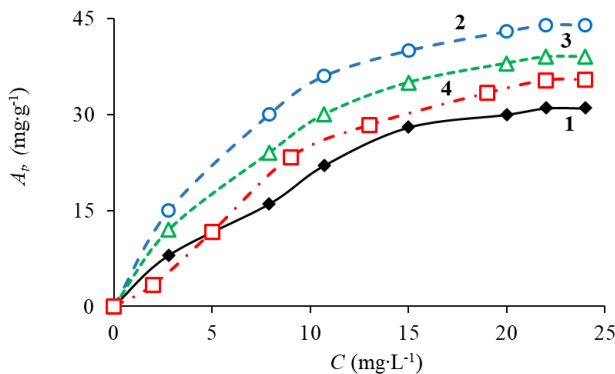


Рис. 6. Изотерма адсорбции ионов кремния на: 1 – AlOOH; 2 – AlOOH (Mn); 3 – AlOOH (Cu); 4 – AlOOH (Ag)

Fig. 6. Isotherm of ions silicon adsorption on: 1 – AlOOH; 2 – AlOOH (Mn); 3 – AlOOH (Cu); 4 – AlOOH (Ag)

Для образца 4, модифицированного ионами серебра, значение максимальной сорбционной емкости составило $A_m=35$ мг/г. Полученное значение незначительно превышает значение для исходного AlOOH ($A_m=31$ мг/г) и имеет меньшее значение,

чем для образцов, модифицированных ионами марганца ($A_m=43$ мг/г) и меди ($A_m=38$ мг/г). Для всех модифицированных образцов отмечается повышение сорбционной емкости по сравнению с немодифицированным образцом, что связано с увеличением площади удельной поверхности сорбента. Модельный раствор, который использовался для исследования сорбционных свойств, представляет коллоидный раствор желтого цвета с размером частиц дисперсной фазы от 30 до 170 нм и значением дзета-потенциала, равным -31 мВ. Отрицательное значение полученной величины можно объяснить тем, что растворимые гуминовые вещества в виде групп R- и кислотные остатки кремниевой кислоты встраиваются в адсорбционный слой мицеллы железа. Значение электрокинетического потенциала для исходного оксигидроксида алюминия составляет $+60$ мВ [12]. Модифицирование AlOOH ионами марганца, меди и серебра не приводит к значительному изменению дзета-потенциала, значения которого варьируются в пределах $+55...+62$ мВ. Поэтому мы предполагаем, что активные центры поверхности сорбентов заряжены положительно, что обеспечивает сорбцию отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы модельного раствора за счет зарядовых взаимодействий.

Для оценки возможности применения сорбентов в качестве фильтрующей загрузки для глубокой сорбционной очистки после механического фильтрования и стадии аэрации проводились испытания образцов на подземной воде (табл. 4). Фильтрование проводили в динамическом режиме. Сорбент помещали в стеклянную трубочку диаметром 10 мм между мембранами (размер пор 400 нм). Высота загрузки составляла 100 мм. Проба воды из бака, установленного на высоте 2 м, поступала в резиновую трубку высотой 180 см, соединенную внизу со стеклянной трубочкой, в которой находилась загрузка сорбента. Фильтрование осуществлялось самотеком. Скорость фильтрования составляла 0,05 л/ч.

Таблица 4. Химический состав воды с Александровское (Томская область)

Table 4. Chemical composition of water in Aleksandrovskoe village (Tomsk region)

Компоненты Components	Исходный Initial	Состав пробы воды после сорбции на Composition of the water sample after sorption on				ПДК MPC
		AlOOH	AlOOH (Mn)	AlOOH (Cu)	AlOOH (Ag)	
Ед. изм./Units		мг/л/mg/l				
ХПК (мгО/л) COD (mgO ₂ /l)	7,2	2,4	2,2	2,3	1,8	5,0
Mn	1,1	менее 0,1/less than 0,1				0,1
Fe _{общ} /Fe _{total}	12,3	1,2	0,6	1,0	0,7	0,3
Si	21,7	12,4	7,9	9,4	10,3	10,0

Как видно из табл. 4, фильтрование воды через все сорбенты приводит к снижению концентрации анализируемых примесей. Использование сорбентов, модифицированных ионами марганца, меди и серебра, приводит к большему снижению концентраций указанных примесей, по сравнению с немодифицированным сорбентом. Максимальное снижение концентрации органических веществ показал образец, модифицированный ионами серебра (табл. 4). Степень извлечения составила 75 %. Из литературы [25] известно, что ионы серебра взаимодействуют с активными адсорбционными центрами гуминовых кислот ввиду физических характеристик свойств иона серебра, представляющего собой мягкую кислоту Льюиса. Применение такого сорбента для очистки воды, содержащей коллоидные соединения, в состав которых входят органические вещества гумусового происхождения, является целесообразным.

Следующим этапом нашей работы является подбор условий для регенерации модифицированных сорбентов, изучение процесса фильтрования под давлением и влияния на процесс адсорбции гранулирования сорбента с целью увеличения толщины слоя загрузки.

Заключение

В результате исследования процесса адсорбции ионов железа, кремния и органических веществ из

модельного раствора на $AlOОН$, модифицированном ионами серебра, определено время сорбции для неорганических ионов и органических веществ, которое составило 120 минут. На основании полученных кинетических зависимостей установлено, что процесс сорбции хорошо описывается уравнением кинетической модели псевдо-первого порядка. Полученная изотерма адсорбции для ионов кремния и органических веществ аппроксимируется уравнением Ленгмюра, что предполагает образование мономолекулярного слоя на отдельных активных центрах. Изотерма сорбции ионов железа лучше аппроксимируется уравнением Фрейндлиха, что говорит о том, что сначала сорбция ионов железа происходит на активных центрах с максимальной энергией. Показано, что модифицирование ионами серебра оксигидроксида алюминия не приводит к перезарядке поверхности оксигидроксида алюминия. Активные центры на поверхности полученного модифицированного сорбента обладают положительным зарядом, что обеспечивает сорбцию отрицательно заряженных частиц. Проведенное исследование показало, что сорбент, полученный на основе $AlOОН$, модифицированного ионами серебра, может использоваться в технологиях водоподготовки подземных вод, характеризующихся повышенными концентрациями органических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорбционная очистка модельных растворов от ионов железа и кремния с применением оксигидроксида алюминия / К.И. Мачехина, Е.Н. Грязнова, Л.Р. Меринова, П.В. Абрамова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14. – № 1. – С. 79–87. DOI: 10/14529/chem190202
2. Мачехина К.И., Грязнова Е.Н., Абрамова П.В. Сорбционная очистка растворов от ионов кремния с применением оксигидроксида алюминия модифицированного ионами марганца и меди // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2023. – Т. 15. – № 1. – С. 75–82. DOI: 10/14529/chem230108
3. Iron oxidation in different types of groundwater of Western Siberia / L.V. Serikov, E.A. Tropina, L.N. Shiyani, F.H. Frimmel // J. Soils Sediments. – 2009. – Vol. 9 (2). – P. 103–110. DOI: 10.1007/s11368-009-0069-x
4. Geochemical groundwater peculiarities of Paleogene sediments in S-E Western Siberia artesian basin / A.A. Balobanenko, V.A. L'gotin, E.M. Dutova, D.S. Pokrovsky // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol. 43. – P. 012030. DOI: 10.1088/1755-1315/43/1/012030
5. Saleh Tawfik A., Mustaqeem Mujahid, Khaled Mazen. Developing water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: a review // Environmental Nanotechnology Monitoring and Management. – 2021. – Vol. 17 (6). – P. 100617. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100617
6. Shiyani L.N., Machehina K.I., Frantsuzskaya E.O. Groundwater sources in the West Siberian region: chemical composition, analysis, and water treatment technologies // Cleaner Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 7. – P. 100441 (1–8). DOI: 10.1016/j.clet.2022.100441
7. Oxidation of aqueous organic molecules in gas-phase pulsed corona discharge affected by sodium dodecyl sulphate: Explanation of variability / L. Onga, R. Boroznjak, I. Kornev, S. Preis // Journal of Electrostatics. – 2021. – Vol. 111. – P. 103581. DOI: 10.1016/j.elstat.2021.103581
8. Removal of refractory organics in wastewater by coagulation/flocculation with green chlorine-free coagulants / H. Zhang, H. Lin, O. Li, C. Cheng, H. Shen, Z. Zhang, H. Wang // Sci. Total Environ. – 2021. – Vol. 787. – P. 147654. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147654
9. Tran H.N. Adsorption technology for water and wastewater treatments // Water. – 2023. – Vol. 15. – P. 2857. DOI: 10.3390/w15152857
10. Xiangbin Liu Research progress on treatment technology of produced water by adsorption method // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. – Vol. 472. – P. 012082. DOI:10.1088/1757-899X/472/1/0120
11. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железистых наночастицах / В.А. Митькина, Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, Н.А. Яворовский // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 29–33.

12. Грязнова Е.Н. Технология получения модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия нановолокнистой структуры и материалов на его основе: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2015. – 135 с.
13. Clinical experience of Al₂O₃ ceramics as a surgical implant / Y. Ooi, T. Suka, Y. Satoh, K. Shibuya, I. Ohki, M. Masubuchi, K. Mikanagi // *International Orthopedics*. – 1982. – Vol. 6 (2). – P. 93–102. DOI: 10.1007/BF00268651
14. Разработка комплекса безреагентной очистки воды / В.А. Хан, М.И. Лернер, В.Ф. Мышкин, А.А. Цхе // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. – 2013. – № 86 (02). – С. 379–391.
15. Бакина О.В. Закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции в водных средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 22 с.
16. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpaa M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Research*. – 2016. – Vol. 91. – P. 156–173. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008
17. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: a review / S. Kalia, K. Thakur, A. Celli, M. Kiechel, C. Schauer // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 1 (3). – P. 97–112. DOI: 10.1016/j.jece.2013.04.009
18. Innovative codeposition of a Ag–Al₂O₃ layer: an attractive combination of high durability and lack of cytotoxicity for public space applications / M. Calovi, S. Meschini, M. Condello, S. Rossi // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7 (29). – P. 25650–25662. DOI: 10.1021/acsomega.2c02872
19. Gordienko M.G., Kon'kova T.V., Menshutina N.V. Influence of composition on the mesoporous structure of the silicagel prepared by sol–gel method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2016. – Vol. 79 (1). – P. 59–66. DOI: 10.1007/s10971-016-4015-2
20. Magnetic mesoporous catalytic and adsorption active FeAl₂O₃ films / V.I. Mikhaylov, E.F. Krivoshapkina, V.A. Belyy, S.I. Isaenko, M.V. Zhukov, E.Yu. Gerasimov, P.V. Krivoshapkin // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 284. – P. 225–234. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.003
21. Ligand-immobilized spent alumina catalyst for effective removal of heavy metal ions from model contaminated water / M. Hojamberdiev, S.S. Daminova, Z.C. Kadirova, K.T. Sharipov, F. Mtalo, M. Hasegawa // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6 (4). – P. 4623–4633. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.070
22. Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федянин В.И. Обеззараживание воды нанокompозитами на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т. 10. – Вып. 1. – С. 78–85.
23. Способ приготовления модельного коллоидного раствора: пат. № 2502556, Российская Федерация; заявл. 12.07.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 11. – 5 с.
24. Clemens K.W., Toca-Herrera J.L. *Colloid Chemistry* // Eds. C.K. Weiss, J.L. Toca-Herrera. – Basel; Switzerland: MDPI, 2018. – 232 p. DOI: 10.3390/books978-3-03897-460-4.
25. Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Жернов Ю.В. ИК-спектроскопическое изучение гуматов магния и серебра пелоидов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2010. – Т. 12. – № 1 (8). – С. 2003–2006.

Информация об авторах

Ксения Игоревна Мачехина, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; machekhinaKsu@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7142-8827>

Елена Николаевна Грязнова, кандидат технических наук, инженер по обеспечению качества в компании общество с ограниченной ответственностью «Рубиус Тех», Россия, 634050, г. Томск, ул. Нахимова, 13/1; elena.gryaznova@rubius.com; <https://orcid.org/0000-0003-0050-4236>

Полина Владимировна Абрамова, кандидат химических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; bozhkopv@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3563-0179>

Алексей Витальевич Пустовалов, кандидат технических наук, младший научный сотрудник научно-производственной лаборатории «Чистая вода» Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; pustovalov@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5183-2603>

Юлия Юрьевна Мирошниченко, кандидат химических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; myu@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4208-0304>

Поступила в редакцию: 29.02.2024

Поступила после рецензирования: 22.04.2024

Принята к публикации: 16.05.2024

REFERENCES

1. Machekhina K.I., Gryaznova E.N., Merinova L.R., Abramova P.V. Sorption purification of model solutions from iron and silicon ions using aluminum oxyhydroxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2022, vol. 14, no. 1, pp. 79–87. (In Russ.) DOI: 10/14529/chem190202
2. Machekhina K.I., Gryaznova E.N., Abramova P.V. Sorption purification of solutions from silicon ions using aluminum oxyhydroxide modified with manganese and copper ions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2023, vol. 15, no. 1, pp. 75–82. (In Russ.) DOI: 10/14529/chem230108
3. Serikov L.V., Tropina E.A., Shiyan L.N., Frimmel F.H. Iron Oxidation in different types of groundwater of Western Siberia. *J. Soils Sediments*, 2009, vol. 9 (2), pp. 103–110. DOI: 10.1007/s11368-009-0069-x
4. Balobanenko A.A., L'gotin V.A., Dutova E.M., Pokrovsky D.S. Geochemical groundwater peculiarities of Paleogene sediments in S-E Western Siberia artesian basin. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43, pp. 012030. DOI: 10.1088/1755-1315/43/1/012030
5. Tawfik A.S., Mujahid M., Mazen K. Developing water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: a review. *Environmental Nanotechnology Monitoring and Management*, 2021, vol. 17 (6), pp. 100617. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100617
6. Shiyan L.N., Machekhina K.I., Frantsuzskaya E.O. Groundwater sources in the West Siberian region: Chemical composition, analysis, and water treatment technologies. *Cleaner Engineering and Technology*, 2022, vol. 7, pp. 100441 (1–8). DOI: 10.1016/j.clet.2022.100441
7. Onga L., Boroznjak R., Kornev I., Preis S. Oxidation of aqueous organic molecules in gas-phase pulsed corona discharge affected by sodium dodecyl sulphate: explanation of variability. *Journal of Electrostatics*, 2021, vol. 111, pp. 103581. DOI: 10.1016/j.elstat.2021.103581
8. Zhang H., Lin H., Li O., Cheng C., Shen H., Zhang Z., Wang H. Removal of refractory organics in wastewater by coagulation/flocculation with green chlorine-free coagulants. *Sci. Total Environ*, 2021, vol. 787, pp. 147654. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147654
9. Tran H.N. Adsorption technology for water and wastewater treatments. *Water*, 2023, vol. 15, pp. 2857. DOI: 10.3390/w15152857
10. Xiangbin Liu. Research progress on treatment technology of produced water by adsorption method. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng*, 2019, vol. 472, pp. 012082. DOI:10.1088/1757-899X/472/1/0120
11. Mitkina V.A., Savelev G.G., Yurmazova T.A., Galanov A.I., Yavorovskiy N.A. Investigation of the mechanism of adsorption of antitumor drugs on iron-carbide nanoparticles. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 29–33. (In Russ.)
12. Gryaznova E.N. *Technology for the production of aluminum oxide modified with manganese (II) ions of a nanofiber structure and materials based on it*. Cand. Diss. Tomsk, 2015. 135 p. (In Russ.)
13. Ooi Y., Suka T., Satoh Y., Shibuya K., Ohki I., Masubuchi M., Mikanagi K. Clinical experience of Al₂O₃ ceramics as a surgical implant. *International Orthopedics*, 1982, vol. 6 (2), no. 93–102. DOI: 10.1007/BF00268651
14. Han V.A., Lerner M.I., Myshkin V.F., Ckhe A.A. Development of a reagent-free water purification complex. *Polythematic Online Scientific Journal of Kuban State Agrarian University*, 2013, no. 86 (02), pp. 379–391. (In Russ.)
15. Bakina O.V. *Patterns of transformation of nanopowders of aluminum nitride composition in water solution*. Cand. Diss. Abstract. Tomsk, 2012. 22 p. (In Russ.)
16. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpaa M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 2016, vol. 91, pp. 156–73. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008
17. Kalia S., Thakur K., Celli A., Kiechel M., Schauer C. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, vol. 1 (3), pp. 97–112. DOI: 10.1016/j.jece.2013.04.009
18. Calovi M., Meschini S., Condello M., Rossi S. Innovative code position of a Ag–Al₂O₃ layer: an attractive combination of high durability and lack of cytotoxicity for public space applications. *ACS Omega*, 2022, vol. 7 (29), pp. 25650–25662. DOI: 10.1021/acsomega.2c02872
19. Gordienko M.G., Kon'kova T.V., Menshutina N.V. Influence of composition on the mesoporous structure of the silicagel prepared by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, vol. 79 (1), pp. 59–66. DOI: 10.1007/s10971-016-4015-2
20. Mikhaylov V.I., Krivoschapkina E.F., Bely V.A., Isaenko S.I., Zhukov M.V., Gerasimov E.Yu., Krivoschapkin P.V. Magnetic mesoporous catalytic and adsorption active FeAl₂O₃ films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 284, pp. 225–234. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.003
21. Hojamberdiev M., Daminova S.S., Kadirova Z.C., Sharipov K.T., Mtalo F., Hasegawa M. Ligand-immobilized spent alumina catalyst for effective removal of heavy metal ions from model contaminated water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6(4), pp. 4623–4633. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.070
22. Zolotuhina E.V., Spiridonov B.A., Fedyanin V.I. Water disinfection with nanocomposites based on porous aluminum oxide and silver substances. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 78–85. (In Russ.)
23. Shiyan L.N., Tropina E.A., Machekhina K.I., Gryaznova E.N., Vlasov V.A. *Method of obtaining a model colloid solution*. Patent RF, no. 2502556, 2013. (In Russ.)
24. Clemens K.W., Toca-Herrera J.L. *Colloid chemistry*. Basel, Switzerland, MDPI, 2018. 232 p. DOI: 10.3390/books978-3-03897-460-4
25. Avvakumova N.P., Krivopalova M.A., Zhernov Yu.V. IR-spectroscopic study of humate magnesium and silver peloids. *Samara Federal Research Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (SamSC RAS)*, 2010, vol. 12, no. 1 (8), pp. 2003–2006. (In Russ.)

Information about the authors

Kseniya I. Machekhina, Dr. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; machekhinaKsu@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7142-8827>

Elena N. Gryaznova, Dr. Sc., Engineer, "Rubius Tech", 13/1, Nakhimov avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; elena.gryaznova@rubius.com; <https://orcid.org/0000-0003-0050-4236>

Polina V. Abramova, Dr. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; bozhkopv@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3563-0179>

Aleksey V. Pustovalov, Dr. Sc., Junior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; pustovalov@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5183-2603>

Yuliya Yu. Miroshnichenko, Dr. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; myy@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4208-0304>

Received: 29.02.2024

Revised: 22.04.2024

Accepted: 16.05.2024