



Гулчехра АБДУЛЛАЕВА,  
Старший преподаватель НУУз  
E-mail: abdullayevag615@gmail.com

На основе отзыва ИОНХ, с.н.с. PhD Ибрагимова М.Р.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА С ТВЕРДЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Аннотация

Изучены кинетические особенности процесса сорбции ионов свинца ( $Pb^{2+}$ ) с использованием твёрдых экстрагентов на основе оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). Анализ полученных экспериментальных данных показал, что сорбция соответствует псевдо-второму порядку кинетической модели, что свидетельствует о протекании процесса по механизму химической сорбции (хемосорбции).

**Ключевые слова:** свинец, отработанный катализатор, твердые экстрагенты, импрегнат, дифенилтиокарбазон, пиридилазонафтол, 2-меркаптобензотиазол. сорбция, кинетика, псевдо-второй порядок, внутричастичная диффузия.

## ALYUMINIY OKSIDI ASOSIDAGI QATTIQ EKSTRAAGENTLAR YORDAMIDA QORG'OSHIN IONLARINING SORBSIYA KINETIKASINI O'RGANISH

Annotatsiya

Aluminiy oksidi ( $Al_2O_3$ ) asosidagi qattiq ekstragentlarda qorg'oshin ionlarining ( $Pb^{2+}$ ) sorbsiya jarayonining kinetik xususiyatlari o'rganildi. Olingan eksperimental ma'lumotlarning tahlili natijasida sorbsiya psevd-ikkinchi tartibli kinetik modeliga mos kelishi va jarayon kimyoviy sorbsiya (xemisorbtsiya) mexanizmi orqali amalga oshishini ko'rsatdi.

**Kalit so'zlar:** qorg'oshin, ishlatilgan katalizator, qattiq ekstragentlar, impregnat, difeniltiokarbazon, piridilazonafтол, 2-merkaptobenzotiazol, sorbsiya, kinetika, psevd-ikkinchi tartib, zarracha ichidagi diffuziya.

## STUDY OF THE KINETICS OF SORPTION OF LEAD IONS WITH SOLID EXTRACTORS BASED ON ALUMINUM OXIDE

Annotation

The kinetic characteristics of lead ion ( $Pb^{2+}$ ) sorption using solid extractants based on aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) were investigated. Analysis of the experimental data revealed that the sorption process follows a pseudo-second-order kinetic model, indicating that it proceeds via a chemical sorption (chemisorption) mechanism.

**Keywords:** lead, spent catalyst, solid extractants, impregnate, diphenylthiocarbazone, pyridylazonaphthol, 2-mercaptobenzothiazole, sorption, kinetics, pseudo-second order, intraparticle diffusion.

**Введение.** Загрязнение водных систем ионами свинца ( $Pb^{2+}$ ) представляет серьёзную экологическую и санитарно-гигиеническую проблему из-за его высокой токсичности, способности к биоаккумуляции и устойчивости соединений в окружающей среде. Для удаления даже следовых концентраций свинца перспективным направлением считается использование сорбентов на основе оксида алюминия, обладающих развитой поверхностью, химической стабильностью и возможностью модификации [1].

Среди алюмосодержащих материалов особый интерес представляют активированный  $\gamma-Al_2O_3$  и функционализированные алюминий-оксидные композиции, способные эффективно сорбировать тяжёлые металлы из водных растворов [2]. Механизм сорбции  $Pb(II)$  на поверхности оксида алюминия включает как физическую адсорбцию, так и процессы хемосорбции и ионного обмена. Исследования [3] показали, что на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  происходит последовательное образование поверхностных комплексов, сопровождающееся замедленной релаксацией адсорбционного равновесия.

Современные кинетические исследования сорбции  $Pb(II)$  на алюмосодержащих сорбентах показывают, что поведение процесса часто описывается моделью псевдо-второго порядка, что указывает на химическую природу связывания ионов свинца [4]. При этом скорость сорбции существенно зависит от pH среды, температуры, начальной концентрации  $Pb(II)$  и свойств поверхности сорбента [1].

Новые разработки, основанные на создании твёрдых экстрагентов - материалов, сочетающих свойства сорбентов и экстрагентов, - открывают возможности для повышения селективности и скорости удаления тяжёлых металлов. Например, композит на основе графенового оксида и алюминиевого MOF (MIL-53(Al)) показал высокую ёмкость по  $Pb(II)$  и хорошее соответствие модели псевдо-второго порядка [5]. Аналогичные результаты были получены и для амин-функционализированных нанопроволок  $Al_2O_3$  [6].

Целью исследования является изучение кинетических свойств сорбции ионов свинца ( $Pb^{2+}$ ) из водных растворов на импрегнированных сорбентах, содержащий дифенилтиокарбазон (Dtz), 2-меркаптобензотиазол (MBT) и пиридилазонафтол (PAN).

**Объекты и методы исследования.** Для приготовления растворов использовали  $Pb(NO_3)_2$ . Все реактивы – квалификации х.ч. растворы готовились на дистиллированной воде. В качестве твердых носителей использовали

отработанный катализатор Шуртанского газохимического комплекса, в виде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , представляющий собой гранулы серого цвета. Средние размеры частиц катализатора были 28 мкм, 500 мл контейнер, 500 шаров ( $d=5$  мм), 300 об/мин, 12 ч. В качестве импрегнирующих соединений использовали следующие органические вещества, выступающих в качестве лигандов: дифенилтиокарбазон (Dtz), 2-меркаптобензтиазол (MBT) и пиридилазонафтола (PAN).

Импрегнированные сорбенты были получены по методу, описанному в работах [7, 8]. Полученные сорбенты отмечены следующим образом:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$ .

Кинетику сорбции ионов свинца (II) из водных растворов на импрегнированных сорбентах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), содержащий Dtz, MBT и PAN изучали в статическом режиме. Концентрацию ионов свинца (II) определяли методом ICP-OES (Thermo Scientific iCAP7400 DuoView). Для определения значений параметров использованных моделей проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета Origin Lab Pro.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1. представлены кинетические кривые сорбции иона свинца на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кинетические исследования показывают, что процесс сорбции в течение часа протекает быстрее. Затем наблюдается десорбция в течение 2-8 часов, после 8 часов наблюдается адсорбционное равновесие.

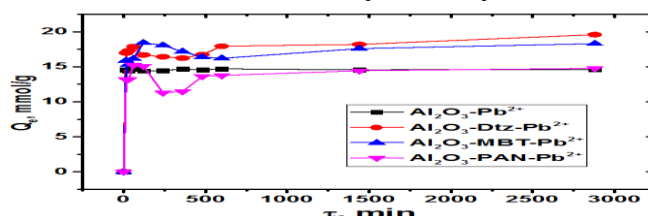


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов свинца сорбентом на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени

Изучение кинетики сорбции позволяет установить механизм взаимодействия модификатора с сорбентом, вклад химической фазы сорбции при заданном составе и определенной температуре. Для сорбентов, удерживаемых хелатообразующими группами, существенный вклад в кинетику сорбции может вносить стадия химической реакции между поглощенными ионами и функциональными группами поглотителя. Для описания кинетических кривых адсорбции используются кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка и уравнения внутричастичной диффузии. Результаты обработки интегральных кинетических кривых поглощения ионов цинка, кадмия и свинца импрегнированными сорбентами по моделям химической кинетики приведены в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры сорбции ионов свинца на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Кинетическая модель	Параметр	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dtz}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MBT}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PAN}$
1 <sup>го</sup> порядка	$Q_e^{\text{exp}}$ (ммол/г)	14,6187	9,3165	9,5097	10,6702
	$Q_e^{\text{calc}}$ (ммол/г)	3,4722	6,2514	5,7695	7,0385
	$k_1$ (мин <sup>-1</sup> )	-0,0828	-0,0436	-0,0041	-0,0999
	$R^2$	0,7049	0,7833	0,5766	0,7490
2 <sup>го</sup> порядка	$Q_e^{\text{calc}}$ (ммол/г)	14,6198	9,2937	9,5328	10,2564
	$k_2$ (г/ммол·мин)	9,3571	23,1552	22,0080	19,0125
	$R^2$	1,0	0,9983	0,9993	0,9850
	$Q_e^{\text{calc}}$ (ммол/г)	1,2003	0,5325	0,7899	0,5384
Диффузия внутри частицы	$k_3$ (ммол/г·мин <sup>-0.5</sup> )	4,886	5,0716	3,8631	5,0889
	$R^2$	0,5772	0,4302	0,4828	0,4368

Линеаризованная форма модели псевдо-первого порядка сорбции ионов металлов на импрегнированных сорбентах на основе отработанного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлена на рис. 2.

По результатам расчета кинетического уравнения первого порядка значения коэффициента корреляции оказались низкими, что свидетельствует о низком качестве линейности. Кроме того, значение  $q_e$ , полученное этим методом, контрастирует с экспериментальным значением. Поэтому реакцию нельзя отнести к категории первого порядка. Все значения коэффициентов корреляции оказались чрезвычайно высокими, что свидетельствует о наилучшем качестве линеаризации. Кроме того, расчетные значения  $q_e$  очень хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 1). Этот результат указывает на то, что процесс адсорбции лучше соответствует модели псевдо-второго порядка.

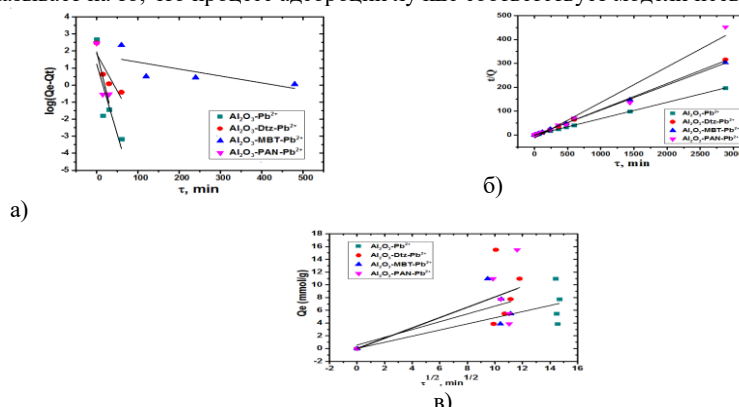


Рис. 2. Зависимости " $\ln(Q_e - Q_t)$ " (а) и " $Q/(1-Q)$ " (б) для кинетических моделей псевдо-первого (а), псевдо-второго порядка (б) и  $Q_e - \tau^{1/2}$  (в) сорбции иона свинца на сорбенте  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для выяснения механизма сорбции ионов Pb (II) на иммобилизованных сорбентах на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  экспериментальные данные также были изучены с использованием модели внутричастичной диффузии. Внутричастичная диффузия показывает, что процесс адсорбции происходит в три этапа следующим образом [9] массоперенос через

внешний пограничный слой жидкости, окружающий частицу снаружи; адсорбция на участке поверхности (внутренняя или внешняя) и энергия будут зависеть от процесса связывания (физического или химического), этот этап часто считается чрезвычайно быстрым диффузия молекул адсорбата к месту адсорбции либо посредством процесса диффузии через поры, заполненные жидкостью, либо посредством механизма диффузии на твердой поверхности.

На рис. 2. показано, что зависимость  $q_e$  от  $t^{0.5}$  была многолинейной, это указывает на то, что более чем один лимитирующий этап повлиял на поглощение ионов  $Pb(II)$  на сорбентах. Судя по этим графикам, процессы адсорбции на трех стадиях состоят из двух фаз, это позволяет предположить, что внутричастичная диффузия не является лимитирующей стадией для всей реакции [10]. Начальная часть графика указывает на внешний массоперенос, тогда как вторая линейная часть обусловлена внутричастичной диффузией. Из-за двойного характера внутричастичной диффузии (как пленочной, так и внутричастичной) модель Бойда использовалась для определения того, является ли основной лимитирующей стадией сопротивления массопереносу тонкая пленка, окружающая частицу адсорбента, или сопротивление диффузии внутри пор. Из рисунков видно, что графики были линейными и не проходили через начало координат, что указывает на управляемый механизм внешнего массопереноса (пленочной диффузии).

Значения коэффициентов корреляции  $R^2$  для каждого сорбента сравнивались для создания модели, оптимально описывающей сорбцию ионов свинца импрегнированными сорбентами. Сравнивая значения коэффициентов детерминации  $R^2$  в таблице, было установлено, что для свинца модели псевдо-первого порядка их значение находятся в пределах 0,57-0,78. Для модели псевдо-второго порядка значение  $R^2=0,98-1,0$ .

**Вывод.** Проведённые исследования кинетики сорбции ионов свинца ( $Pb^{2+}$ ) с твёрдыми экстрагентами на основе оксида алюминия показали, что данные материалы обладают высокой сорбционной активностью и устойчивостью к действию внешних факторов. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с моделью псевдо-второго порядка, что указывает на хемосорбционный механизм взаимодействия между ионами металла и активными центрами поверхности сорбента.

Таким образом, твёрдые экстрагенты на основе оксида алюминия можно рассматривать как перспективные материалы для селективного удаления ионов свинца из природных и сточных вод. Их высокая скорость сорбции, химическая стойкость и возможность регенерации делают их эффективными для практического применения в процессах очистки воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Islam, M. A., Morton, D. W., Johnson, B. B., Angove, M. J. (2018). Metal ion and contaminant sorption onto aluminum oxide – a review. *Environmental Science & Technology*, 52(9), 5131–5145.
2. Strawn, D. G., & Sparks, D. L. (1998). Kinetics and mechanisms of  $Pb(II)$  sorption and desorption at surfaces of aluminum (hydr)oxides. *Environmental Science & Technology*, 32(17), 2329–2335.
3. Hachiya, K. (1979). Study of the kinetics of adsorption–desorption of lead(II) ions on  $\gamma$ -aluminum oxide surface by relaxation techniques. *Journal of Physical Chemistry*, 83(19), 2439–2443.
4. Huang, Y. H., et al. (2007). Adsorption thermodynamic and kinetic studies of  $Pb(II)$ : Comparison of kinetic models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(8), 2475–2482.
5. Chowdhury, T., et al. (2021).  $Pb(II)$  adsorption from aqueous solution by an aluminum-based MOF (MIL-53(Al)) and GO nanocomposite. *Materials Advances*, 2, 1950–1961.
6. Houston, A. H., et al. (2023). Amino-functionalized alumina nanofibers for the removal of  $Pb(II)$  ions from water. *Minerals*, 13(5), 654.
7. Sharipov K.T., Daminova S.S., Kadirova Z.C., Esbergenova B.Z., Khaltursunov E., Hojamberdiev M. Maximizing the zinc ions removal by organic ligand-stabilized conjugate polystyrene macronet material // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 153. – P. 104523.
8. Daminova S.S., Kadirova Z.C., Sharipov K.T., Stoyko O.V., Chepulsky S.A., Adewuyi A., Hojamberdiev M. Diisopropylthiophosphoric acid-impregnated macroporous non-ionogenic styrene-divinylbenzene polymeric sorbent (Porolas) for effective copper extraction // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2017. – V. 55. – P. 204-214.
9. Nethaji S., Sivasamy A., Mandal A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass // *International journal of environmental science and technology*. – 2013. – V. 10. – P. 231-242.
10. Djeribi R., Hamdaoui O. Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick // *Desalination*. – 2008. – V. 225. – N 1-3. – P. 95-112.