

На правах рукописи

Кузнецова Ирина Андреевна

**ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГУМИНОВОЙ
СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ВЕРХОВОГО ТОРФА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Архангельск - 2015

Работа выполнена в лаборатории химии растительных биополимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук

Научные руководители:

заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор
Боголицын Константин Григорьевич

кандидат химических наук **Ларионов Николай Сергеевич**

Официальные оппоненты:

Рощин Виктор Иванович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», заведующий кафедрой химии древесины и лесохимических продуктов, 05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки древесины; химия древесины

Лодыгин Евгений Дмитриевич, кандидат биологических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, старший научный сотрудник лаборатории химии почв, 03.00.27 - Почвоведение

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет», г. Барнаул.

Защита состоится «02» октября 2015 года в __ч. __ мин.

на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 при ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» (САФУ) по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова» и на сайте www.narfu.ru.

Автореферат разослан «__»_____ 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Т.Э. Скребец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Для территории Российской Федерации характерна большая распространенность болотных массивов, особенно в зоне умеренного климата. Верховые болота Северо-Запада Российской Федерации ввиду однородности состава и широкого распространения являются перспективным источником недорогого сырья для получения промышленных сорбентов.

Вместе с тем, такие свойства торфа, как многокомпонентный и полифункциональный состав, обеспечивающие возможность реализации различных механизмов связывания поллютантов, затрудняют теоретическое прогнозирование сорбционных свойств торфа по отношению к ТМ и делают необходимым экспериментальное изучение сорбции приоритетных неорганических поллютантов – тяжелых металлов.

Помимо этого, перспективным представляется поиск новых возможностей модификации данных материалов с помощью создания полиэлектролитных комплексов с улучшенными сорбционными характеристиками. Источником таких матриц могут выступать торф и его полимерные компоненты.

В связи с этим представляет интерес оценка сорбционной способности как самой полимерной матрицы торфа, так и ее основного компонента - гуминовых кислот по отношению к ТМ, и оценка их вклада в сорбционную способность торфа, а так же модификация ГК с целью получения эффективного биоразлагаемого сорбента ТМ.

Цель

Цель работы: установление основных закономерностей и механизмов сорбции полимерной матрицей торфа и ее компонентами приоритетных поллютантов – тяжелых металлов (на примере Pb^{2+} и Cd^{2+}), а так же разработка способа получения высокоэффективного углеродсодержащего сорбента тяжелых металлов на основе природных биополимеров.

Задачи

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- 1). Охарактеризовать компонентный, элементный и функциональный состав верхового торфа, а так же элементный и функциональный состав, структуру и поверхностно-активные свойства его основного компонента – гуминовых кислот.
- 2). Определить основные физико-химические и термодинамические параметры сорбционных процессов, протекающих в системе «верховой торф – ионы тяжелого металла» в статических и динамических условиях. Оценить применимость модели реактора идеального вытеснения для описания процесса сорбции ТМ торфом в динамических условиях.
- 3). Определить вклад компонентов полимерной матрицы торфа в процесс сорбции, установить взаимосвязь между структурой и адсорбционной способностью верхового торфа и гуминовых кислот.
- 4). Изучить влияние основных факторов (ионная сила, рН) на процесс сорбции тяжелых металлов ГК в статических условиях.
- 5). Разработать метод модификации ГК природными полимерами (на примере хитозана) с целью получения эффективного сорбента; дать сравнительную характеристику состава, структуры и сорбционной способности полученного полиэлектролитного комплекса.

Научная новизна

Получены новые сведения об особенностях компонентного состава и сорбционных свойств верхового торфа Европейского Севера России:

установлен механизм иммобилизации ТМ торфом, оценено распределение форм изучаемых тяжелых металлов между фазами системы, определен вклад основного компонента торфа – гуминовых кислот – в процесс сорбции.

Получены новые данные о структуре и свойствах полиэлектролитного комплекса на основе гуминовых кислот и хитозана и установлены основные закономерности взаимодействия комплекса с ионами тяжелых металлов (на примере Pb^{2+} и Cd^{2+}).

Практическая значимость

Предложен низкочастотный метод получения эффективного, биоразлагаемого, устойчивого в широком диапазоне рН сорбента ТМ на основе возобновляемого сырья: гуминовых кислот верхового торфа и хитозана.

На защиту выносятся

- Состав и сорбционные свойства по отношению к ТМ (статические и динамические условия) нативного торфа Европейского Севера России.
- Состав и сорбционные свойства по отношению к ТМ ГК верхового торфа Европейского Севера России.
- Влияние ионной силы и рН раствора на сорбционную способность гуминовых кислот.
- Вклад гуминовых кислот в сорбционную способность торфа.
- Структура и сорбционные свойства по отношению к ТМ нового сорбента на основе ГК и хитозана.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в формулировке целей и задач исследования, интерпретации данных и подготовке публикаций по теме диссертации. Экспериментальные данные были получены автором лично или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XIV Молодежная школа-конференция по органической химии (Екатеринбург, 2011); IV Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2011); VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012); II международная конференция СНГ МГО по гуминовым инновационным технологиям «Природные и синтетические наночастицы в технологиях очистки вод и почв» (Москва, 2012); V Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2013).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 научных трудов, из них 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей 3 раздела, выводов и списка литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включая 40 рисунков и 21 таблицу. Список литературы содержит 199 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре представлена краткая характеристика торфа и его органического вещества как природных сорбентов неорганических поллютантов. Рассмотрены виды, функции, компонентный и химический состав торфов разного происхождения, проанализирована распространенность торфяных ресурсов на Северо-западе Европейской части России и практика применения торфа и его модификаций в качестве сорбента приоритетных тяжелых металлов. Рассмотрены гумусовые вещества как основной компонент органического

вещества торфа: дана характеристика гумусовых веществ и оценена возможность модификации гуминовых кислот. Представлены современные представления о сорбционных свойствах торфа и гуминовых кислот.

В методической части описаны материалы, методы и методики, а так же представлены сведения о применяемом оборудовании. В качестве объектов исследования использовали: -репрезентативный образец верховой торфяно-болотной почвы низкой степени разложения, отобранный на Иласском болоте с глубины 0-20 см, на территории, не подверженной антропогенному воздействию; - выделенные из торфа гуминовые кислоты в соответствии с общепринятой схемой (Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л., 1969); полиэлектролитный комплекс на основе гуминовых кислот и хитозана молекулярной массой 30 кДа (ТУ 9289-002-11418234, ЗАО «Биопрогресс»).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЕРХОВОГО ТОРФА ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ

1.1 Характеристика структуры и состава верхового торфа

Торфяные ресурсы России размещены крайне неравномерно. Северный экономический район, включающий республики Карелия и Коми, а так же Архангельскую, Вологодскую, Мурманскую области и Ненецкий АО, занимает второе место по запасам торфяных ресурсов, которые составляют 40,5 млрд. т. (Косов В.И., 2005). Особенностью верховых болот Архангельской области является высокая однородность олиготрофной торфообразующей растительности (*Sphagnum fuscum*, *Sphagnum magellanicum*, *Sphagnum angustifolium* и др.) (Соколов О.М. и др., 2000).

Одним из наиболее представительных верховых болот является Иласское верховое болото (Архангельская область, Приморский район), торф которого относится к моховому типу. Моховой покров болота представлен сфагнумом, преимущественно бурым, в травяно-кустарничковом ярусе доминируют вереск, морошка, голубика. В большинстве случаев при изучении торфа в целях определения его ресурсного потенциала основное внимание уделяется его степени разложения, компонентному и элементному составу, в то время как функциональный состав торфа остается без рассмотрения. В то же время большое количество и разнообразие функциональных групп в твердых компонентах позволяет рассматривать торф как многокомпонентный, слабокислотный, полифункциональный, высокодисперсный природный органический сильно-

Таблица 1 – Характеристика состава верхового торфа

Компонентный состав, % асв				
Экстрактивные вещества	Гумусовые кислоты	Гуминовые кислоты	Фульвовые кислоты	Зольные элементы
2,19±0,38	54,07±1,15	8,32±0,15	45,75±1,16	3,76±0,01
Элементный состав, % асв				
Углерод	Кислород	Водород	Зольные элементы	
58,60±1,70	31,96±1,60	5,98±0,80	3,76±0,01	
Функциональный состав, % асв				
-COOH		-OH _{фен} *		-COOH + -OH _{фен}
2,21±0,12		0,84±0,04		3,05±0,15

Примечание * - фенольные гидроксилы

набухающий ионообменник (Гамаюнов Н.И. и др., 1987). Состав и структура торфа обеспечивают его высокую реакционную способность (таблица 1). Особенностью компонентного состава торфа верховых болот Архангельской области является

высокое содержание фульвовых кислот, что обеспечивает их высокое содержание в поверхностных водах (Лазарева Е.В. и др., 2009). Атомное соотношение углерода к водороду для торфа Архангельской области составило 0,82, в то время как, например, для верхового торфа Кемеровской области (Крапивинское месторождение) данное соотношение составило 0,68 (Сивакова Л.Г. и др., 2011), что может быть обусловлено преобладанием в композиционной структуре торфа компонентов ароматической природы.

1.2 Сорбционные свойства верхового торфа

1.2.1 Исследование сорбционных свойств различных фракций торфа в статических условиях

С целью установления влияния фракционного состава торфа на его сорбционные свойства была исследована сорбционная способность его фракций в статических условиях при $t=20^{\circ}\text{C}$. Навеску торфа выдерживали в заданном

Таблица 2 – Коэффициенты уравнения Ленгмюра и степень извлечения ионов свинца (II) и кадмия (II)

Фракция, мм	Свинец (II)			
	A_{∞} , ммоль/г	K , ммоль ⁻¹	R^2	Степень извлечения, %
<0,10	2,30	131,75	0,9914	98,8-99,9
0,10-0,25	2,27	67,11	0,9734	98,0-100
0,25-0,50	2,39	47,62	0,9847	97,9-99,9
0,50-1,00	2,42	37,03	0,9702	98,0-100
Фракция, мм	Кадмий (II)			
	A_{∞} , ммоль/г	K , ммоль ⁻¹	R^2	Степень извлечения, %
<0,10	2,57	8,47	0,9308	95,2-99,8
0,10-0,25	2,44	15,15	0,9523	95,7-99,9
0,25-0,50	2,45	9,52	0,8648	95,7-99,9
0,50-1,00	2,57	7,09	0,7992	95,7-99,9

объеме дистиллированной воды для набухания, после чего приливали раствор известной концентрации ГМ, выдерживали 12 часов и фильтровали через стеклянный фильтр пористостью 100. Равновесную концентрацию определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра NovAA 350, AnalytikJena. Диапазон исходных концентраций ГМ составил 1,3-12,6 ммоль Pb²⁺/л и 1,3-13,5 ммоль Cd²⁺/л. Исходя из величин предельной адсорбции (расчет проведен по уравнению Ленгмюра, таблица 2), определенных для фракций торфа, можно утверждать, что размер фракций не оказывает существенного влияния на адсорбционную способность торфа и поверхностная адсорбция не вносит значимого вклада в величину суммарной адсорбционной способности торфа.

1.2.2 Определение термодинамических параметров сорбции ионов тяжелых металлов торфом

Исследование сорбционной способности торфа с целью установления термодинамических параметров процесса проводили по выше описанной методике при термостатировании.

Положительные значения изменения энтальпии сорбции для обоих ионов свидетельствуют об эндотермическом характере адсорбции на торфе, что может быть связано с протеканием процессов химической адсорбции. Большое количество тепла расходуется на разрушение гидратной оболочки ионов, после чего они могут диффундировать во внутриассоциатный раствор (Nunes L.M. et al, 1999) и адсорбироваться на активных центрах. По величине ΔH (<42 кДж/моль)

Таблица 3 – Термодинамические показатели сорбции Pb²⁺ и Cd²⁺ торфом

Показатель	Pb ²⁺	Cd ²⁺
ΔH , кДж/моль	10,7±0,6	20,9±1,1
ΔS , Дж/моль	89±6	116±6
$\Delta G(298)$, кДж/моль	-15,9±0,6	-13,7±1,1

можно утверждать, что лимитирующей стадией адсорбции для обоих металлов является стадия диффузии ионов к сорбенту, а непосредственно адсорбция протекает быстро (Sparks D.L. 1985, 1989, 1995). Разрушение гидратной оболочки ионов

подтверждается положительными значениями изменения энтропии сорбции (Zhao X. et al., 2011). Значение ΔS может быть использовано для идентификации механизма, с которым связана адсорбция. Значения $\Delta S > -10$ Дж/(моль·К) свидетельствуют о диссоциативном механизме адсорбции (Scheckel K.G. et al., 2001), при котором неадсорбированные ионы в растворе находятся в более упорядоченном состоянии, чем после адсорбции. Изменение энтропии процесса положительно для обоих металлов, т.е. в обоих случаях наблюдается диссоциативный механизм адсорбции.

Изменение свободной энергии Гиббса отрицательна в широком диапазоне температур, что указывает на самопроизвольность процесса (Andrabi S.M.A., 2011).

1.2.3 Исследование сорбционных свойств торфа в динамических условиях

Благодаря высокой удельной поверхности и способности торфа к сорбционно-ионообменным и гидрофобным взаимодействиям он привлекает внимание как недорогой (Allen S.J. et al., 1994) и эффективный сорбент тяжелых металлов (Kuziol J., 2002, Qin F. et al., 2006) их органических комплексов (Scagnossi A. et al, 2005).

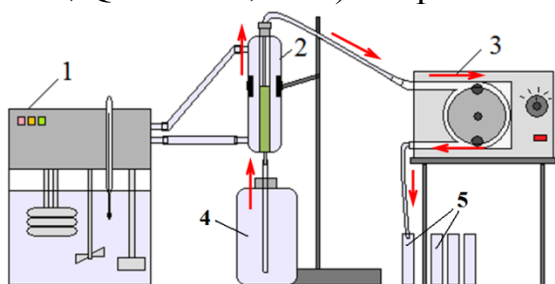


Рисунок 1 – Схема установки: 1-термостат, 2-термостатируемая колонка, 3- перистальтический насос, 4 – исходный раствор, 5 – пробирки для отбора элюата.

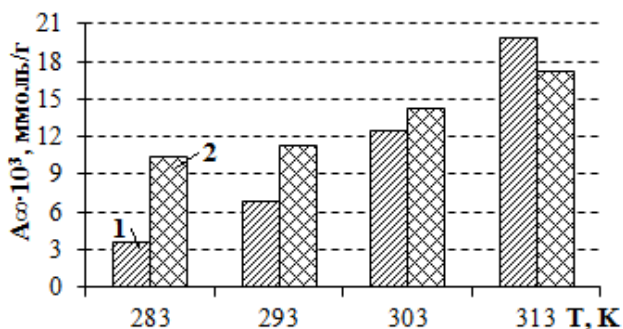


Рисунок 2 – Величины предельной адсорбции (1)Pb²⁺ и (2) Cd²⁺ торфом в динамических условиях

объяснить протеканием процессов физической адсорбции, более ярко выраженной для кадмия по сравнению со свинцом при пониженной температуре (283 и 293 К).

1.2.4 Математическая модель сорбционных процессов в динамических условиях

Наиболее эффективным методом удаления невысоких концентраций ТМ из водных сред является ионный обмен в колонках. При моделировании подобных процессов чаще всего используют стехиометрический подход, при котором количество зараженных частиц, связанных ионообменником, будет равно количеству высвободившихся частиц того же заряда. Предложен широкий круг моделей, описывающих ионный обмен в динамических условиях (Kaczmariski K. et al., 2001, Cheung C.W. et al, 2001, Silva V.M.T.M. et al, 2006, Yilmaz I. et. al., 2007), в то же время, физическая и химическая сорбция не находят в них своего отражения.

$$c/c_0 = e^{-\xi} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\xi u}) du + e^{-(\tau+\xi)} I_0(2\sqrt{\tau\xi}) \quad (3.3)$$

$$\tau = k(t - z/v), \quad (3.4)$$

$$\xi = \frac{kK}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right), \quad (3.5)$$

где c, c_0 – концентрация сорбата в жидкой фазе и на входе в проточный реактор, соответственно;

ξ – безразмерная длина колонки;

τ – безразмерное время;

u – линейная скорость твердой фазы в противоточной системе;

k – коэффициент внешнедиффузного переноса, c^{-1} ;

K – безразмерная константа Генри;

t – время, с;

z – расстояние от входа в колонку;

v – внутривязовая скорость жидкости.

Еще одним недостатком таких моделей является тот факт, что они не учитывают явления физического массопереноса в колонке, что, при условии высокой интерстициальной скорости потока и (или) низкой скорости адсорбции, приводит к значительному снижению в разнице концентраций сорбируемого компонента на входе и выходе колонки, что приводит к большой ошибке определения кинетического параметра системы. Предлагаемая модель динамики сорбции учитывает два процесса: конвективный перенос ионов металлов с потоком жидкости через

колонку с сорбентом и распределение ионов металлов между двумя фазами (подвижной жидкой и неподвижной твердой) и описывается системой уравнений модели реактора идеального вытеснения (перемешивание отсутствует) (Rodrigues A.E. et al., 1981, Anzelius A. et al., 1926, Furnas C.C. et al., 1938, Nusselt W., 1930, Klinkenberg A., 1954).

Таблица 4 – Параметры сорбционных систем

Т, К	Pb ²⁺		Cd ²⁺	
	К, мл/мл	k, 1/с	К, мл/мл	k, 1/с
283	18,0	0,018	18,8	0,065
293	25,1	0,019	39,0	0,006
303	23,7	0,047	36,1	0,007
313	27,1	0,022	49,8	0,011

Параметры сорбционной системы определяли методом нелинейной регрессии численного решения модели, подробно описанной в (Ruthven D.M., 1984), относительно экспериментальной динамической выходной кривой (таблица 4). Исходя из представленных на рисунке 3

теоретически рассчитанных кривых динамической сорбции можно сделать вывод о том, что данная теория удовлетворительно описывает экспериментально полученные данные.

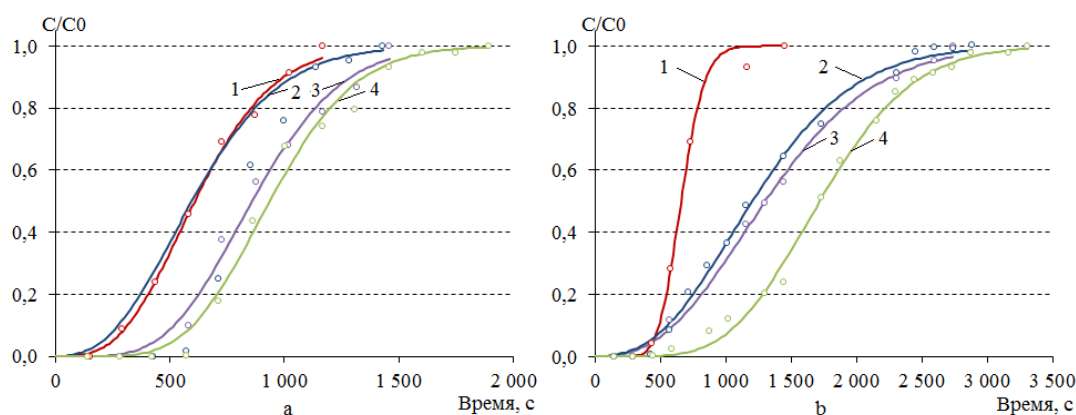


Рисунок 3 – Экспериментальная (круглые маркеры) и теоретическая (сплошная кривая) зависимости отношения содержания ионов (а) Pb²⁺ и (б) Cd²⁺ в элюате к исходному от времени работы колонки при температурах: 1 – 283 К, 2 – 293К, 3 – 303 К, 4 – 313 К.

1.2.5 Установление основных закономерностей взаимодействия ионов тяжелых металлов с торфом

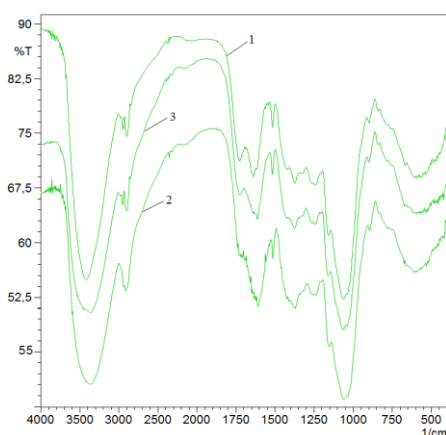


Рисунок 4 – ИК-спектры: 1- исходного торфа; 2 – торфа после контакта с раствором соли Pb^{2+} ; 3 – торфа после контакта с раствором соли Cd^{2+}

С целью установления механизма взаимодействия верхового торфа и тяжелых металлов были получены ИК-спектры (с использованием ИК-фурье-спектрометра IRAFFINITY-1) исходного торфа и торфа после контакта с растворами солей металлов (рисунок 4). Анализ спектра исходного образца торфа показал, что в нем присутствуют полосы поглощения, характеризующие наличие карбоксильных (1718 см^{-1}) и гидроксильных групп (3412 см^{-1}), что позволяет предположить возможность связывания ТМ верховым торфом по механизмам ионного обмена и комплексообразования. Снижение интенсивности поглощения характеристической полосы $COOH$ -группы (1718 см^{-1}) и появление новых полос, характерных для карбоксилатной группировки (1580 и 1375 см^{-1} у образца №3 Pb и образца №2 Cd 1373 см^{-1}) позволяет предположить, что часть ионов ТМ связывается карбоксильной группой в хелатный комплекс. При этом снижение интенсивности характерных полос для образца №3 (свинец) было более значительным, чем для образца №2 (кадмий).

Таким образом, взаимодействие ионов ТМ и верхового торфа происходит за счет образования комплексов металла с участием их карбоксильных и гидроксильных групп и ионного обмена.

1.2.6 Распределение ионов металлов в системе «торф-раствор соли тяжелых металлов»

Известно, что в естественных условиях часть органического вещества торфа находится в растворенном состоянии. ТМ в торфе распределены между жидкой и твердой фазами, причем в жидкой фазе могут находиться как свободные ионы ТМ, так и их водорастворимые комплексы.

В целях установления распределения металлов между этими тремя состояниями было определено содержание ТМ в торфе после эксперимента в колонке методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра LabCenter XRF-1800). При известном содержании свободных форм тяжелых металлов в растворе (определено методом потенциометрии с помощью иономера Эксперт-001) и тяжелых металлов в фазе торфа была рассчитана доля тяжелых металлов, связанных в комплекс водорастворимыми органическими кислотами торфа (рисунок 5). Свинец (II), ввиду способности формировать довольно стабильные хелаты с органическими лигандами, содержащими донорские атомы S, N, O (Мур Дж. В., Рамамурти С., 1987) в большей степени связывается

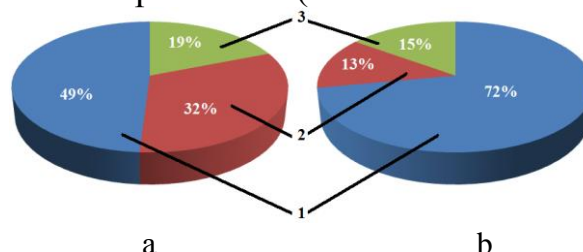


Рисунок 5 – Распределение ионов (а) Pb^{2+} и (б) Cd^{2+} : 1 – твердая фаза, 2 – водорастворимые комплексы с фульвокислотами торфа, 3 – свободные ионы

органическими кислотами, чем кадмий (II), что подтверждается полученными данными.

Распределение ионов между свободной, закомплексованной ГФК формами и связанной торфом формой составляет для Pb^{2+} и Cd^{2+} следующие соотношения: 1,0:1,7:2,6 и 1,2:1,0:5,5 соответственно, откуда следует, что значительная часть ионов ТМ связывается полимерной матрицей торфа.

Подробная характеристика состава и сорбционных свойств немодифицированного верхового торфа Европейского Севера России позволяет сделать вывод о значительном потенциале использования торфа в качестве (а) источника получения ценных компонентов (доля гумусовых кислот $54,07 \pm 1,15\%$) и (б) сорбента тяжелых металлов (сорбционная способность достигает значений 2,42 ммоль/г для Pb^{2+} и 2,57 ммоль/г для Cd^{2+} , а степень извлечения в статических условиях составляет 95-100%). Установлено, что сорбция ТМ торфом является самопроизвольным эндотермическим процессом ($\Delta G^{Pb(II)}_{283K} = -15,9$ кДж/моль, $\Delta G^{Cd(II)}_{283K} = -13,7$ кДж/моль и $\Delta H^{Pb(II)} = 10,6$ кДж/моль, $\Delta H^{Cd(II)} = 20,8$ кДж/моль). Полученные данные подтверждают сложный механизм сорбции ТМ торфом (раздел 1.3), который является суммой физической, химической сорбции и ионного обмена, обеспечиваемых карбоксильными и фенольными гидроксильными группами торфа (разделы 1.1, 1.2.5).

Предложена математическая модель для описания сорбции ТМ торфом в динамических условиях, учитывающая явления физического массопереноса, что является немаловажным ввиду неоднородности фракционного состава торфа и сложного механизма сорбции ТМ. Исследование компонентного состава торфа и распределения ионов металлов в системе «торф-раствор соли тяжелых металлов» позволяют утверждать, что одним из наиболее активных компонентов торфа являются гуминовые кислоты, что делает необходимым исследование состава и структуры ГК, а так же их свойств в качестве сорбента ТМ и их вклада в процесс сорбции.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЕРХОВОГО ТОРФА

2.1 Характеристика функциональной природы гуминовых кислот верхового торфа

В торфяной почве основная роль в связывании ТМ принадлежит гуминовым веществам (раздел 1.2.1), причем на иммобилизацию металлов сильное влияние оказывает химическая неоднородность, присущая самим гуминовым веществам, и различная селективность (ион-специфичность) связывания разных ионов (Ефимов В. Н., 1986). Гуминовые кислоты, представляющие водонерастворимую фракцию гуминовых веществ, иммобилизуют ионы тяжелых металлов связывая их в твердой фазе, что определяет необходимость изучения особенностей химического строения и структурной организации гуминовых кислот.

Элементный анализ проводили на установке Elementar Vario MicroCUBE. Атомное соотношение Н/С для ГК составляет 1,09 (таблица 5), что свидетельствует о присутствии в структуре исследуемых образцов ГК как ароматических, так и алифатических фрагментов с линейным строением. На основании функционального состава ГК, исследованного хемосорбционным методом, можно утверждать, что ГК характеризуются высоким содержанием функциональных групп и могут участвовать в реакциях ионного обмена и комплексообразования.

Исходя из содержания в торфе гуминовых кислот и данных о функциональном составе, на долю ГК можно отнести 18,1% всех поверхностных карбоксильных групп торфа и 82,8% фенольных гидроксильных групп. Методом обратного потенциометрического титрования были определены

области диссоциации карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, которые характеризуются рКа 4,4 и 9,2 соответственно (таблица 5), что соответствует литературным данным. Среднемассовая молекулярная масса гуминовых кислот по результатам гельхроматографического анализа составила 19,5 кДа.

Элементный состав, %				Атомное соотношение Н/С	
N	C	H	O		
2,3±0,2	51,5±3,9	4,7±0,2	41,5±0,2	1,09	
Функциональный состав, %				рКа	
-COOH + -OH	-COOH	-OH _{фен}	-OCH ₃	-COOH	-OH _{фен}
13,17±1,10	4,81±0,40	8,36±0,83	6,13±0,07	4,4	9,2

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли по изменению электропроводности растворов гумата натрия, а также по дифференциальному графику зависимости поверхностного натяжения от концентрации щелочного раствора гуминовых кислот. ККМ составила 0,25 г/л.

2.2 Сорбционные свойства гуминовых кислот верхового торфа

2.2.1 Исследование влияния ионной силы среды на сорбционные свойства гуминовых кислот

Исследование сорбционных свойств ГК проводили методом потенциометрического титрования. Для определения концентрации ионов

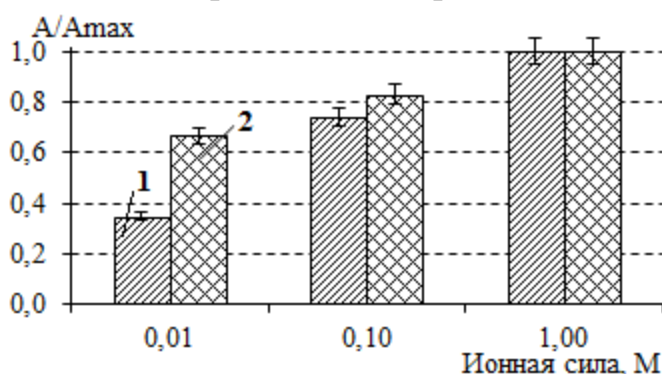


Рисунок 6– Влияние ионной силы на сорбционную способность ГК по отношению к ионам: 1-Pb²⁺, 2-Cd²⁺

способности ГК по отношению к обоим металлам: при увеличении ионной силы в 100 раз прирост сорбционной емкости ГК по отношению к ионам Pb²⁺ составляет 66%, тогда как эта величина для ионов Cd²⁺ не превышает 30%.

Увеличение ионной силы раствора вызывает уменьшение толщины атмосферы ДЭС; это сжатие двойного электрического слоя коллоидных частиц уменьшает его влияние на стабилизацию дисперсных систем, что в свою очередь приводит к возрастанию роли адсорбционных процессов (Лазарева Е.В. и др., 2009).

2.2.2 Исследование влияния рН среды на сорбционные свойства гуминовых кислот

ГК являются полиамфолитами, но, ввиду небольшого содержания основных групп, в растворах ведут себя как слабые поликислоты, поэтому большое влияние на сорбцию ТМ будет иметь рН среды. В рассматриваемом случае смещение рН в щелочную область вызывает увеличение сорбционной способности ГК, что, вероятно, связано с усилением диссоциации кислотных функциональных групп с ростом рН, что приводит к появлению избыточного заряда на поверхности частиц ГК (Ташмухамедова С.А. и др., 1986, Хилько С.Л. и др., 2006). Максимальное извлечение ионов ТМ гуминовыми кислотами в изученном диапазоне рН соответствует рН = 7. При всех изученных значениях

pH и ионной силе раствора сорбционная способность по отношению к ионам свинца выше, чем по отношению к ионам кадмия, что находится в соответствии с хроматографическим рядом вытеснения ионов на ионообменных смолах (Тураев Н.С. и др., 2005).

Таблица 6 – Коэффициенты уравнения Ленгмюра для процесса сорбции ГК ионов Cd^{2+} и Pb^{2+}

pH	Cd^{2+}			Pb^{2+}		
	A_{∞} , ммоль/г	k	R^2	A_{∞} , ммоль/г	k	R^2
4	0,19±0,02	37,6±0,2	0,988	0,80±0,02	74±1	0,984
5	0,61±0,04	8,7±0,1	0,962	0,84±0,01	569±3	0,996
6	0,83±0,06	16,7±1,0	0,995	0,82±0,03	608±1	0,987
7	0,85±0,03	85,5±2,0	0,999	0,90±0,05	219±2	0,990

Высокая степень связывания ионов кадмия (II) и свинца (II) ГК свидетельствует об их ярко выраженных сорбционных свойствах, благодаря которым они имеют высокий потенциал применения в качестве промышленных сорбентов, но существенным недостатком ГК как сорбентов является ограниченный диапазон pH, в котором они находятся в нерастворимом состоянии. Решить данную проблему может помочь модификация гуминовых кислот в целях одновременного повышения их сорбционной емкости и устойчивости в широком диапазоне pH.

2.2.3 Установление основных закономерностей взаимодействия тяжелых металлов с гуминовыми кислотами

Для подтверждения структуры ГК и уточнения механизма связывания ТМ были получены ИК-спектры ГК и продукта их взаимодействия с Cd^{2+} (рисунок 7).

Наличие в составе ГК ароматических колец подтверждается полосами поглощения при длинах волн 1630 cm^{-1} (соответствует колебанию скелетных связей ароматических колец) и в диапазоне 860-730 cm^{-1} (колебания ароматических С-Н связей). Алифатические участки макромолекулы поглощают в диапазоне длин волн 2950-2850 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям алифатических С-Н связей.

Наличие кислородсодержащих функциональных групп приводит к появлению следующих полос поглощения в ИК-спектре ГК:

- 1716 cm^{-1} – колебания связи С=О в карбоксильных и карбонильных группах;
- 1200-1000 cm^{-1} – колебания С-О связей в спиртовых группах;
- ≈ 1200 cm^{-1} – колебания С-О связей в карбоксильных и фенольных группах.

Таким образом, ГК содержат в себе участки алифатической и ароматической природы и значительное число кислородсодержащих групп, что позволяет предположить связывание ими ТМ по механизмам ионного обмена и (или) комплексообразования.

После взаимодействия ГК с раствором ТМ в ИК-спектре исчезает характеристическая полоса поглощения связи С=О в карбоксильной группы и появляются новые полосы, характерные для карбоксилатной группировки (1580 и 1371 cm^{-1}), что позволяет предположить, что часть ионов ТМ связывается карбоксильной группой в хелатный комплекс. Таким образом, взаимодействие ионов ТМ и ГК происходит за счет образования комплексов металла с карбоксильными и гидроксильными группами. Известно, что гуминовые кислоты находятся в торфе в коллоидном и полукolloидном состоянии. Стабилизация коллоидных органических веществ обеспечивается за счет формирования ДЭС, тонкого поверхностного слоя из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, возникающего на поверхности раздела частиц с водной средой (Щукин Е.Д. и др., 2004).

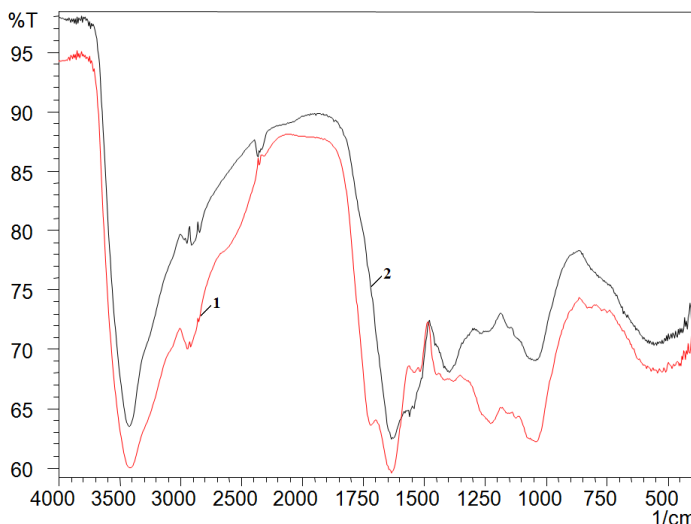


Рисунок 7 – ИК-спектры гуминовых кислот до (1) и после (2) их взаимодействия с раствором соли Cd^{2+}

особенности влияния отдельных факторов сложно, т.к. они тесно взаимосвязаны и изменение одного из них влечет за собой изменение остальных (Коврик С.И. и др., 2012). При взаимодействии щелочных растворов ГК с ионами металлов в зависимости от соотношения металл:ГК могут образовываться как растворимые так и нерастворимые комплексы (Орлов Д.С., 1990, Портнова А.В., 2009). Это связано с тем, что при взаимодействии с катионами часть полярных групп ГК, обеспечивающих вытянутую конфигурацию ее макромолекулы и высокую гидратацию, связываются с ТМ, их отрицательный заряд компенсируется, отталкивание между частями макромолекулы ослабляется, она свертывается и выпадает в осадок (Александрова Л.Н., 1980, Варшал Г.М. и др., 1992). С целью подтверждения применимости описанного механизма взаимодействия ГК с ТМ было проведено определение ζ -потенциала $GKNa$ и металлгуминовых комплексов, а так же размера коллоидных частиц $GKNa$ и $GK-Cd$, полученных при разных соотношениях ТМ: $GKNa$ (0,04-24 для Cd^{2+} и 0,1-39 для Pb^{2+}).

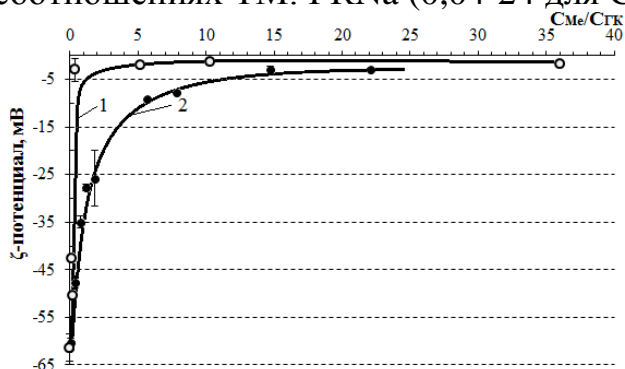


Рисунок 8 – Зависимость ζ -потенциала коллоидных ГК от соотношения содержания ионов ТМ (ммоль/л) к содержанию ГК (г/л): 1 – Pb^{2+} , 2 – Cd^{2+}

На рисунке 8 приведен график зависимости ζ -потенциала коллоидных $GKNa$ от соотношения содержания ионов ТМ (ммоль/л) к содержанию $GKNa$ (г/л). Из графика видно, что уменьшение ζ -потенциала коллоидных частиц в присутствии Pb (II) происходит более интенсивно, чем в присутствии Cd (II), что может быть связано с большим поглощением Pb (II), чем Cd (II) при одинаковом мольном содержании металлов в растворе. Тот факт, что не происходит перезарядки ГК даже при содержании ионов Pb (II), в количестве, превышающем содержание общих кислых групп в несколько раз, говорит о том, что ГК не имеют других участков, способных связывать ТМ, кроме кислородсодержащих групп. Уменьшение ДЭС коллоидных частиц закономерно вызывает изменение их размера. На рисунке 9 представлена зависимость размера частиц от ζ -потенциала $GK-Cd$, важнейшей характеристики ДЭС.

При попадании в систему ионов металлов гуминовые кислоты могут их связывать путем электростатического взаимодействия (с гидратированными катионами) и комплексообразования (с ионами переходных металлов) (Кононова М.М., 1963, Александрова Л.Н., 1980). Состав и свойства МГС зависят от многих факторов (природы катиона, рН среды, соотношений металл:ГК и др.) (Орлов Д.С., 1990, Портнова А.В., 2009) при этом определить

особенности влияния отдельных факторов сложно, т.к. они тесно взаимосвязаны и изменение одного из них влечет за собой изменение остальных (Коврик С.И. и др., 2012). При взаимодействии щелочных растворов ГК с ионами металлов в зависимости от соотношения металл:ГК могут образовываться как растворимые так и нерастворимые комплексы (Орлов Д.С., 1990, Портнова А.В., 2009). Это связано с тем, что при взаимодействии с катионами часть полярных групп ГК, обеспечивающих вытянутую конфигурацию ее макромолекулы и высокую гидратацию, связываются с ТМ, их отрицательный заряд компенсируется, отталкивание между частями макромолекулы ослабляется, она свертывается и выпадает в осадок (Александрова Л.Н., 1980, Варшал Г.М. и др., 1992). С целью подтверждения применимости описанного механизма взаимодействия ГК с ТМ было проведено определение ζ -потенциала $GKNa$ и металлгуминовых комплексов, а так же размера коллоидных частиц $GKNa$ и $GK-Cd$, полученных при разных соотношениях ТМ: $GKNa$ (0,04-24 для Cd^{2+} и 0,1-39 для Pb^{2+}).

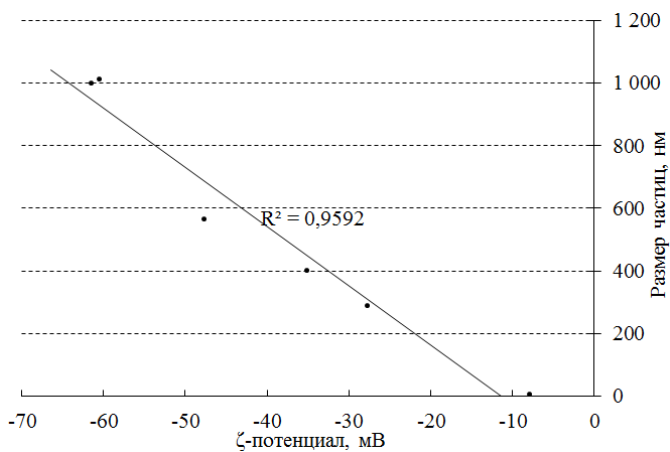


Рисунок 9 – Зависимость размера коллоидных частиц ГК и ГК-Cd от ζ -потенциала

По графикам, представленным на рисунках 8 и 9 видно, что чем больше концентрация металлов в растворе, тем меньше ζ -потенциал коллоидных частиц ГК и их размер. Изменение размеров коллоидных частиц в рассматриваемых системах связано с коагулирующим действием ионов металлов (как следствия уменьшения ДЭС ГК), а не с процессом высаливания, вызываемого десольватацией гидрофильных групп макромолекулы,

так как такое явление наблюдается при концентрациях электролита много большем, чем в случае коагуляции. Критические концентрации высаливания обычно измеряются в единицах молей на литр (Фридрихсберг Д.А., 1984), в то время как наибольшая концентрация электролита в данном случае достигает значения 62,4 ммоль/л.

Таким образом, сорбция гуминовыми кислотами ТМ сопровождается уменьшением ζ -потенциала коллоидных частиц и нарушением их седиментационной устойчивости.

Исчерпывающая характеристика функциональной природы ГК верхового торфа Европейского Севера России позволяет охарактеризовать их как типичные ГК (раздел 1.2.1) с одной стороны, а с другой – как активный компонент торфа, обеспечивающий значительный вклад в его сорбционную способность (содержат 18,1 и 82,8% карбоксильных и фенольных гидроксильных групп торфа соответственно). Амфифильный характер строения и наличие кислородсодержащих групп обеспечивают высокую сорбционную способность ГК по отношению ТМ (до 0,90 ммоль/г для Pb^{2+} и до 0,85 ммоль/г для Cd^{2+}), за счет процессов ионного обмена и комплексообразования, реализуемых карбоксильными и гидроксильными функциональными группами. На сорбционную способность ГК по отношению к ионам Pb^{2+} значительно влияет ионная сила раствора (ее повышение в 100 раз вызывает увеличение сорбции на 66%), в то время как на сорбцию Cd^{2+} большее влияние оказывает рН раствора (увеличение рН с 4 до 7 единиц повышает сорбцию Cd^{2+} ГК почти в 4,5 раза). Связывание ТМ коллоидными ГК происходит посредством нейтрализации отрицательного заряда ДЭС.

Одной из главных проблем использования ГК в качестве промышленного сорбента ТМ является способность ГК к формированию коллоидных систем в нейтральной области рН и растворимость – в щелочной. Решить данную проблему может помочь модификация гуминовых кислот в целях одновременного повышения их сорбционной емкости и устойчивости в необходимом диапазоне рН.

3. СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

3.1 Характеристика состава полиэлектролитного комплекса гуминовые кислоты-хитозан

Хитозан, как и ГК, может в зависимости от условий вступать в реакции комплексообразования, ионного обмена и поверхностной сорбции с катионами за счет карбоксильных, гидроксильных, ацетиламидных и аминогрупп

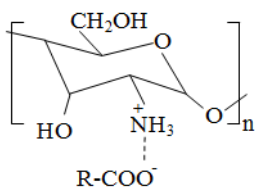


Рисунок 10 – Структура комплекса ГК-ХТ

(Muzzarelli R.A.A., 1977, Косяков В.Н., и др., 2003). В работах (Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Авраменко В.А. и др., 2006, Степнова Е.А., и др., 2009) показано, что образование комплекса ГК-ХТ происходит преимущественно по механизму нейтрализации заряда путем взаимодействия между карбоксильными группами ГК и аминогруппами ХТ (рисунок 10), что подтверждается ИК-спектрометрическим исследованием (рисунок 11).

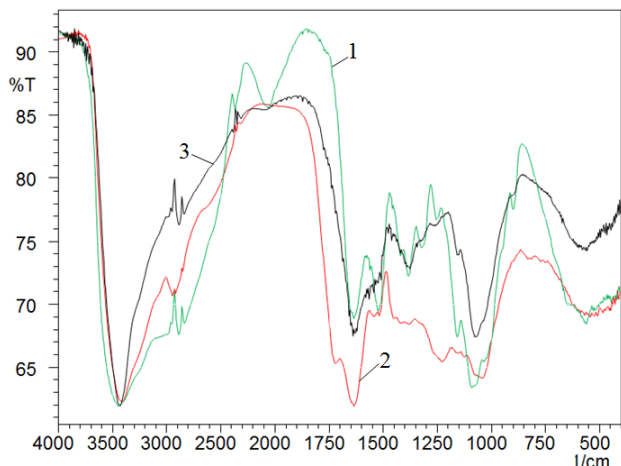


Рисунок 11 – ИК-спектры ХТ (1), ГК (2) и полиэлектролитного комплекса (3) на их основе

ИК-спектр полученного комплекса характеризуется наличием полос поглощения, присущим исходным веществам: ГКNa (полосы поглощения 1630 см^{-1} (соответствует колебанию скелетных связей ароматических колец) и $860\text{-}730\text{ см}^{-1}$ (колебания ароматических С-Н связей)) и ХТ. Полоса поглощения NH-групп ХТ 1635 см^{-1} в ИК-спектре комплекса смещается на 27 см^{-1} в коротковолновую область, так же наблюдается аналогичное смещение полосы поглощения связи С=О карбоксильных и карбонильных

групп, принадлежащих ГК, что свидетельствует о взаимодействии ХТ и ГК.

Таким образом, по сравнению с исходными полимерами полиэлектролитный комплекс ГК-ХТ характеризуется большим разнообразием функциональных групп (гидроксильные, карбоксильные, ацетиламидные), которые позволяют вступать в реакции ионного обмена и комплексообразования.

Оптимальное массовое соотношение компонентов в реакционной смеси составило ГК:ХТ=3:1.

С целью установления изменения морфологических свойств с помощью электронного микроскопа SIGMAVP были получены электронные микрофотографии высушенных на пленке ГКNa (pH=6) и ГК-ХТ (рисунок 12). Структура ГК неравномерна, макромолекулы образуют разные по величине скопления агрегатов (рисунок 12). Средний размер агрегатов ГК составляет $208\pm 38\text{ нм}$. Структура ГК-ХТ более равномерна (рисунок 13), агрегаты не образуют крупных скоплений и характеризуются меньшим линейным размером по сравнению с ГК ($26\pm 5\text{ нм}$), что свидетельствует о процессах компактизации ГК-ХТ вследствие нейтрализации зарядов макромолекул (и подтверждает описанный механизм взаимодействия ГК с ХТ) и позволяет предполагать большую удельную поверхность адсорбции ГК-ХТ по сравнению с ГК. Параметры пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора ASAP-2020. Модификация ГК хитозаном привела к увеличению удельной площади поверхности сорбента на $34,8\%$ и уменьшению среднего диаметра пор на $29,6\%$ (таблица 7). В результате модификации ГК хитозаном, изменилось и распределение объема ($V, \text{ см}^3/\text{г}$) по порам различного диаметра ($D, \text{ нм}$) (рисунки 14 и 15). В обоих случаях наблюдается отсутствие микро (менее 2 нм) и макропор (более 50 нм). При этом более 98% пор ГК больше $6,6\text{ нм}$, а для ГК-ХТ доля таковых составляет чуть более 28% . Для комплекса ГК-ХТ характерно образование меньших по размеру

агрегатов по сравнению с ГК (рисунок 12 и 13), что приводит к увеличению доли пор меньшего диаметра, росту удельной поверхности сорбента и увеличению его сорбционной емкости.

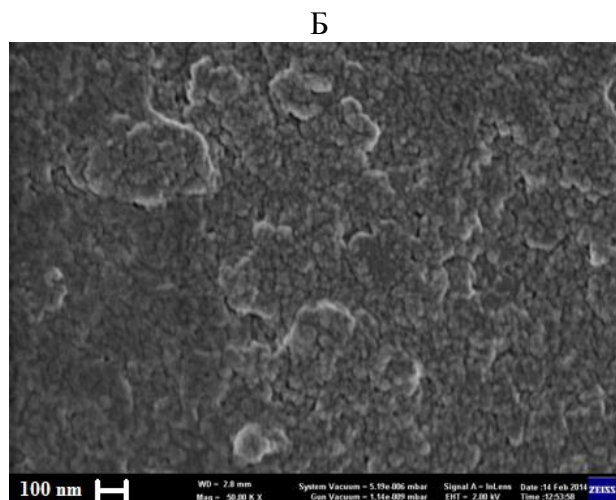
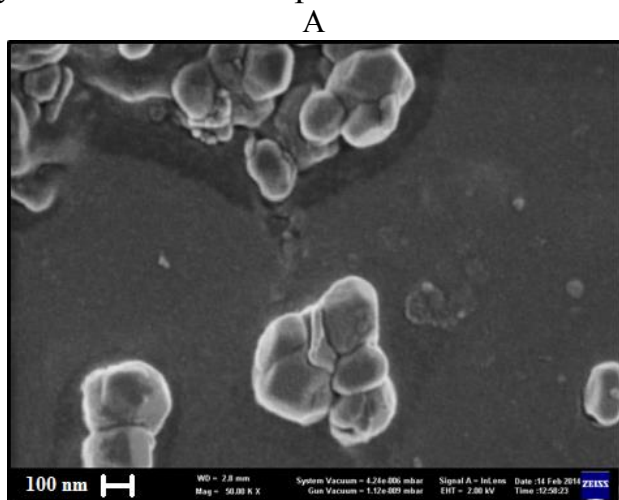


Рисунок 12 – Микрофотографии ГК (а) и ГК-ХТ (б), выполненные с 50000-кратным разрешением

Таблица 7 – Удельная поверхность и средний диаметр пор ГК и ГК-ХТ

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
ГК	0,899±0,028	13,42
ГК-ХТ	1,212±0,020	9,45

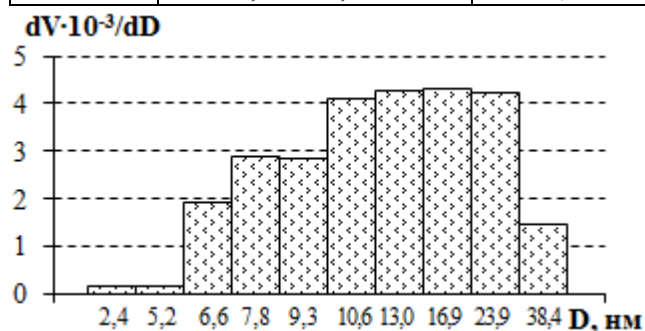


Рисунок 14 – Распределение объема (см³/г·нм) по порам разного диаметра ГК

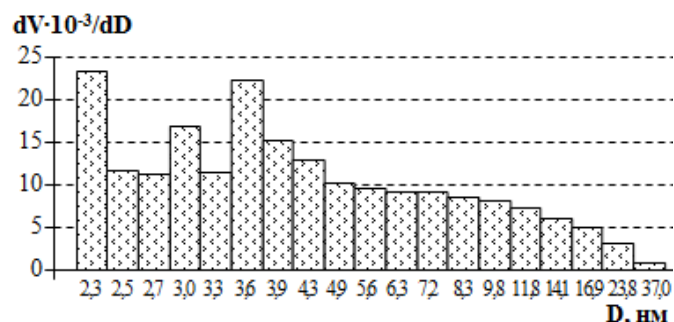


Рисунок 15 – Распределение объема (см³/г·нм) по порам разного диаметра ГК-ХТ

Важной характеристикой сорбента является диапазон рН, в котором сорбент устойчив. Исходя из графика относительного содержания ГКNa, высвободившихся из комплекса ГК-ХТ при его разрушении вследствие изменения рН раствора (рисунок 5.8), можно сделать вывод о том, что комплекс устойчив в растворах с рН от 3 до 9 единиц.

Таким образом, предложен способ получения высокоэффективного биоразлагаемого углеродсодержащего сорбента, отличающегося простотой приготовления и устойчивостью в широком диапазоне рН (3-9).

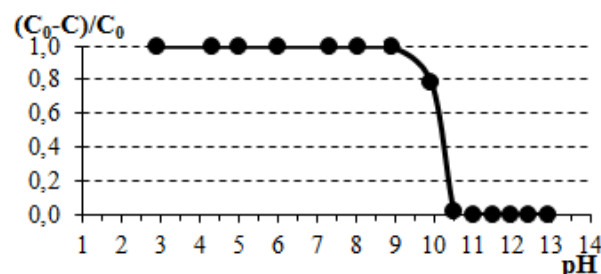


Рисунок 16 – Изменение относительной концентрации ГКNa в растворе при изменении рН

3.2 Сорбционные свойства полиэлектролитного комплекса гуминовые кислоты-хитозан

3.2.1 Исследование сорбционных свойств комплекса гуминовые кислоты-хитозан

Использование ГК как сорбентов для концентрирования ТМ затруднительно, т.к. при рН=6 ГК ионизированы лишь частично и представляют собой дисперсную систему. Для решения этой задачи перспективным представляется метод интерполимерного комплексообразования (раздел 1.2.2). Полиэлектролитный комплекс (ПЭК), полученный на основе ГК и хитозана (ГК-ХТ), обладает преимуществом перед ГК, т.к. он нерастворим в щелочной области рН (6-8) (Братская С. Ю., 2009), что позволяет использовать его в качестве сорбента при очистке воды от ионов ТМ. Кроме того, хитозан отличается высокими сорбционными свойствами, является экологически безопасным, биоразлагаемым (Щукин Е.Д., 2004) и достаточно дешевым сорбентом тяжелых металлов (Грейлих А.В., 2002), т.к. производится из распространенного и воспроизводимого в природе сырья.

В целях установления повышения эффективности ГК после прививки ХТ было проведено сравнительное исследование сорбционной способности ГК и ГК-ХТ.

В таблице 8 приведены значения предельной сорбции и степень извлечения ионов кадмия (II) и свинца (II) ГК и комплексом ГК-ХТ при рН 6,0.

Полиэлектролитный комплекс ГК-ХТ извлекает из водной среды более 90 % ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} . Модификация ГК методом интерполиэлектролитного комплексообразования позволяет повысить их сорбционную емкость по отношению к иону Cd^{2+} практически на 40%, а степень извлечения ионов из раствора при этом возрастает на 11,1%. В то время как по отношению к Pb^{2+} сорбционная емкость возрастает лишь 10%, а степень извлечения – на 1,9%.

Таблица 8 – Характеристика процесса сорбции ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} из раствора ГК и ПЭК ГК-ХТ

Образец	Pb^{2+}		Cd^{2+}	
	A_{∞} , ммоль/г	Степень извлечения, %	A_{∞} , ммоль/г	Степень извлечения, %
ГК	0,82±0,03	95,50±1,00	0,83±0,06	81,80±0,90
ГК-ХТ	0,91±0,05	97,46±0,46	1,15±0,09	92,90±0,40

По результатам сравнения емкости сорбентов (литературные данные), можно утверждать, что полученный комплекс ГК-ХТ обладает выраженным преимуществом, как перед сорбентами близкого состава, так и перед промышленными и минеральными сорбентами.

3.2.2 Установление основных закономерностей взаимодействия тяжелых металлов с комплексом гуминовые кислоты-хитозан

Дополнительно к рассмотренным в главе 1.2.5 механизмам связывания ТМ гуминовыми кислотами, на основе предложенной М. Банури и Г. Венкатесверлу (Bhanoori M. et al., 2000) гипотетической структуры наиболее стойкого и энергетически выгодного хелатного комплекса ХТ- Me^{2+} (Солодовник Т.В. и др., 2006) и структуры комплекса ГК-ХТ, можно предположить образование следующего хелатного комплекса при взаимодействии ГК-ХТ с ионами двухзарядных металлов (рисунок 17). В образовании хелатного комплекса принимают участие кислород гидроксильной группы при С-3 и кислород гетероцикла N-ацетилглюкозамина.

С целью установления основных закономерностей сорбции ТМ комплексом были получены ИК-спектры ГК-ХТ до и после взаимодействия с раствором

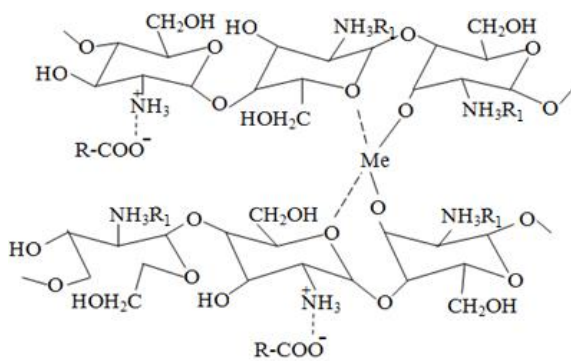


Рисунок 17 – Гипотетическая структура хелатного комплекса ГК-ХТ- Me^{2+}

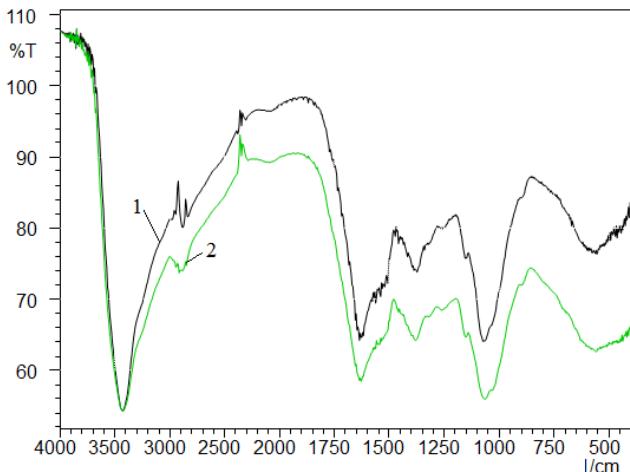


Рисунок 18 – ИК-спектры комплекса ГК-ХТ до (1) и после (2) их взаимодействия с раствором соли Cd^{2+}

соли Cd^{2+} (рисунок 18). Исходя из данных, представленных в разделе 2.1 можно предположить образование хелатных комплексов как с участием COOH -групп гуминовой составляющей комплекса, так и с участием хитозановой составляющей комплекса (рисунок 17). В отношении гуминовой составляющей данное предположение подтверждается исчезновением характерной полосы поглощения COOH -группы и появлением новых полос, характерных для карбоксилатной группировки (1521 и 1375 cm^{-1}). Участие гидроксильных групп ХТ в образовании комплексов ТМ подтверждается снижением интенсивности полос поглощения вторичных спиртовых групп в диапазонах длин волн $1125\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ и $1350\text{-}1260 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, наблюдается снижение интенсивности характерной полосы поглощения внутри- и меж-

молекулярных H -связей в полимерах, что свидетельствует об изменении их структуры в комплексе ГК-ХТ после взаимодействия с раствором соли Cd^{2+} .

Таким образом, комплекс ГК-ХТ способен к ионному обмену и комплексообразованию с ионами ТМ за счет карбоксильных групп ГК и гидроксильных групп ХТ и ГК, что обеспечивает лучшие показатели эффективности по сравнению с немодифицированными ГК и другими сорбентами ТМ.

Показано, что комплекс ГК-ХТ характеризуется значительной сорбционной емкостью ($0,91 \pm 0,05$ и $1,15 \pm 0,09$ ммоль/г по отношению к Pb^{2+} и Cd^{2+} соответственно) и большей удельной поверхностью по сравнению с исходными ГК, а так же обладает такими преимуществами как простота изготовления, возобновляемость и воспроизводимость ресурсов для его производства и способность к биоразложению после использования.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. С применением современных методов анализа выполнены комплексные физико-химические исследования типичного верхового торфа низкой степени разложения, позволившие охарактеризовать его как перспективный источник гумусовых кислот ($54,07 \pm 1,15\%$) – сырья для производства высокоэффективных биоразлагаемых сорбентов – и как эффективный сорбент приоритетных тяжелых металлов (сорбционная способность в статических условиях достигает значений $2,42$ ммоль Pb^{2+} /г и $2,57$ ммоль Cd^{2+} /г).

2. Установлена применимость математической модели реактора идеального вытеснения, учитывающей явления физического массопереноса и сложный механизм сорбции, для описания сорбции тяжелых металлов торфом в динамических условиях; описана кинетика процесса сорбции ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} верховым торфом в лабораторном эксперименте, определены коэффициенты распределения и массопереноса, позволяющие прогнозировать процесс связывания ионов тяжелых металлов в динамических условиях.

3. Показано, что сорбция Pb^{2+} и Cd^{2+} торфом является самопроизвольным эндотермическим процессом ($\Delta G_{Pb(II)}^{Pb(II)}_{283K} = -15,9$ кДж/моль, $\Delta G_{Cd(II)}^{Cd(II)}_{283K} = -13,7$ кДж/моль и $\Delta H_{Pb(II)}^{Pb(II)} = 10,6$ кДж/моль, $\Delta H_{Cd(II)}^{Cd(II)} = 20,8$ кДж/моль) со сложным механизмом, включающим в себя процессы комплексообразования и ионного обмена.

4. Подтвержден значительный вклад гуминовых кислот в сорбционную способность торфа, определяемый значительной долей карбоксильных и фенольных гидроксильных групп гуминовых кислот в общем содержании функциональных групп торфа. Установлен механизм связывания тяжелых металлов, включающий нейтрализацию отрицательного заряда двойного электрического слоя коллоидных гуминовых кислот. Основными факторами, влияющими на процесс сорбции ионов тяжелых металлов являются рН и ионная сила раствора.

5. Предложен способ получения высокоэффективного биоразлагаемого углеродсодержащего сорбента на основе гуминовых кислот верхового торфа и хитозана, отличающегося простотой приготовления, широкой областью рН устойчивости комплекса (от 3 до 9 единиц рН), а также большей сорбционной способностью как по сравнению с исходными полимерами (на 40% по отношению к Cd^{2+} и на 10% по отношению к Pb^{2+}), так и другими сорбентами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Кузнецова, И.А. Сорбционные свойства и модификация торфяных гуминовых кислот / И.А.Кузнецова, К.Г. Боголицын, Н.С.Ларионов, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, О.С. Бровко // Вестник САФУ. Естественные науки. – 2013. - №1. - С.37-42.

2. Кузнецова, И.А. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот по отношению к $Cd(II)$ и $Pb(II)$ / И.А.Кузнецова, К.Г. Боголицын, Н.С. Ларионов, Т.А.Бойцова, И.А. Паламарчук, А.С. Аксенов // Известия вузов. Лесной журнал. – 2012. - №1 – С. 146-150.

3. Боголицын, К.Г. Особенности комплексообразующих и сорбционных свойств гуминовых кислот верхового торфа Архангельской области / К.Г. Боголицын, Т.А. Бойцова, И.А. Кузнецова, Н.С.Ларионов, И.А.Паламарчук, А.С.Аксенов, О.С. Бровко // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2011. – № 3. – С. 132-139.

4. Кузнецова, И.А. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа и его компонентов по отношению к ионам свинца (II) и кадмия (II) / И.А.Кузнецова, Н.С. Ларионов, К.Г. Боголицын, О.С. Бровко // Материалы международной научной конференции САФУ им. М.В.Ломоносова «Развитие Северо-Арктического региона: проблемы и решения», Архангельск. - 2013.- С.37-42.

5. Кузнецова, И.А. Исследование сорбционных свойств верхового торфа по отношению к ионам тяжелых металлов в статических и динамических условиях / И.А. Кузнецова, Н.С. Ларионов, К.Г. Боголицын // Материалы V международной конференции «Физикохимия растительных полимеров», Архангельск. – 2013. – С. 126-130.

6. Кузнецова, И.А. Кинетические и равновесные параметры процесса сорбции $Pb(II)$ гуминовыми кислотами: влияние ионной силы раствора / И.А. Кузнецова, Н.С.

Ларионов, К.Г. Боголицын//Материалы VI всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012», Санкт-Петербург. - 2012. – С.367-369.

7. Боголицын, К.Г., Влияние параметров водной среды на извлечение ионов кадмия (II) гуминовыми кислотами /К.Г. Боголицын, И.А. Кузнецова, О.С. Бровко, Н.С. Ларионов, И.А. Паламарчук, Т.А.Бойцова // Материалы всероссийской конференции с международным участием "Экология и геологические изменения в окружающей среде северных регионов", посвященная памяти чл.-корр. РАН Ф.Н. Юдахина, Архангельск. - 2012. – С. 33-35.

8. Bogolitsyn, Konstantin Binding of heavy metals by humic acids: pH and ionic strengths effects /Konstantin Bogolitsyn, Irina Kuznetsova, Nikolay Larionov, Irina Palamarchuk//Материалы второй международной конференции СНГ МГО по гуминовым инновационным технологиям «Природные и синтетические наночастицы в технологиях очистки вод и почв», Москва. - 2012. – С.7.

9. Боголицын, К.Г. Полимерные сорбенты из возобновляемого сырья для концентрирования ионов кадмия из водных растворов/ К.Г. Боголицын, И.А. Кузнецова, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, Н.С. Ларионов, О.С. Бровко, А.С.Аксенов// Материалы юбилейной международной научной конференции «Проблемы природопользования: итоги и перспективы» (к 80-летию Института природопользования), г. Минск. - 2012. – С. 18-20.

10. Кузнецова, И.А. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот по отношению к Cd(II) и Pb(II) / И.А. Кузнецова, К.Г. Боголицын, Н.С. Ларионов, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, А.С.Аксенов// Материалы IV международной конференции «Физикохимия растительных полимеров», Архангельск. - 2011.– С.61-64.

11. Кузнецова, И.А. Характеристика состава компонентов верхового торфа Архангельской области и их сорбционных свойств по отношению к некоторым тяжелым металлам / И.А. Кузнецова, Н.С. Ларионов, К.Г. Боголицын //Материалы XIV молодежной конференции по органической химии, Екатеринбург. - 2011.– С.141-144.

12. Кузнецова, И.А. Характеристика свойств гумусовых кислот на основании данных элементного и функционального состава /И.А.Кузнецова, Н.С. Ларионов, Т.А.Бойцова, И.А. Паламарчук, К.Г. Боголицын// Материалы VII всероссийской научной конференции с международным участием «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар. - 2011.- С. 83.

Выражение признательности

Автор выражает глубокую признательность: коллективу лаборатории **Химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН** за поддержку и помощь в проводимых исследованиях; ведущему научному сотруднику кафедры концентрирования лаборатории аналитической химии МГУ им. Ломоносова **Г.И. Цизину** и старшему научному сотруднику лаборатории аналитической химии МГУ им. Ломоносова **М.А. Статкусу** за помощь в подборе математической модели.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации и должности, номера специальности, по которой защищена диссертация, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу: 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, САФУ, диссертационный совет Д 212.008.02.