

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРКАСНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛ-1,3,5-ТРИКАРБОКСИЛАТОВ (МВТС) И БЕНЗОЛ-1,4-ДИКАРБОКСИЛАТОВ (МВДС) РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. А. Г. Муштаков¹, Е. Б. Маркова¹, кандидат химических наук, А. В. Курочкин¹, Н. А. Анистратов¹, Ю. М. Зайцева¹, Е. А. Гусева¹, Л. Г. Скворцова¹, А. Г. Чередниченко¹, доктор химических наук, А. П. Глинушкин³, доктор сельскохозяйственных наук

¹Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

²Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники (МИРЭА) –
Российский Технологический Университет,
119454, Москва, просп. Вернадского, 78

³Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского,
119991, Москва, Ленинский просп., 47
E-mail: cherednichenko-ag@rudn.ru

Загрязнение почв и водных источников тяжелыми металлами приводит к негативным последствиям для окружающей среды, связанным с нарушением экосистемного равновесия, нанесением вреда для здоровья живых организмов и человека. Для решения этой проблемы были синтезированы металлоорганические каркасные сорбенты, способные эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Изучали закономерности процесса адсорбции ионов кадмия, свинца, меди, кобальта и никеля с использованием синтезированных каркасных сорбентов на основе бензол-1,3,5-трикарбоксилатов (МВТС) и бензол-1,4-дикарбоксилатов (МВДС). Проведенный идентификационный анализ по дифрактограммам порошков CoBTC и NiBTC показал наличие структур $[\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. В отличие от NiBTC дикарбоксилат NiBDC кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 1$) и соответствует кристаллической структуре $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, образец соединения CuBTC кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 16$) и соответствует кристаллической структуре $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, а соединение CuBDC имеет структуру, принадлежащую к моноклинной сингонии. Результаты анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием синтезированных MOFs позволили определить важные текстурные характеристики сорбентов. Величина удельной поверхности у синтезированных сорбентов, рассчитанная методом Бруннауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), варьирует в широких пределах. Для соединений CoBTC и NiBTC она составила соответственно 276,0 и 9,0 м²/г. Отмеченные различия связаны с наличием большого количества микропор у сорбента CoBTC. В большинстве случаев кинетические закономерности процессов адсорбции ионов тяжелых металлов можно описать уравнением псевдвторого порядка. Единственный пример протекания процесса, согласно кинетическому уравнению псевдопервого порядка, – адсорбция ионов меди на сорбенте NiBDC. Ионы кобальта, никеля и меди лучше поглощаются сорбентами, содержащими соответствующие одноименные ионы согласно правилу Панета – Фаянса. Найденная линейная зависимость между сорбционной емкостью и логарифмом отношения радиуса ионов к их электроотрицательности подразумевает, что механизм адсорбции ионов металлов на MOFs определяется физико-химическими свойствами самих ионов. Разработанные металлоорганические каркасные соединения могут быть эффективно использованы в технологиях очистки водных ресурсов от токсичных ионов тяжелых металлов.

EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY FRAME SORBENTS BASED ON BENZENE-1,3,5-TRICARBOXYLATE (MBTC) AND BENZENE-1,4-DICARBOXYLATES (MBDC) OF VARIOUS METALS

A. G. Mushtakov¹, E. B. Markova¹, A. V. Kurochkin¹, N. A. Anistratov¹,
Yu. M. Zaitsev¹, E. A. Guseva¹, L. G. Skvortsova¹, A. G. Cherednichenko¹, A. P. Glinushkin³

¹Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia,
117198, Moscow, ul. Miklukho-Maklaya, 6

²IMIREA – Russian Technological University,
119454, Moscow, prosp. Vernadskogo, 78

³N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,
47 Leninsky Prospekt, Moscow, 119991
119991, Moscow, Leninskii prosp., 47

Pollution of soils and water sources with heavy metals leads to negative consequences for the environment associated with disruption of ecosystem balance, harm to the health of living organisms and humans. To solve this problem, organometallic frame sorbents capable of efficiently extracting heavy metal ions from aqueous solutions have been synthesized. During the conducted research, the regularities of the adsorption of cadmium, lead, copper, cobalt and nickel ions were studied using synthesized frame sorbents based on benzene-1,3,5-tricarboxylates (MBTC) and benzene-1,4-dicarboxylates (MBDC). The identification analysis performed on diffractograms of CoBTC and NiBTC powders showed the presence of structures $[\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. Unlike NiBTC, NiBDC dicarboxylate crystallizes in triclinic syngony (spatial group $P\bar{1}$, $Z = 1$) and corresponds to the crystal structure $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, the sample of the CuBTC compound crystallizes in cubic symmetry with the space group $Fm\bar{3}m$ ($Z = 16$) and corresponds to the crystal structure $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, and the CuBDC compound has a structure belonging to the monoclinic symmetry. The results of the analysis of isotherms of low-temperature nitrogen adsorption using synthesized MOFs made it possible

to determine important textural characteristics of sorbents. It was noted that a strong adsorbate-adsorbent interaction is realized for CoBTC in the micropore region. It is shown that the specific surface area of synthesized sorbents, calculated by the Brunnauer-Emmett-Teller (BET) method, varies widely. Thus, for CoBTC and NiBTC compounds, it was 276.0 and 9.0 m²/g, respectively. The noted differences are due to the presence of a large number of micropores in the sorbent CoBTC. In most cases, the kinetic patterns of the adsorption of heavy metal ions can be described by a pseudo-second-order equation. The only example of the process proceeding according to the kinetic equation of the pseudo-first order is the adsorption of copper ions on the NiBDC sorbent. It is noted that cobalt, nickel and copper ions are better absorbed by sorbents containing the corresponding ions of the same name according to the Paneta-Faience rule. The linear relationship found between the sorption capacity and the logarithm of the ratio of the radius of ions to their electronegativity implies that the mechanism of adsorption of metal ions on MOFs is determined by the physicochemical properties of the ions themselves. The developed organometallic frame compounds can be effectively used in technologies for purification of water resources from toxic heavy metal ions.

Ключевые слова: металлоорганические каркасные соединения, извлечение тяжелых металлов, очистка водных источников, природоохранные технологии, процессы сорбции.

Keywords: organometallic skeleton compounds, extraction of heavy metals, purification of water sources, environmental technologies, sorption processes.

Загрязнение почвы и водных ресурсов представляет серьезную угрозу для экологии и здоровья человека. Негативные последствия могут возникать из-за чрезмерного применения удобрений, использования опасных промышленных технологий в производственной деятельности, попадания ядовитых отходов в окружающую среду [1]. Глобальной мировой проблемой стало загрязнение почвы и водных источников ионами тяжелых металлов Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ [2, 3].

Наиболее распространенные тяжелые металлы, которые встречаются в почве и водных источниках, – свинец, ртуть, кадмий, хром, медь, никель, кобальт, мышьяк, сурьма и др. Их распространение внутри экосистемы представляет большую угрозу для здоровья человека, поскольку тяжелые металлы могут запускать хронические дегенеративные изменения в его организме [4], оказывая негативное влияние на нервную систему, печень и почки, проявляя тератогенное и канцерогенное действие [5]. На молекулярно-генетическом уровне тяжелые металлы посредством образования свободных радикалов могут повреждать комплементарную цепь спирали ДНК или провоцировать истощение сульфгидрилов белков (например, глутатиона) [6].

При поступлении тяжелых металлов в грунтовые воды они могут мигрировать в экосистемы открытых водных источников, вызывая негативные последствия для биоты. Например, эти токсичные элементы способны провоцировать различные патофизиологические изменения у фитопланктонных организмов, включая нарушение метаболических процессов, замедление роста, изменение репродуктивных функций и даже их смерть. Уменьшение численности фитопланктона может привести к нарушению баланса в экосистеме, ухудшению качества воды и созданию условий для негативного изменения кислородного режима в водоемах. Таким образом, загрязнение водных источников тяжелыми металлами представляет собой глобальную угрозу для биосферы планеты, инициирует каскад негативных изменений в существующих экосистемах, влияет на здоровье живых организмов и человека [7, 8].

Негативных последствий от воздействия тяжелых металлов в окружающую среду можно избежать, используя современные методы извлечения их ионов высокоэффективными адсорбентами, синтез которых, исследование свойств и практическое применение – актуальная задача.

Известны положительные результаты использования для извлечения тяжелых металлов ионообменных сорбентов [9], природных и синтетических цеолитов [10], активированных углей [11].

Эффективно сорбируют различные химические соединения металлоорганические каркасные соединения (Metal Organic Framework – MOFs) или координационные

полимеры (Coordination Polymers – CPs), которые состоят из неорганических металлосодержащих узлов, органических мостиковых лигандов и обладают трехмерной кристаллической каркасной структурой. Это кристаллические пористые материалы, сорбционная емкость которых обусловлена наличием пустот в каркасе [12]. MOFs уже зарекомендовали себя как потенциальные адсорбенты в процессах водоочистки для извлечения различных загрязнителей, включая некоторые тяжелые металлы [13]. Возможность глубокой функционализации MOFs или получение наночастиц на их основе позволяет варьировать характеристики сорбентов.

Цель исследования – разработка металлоорганических каркасных сорбентов (MOFs) для эффективного извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов, что позволит преодолеть негативные экологические последствия их присутствия в окружающей среде.

В процессе исследования ставилась задача глубокого анализа свойств синтезируемых сорбентов, включая изучение кинетики адсорбции, что в конечном итоге должно привести к созданию инновационных технологий очистки, способствующих улучшению экологической ситуации.

Методика. При проведении исследований использовали металлоорганические полимеры на основе бензол-1,3,5-трикарбоксилатов (MBTC) кобальта, никеля, меди и бензол-1,4-дикарбоксилатов (MBDC) никеля и меди.

Реактивы для синтеза: Co(NO₃)₂·6H₂O (ч, ХИММЕД), Ni(NO₃)₂·6H₂O (х.ч., ROTH), Cu(NO₃)₂·3H₂O (ч, ЛАВЕРНА), CdCl₂·2.5H₂O (осч, ХИММЕД), Pb(NO₃)₂ (х.ч., ХИММЕД), 1,3,5-С₆H₃(COOH)₃ = H₃BTC (98 %, ACROS ORGANICS), 1,4-С₆H₄(COOH)₂ = H₂BDC (99+ %, ACROS ORGANICS), диметилформамид = ДМФА (х.ч., ХИММЕД), С₂H₅ОН = этанол (96.5 %, МИНИМЕД)

Для синтеза сорбентов навеску органического линкера (L) растворяли в 8 мл ДМФА и 8 мл этанола, навеску солей металлов растворяли в 8 мл дистиллированной воды. Полученные растворы объединяли и перемешива-

Табл.1. Условия синтеза образцов MBTC и MBDC

Образец	Прекурсор иона металла (M ²⁺)	Линкер (L)	M ²⁺ /L	pH	t, °C	τ, ч	Цвет порошка
CoBTC	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	H ₃ BTC	1,3	4,7	130	24	розовый
NiBTC	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		1,3	4,5	130	24	салатовый
CuBTC	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O		1,6	~ 4...5	120	6	голубой
NiBDC	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	H ₂ BDC	1,5	~ 4...5	123	22	светло-зеленый
CuBDC	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O		1,5	4,7	123	22	бледно-голубой

ли около 30 минут при комнатной температуре. Готовую смесь помещали в автоклав, который нагревали при заданной температуре (t) в течение определенного времени (τ), индивидуальных для каждого соединения (табл. 1). После нагревания полученный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали 3 раза дистиллированной водой и 4 раза этанолом, сушили на воздухе в течение суток при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) и анализировали.

Порошковую рентгеновскую дифракцию для CoBTC, NiBTC, NiBDC, CuBDC проводили с использованием дифрактометра PowDix 600W. Источник излучения – медная трубка ($\text{CuK}\alpha$) с Ni-фильтром, напряжением в 30 кВ и током в 10 мА. Регистрацию осуществляли со скоростью $0,05^\circ/\text{с}$, шаг сканирования – $0,01^\circ$ в диапазоне углов 2θ : $5\ldots 50^\circ$. Фазовый состав CuBTC исследовали с использованием дифрактометра HZG-4. Источник излучения – медная трубка ($\text{CuK}\alpha$). Монохроматор графитовый. Съемку проводили с шагом в $0,02^\circ$ (каждый шаг длился 10 с). Область регистрации от 2 до $50^\circ 2\theta$. Моделирование кристаллических структур выполняли с использованием программы Mercury. Фазовый анализ проводили с привлечением соответствующих карточек из Кембриджского центра кристаллографических данных (Cambridge Crystallography Data Center – CCDC). Для CoBTC, NiBTC и CuBTC расчет параметров элементарной ячейки осуществляли с использованием программы Diana. Для NiBDC параметры ячейки были рассчитаны и уточнены методом Ле Беля с использованием программы FOX. Параметры ячейки CuBDC определяли с использованием программного обеспечения (ПО) Dicvol пакета FullProf.

ИК-спектры полученных сорбентов регистрировали на инфракрасном спектрометре с Фурье-преобразованием WQF-530A (Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument Co. Ltd., Китай) в диапазоне волновых чисел $350\ldots 4000\text{ см}^{-1}$ с использованием приставки НПВО на алмазной призме. Спектральное разрешение прибора составляло $0,85\text{ см}^{-1}$, число сканирований – 64, графическое разрешение 1 см^{-1} . Точность волнового числа $0,01\text{ см}^{-1}$.

Текстурные характеристики синтезированных сорбентов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP Micrometrics 2020. Интервал относительных давлений составлял от 0,001 до 0,99 P/Ps. Образцы предварительно подвергали дегазации при 150°C до остаточного давления $10\text{--}7\text{ мм рт.ст.}$

Адсорбцию ионов тяжелых металлов Co_{2+} , Ni_{2+} , Cu_{2+} , Cd_{2+} , Pb_{2+} из водных растворов исследовали методом атомной-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu AA-7000 с электротермическим атомизатором (AAC). В качестве монохромного излучения использовали лампы с полым катодом, коррекция фона обеспечивалась дейтериевой лампой ($185\ldots 430\text{ нм}$), остаточную концентрацию определяли с помощью встроенного программного обеспечения по градуировочному графику из пяти значений стандартных концентраций, усредненных для трех измерений.

Сорбционные исследования проводили в статических условиях в ограниченном объеме. Адсорбционную емкость материала рассчитывали по формуле (1):

$$q_\tau = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (1)$$

где q_τ – количество ионов тяжелых металлов, адсорбированных в момент времени τ на сорбенте, мг/г; τ – момент времени отбора пробы, мин; C_0 – начальная

концентрация тяжелого металла, мг/г; C_e – равновесная концентрация тяжелого металла, мг/г; m – навеска сорбента, г; V – объем раствора, мл.

Степень извлечения тяжелых металлов из раствора вычисляли по формуле (2):

$$n = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где n – степень извлечения тяжелых металлов, %; C_0 – начальная концентрация тяжелого металла, мг/г; C_e – равновесная концентрация тяжелого металла, мг/г.

Результаты и обсуждение. Идентификационный анализ синтезированных соединений, определение их строения и свойств – важные аспекты изучения их сорбционных характеристик. В нашем исследовании дифрактограммы порошков CoBTC и NiBTC согласуются с расчетными дифрактограммами структур $[\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. В отличие от NiBTC, дикарбоксилат NiBDC кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P1$, $Z = 1$). Дифракционная картина NiBDC согласуется с рассчитанной дифрактограммой кристаллической структуры $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [14]. В свою очередь образец CuBTC кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 16$). Дифрактограмма этого сорбента сочетается с расчетной дифрактограммой кристаллической структуры $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ [15]. Дифракционная картина CuBDC не содержит отражений, отвечающих за наличие исходных компонентов и побочных продуктов. Синтезированный образец CuBDC имеет структуру, принадлежащую к моноклинной сингонии. Дополнительная информация о составе и строении син-

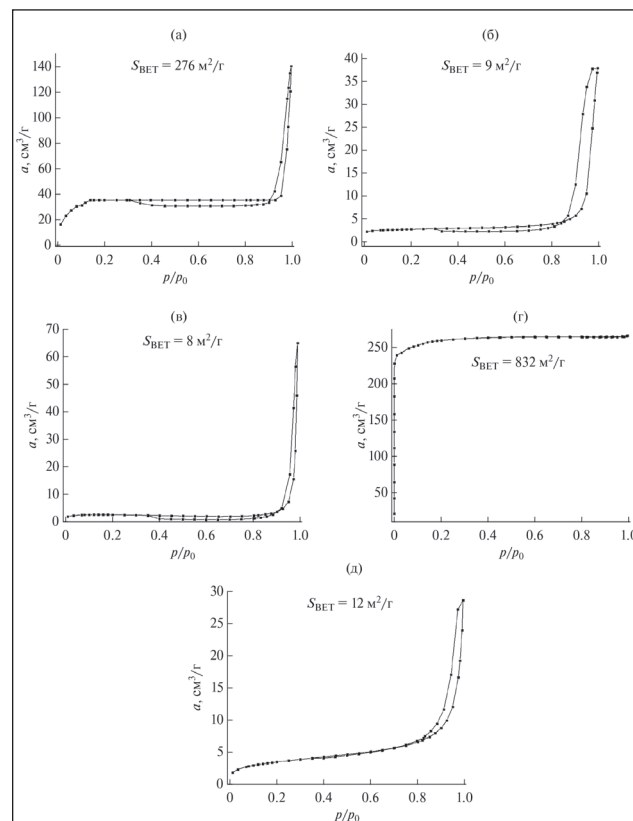


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцами сорбентов: а) CoBTC, б) NiBTC, в) NiBDC, г) CuBTC, д) CuBDC.

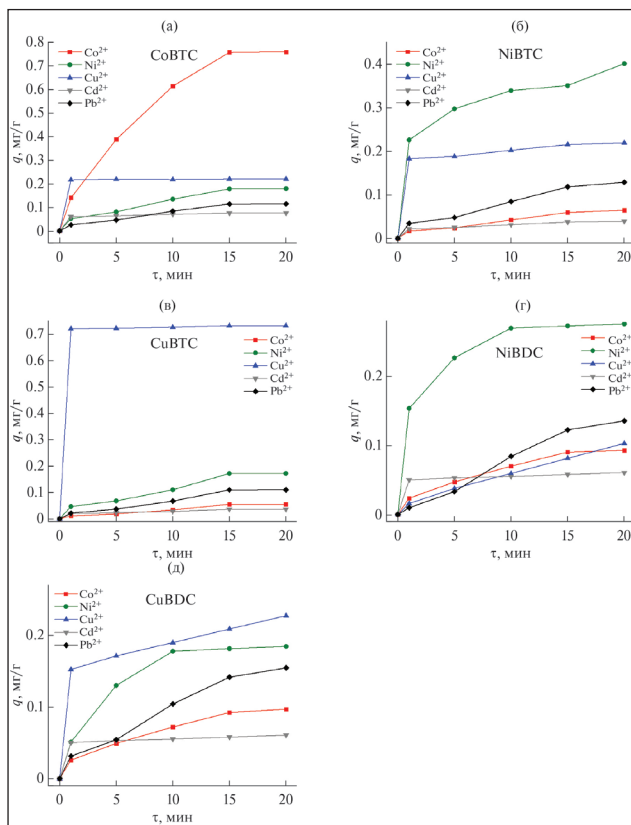


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов тяжелых металлов на образцах: а) CoBTC, б) NiBTC, в) CuBTC, г) NiBDC, д) CuBDC.

тезированных сорбентов, полученная при регистрации ИК-спектров, хорошо согласуется с литературными данными и результатами дифрактометрии.

При исследовании процессов адсорбции важное значение имеют текстурные характеристики используемых сорбентов. Результаты анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием синтезированных MOFs свидетельствуют, что изотерма для CoBTC (рис. 1а) в области малых давлений характеризуется резким повышением значений адсорбции. Это указывает на сильное взаимодействие «адсорбат – адсорбент» в области микропор. Кроме того, изотерма содержит два участка гистерезиса прямого и обратного типа. Их наличие свидетельствует о различии механизмов адсорбции и десорбции, что характерно для мезопор. Первый участок гистерезиса указывает на присутствие открытых щелевидных и цилиндрических мезопор, второй свидетельствует о наличии «закрытых» мезопор цилиндрической формы. Изотерма для NiBTC (рис. 1б) имеет схожую картину с CoBTC и подтверждает наличие закрытых мезопор. Главным отличием служит практически полное отсутствие микропор, а также принадлежность гистерезиса к типу H₂ и H₃ по классификации де Бюра, согласно которой мезопоры имеют цилиндрическую и щелевидную формы.

Удельная поверхность CoBTC и NiBTC, рассчитанная методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), составила соответственно 276,0 и 9,0 м²/г. Разница между величинами этих показателей обусловлена, главным образом, большим содержанием микропор у CoBTC.

Анализ изотермы адсорбции азота для NiBDC (рис. 1в) свидетельствует о практически полном отсутствии микропор и наличии закрытых мезопор. Однако,

судя по гистерезису в области больших давлений, мезопоры имеют только цилиндрическую форму, в отличие от NiBTC. Удельная поверхность CoBTC, рассчитанная методом БЭТ, составила 8,0 м²/г. Изотерма адсорбции азота у CuBTC (рис. 2г) в области малых давлений имеет резкий рост значений адсорбции, что указывает на наличие сильного взаимодействия «адсорбат – адсорбент» в области микропор. Кроме того, заметно малое содержание открытых мезопор цилиндрической формы. Удельная поверхность CuBTC, рассчитанная методом БЭТ, составила 832,0 м²/г. Таким образом, CuBTC характеризуется развитой пористой удельной поверхностью с преимущественным содержанием микропор и незначительным количеством мезопор цилиндрической формы. Следует отметить, что из анализа изотермы адсорбции для CuBDC можно сделать вывод об отсутствии микропор в образце, а мезопоры по классификации де Бюра относятся к закрытому щелевидному типу. Поэтому удельная поверхность образца CuBDC (12,0 м²/г) много меньше (рис. 2д), чем у CuBTC (832,0 м²/г).

Важный аспект, установленный в результате проведенных исследований, заключается в преимущественном поглощении тех ионов металлов, которые входят в состав сорбента. Так, CoBTC эффективнее поглощает ионы Co²⁺, NiBTC и NiBDC – ионы Ni²⁺, а CuBTC и CuBDC – ионы Cu²⁺ (рис. 3). Это свидетельствует о реализации правила Панета – Фаянса, согласно которому ионы сорбируются преимущественно сорбентом, имеющим в своем составе одноименный ион. При этом NiBDC и CuBDC сорбируют одноименные ионы хуже, чем NiBTC и CuBTC, из-за различий в строении металлоорганического каркаса. Следует отметить, что удельная поверхность образцов не оказывает определяющего влияния на процесс извлечения ионов тяжелых металлов. Действительно, наибольшая удельная адсорбция 0,75 мг/г отмечена для ионов кобальта при использовании CoBTC с удельной поверхностью 276,0 м²/г. При этом CuBTC с наибольшей удельной поверхностью 832,0 м²/г поглощает меньше ионов меди. Несмотря на то что удельная площадь поверхности образца NiBDC и NiBTC ниже, чем у других сорбентов, их удельная адсорбция ионов тяжелых металлов больше, чем у других образцов.

При использовании CoBTC, NiBTC и CuBTC максимальная степень извлечения наблюдается для ионов

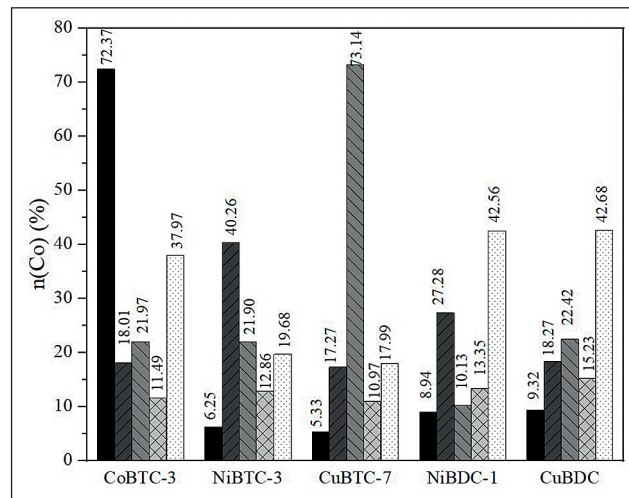


Рис. 3. Степень извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов на образцах MBTC и MBDC: ■ – Co²⁺, ■ – Ni²⁺, ■ – Cu²⁺, ▨ – Pb²⁺, □ – Cd²⁺.

Co²⁺, Ni²⁺, Cu соответственно (рис. 3), что также подтверждает выполнение правила Панета – Фаянса, согласно которому сорбенты наиболее эффективно удаляют ионы своих собственных металлов. Однако образцы NiBDC и CuBDC, вопреки ожиданиям, демонстрируют наибольшую степень извлечения ионов Cd²⁺, что может указывать на уникальные сорбционные свойства этих соединений.

Большую часть рассмотренных процессов адсорбции металлов хорошо описывает кинетическое уравнение псевдотортого порядка [15] (3):

$$\frac{\tau}{q_{\tau}} = \frac{\tau}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}, \quad (3)$$

где q_{τ} – поглощение в момент времени τ , мг/г; q_e – равновесное поглощение, мг/г; k_2 – константа процесса псевдотортого порядка.

Действительно, большинство процессов адсорбции металлов на синтезированных сорбентах можно описать уравнением псевдотортого порядка, что свидетельствует о молекулярном характере взаимодействия ионов металлов с активными центрами сорбента (рис. 4). Таким образом, результаты исследования не только подтверждают эффективность разработанных сорбентов, но и открывают возможности для дальнейшего изучения их применения в очистке сточных вод и почвы.

Величина константы скорости псевдотортого порядка для адсорбции ионов таких металлов, как Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, а также Cd²⁺, на образцах CoBTC, NiBTC, CuBTC, NiBDC и CuBDC, свидетельствует о высокой эффективности процесса. Коэффициенты достоверности аппроксимации для рассматриваемых соединений имеют

Табл. 2. Константа скорости адсорбции псевдотортого порядка ионов металлов на образцах CoBTC, NiBTC, CuBTC, NiBDC, CuBDC с коэффициентом достоверности аппроксимации

Образец сорбента	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
CoBTC	R ² 0,9044	0,9044	0,9999	0,9974
	k ₂ , г·мин ⁻¹ ·мг ⁻¹	0,19	2,49·10 ⁻³	0,59
NiBTC	R ² -	0,9864	0,9976	0,9748
	k ₂ , г·мин ⁻¹ ·мг ⁻¹	-	0,03	4,71·10 ⁻⁵
CuBTC	R ² -	-	0,9999	0,9705
	k ₂ , г·мин ⁻¹ ·мг ⁻¹	-	11,90	3,65·10 ⁻⁵
NiBDC	R ² 0,9347	0,9973	-	0,9972
	k ₂ , г·мин ⁻¹ ·мг ⁻¹	3,56·10 ⁻⁴	3,65·10 ⁻²	5,64·10 ⁻⁴
CuBDC	R ² 0,9347	0,9827	0,9888	0,9972
	k ₂ , г·мин ⁻¹ ·мг ⁻¹	3,56·10 ⁻⁴	4,73·10 ⁻³	1,36·10 ⁻²

где R² – коэффициент достоверности аппроксимации

высокие значения (табл. 2), что свидетельствует о надежности полученных результатов и их соответствии рассматриваемой модели.

Интересно отметить, что ионы свинца всеми сорбентами извлекаются с отклонениями от уравнения псевдотортого и псевдотортого порядка.

Единственный случай, когда ион металла поглощается согласно кинетическому уравнению псевдотортого порядка (4), был обнаружен при сорбции ионов меди на NiBDC (рис. 5).

$$\ln(q_e - q_{\tau}) = \ln(q_e) - k_1 \tau, \quad (4)$$

где q_{τ} и q_e – адсорбционная способность ионов тяжелых металлов, адсорбированных соответственно в момент времени τ и момент времени установления равновесия, мг/г; τ – момент времени отбора пробы, мин; k_1 – константа кинетической модели псевдотортого порядка, мин⁻¹.

Поглощение ионов кобальта сорбентами NiBTC и CuBTC, ионов никеля соединением CuBTC, а также ионов свинца на всех исследуемых материалах подчиняется диффузионной модели Вебера – Морриса [16] (рис. 6) согласно уравнению (5):

$$q_{\tau} = k_{dif} \tau^{1/2} + C, \quad (5)$$

где k_{dif} – константа скорости диффузии, м²/с; C – величина начальной адсорбции, мг/г.

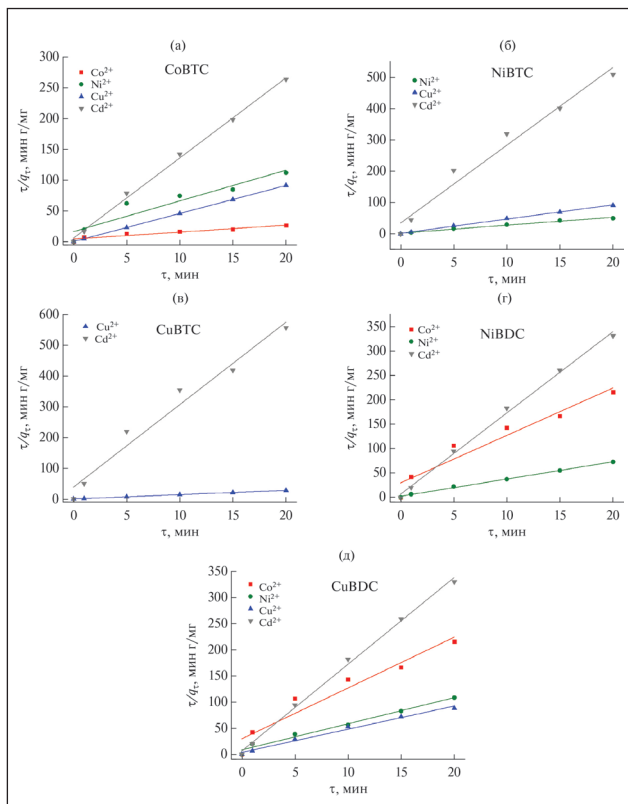


Рис. 4. Линейный вид кинетических зависимостей псевдотортого порядка для процесса адсорбции металлов на образцах: а) CoBTC, б) NiBTC, в) CuBTC, г) NiBDC, д) CuBDC.

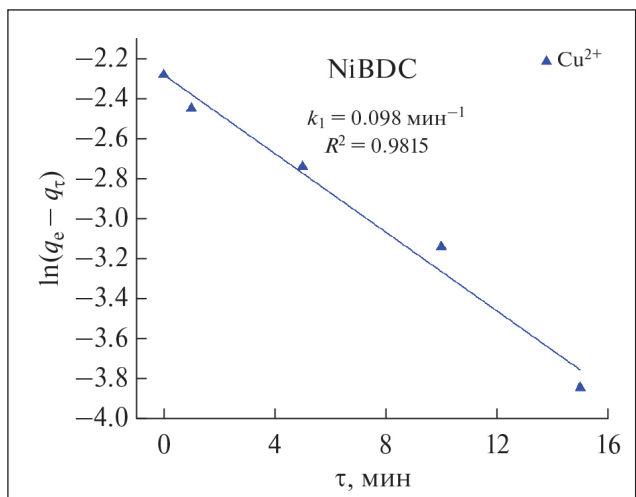


Рис. 5. Линейный вид кинетической зависимости псевдотортого порядка для процесса адсорбции ионов меди сорбентом NiBDC.

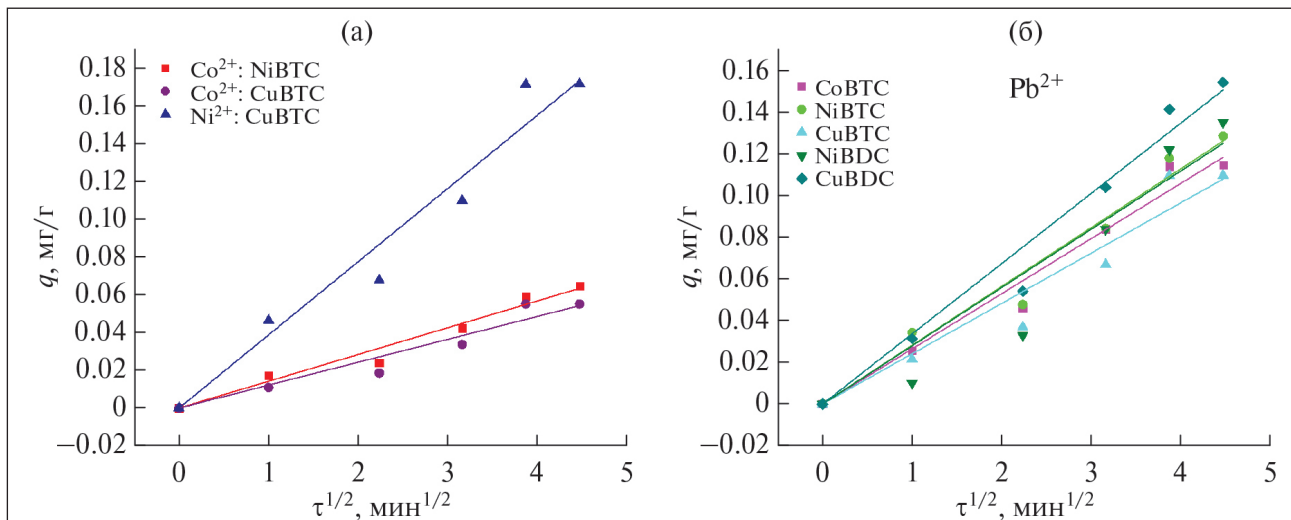


Рис. 6. Линейный вид кинетических зависимостей процесса адсорбции согласно уравнению Вебера – Морриса: а) ионов кобальта на NiBTC и CuBTC, ионов никеля на CuBTC, б) ионов свинца на CoBTC, NiBTC, CuBTC, NiBDC и CuBDC.

Линеаризация кинетических показателей адсорбции ионов кобальта и никеля на NiBTC и CuBTC, а также ионов свинца на всех рассматриваемых сорбентах по уравнению Вебера – Морриса свидетельствует о значительном вкладе в этот процесс диффузии ионов металлов внутрь пор сорбента (табл. 3), на что указывают высокие значения коэффициентов достоверности аппроксимации. Эта особенность связана со спецификой структуры сорбента [16] и позволяет объяснить высокую степень извлечения ионов тяжелых металлов материалами с высокой удельной поверхностью.

Табл. 3. Константы скорости диффузии и коэффициента достоверности аппроксимации для адсорбции ионов кобальта, никеля и свинца на различных сорбентах

Извлекаемый ион / образец сорбента	$k_{\text{диф}}$ мг/(г·мин)	R^2
Co ²⁺ / NiBTC	0,0142	0,9908
Co ²⁺ / CuBTC	0,0121	0,9786
Ni ²⁺ / CuBTC	0,0390	0,9866
Pb ²⁺ / CoBTC	0,026	0,9913
Pb ²⁺ / NiBTC	0,028	0,9908
Pb ²⁺ / CuBTC	0,024	0,9786
Pb ²⁺ / NiBDC	0,028	0,9635
Pb ²⁺ / CuBDC	0,034	0,9899

Изучение влияния радиуса ионов металлов (в MOFs и в растворе) и их электроотрицательности на процесс адсорбции позволило установить линейную зависимость между эффективностью извлечения исследуемых объектов из водных растворов и логарифмическим отношением ионных радиусов по Шеннону и электроотрицательности по Полингу (6):

$$\ln\left(\frac{|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1}\right) = \ln\left(\frac{\frac{r(M_1)}{\chi(M_1)} - \frac{r(M_2)}{\chi(M_2)}}{\frac{r(M_1)}{\chi(M_1)}}\right), \quad (6)$$

где ρ – радиус иона r (нм), отнесенный к его электроотрицательности χ (эВ^{1/2}); M_1 – ион в составе MOFs; M_2 – ион адсорбата.

Адсорбция ионов металлов на исследуемых сорбентах описывается функцией

$$q_e = f\left(\ln\left(\frac{|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1}\right)\right),$$

которая принимает линейный вид на всем временном интервале эксперимента (рис. 7).

Эта зависимость указывает на то, что процесс адсорбции протекает в условиях, когда скорость переносимого вещества (диффузии) остается постоянной в течение всего времени эксперимента. Это также может свидетельствовать, что адсорбция проходит по механизму, связанному с диффузией, когда ионы тяжелых металлов постепенно заполняют активные центры сорбента до достижения равновесного состояния.

Такой линейный характер зависимости обычно указывает на то, что адсорбция следует кинетике псевдоторгового порядка или диффузионной модели. При этом, чем больше приведенное отношение радиуса ионов к электроотрицательности, тем меньше поглощается ион на одноименном ионе в составе MOFs. Это четко прослеживается на металлоорганических каркасах с удельной поверхностью одного порядка.

Отклонения от линейной зависимости могут возникать из-за различий в пористости сорбентов, которая напрямую влияет на скорость и эффективность процесса адсорбции. Например, на начальных этапах адсорбции, когда ионы металлов только начинают взаимодействовать с сорбентом, вклад процесса диффузии внутри пор может быть незначительным, так как скорость, с которой ионы проникают в поры сорбента, не играет решающую роль. В таких случаях адсорбция ограничена поверхностными взаимодействиями и ионы могут легко адсорбироваться на активных центрах, расположенных на поверхности сорбента. Однако с увеличением времени контакта и пористости сорбента влияние диффузии начинает расти. Таким образом, различия в пористости сорбентов приводят к тому, что на начальных этапах адсорбции влияние диффузии ионов металлов оказывается минимальным.

Следует отметить, что адсорбция ионов кобальта, никеля и меди на сорбентах CoBTC, NiBTC и CuBTC, согласно правилу Панета – Фаянса, не подчиняется приведенной зависимости. При этом использование каркасных координационных соединений, имеющих

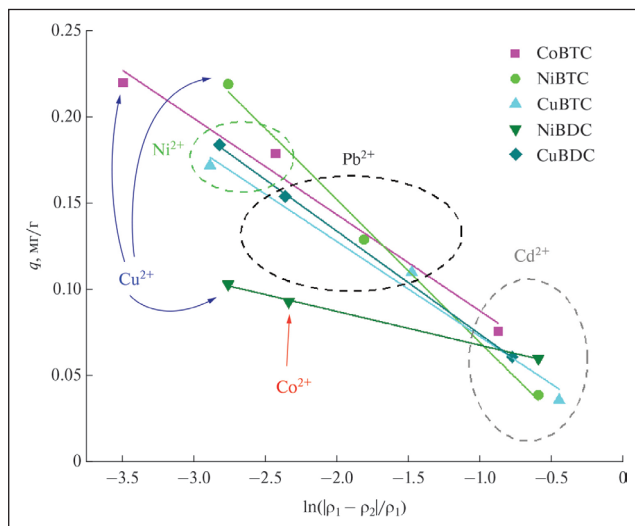


Рис. 7. Линейная зависимость показателя удельной адсорбции ионов тяжелых металлов от логарифмического отношения радиуса иона металла к его электроотрицательности.

в своем составе одноименные с извлекаемыми ионы тяжелых металлов, может служить фактором очистки почвы и водных сред от этих опасных загрязнителей.

Выводы. В ходе исследований были успешно синтезированы металлоорганические каркасные соединения на основе бензол-1,3,5-трикарбоксилатов кобальта, никеля, меди, а также бензол-1,4-дикарбоксилатов никеля и меди.

Проведенный идентификационный анализ по дифрактограммам порошков CoBTC и NiBTC показал наличие структур $[\text{Co}_2(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Ni}_2(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. В отличие от NiBTC, дикарбоксилат NiBDC кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 1$) и соответствует кристаллической структуре $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, образец соединения CuBTC кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ ($Z = 16$) и соответствует кристаллической структуре $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, а соединение CuBDC имеет структуру, принадлежащую к моноклинной сингонии.

Особенности процессов сорбции зависят от состава, структуры и пористости металлоорганических каркасных соединений. При этом кинетические закономерности этих процессов можно описать уравнением псевдотретьего порядка, что свидетельствует о молекулярном характере взаимодействия ионов металлов с активными центрами сорбента. Единственным случаем протекания процесса согласно кинетическому уравнению псевдопервого порядка является адсорбция ионов меди на сорбенте NiBDC. Отмечено, что ионы кобальта, никеля и меди лучше поглощаются сорбентами, содержащими соответствующие одноименные ионы согласно правилу Панета – Фаянса. Найденная линейная зависимость между сорбционной емкостью и логарифмом отношения радиуса ионов к их электроотрицательности подразумевает, что механизм адсорбции ионов металлов на MOFs связан с физико-химическими свойствами самих ионов. При этом, чем больше приведенное отношение радиуса ионов к электроотрицательности, тем меньше поглощается ион на одноименном ионе в составе MOFs. Этот факт четко прослеживается на металлоорганических каркасах с удельной поверхностью одного порядка.

Таким образом, синтезированные металлоорганические координационные соединения могут быть рассмотрены как перспективные сорбенты для извлечения ионов кадмия, свинца, меди, кобальта и никеля из водных растворов, что является важным фактором для возможного практического использования этих материалов в природоохранных технологиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ.

Порошковая дифракция и инфракрасная спектроскопия выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689 и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSFZ-2024-0003.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ.

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Литература.

1. Семенов А. М., Глинушкин А. П., Соколов М. С. Здоровье почвенной экосистемы: от фундаментальной постановки к практическим решениям // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 2019. № 1. С. 5–18.
2. Polyethylene glycol-stabilized bimetallic nickel-zero valent iron nanoparticles for efficient removal of Cr (VI) / S. Wang, D. Zhong, Y. Xu, et al. // *New Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45, No. 31. P. 13969–13978.
3. Characteristics, kinetics, thermodynamics and long-term effects of zerovalent iron/pyrite in remediation of Cr (VI)-contaminated soil / X. Min, Q. Li, X. Zhang, et al. // *Environmental Pollution*. 2021. Vol. 289. P. 117–830. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749121014123?via%3Dihub> (дата обращения: 25.10.2023). doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117830.
4. Heavy metal poisoning: clinical presentations and pathophysiology / D. Ibrahim, B. Froberg, A. Wolf, et al. // *Clinics in laboratory medicine*. 2006. Vol. 26, No. 1. P. 67–97.
5. International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Suppl. 2: Long-term and short-term screening assays for carcinogens: a critical appraisal. Lyon: IARC, 1980. 96 p.
6. Valko M. M. H. C. M., Morris H., Cronin M. T. D. Metals, toxicity and oxidative stress // *Current medicinal chemistry*. 2005. Vol. 12, No. 10. P. 1161–1208.
7. Consequences of contamination on the interactions between phytoplankton and bacterioplankton / G. U. Marisol, M. Hélène, L. Céline, et al. // *Chemosphere*. 2018. Vol. 195. P. 212–222.
8. Heo W. M., Kim B. The effect of artificial destratification on phytoplankton in a reservoir // *Hydrobiologia*. 2004. Vol. 524. P. 229–239.
9. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation / X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, et al. // *Water research*. 2016. Vol. 100. P. 245–266.
10. Blanchard G., Maunay M., Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites // *Water research*. 1984. Vol. 18, No. 12. P. 1501–1507.
11. Simultaneous removal of p-nitrophenol and Cr (VI) using biochar supported green synthetic nano zero valent iron-copper: mechanistic insights and toxicity evaluation /

- T. Li, F. Zhu, W. Liang, et al. // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 167. P. 629–640.
12. Development of Metal-Organic Molecular Sieves for the Separation and Sorption of CO₂ and CH₄ / K. A. Seromyanova, A. G. Mushtakov, D. V. Murtazin, et al. // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63, No. 2. P. 233–240.
13. A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions / L. Rani, J. Kaushal, A. L. Srivastav, et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 27. P. 44771–44796.
14. High performance copper based metal organic framework for removal of heavy metals from wastewater / H. W. Haso, A. A. Dubale, M. A. Chimdesa, et al. // *Frontiers in Materials*. 2022. No. 9. P. 840806. URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2022.840806/full> (дата обращения: 25.10.2023).
15. Изучение процесса адсорбции паров бензола активированными углями марок AP-A, AP-B и углями компании Baojun Activated Carbon / Е. М. Касаткин, Л. С. Ахмедова, Е. Б. Маркова и др. // *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана, серия Естественные науки*. 2022. № 4. С. 110–124.
16. Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics // *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 153, No. 1–3. P. 1–8. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589470900374X?via%3Dihub> (дата обращения: 25.10.2023). doi: 10.1016/j.cej.2009.05.013.

Поступила в редакцию 04.09.2024

После доработки 02.10.2024

Принята к публикации 22.10.2024