



Гулчехра АБДУЛЛАЕВА,  
Старший преподаватель НУУз  
E-mail: abdullahayevag615@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, пиридиазонафтоль, 2-меркаптобензотиазол. сорбция, кинетика, псевдо-второй порядок, внутричастичная диффузия.

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

### Annotatsiya

Alyuminiy 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 psevdo-ikkinchi tartibli kinetik modeliga mos kelishi va jarayon kimyoviy sorbsiya (xemisorbsiya) mexanizmi orqali amalga oshishini ko'rsatdi.

**Kalit so'zlar:** qorg'oshin, ishlatalgan katalizator, qattiq ekstragentlar, impregnat, difeniltiokarbazon, piridilazonaftol, 2-merkaptobenzothiazol, sorbsiya, kinetika, psevdo-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 активированная  $\gamma$ - $Al_2O_3$  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 нанофибр  $Al_2O_3$  [6].

Целью исследования является изучение кинетических свойств сорбции ионов свинца ( $Pb^{2+}$ ) из водных растворов на импрегнированных сорбентах, содержащий дифенилтиокарбазон (Dtz), 2-меркаптобензотиазол (МВТ) и пиридиазонафтоль (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 твёрдых носителей использовали

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

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

Кинетику сорбции ионов свинца (II) из водных растворов на импрегнированных сорбентах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), содержащий Dtz, МВТ 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.

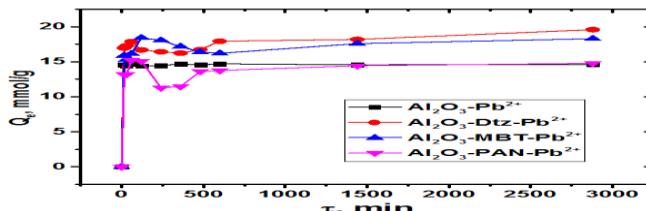


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов свинца сорбентом на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени

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	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dtz	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -МВТ	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -PAN
Экспериментальные данные	$Q_e^{\text{obs}}$ (ммоль/г)	14,6187	9,3165	9,5097	10,6702
	$Q_e^{\text{calc}}$ (ммоль/г)	3,4722	6,2514	5,7695	7,0385
1 <sup>o</sup> порядка	$k_1$ (мин <sup>-1</sup> )	-0,0828	-0,0436	-0,0041	-0,0999
	$R^2$	0,7049	0,7833	0,5766	0,7490
2 <sup>o</sup> порядка	$Q_e^{\text{calc}}$ (ммоль/г)	14,6198	9,2937	9,5328	10,2564
	$k_2$ (г/ммоль/мин)	9,3571	23,1552	22,0080	19,0125
	$R^2$	1,0	0,9983	0,9993	0,9850
Диффузия внутри частицы	$Q_e^{\text{calc}}$ (ммоль/г)	1,2003	0,5325	0,7899	0,5384
	$k_3$ (ммоль/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.

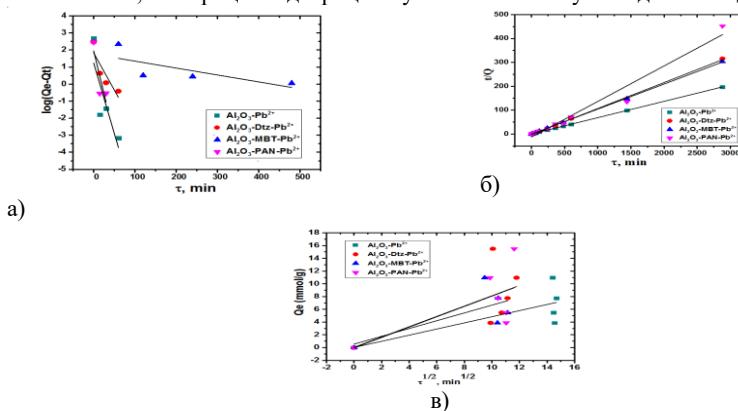


Рис. 2. Зависимости “ $\ln(Q_e-Q_t)$ ” (а) и “ $Q/(1-Q)$ ” (б) для кинетических моделей псевдо-первого (а), псевдо-второго порядка (б) и  $Q_e - t^{1/2}$  (в) сорбции иона свинца на сорбенте  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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  $qe$  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 находится в пределах 0,57-0,78. Для модели псевдо-второго порядка значение  $R^2=0,98-1,0$ .

**Заключение.** 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

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Houston, A. H., et al. (2023). Amino-functionalized alumina nanofibers for the removal of Pb(II) ions from water. *Minerals*, 13(5), 654.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.