

## Применение

УДК 543.544-414.5(552.525)

# АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИФЕПАН-КАОЛИНОВЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕОРГАНИЧЕСКИМ ИОНАМ

© Е.А. Бондаревич<sup>1\*</sup>, О.Н. Дабижса<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Читинская государственная медицинская академия, ул. Горького, 39а, Чита, 672000, Россия, bondarevich84@mail.ru

<sup>2</sup> Забайкальский государственный университет, ул. Александрово-Заводская, 30, Чита, 672039, Россия

Целью работы было исследование влияния механохимической активации типа удар-сдвиг (универсальная мельница RT-02BHK, доза подведенной механической энергии 0.41 и 0.83 кДж/г) на физические характеристики и адсорбционную активность композитов на основе полифепана и каолина, состоящих из гидролизного лигнина и каолинита) по отношению к неорганическим ионам. Для реализации цели подготовлены образцы механоактивированных композиционных сорбентов, экспериментально определена рентгено-флуоресцентным методом адсорбционная активность полифепана, каолина и композитов, рассчитаны величины извлекаемости ионов и значение адсорбционной активности как аддитивная величина смеси механоактивированных исходных веществ. Выявлено, что основной вклад в адсорбцию вносил показатель истинной плотности композитов, которую определяли пикнометрическим методом. Наиболее активно полифепан-каолиновым композитом с массовым соотношением компонентов 10 : 1 из водных растворов с концентрацией 1.0 мг/дм<sup>3</sup> сорбировались катионы Fe<sup>3+</sup> (200.9 мг/г), Zn<sup>2+</sup> (140.9 мг/г) и Cu<sup>2+</sup> (109.5 мг/г), а для анионов в абсолютном выражении максимум отмечался для I<sup>-</sup> (99.3 мг/г). Выявлено, что степень извлекаемости для катионов была большей по полифепану, а для анионов – по каолину. Наиболее эффективно композиционные сорбенты удаляли из растворов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup> и I<sup>-</sup>, тогда как степень извлекаемости для SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> имела минимальные значения. Полученные данные могут быть использованы для изготовления безопасных для биосферы сорбентов для очистки сточных вод от токсичных элементов, а также для их концентрирования и извлечения при переработке минеральных ресурсов. Перспективами развития исследования является изучение кинетики процессов сорбции на подготовленных композитах и другие способы их активации.

**Ключевые слова:** растительно-минеральные механоактивированные композиционные сорбенты, Полифепан, гидролизный лигнин, каолин, адсорбционная активность, степень извлечения ионов.

**Для цитирования:** Бондаревич Е.А., Дабижса О.Н. Адсорбционная активность полифепан-каолиновых механо-композитов по отношению к неорганическим ионам // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 416–426. DOI: 10.14258/jcprm.20240414043.

## Введение

Использование сорбентов в промышленности и медицине обусловлено их высокой адсорбционной активностью по отношению к ионам и молекулам, растворенным в жидкой или газовой фазах, благодаря развитой поверхности и наличию активных центров. В процессах очистки сточных вод и других загрязненных жидкых объектов однокомпонентные сорбенты: активированные угли [1], глины и цеолиты [2, 3], органические отходы сельского хозяйства (луга семян подсолнечника, жмых), лигнин [1, 4] уступают композиционным [3, 5–9], включающим в свой состав несколько разных компонентов. Такие исследования перспективны из-за проявления у композиционных материалов синергизма сорбционных свойств и увеличенной емкости по отношению к разнородным компонентам разделяемой смеси. Использование композитных сорбентов из экологически чистых и биоразлагаемых компонентов [10] отвечает современным тенденциям сохранения благополучия окружающей среды и минимального негативного воздействия техногенной

\* Автор, с которым следует вести переписку.

деятельности. Химическая или механохимическая модификация, как правило, улучшает свойства целевого продукта [10, 11].

В настоящем исследовании используются композиционные сорбенты на основе гидролизного лигнина (препарат «Полифепан», состоящий из рентгеноаморфной фазы со следами кварца и кальцита, ООО «Восток», Россия) и каолина (фазовый состав, %: 87 каолинит, 13 иллит, «MolecularMeal», Китай). Лигнин – отходы целлюлозно-бумажной промышленности, имеющие ограниченное использование и огромный потенциал для создания экологически безопасных полимерных материалов [12], компонентов, улучшающих свойства катализаторов [11], неспецифических энтеросорбентов, обладающих антиоксидантной активностью [13, 14], углеродных нанотрубок [15, 16] и других материалов [17]. Ежегодно в мире производится более 50–55 млн тонн лигнинов, перерабатывается порядка 2%, а остальное количество складируется на полигонах (до 90 млн т в России [18]) или сжигается [18, 19]. Каолин – осадочная горная порода на основе каолинита  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ , входит в состав керамики и нанокерамических композитов [20, 21]. Органоглины широко применяют в производстве полимерных композитов, пищевой каолин – энтеросорбент [22], а также сорбент для очистки сточных вод [2, 3, 23–25] и в процессах водоподготовки [2, 23], и в других областях промышленности.

Механохимическая модификация полифепан-каолиновых смесей позволит увеличить количество дефектов в структуре, а значит, и их адсорбционную активность.

Цель работы – исследование влияния механохимической активации на физические характеристики и адсорбционную активность механоактивированных композитов на основе каолина и полифепана по отношению к неорганическим ионам.

### **Экспериментальная часть**

Полифепан-каолиновые композиционные сорбенты готовили механохимической активацией воздушно-сухой смеси компонентов в массовом соотношении полифепан : каолин – 10 : 1, 5 : 1, 1 : 1, 1 : 5 и 1 : 10 в универсальной мельнице RT-02BHK в течение 3 и 6 мин. В пересчете на дозу подведенной к веществу механической энергии (D) это составляло 0.41 и 0.83 кДж/г, соответственно. В качестве контрольных образцов использовали нативные и механоактивированные каолин и полифепан.

Ситовой анализ проводили с помощью набора сит с диаметром пор капроновой сетки, согласно ГОСТ 4403-91 «Ткани сит из шелковых и синтетических нитей» 264, 226 и 195 мкм.

Истинную плотность сорбентов определяли пикнометрическим методом и рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{0.0011 + 0.660 \cdot (m_2 - m)}{(m_1 - m_2) - (m - m_3)},$$

где  $m$  – масса пустого пикнометра, г;  $m_1$  – масса пикнометра с гексаном, г;  $m_2$  – масса пикнометра с сорбентом, г;  $m_3$  – масса пикнометра с сорбентом и гексаном, г; 0.0011 – плотность воздуха при 25 °C и давлении 93.326 кПа, в г/см<sup>3</sup>; 0.660 – плотность гексана, г/см<sup>3</sup>.

Адсорбционную активность образцов определяли при 25 °C по маркерным веществам – катионам  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , анионам  $[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  и  $\text{I}^-$ , с исходной концентрацией растворов 1.0 мг/дм<sup>3</sup>, приготовленных на сверхчистой воде ( $\Omega=18$  МОм, система очистки воды Duo Range Duo20-UF) из государственных стандартных образцов («Ленреактив», Россия). Время установления сорбционного равновесия – 24 ч. Для поддержания постоянной температуры использовали суховоздушный термостат ТС-1/80 СПУ. Пробы, в 3-кратной повторности, массой 0.200±0.001 г взвешивали с помощью аналитических весов «XB 120A Precisa», помещали в химические стаканы объемом 100.0 см<sup>3</sup> и приливали 50.0 см<sup>3</sup> водного раствора вещества-маркера. Концентрации ионов определяли рентгено-флуоресцентным методом на спектрометре «S2 Picofox» (Bruker) с использованием внутреннего стандарта – соли германия с концентрацией 2.50 мг/дм<sup>3</sup>.

Адсорбционную активность ( $\Gamma$ , мг/г) по веществам-маркерам рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_p) \cdot V_0}{m},$$

где  $C_{\text{исх.}}$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_0$  – объем адсорбата, в дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески, г.

Теоретические значения физических характеристик ( $X$ ) – адсорбционной активности, удельной поверхности, истинной плотности полифепан-каолиновых композитов ( $PK'_i$ ) – по веществу-маркеру рассчитывали как аддитивные величины по следующей формуле:

$$X_T(PK'_i) = \omega_p \cdot X(P') + \omega_k \cdot X(K'),$$

где  $\omega_p$  и  $\omega_k$  – массовые доли в составах полифепана и каолина соответственно;  $X = \Gamma$ ;  $S_{y\delta}$ ;  $\rho_u$  – адсорбционная активность, удельная площадь поверхности, истинная плотность;  $X(P')$  и  $X(K')$  – характеристики макроактивированных полифепана и каолина соответственно;  $t = 3$ ; 6 – время механохимической активации, мин;  $i = 10 : 1$ ;  $5 : 1$ ;  $1 : 1$ ;  $1 : 5$ ;  $1 : 10$  – соотношения компонентов, мас. ч.

Степень извлекаемости вещества-маркера ( $\alpha$ , %) вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{uex.} - C_p}{C_{uex.}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{uex.}$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации, мг/дм<sup>3</sup>.

Экспериментальные данные обрабатывали стандартными статистическими методами в программах MS Excel Office 2021 и PAST ver. 3.25. Среднюю концентрацию рассчитывали из трех параллельных измерений показателя для каждого из веществ-маркеров. Для оценки уровня значимости показателей между собой использовали непараметрический критерий Краскела-Уоллиса при  $p \leq 0.01$ .

Маркировка, содержание каолина (К) и полифепана (Р), доза подведенной механической энергии (D) и физические характеристики образцов – удельная площадь поверхности по метиленовому голубому ( $S_{y\delta}$ ), ранее установленная авторами [26], истинная плотность ( $\rho_u$ ), а также их гранулометрический состав приведены в таблице 1.

### **Обсуждение результатов**

Анализ данных таблицы 1 показал, что механохимическая активация (тип воздействия удар и истирание,  $D = 0.41$ ;  $0.83$  кДж/г) приводит к увеличению удельной поверхности полифепана и уменьшению этой величины каолина на  $118$ ;  $134$  и  $9$ ;  $9\%$  соответственно. Для образцов макрокомпозитов экспериментально полученные значения  $S_{y\delta}$ (МГ) уменьшаются при повышении дозы механической энергии от  $0.41$  до  $0.83$  кДж/г на величину от  $0$  до  $4\%$  и в  $1.7$ – $2.7$  раза больше, рассчитанных как аддитивные характеристики, за исключением полифепан-каолиновых композитов с соотношением  $1 : 10$ . В аналогичных условиях истинная плотность макроактивированных композитах с содержанием полифепана  $50$ ;  $91$  мас.% уменьшается на  $11$ ;  $31\%$ , а при его содержании  $9$ ;  $17$  мас.% увеличивается на  $4$ ;  $14\%$ . Экспериментальные значения истинной плотности отличаются от теоретически рассчитанных, и в  $6$  случаях из  $10$  их превышают на величину от  $5$  ( $PK^3_{1:10}$ ) до  $61\%$  ( $PK^6_{5:1}$ ). Выявлено, что механохимическая активация эффективно изменяет гранулометрический состав образцов с преобладанием в их составе полифепана  $83$ ;  $91$ ;  $100$  мас.%. При этом наблюдается увеличение содержания частиц с диаметром меньше  $195$  мкм при увеличении времени механохимической активации от  $3$  до  $6$  мин ( $\Delta D = 0.42$  кДж/г) на  $32$ ;  $43$ ;  $93\%$  для полифепан-каолиновых образцов с соотношениями  $10 : 1$ ;  $1 : 5$ ;  $5 : 1$ . Напротив, для образцов композитов  $PK_{1:1}$ ;  $PK_{10:1}$  наблюдается агрегация частиц и уменьшение содержания частиц указанного выше диаметра на  $17$  и  $29\%$  (табл. 1.)

Оценка значимости результатов показателей сорбции относительно площади удельной поверхности и истинной плотности сорбентов приведена в таблице 2. По критерию Краскела-Уоллиса все полученные показатели адсорбционной активности в молярной концентрации (С) имеют значимые отличия по совокупности данных от величин удельной площади поверхности и истинной плотности. Отсутствует достоверность по ионам Fe(III), Cu(II) и Zn(II), для которых в паре параметров «молярность – истинная плотность» уровень значимости составлял более  $0.01$ .

Совокупные данные массовой концентрации ( $\omega$ ), удельной площади поверхности и истинной плотности сорбентов по критерию Краскела-Уоллиса также характеризовались существенным уровнем значимости показателей. В паре признаков «массовая концентрация – удельная площадь поверхности» незначимыми были показатели сорбции по ионам Zn(II), As(III), Cd(II) и I(I) (табл. 2).

Таблица 1. Маркировка и физические характеристики образцов

Образцы	Состав, мас. ч.		Содержание Р, мас.%	D, кДж/г	S <sub>уд</sub> (МГ), м <sup>2</sup> /г		ρ <sub>и</sub> , г/см <sup>3</sup>		Содержание фракций частиц в мкм, мас.%			
	K	P			опыт [26]	расч	опыт	расч	<500	<264	<226	<195
P				0	7.9	—	0.677	—	78.3	9.1	2.0	10.6
P <sup>3</sup>	0	10	100	0.41	17.2	—	0.645	—	35.0	16.0	27.0	22.0
P <sup>6</sup>				0.83	18.5	—	0.651	—	22.1	25.8	33.7	18.4
PK <sup>3</sup> <sub>10:1</sub>	1	10	91	0.41	48.4	18.2	0.839	0.777	18.6	38.8	12.8	29.8
PK <sup>6</sup> <sub>10:1</sub>				0.83	47.0	19.4	0.582	0.784	21.1	25.1	14.5	39.3
PK <sup>3</sup> <sub>5:1</sub>	1	5	83	0.41	48.5	19.2	1.221	0.836	28.9	35.2	25.4	10.5
PK <sup>6</sup> <sub>5:1</sub>				0.83	48.1	20.3	1.216	0.758	34.2	32.1	13.5	20.3
PK <sup>3</sup> <sub>1:1</sub>	1	1	50	0.41	44.3	23.1	1.517	1.380	8.9	26.8	29.5	34.9
PK <sup>6</sup> <sub>1:1</sub>				0.83	42.7	23.7	1.356	1.387	5.8	29.1	36.0	29.1
PK <sup>3</sup> <sub>1:5</sub>	5	1	17	0.41	47.8	27.0	1.599	1.865	87.0	7.1	0.6	5.3
PK <sup>6</sup> <sub>1:5</sub>				0.83	47.3	27.1	1.825	1.874	85.3	6.4	0.7	7.6
PK <sup>3</sup> <sub>1:10</sub>	10	1	9	0.41	19.0	27.9	2.082	1.983	91.5	5.0	0.4	3.1
PK <sup>6</sup> <sub>1:10</sub>				0.83	19.0	28.0	2.167	1.991	92.7	5.0	0.1	2.2
K <sup>3</sup>				0.41	29.0	—	2.115	—	60.0	3.1	2.9	34.0
K <sup>6</sup>	10	0	0	0.83	28.9	—	2.124	—	76.4	13.5	1.1	9.0
K				0	31.9	—	2.094	—	69.6	16.4	4.5	9.5

Таблица 2. Величины Н-критерия Краскела-Уоллиса и их уровни значимости

Оценка значимости параметров	Критерий Краскала-Уоллиса (Н (chi <sup>2</sup> ))							
	Уровень значимости, р							
	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)	As(III)	Se(IV)	Cd(II)	I(I)	Au(III)
C / S <sub>уд</sub> / ρ <sub>ист.</sub>	<u>20.29</u> <0.001	<u>19.36</u> <0.001	<u>19.73</u> <0.001	<u>24.58</u> <0.001	<u>25.81</u> <0.001	<u>25.81</u> <0.001	<u>24.82</u> <0.001	<u>25.81</u> <0.001
C / S <sub>уд</sub>	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001
C / ρ <sub>ист.</sub>	<u>2.06</u> 0.15	<u>0.01</u> 0.94	<u>0.97</u> 0.33	<u>11.95</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>12.09</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001
ω / S <sub>уд</sub> / ρ <sub>ист.</sub>	<u>23.91</u> <0.001	<u>22.34</u> <0.001	<u>20.29</u> <0.001	<u>17.22</u> <0.001	<u>22.34</u> <0.001	<u>19.67</u> <0.001	<u>21.38</u> <0.001	<u>25.81</u> <0.001
ω / S <sub>уд</sub>	<u>10.08</u> <0.001	<u>6.16</u> 0.01	<u>2.06</u> 0.15	<u>1.12</u> 0.29	<u>14.29</u> <0.001	<u>0.69</u> 0.41	<u>4.48</u> 0.03	<u>14.29</u> <0.001
ω / ρ <sub>ист.</sub>	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001	<u>10.08</u> <0.001	<u>6.61</u> <0.001	<u>14.29</u> 0.01	<u>14.29</u> <0.001	<u>14.29</u> <0.001

Анализ адсорбционной активности по катионам Fe<sup>3+</sup>; Cu<sup>2+</sup>; Zn<sup>2+</sup>; Cd<sup>2+</sup> выявил большую величину показателя для полифепана, чем для каолина (табл. 3). При этом механохимическая активация снижает адсорбционную активность полифепана после дозы 0.41 и далее немного компенсирует это снижение после дозы 0.83 кДж/г. Меньше и больше всего процесс количественного накопления дефектов влияет на адсорбцию катионов Fe<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> соответственно.

Для каолина регистрируется повышение адсорбционной активности после механохимического воздействия по катионам Fe<sup>2+</sup>, снижение после дозы 0.41 и повышение после дозы 0.83 кДж/г этой величины по катионам Cu<sup>2+</sup>; Cd<sup>2+</sup> и наоборот, повышение, а потом снижение – по катиону Zn<sup>2+</sup>.

Сопоставление экспериментально найденной сорбции по катионам Fe<sup>2+</sup> для растительно-минеральных композитов в большинстве проб характеризовалась высокими значениями показателя. Даже незначительная добавка полифепана к каолину более чем в 1.5 раза повышала адсорбционную активность механо-композитов. Экспериментальные значения адсорбционной активности для 7 образцов композитов из 10 превышали рассчитанные значения на величину от 6 (PK<sup>6</sup><sub>1:5</sub>) до 21; 22% (PK<sup>6</sup><sub>10:1</sub>; PK<sup>3</sup><sub>10:1</sub>), что указывает на формирование большого количества дефектов структуры систем после механохимической активации, повышающих поверхностную энергию и увеличивающих аффинность ионов Fe<sup>3+</sup> к поверхности сорбента. Увеличение времени механоактивации образцов от 3 до 6 мин повышало уровень сорбции для ионов Fe<sup>3+</sup> на 6 (PK<sub>10:1</sub>; PK<sub>5:1</sub>); 105% (PK<sub>1:5</sub>). Степень извлечаемости ионов Fe<sup>3+</sup> у полифепана была в 4 раза больше, чем у каолина, при этом наиболее активно процесс протекал на композите PK<sub>10:1</sub> (табл. 3).

Таблица 3. Адсорбционная активность образцов по отношению к некоторым неорганическим катионам (опытное и аддитивно рассчитанное значения) и степень их извлекаемости из водных растворов с концентрацией 1,0 мг/дм<sup>3</sup>

Образцы	Fe <sup>3+</sup>		Cu <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>	
	Г, мг/г		α, %	Г, мг/г		α, %	Г, мг/г	
	опыт	расч.		опыт	расч.		опыт	расч.
P	179.5	—	85.2	97.8	—	79.8	143.6	—
P <sup>3</sup>	164.1	—	77.8	7.5	—	61.7	108.3	—
P <sup>6</sup>	177.8	—	84.2	9.2	—	75.7	127.1	—
PK <sup>3</sup> <sub>10:1</sub>	190.4	156.1	81.6	108.9	7.3	85.7	141.0	99.7
PK <sup>6</sup> <sub>10:1</sub>	200.9	166.0	95.3	109.5	8.5	89.4	122.5	117.6
PK <sup>3</sup> <sub>5:1</sub>	162.3	149.0	34.6	62.6	7.2	68.0	120.1	92.1
PK <sup>6</sup> <sub>5:1</sub>	171.8	155.4	48.3	83.4	7.8	89.1	105.3	109.1
PK <sup>3</sup> <sub>1:1</sub>	129.9	119.7	90.4	106.7	6.6	88.9	71.2	60.7
PK <sup>6</sup> <sub>1:1</sub>	101.7	112.1	29.9	109.2	5.2	33.6	55.4	74.2
PK <sup>3</sup> <sub>1:5</sub>	35.5	90.4	61.7	104.4	5.9	87.1	38.2	29.2
PK <sup>6</sup> <sub>1:5</sub>	72.8	68.7	77.1	104.9	2.6	85.3	27.5	39.3
PK <sup>3</sup> <sub>1:10</sub>	76.1	83.3	36.2	29.3	5.8	23.6	42.9	21.6
PK <sup>6</sup> <sub>1:10</sub>	62.7	58.1	1.8	41.4	1.9	50.9	31.3	30.8
K <sup>3</sup>	75.3	—	35.0	5.6	—	4.3	13.0	—
K <sup>6</sup>	46.3	—	22.1	1.2	—	1.6	21.3	—
K	43.2	—	20.6	1.3	—	0.7	15.1	—

Данные по катионам Cu<sup>2+</sup> характеризовались максимальным различием (в 78.2 раза) адсорбции между полифепаном и каолином. При механоактивации адсорбция ионов Cu<sup>2+</sup> резко снижалась и приближалась к таковым для каолина. Формирование растительно-минеральных композитов привело к существенному росту адсорбционной активности для всех исследованных проб. При этом максимальные величины сорбции относительно нативных смесей исходных веществ отмечены для проб с соотношением полифепан: каолин равным 10 : 1, 1 : 1; а также 5 : 1 и 1 : 5 для Fe<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, соответственно. Следовательно, максимальное извлечение ионов Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> обусловлено действием адсорбционных центров каолина, активируемых полифепаном при механоактивации. Повышение подведенной дозы механической энергии (времени механоактивации от 3 до 6 мин) при приготовлении композиционных сорбентов, как правило, увеличивало их адсорбционную активность. Все они, за исключением образцов PK<sup>3</sup><sub>1:10</sub>; PK<sup>6</sup><sub>1:10</sub>; PK<sup>6</sup><sub>1:1</sub>; PK<sup>3</sup><sub>5:1</sub>, имели степень извлекаемости ионов Cu<sup>2+</sup> большую, чем полифепан и каолин. При этом средство катионов Cu<sup>2+</sup> к полифепану было многократно большим, чем к каолину (табл. 3).

Выявлено, что сорбция ионов Zn<sup>2+</sup> в ~10 раз выше у полифепана относительно каолина, и механоактивация исходных сорбентов незначительно изменяла показатели. Наибольшую адсорбционную активность проявлял композит PK<sup>3</sup><sub>10:1</sub>, при этом увеличение времени механоактивации существенно снижало сорбцию ионов Zn<sup>2+</sup>. Степень извлекаемости ионов Zn<sup>2+</sup> была максимальной для композита PK<sub>1:1-3</sub>, при этом значение для полифепана значительно превышало показатели как для каолина, так и для большинства композиционных сорбентов. Адсорбция ионов Cd<sup>2+</sup> также преобладала в 1.5 раза на поверхности полифепана по сравнению с каолином и механоактивация снижала показатель. Выявлено, что кадмий (II) преимущественно сорбировался на композитах, в которых доля полифепана преобладала, однако небольшие количества каолина также увеличивали сорбционную активность по сравнению со смесями исходных веществ. Механоактивация не оказывала значимого действия на адсорбционную активность композитов по отношению к ионам Cd<sup>2+</sup>. Существенных отличий по степени извлечения ионов Cd<sup>2+</sup> из растворов между каолином и полифепаном не обнаружено. Максимум показателя ( $\alpha=84.6\%$ ) зафиксирован для композита PK<sup>3</sup><sub>1:5</sub> (табл. 3).

Закономерности сорбции анионов существенно отличались от таковых для катионов. Выявлено, что наибольшая сорбция наблюдалась для тетрахлороаурат-анионов, особенно в композитах с соотношением полифепан : каолин, равным 1 : 1, 1 : 5 и 1 : 10. Разница по адсорбционной активности была в 7 раз большей на нативном каолине, чем на нативном полифепане (табл. 4). Однако при механоактивации полифепана происходил рост адсорбции ионов в 8 раз, тогда как для каолина существенных изменений не выявлено.

Выявлено, что небольшие количества каолина в механоактивированных композитах с полифепаном существенно (в 2–4 раза) увеличивала сорбционную емкость и позволяли максимально эффективно удалять тетрахлороаурат-анионы из водного раствора (табл. 4).

Таблица 4. Адсорбционная активность образцов по отношению к некоторым неорганическим анионам (опытное и аддитивно рассчитанное значения) и степень их извлекаемости из водных растворов с концентрацией 1.0 мг/дм<sup>3</sup>

Образцы	[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>		I <sup>-</sup>		SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	
	Г, мг/г		Г, мг/г		Г, мг/г		Г, мг/г	
	опыт	расч.	опыт	расч.	опыт	расч.	опыт	расч.
P	9.6	—	12.5	56.4	—	50.6	1.4	—
P <sup>3</sup>	75.5	—	98.1	11.9	—	10.6	2.0	—
P <sup>6</sup>	76.0	—	98.7	27.0	—	24.1	1.0	—
PK <sup>3</sup> <sub>10:1</sub>	54.2	75.5	74.4	57.6	16.2	64.2	1.7	3.2
PK <sup>6</sup> <sub>10:1</sub>	74.3	76.0	96.6	38.2	32.6	34.4	2.9	2.9
PK <sup>3</sup> <sub>5:1</sub>	58.1	75.6	99.0	45.1	20.0	64.9	1.7	4.3
PK <sup>6</sup> <sub>5:1</sub>	57.2	75.9	99.4	71.6	37.6	29.7	0.4	4.5
PK <sup>3</sup> <sub>1:1</sub>	75.6	75.8	70.5	74.7	35.8	51.7	5.4	8.7
PK <sup>6</sup> <sub>1:1</sub>	76.4	75.8	97.1	33.0	58.2	88.9	7.8	11.3
PK <sup>3</sup> <sub>1:5</sub>	69.0	75.9	98.3	88.9	51.6	66.9	10.2	13.1
PK <sup>6</sup> <sub>1:5</sub>	76.2	75.7	75.5	72.4	78.8	40.5	15.8	18.1
PK <sup>3</sup> <sub>1:10</sub>	74.7	76.0	97.1	82.6	55.4	74.0	11.4	14.2
PK <sup>6</sup> <sub>1:10</sub>	74.7	75.6	89.7	99.3	83.8	79.6	13.5	19.7
K <sup>3</sup>	76.0	—	87.0	59.7	—	86.5	15.4	—
K <sup>6</sup>	75.6	—	98.7	89.4	—	53.3	21.6	—
K	66.9	—	87.0	96.6	—	86.5	16.2	—

Повышение времени механоактивации существенно увеличивало (на 37%) адсорбционную активность по [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> только для образца PK<sub>10:1</sub>. Степень извлекаемости [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-ионов приближалось к 100% для композитов PK<sup>3</sup><sub>1:10</sub>, PK<sup>3</sup><sub>1:5</sub>, PK<sup>6</sup><sub>1:1</sub>, PK<sub>5:1</sub> и PK<sup>6</sup><sub>10:1</sub>, при этом активность каолина к этим ионам была значительно большей, чем у полифепана.

Сорбция I<sup>-</sup>-ионов протекала на каолине в 1.7 раза активнее, чем на полифепане, и при механоактивации уменьшалась. Существенного увеличения экспериментально найденной адсорбционной активности у композитов по сравнению с нативными каолином и полифепаном у большей части проб не выявлено, а у образца PK<sup>6</sup><sub>1:10</sub> превышение было незначительным. Степень извлечения иодидов также была меньшей у композиционных сорбентов (исключение PK<sup>6</sup><sub>1:1</sub>) по сравнению с исходными компонентами, что указывает на низкую эффективность процесса (табл. 4).

Адсорбция селенитов из раствора была на каолине в 11.6 раза большей, чем на полифепане, и механохимическое воздействие не оказалось существенного влияния на процесс. В сравнении адсорбционной активности композитов с их теоретическими значениями не выявлено прироста показателя, что указывает на низкую эффективность этих сорбентов для селенит-ионов. Увеличение времени механоактивации имело для образцов композитов разнонаправленное действие, незначительно повышая сорбцию SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, за исключением образца PK<sup>6</sup><sub>1:10</sub>. Степень извлекаемости SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ионов была максимальна для механоактивированного в течение 3 мин каолина, снижалась для композитов (табл. 4).

Сорбция арсенит-ионов происходила более эффективно, чем селенит-ионов, но процесс также интенсивнее протекал на поверхности каолина, нежели на полифепане (в 2.0–4.6 раза). Механоактивация полифепана усилила сорбцию в ~3 раза по сравнению с нативным сорбентом, для каолина прирост был меньшим. Эффективность удаления арсенит-ионов из раствора была сильнее выражена для композитов с преобладанием в составе каолина (PK<sup>6</sup><sub>1:1</sub>; PK<sup>6</sup><sub>1:5</sub>). Повышение времени механоактивации существенно увеличивало сорбцию AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> для большинства композитов, за исключением PK<sup>6</sup><sub>10:1</sub>. Степень извлекаемости AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>-ионов имела максимальные значения для образцов с соотношением полифепан : каолин, равным 5 : 1.

Расчет медианных значений сорбции на композиционных сорбентах выявил, что наименее эффективно происходило удаление из растворов селенит-ионов, для остальных ионов показатели были существенно большими. Расчет молярной адсорбции показал аналогичное распределение ионов по показателю – интенсивнее всего из растворов удалялись катионы Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, а наименьшая величина сорбции зафиксирована для SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-иона (табл. 5).

Известно [27–29], что эффективность сорбции ионов определяется их индивидуальными особенностями: значениями ионного радиуса и электроотрицательности [30]. В соответствии со значениями радиуса [31, 32] ионы можно расположить в следующий ряд, г, нм:

Se(IV) 0.050, Fe<sup>3+</sup> 0.055–0.0645, As(III) 0.058, Cu<sup>2+</sup> 0.073, Zn<sup>2+</sup> 0.074, Au(III) 0.085, Cd<sup>2+</sup> 0.095 и I<sup>-</sup> 0.220.

Таблица 5. Величины молярной сорбции неорганических ионов

Сорбенты	$\Gamma$ , ммоль/л							
	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Au(III)	I(I)	Se(IV)	As(III)
P	3.21	1.54	<b>2.20</b>	0.53	0.05	0.44	0.02	0.09
P <sup>3</sup>	2.93	1.19	1.66	0.29	0.38	0.09	0.03	0.25
P <sup>6</sup>	3.17	1.46	1.94	0.41	0.39	0.21	0.01	0.29
PK <sup>3</sup> <sub>10:1</sub>	3.40	<b>1.71</b>	<b>2.16</b>	0.54	0.27	0.45	0.02	0.24
PK <sup>6</sup> <sub>10:1</sub>	<b>3.59</b>	<b>1.72</b>	1.87	0.54	0.38	0.30	0.04	0.06
PK <sup>3</sup> <sub>5:1</sub>	2.90	1.64	1.84	0.51	0.29	0.36	0.02	0.01
PK <sup>6</sup> <sub>5:1</sub>	3.07	1.65	1.61	0.53	0.29	0.56	0.001	0.05
PK <sup>3</sup> <sub>1:1</sub>	2.32	1.68	1.09	<b>0.57</b>	0.38	0.59	0.07	0.41
PK <sup>6</sup> <sub>1:1</sub>	1.82	<b>1.72</b>	0.85	0.43	<b>0.39</b>	0.26	0.10	<b>0.94</b>
PK <sup>3</sup> <sub>1:5</sub>	0.63	0.99	0.58	0.30	0.35	0.70	0.13	0.53
PK <sup>6</sup> <sub>1:5</sub>	1.30	1.31	0.42	0.30	<b>0.39</b>	0.57	<b>0.20</b>	<b>0.94</b>
PK <sup>3</sup> <sub>1:10</sub>	1.36	0.46	0.66	0.16	0.38	0.65	0.14	0.50
PK <sup>6</sup> <sub>1:10</sub>	1.12	0.65	0.48	0.17	0.38	<b>0.78</b>	0.17	0.75
K <sup>3</sup>	1.31	0.09	0.20	0.38	0.39	0.47	0.12	0.64
K <sup>6</sup>	0.83	0.02	0.33	0.34	0.38	0.70	0.17	0.60
K	0.77	0.02	0.23	0.36	0.34	<b>0.76</b>	<b>0.21</b>	0.43
Медиана для композитов	<b>2.07</b>	<b>1.65</b>	0.97	0.47	0.38	0.57	0.08	0.45

По величинам сорбции ионов (в ММ) в зависимости от ионного радиуса выявлено, что наибольшую адсорбционную активность имели простые катионы ( $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ ) к композитам, в составе которых преобладал полифепан. Для  $Cd^{2+}$  и анионных форм элементов тенденция увеличения величины сорбции с ростом ионного радиуса не отмечена (табл. 5).

По величинам электроотрицательности [33] известны следующие величины:

– геометрическая электроотрицательность для молекулярного состояния:

$Cd^{2+}$  – 1.62,  $Cu^{2+}$  – 1.64,  $Au(III)$  – 1.68,  $Zn^{2+}$  – 1.72,  $Fe^{3+}$  – 1.74,  $As(III)$  – 2.23,  $I^-$  – 2.42,  $Se(IV)$  – 2.48;

– усредненные величины электроотрицательности вандерваальсовых атомов:

$Fe^{3+}$  – 0.99,  $Au(III)$  – 1.16,  $Cu^{2+}$  – 1.20,  $Cd^{2+}$  – 1.36,  $Zn^{2+}$  – 1.44,  $As(III)$  – 2.16,  $Se(IV)$  – 2.40,  $I^-$  – 2.56.

Найдено, что величина молярной адсорбции по вкладу фактора геометрической электроотрицательности более объективна по отношению к сорбции изучаемых ионов, за исключением иона  $Cd^{2+}$ . Электроотрицательность вандерваальсовых атомов не имела корреляции с величинами молярной сорбции (табл. 5).

### Выходы

1. Получены полифепан-каолиновые композиционные сорбенты на основе гидролизного лигнина и каолинита с соотношением исходных компонентов 10 : 1, 5 : 1, 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10 и применением механической активации ударно-сдвигового типа с дозой механической энергии 0.41 и 0.83 кДж/г. Значимые отличия по адсорбционной активности относительно удельной площади поверхности и истинной плотности фиксировали для всех образцов композитов. Основной вклад в критерий Краскела-Уоллиса вносил показатель истинной плотности, так как в паре «массовая концентрация ионов – удельная поверхность» для  $Zn^{2+}$ ,  $As(III)$ , и  $Cd^{2+}$  и  $I^-$  достоверные отличия отсутствовали.

2. Установлено, что механическая активация позволяет повышать в 2.2–2.3 раза удельную поверхность растительного сорбента из гидролизного лигнина – полифепана. При повышении дозы механической энергии от 0.41 до 0.83 кДж/г установлено увеличение содержания частиц с диаметром меньше 195 мкм в пробах композитов с преобладанием гидролизного лигнина (с соотношением полифепан : каолин 10 : 1, 5 : 1) на 9%. Напротив, для образцов механоактивированного полифепана и композита с соотношением полифепан : каолин, равным 1 : 1, при таких же условиях наблюдается уменьшение содержания этой фракции порошка на 4 и 6%.

3. Наиболее активно полифепан-каолиновым композитом PK<sup>6</sup><sub>10:1</sub> с соотношением полифепан : каолин равным 10 : 1 и дозой механической энергии 0.83 кДж/г из водных растворов концентрации 1.0 мг/дм<sup>3</sup> сорбировались катионы  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , а образцом PK<sup>3</sup><sub>1:1</sub> с соотношением между исходными компонентами 1 : 1 и дозой механической энергии 0.41 кДж/г – катион  $Cd^{2+}$ . В отношении тетрахлороаурат(III)-аниона выявлена наибольшая адсорбционная активность образцов P<sup>6</sup>, PK<sup>6</sup><sub>1:1</sub>, PK<sup>6</sup><sub>10:1</sub> с подведенной дозой механической энергии 0.83 кДж/г полифепана и механокомпозитов с соотношением полифепан : каолин, равным 1 : 1,

10 : 1, а также РК<sup>3</sup><sub>1:10</sub> с подведенной дозой 0.41 кДж/г и соотношением компонентов 1 : 10. Эффективно для иодид- и арсенит-анионов применять композиты РК<sup>6</sup><sub>1:10</sub> и РК<sup>6</sup><sub>1:1</sub>, полученные после поглощения дозы механической энергии 0.83 кДж/г с соотношением между исходными компонентами 1 : 10 и 1 : 1 соответственно. Однако для селенит-аниона эффективно использовать механоактивированный в течение 6 мин каолин, а не полученные механокомпозиты.

4. Вычислено, что по сорбции исследуемых катионов максимальные значения адсорбционной активности полифепан-каолиновых композитов должны наблюдаться для образца РК<sup>6</sup><sub>10:1</sub> – с соотношением полифепан : каолин 10 : 1 и временем механохимического воздействия типа удар-сдвиг равному 6 мин. По адсорбции тетрахлороаурат(III)- и иодид-анионов вычислено, что максимальную активность следует ожидать у сорбентов РК<sup>6</sup><sub>10:1</sub>, РК<sup>3</sup><sub>1:10</sub> и РК<sup>6</sup><sub>1:10</sub> соответственно, что подтверждается экспериментально. Однако по селенит(III)-аниону наибольшая адсорбционная активность рассчитана для РК<sup>6</sup><sub>1:10</sub> и это не нашло подтверждения на опыте.

5. Степень извлекаемости для катионов была большей по полифепану, а для анионов – по каолину. Наиболее эффективно композиционные сорбенты удаляли из водных растворов ионы [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup> и I<sup>-</sup> (средняя величина  $\alpha$ : 89.8, 70.2 и 59.5% соответственно), а наименьшие средние величины степени извлекаемости зафиксированы для SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (24.5 и 26.2% соответственно).

6. Эффективность сорбции ионов из водных растворов относительно ионного радиуса и величины геометрической электроотрицательности выявлена закономерность только для простых катионов (Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>), тогда как относительно анионных форм и Cd<sup>2+</sup> данные факторы не имели достоверного воздействия. По электроотрицательности вандерваальсовых атомов не отмечено связи с величинами молярной сорбции.

#### Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Читинской государственной медицинской академии и Забайкальского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

#### Конфликт интересов

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

#### Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

#### Список литературы

1. Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Цыганкова Н.Г., Кривова М.Г., Резников И.В., Шахно Е.А., Везенцев А.И., Гриншпан Д.Д. Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение // Свиридовские чтения. 2015. Т. 11. С. 132–143.
2. Сапронова Ж.А., Гомес М.Ж., Свергузова С.В. Ультрафиолетовая активация природных глин ангольских месторождений для повышения их сорбционной активности в процессах водоочистки: монография. Белгород, 2015. 158 с.
3. Дьячкова Т.Ю., Макарова И.А., Ваганова Е.С. Бузаева М.В. Сорбционная очистка растворов от ионов тяжелых металлов с применением цеолита, модифицированного углеродными нанотрубками // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, №2. С. 16–27. <https://doi.org/10.14529/chem190202>.
4. Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V. Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations // Journal of Wood Chemistry and Technology. 2021. Vol. 41. Pp. 73–82. <https://doi.org/10.1080/02773813.2021.1873389>.
5. Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чуфаров А.Ю. Состав, структура и функциональные свойства органических композиционных сорбентов КУ-2×8-ZnS и КУ-2×8-PbS // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, №5. С. 581–588.
6. Денисова А.И., Мосталыгина Л.В., Кокшарова Ю.В., Викулин Д.И. Новые композиционные природные материалы в качестве сорбентов ионов свинца (II) // Вестник Курганского государственного университета. Сер.: Технические науки. 2015. №3. С. 99–102.
7. Акулинин Е.И., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. Перспективные технологии и методы создания композиционных сорбционно-активных материалов для циклических адсорбционных процессов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2017. Т. 23, №1. С. 85–103. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2017.01.pp.085-103>.

8. Dholi R.M., Maddigapu P.R., Bhale A.G., Rayalu S. Development of bark-based magnetic iron oxide particle (BMOIP), a bio-adsorbents for removal of arsenic (III) from water // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25, no. 20. Pp. 19657–19674. <https://doi.org/10.107/s11356-018-1792-x>.
9. Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Бондаренко Г.Н., Королькова И.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. Физико-химические свойства композитного материала на основе гидрофосфата кальция и подложки из коры осины // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 357–364. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026543>.
10. Тунакова Ю.А., Файзуллин Р.И., Валиев В.С. Создание комбинированных биополимерных энтеросорбентов с высокой сорбционной емкостью в отношении избыточного количества микроэлементов в организме детей // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №14. С. 336–338.
11. Rainer D., Morris R. New avenues for mechanochemistry in zeolite science // Dalton Transactions. 2021. Vol. 50. Pp. 8995–9009. <https://doi.org/10.1039/d1dt01440d>.
12. Бурындина В.Г., Вураско А.В., Глухих В.В., Агеев М.А., Артёмов А.В., Кривоногов П.С., Савиновских А.В., Шкуро А.В. Получение полимерных материалов из вторичного лигноцеллюлозного сырья. Монография. Екатеринбург, 2022. 187 с.
13. Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P. Pharmacological applications of lignins and lignins related compounds: an overview // Current Organic Chemistry. 2012. Vol. 16. Pp. 1863–1870.
14. Nan N., Hu W., Wang J. Lignin-Based Porous Biomaterials for Medical and Pharmaceutical Applications // Biomedicines. 2022. Vol. 10, no. 4. P. 747. <https://doi.org/10.3390/biomedicines10040747>.
15. Beisl S., Miltner A., Friedl A. Lignin from Micro- to Nanosize: Production Methods // International Journal of Molecular Sciences. 2017. Vol. 18, no. 6. P. 1244. <https://doi.org/10.3390/ijms18061244>.
16. Silva T.N., Thomas J.B., Dahlberg J., Rhee S.Y., Mortimer J.C. Progress and challenges in sorghum biotechnology, a multipurpose feedstock for the bioeconomy // Journal of Experimental Botany. 2022. Vol. 73, no. 3. Pp. 646–664. <https://doi.org/10.1093/jxb/erab450>.
17. Коновалова Н.А., Дабижя О.Н., Панков П.П., Руш Е.А. Утилизация гидролизного лигнина в составах цементогрунтов // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, №11. С. 32–37. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-11-32-37>.
18. Евстигнеев Э.И. Проблемы валоризации лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 11–33. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019211>.
19. Pham Co D., Dang Minh D.T., Ly Tuyen B., Tran Khoi D., Vo Nhi T., Do Nga H.N., Mai Phong T., Le Phung K. A review of the extraction methods and advanced applications of lignin-silica hybrids derived from natural sources // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 230. 123175. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123175>.
20. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. Триботехнические свойства нанокомпозитов, получаемых диспергированием наполнителей в расплавах полимеров // Трение и износ. 2007. Т. 28, №5. С. 500–524.
21. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, №4. С. 81–85. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>.
22. Fatullayeva S., Tagiyev D., Zeynalov N. A review on enterosorbents and their application in clinical practice: Removal of toxic metals // Colloids and Interface Science Communications. 2021. Vol. 45. 100545. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100545>.
23. Сапронова Ж.А., Свергузова С.В. Определение доли сорбционной составляющей в процессе очистки растворов от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  природными глинами // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20, №7. С. 26–29. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-7-26-29>.
24. Пимнева Л.А., Андреев О.В. Модифицированные формы каолинита для извлечения ионов меди из природных и сточных вод // Фундаментальные исследования. 2018. №5. С. 13–17.
25. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск, 2011. 201 с.
26. Bondarevich E.A., Dabizha O.N. Mechanocomposites «Polifepan – Kaolin» and Their Activity on Methylene Blue Sorption // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера. Казань, 2023. С. 95.
27. Borhade A.V., Kshirsagar T.A., Dholi A.G., Agashe J.A. Removal of heavy metals  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solutions using synthesized azide cancrinite,  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{N}_3)_{2.4}(\text{H}_2\text{O})_{4.6}$  // Journal of Chemical and Engineering Data. 2015. Vol. 60. Pp. 586–593. <https://doi.org/10.1021/je500698x>.
28. Mahmoodi P., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Bashiri R. Effect of anions interaction on the removal efficiency of nanofilters for the potable water treatment // Advances in Environmental Technology. 2017. Vol. 2. Pp. 197–205. <https://doi.org/10.22104/AET.2017.470>.
29. Guarín-Romero J.R., Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Simple and competitive adsorption study of nickel (II) and chromium (III) on the surface of the brown algae *Durvillaea antarctica* biomass // ACS Omega. 2019. Vol. 4. Pp. 18147–18158. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02061>.
30. Паршина А.Э., Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Поломарчук Д.А. Сорбция кадмия, свинца и хрома (VI) целлюлозными комплексами арктических бурых водорослей // Химия растительного сырья. 2022. №3. С. 325–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220311299>.
31. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов; пер. с англ. 3-е изд. М., 2015. Т. 1. 607 с.

32. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов; пер. с англ. 3-е изд. М., 2015. Т. 2. 684 с.
33. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М., 2000. С. 152–164.

Поступила в редакцию 15 ноября 2023 г.

После переработки 1 февраля 2024 г.

Принята к публикации 15 февраля 2024 г.

*Bondarevich E.A.<sup>1\*</sup>, Dabizha O.N.<sup>2</sup> ADSORPTION ACTIVITY OF POLYPHEPAN-KAOLIN MECHANOCOMPOSITES IN RELATION TO INORGANIC IONS*

<sup>1</sup> Chita State Medical Academy, Gorkogo st., 39a, Chita, 672000, Russia, bondarevich84@mail.ru

<sup>2</sup> Transbaikal State University, Aleksandrovo-Zavodskaya st., 30, Chita, 672039, Russia

The purpose of the work was to study the influence of mechanochemical activation on the physical characteristics and adsorption activity of mechanically activated composites based on polyphepane and kaolin in relation to inorganic ions. To achieve the goal, the following tasks were completed: samples of mechanically activated composite sorbents were prepared, the adsorption activity of polyphepane, kaolin and composites was experimentally determined, the values of ion extractability and the relative deviation of the experimental adsorption activity from the additive value of the mixture of starting substances without mechanical activation were calculated. The adsorption value was determined using the X-ray fluorescence method. It was revealed that the main contribution to adsorption was made by the true density index of the composites. The most actively sorbed cations from solutions by composites were  $\text{Fe}^{3+}$  (200.9 mg/g),  $\text{Zn}^{2+}$  (140.9 mg/g) and  $\text{Cu}^{2+}$  (109.5 mg/g); for anions in absolute terms, the maximum was observed for  $\text{I}^-$  (99.3 mg/g). The relative deviation of the experimental adsorption activity in relation to mixtures without mechanical activation was maximum for  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{AsO}_3^{3-}$  ( $\epsilon$  486.1%, 458% and 358.8%, respectively). It was revealed that the degree of recovery for cations was greater for polyphepane, and for anions - for kaolin. The most effective composite sorbents were removed from solutions of  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{I}^-$  ( $\alpha > 300\%$ ), while the degree of recovery for  $\text{SeO}_3^{2-}$  and  $\text{AsO}_3^{3-}$  had minimal values ( $\alpha$  no more than 50%). The data obtained can be used for the production of sorbents that are safe for the biosphere, used to purify wastewater from toxic elements, as well as for their concentration and extraction during the processing of mineral resources. Prospects for the development of research include studying the kinetics of sorption processes on prepared composites and other methods of their activation.

**Keywords:** Plant-mineral mechanically activated composite sorbents, Polyphepane, hydrolytic lignin, kaolin, adsorption activity, degree of ion extraction.

**For citing:** Bondarevich E.A., Dabizha O.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 416–426. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240414043.

#### References

1. Savitskaya T.A., Nevar T.N., Tsygankova N.G., Krivova M.G., Reznikov I.V., Shakhno Ye.A., Vezentsev A.I., Grinshpan D.D. *Sviridovskiye chteniya*, 2015, vol. 11, pp. 132–143. (in Russ.).
2. Sapronova Zh.A., Gomes M.Zh., Sverguzova S.V. *Ul'trafioletovaya aktivatsiya prirodnykh glin angol'skikh mestorozhdeniy dlya povysheniya ikh sorbtionnoy aktivnosti v protsessakh vodoochistki: monografiya*. [Ultraviolet activation of natural clays from Angolan deposits to increase their sorption activity in water purification processes: monograph]. Belgorod, 2015, 158 p. (in Russ.).
3. D'yachkova T.Yu., Makarova I.A., Vaganova Ye.S. Buzayeva M.V. *Vestnik YuUrGU. Seriya «Khimiya»*, 2019, vol. 11, no. 2, pp. 16–27. <https://doi.org/10.14529/chem190202>. (in Russ.).
4. Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2021, vol. 41, pp. 73–82. <https://doi.org/10.1080/02773813.2021.1873389>.
5. Bobylev A.Ye., Markov V.F., Maskayeva L.N., Chufarov A.Yu. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, vol. 87, no. 5, pp. 581–588. (in Russ.).
6. Denisova A.I., Mostalygina L.V., Koksharova Yu.V., Vikulin D.I. *Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser.: Tekhnicheskiye nauki*, 2015, no. 3, pp. 99–102. (in Russ.).
7. Akulinin Ye.I., Gladyshev N.F., Dvoretskiy S.I. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 85–103. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2017.01.pp.085-103>. (in Russ.).
8. Dhobi R.M., Maddigapu P.R., Bhale A.G., Rayalu S. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 20, pp. 19657–19674. <https://doi.org/10.107/s11356-018-1792-x>.
9. Belash M.Yu., Veprikova Ye.V., Bondarenko G.N., Korol'kova I.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 357–364. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026543>. (in Russ.).

\* Corresponding author.

10. Tunakova Yu.A., Fayzullin R.I., Valiyev V.S. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 14, pp. 336–338. (in Russ.).
11. Rainer D., Morris R. *Dalton Transactions*, 2021, vol. 50, pp. 8995–9009. <https://doi.org/10.1039/d1dt01440d>.
12. Buryndin V.G., Vurasko A.V., Glukhikh V.V., Ageyev M.A., Artomov A.V., Krivonogov P.S., Savinovskikh A.V., Shkuro A.V. *Poluchenije polimernykh materialov iz vtorichnogo lignotsellyuloznogo syr'ya*. [Obtaining polymeric materials from secondary lignocellulosic raw materials]. Monograph, Ekaterinburg, 2022, 187 p. (in Russ.).
13. Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P. *Current Organic Chemistry*, 2012, vol. 16, pp. 1863–1870.
14. Nan N., Hu W., Wang J. *Biomedicines*, 2022, vol. 10, no. 4, p. 747. <https://doi.org/10.3390/biomedicines10040747>.
15. Beisl S., Miltner A., Friedl A. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, vol. 18, no. 6, p. 1244. <https://doi.org/10.3390/ijms18061244>.
16. Silva T.N., Thomas J.B., Dahlberg J., Rhee S.Y., Mortimer J.C. *Journal of Experimental Botany*, 2022, vol. 73, no. 3, pp. 646–664. <https://doi.org/10.1093/jxb/erab450>.
17. Konovalova N.A., Dabizha O.N., Pankov P.P., Rush Ye.A. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2019, vol. 23, no. 11, pp. 32–37. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-11-32-37>. (in Russ.).
18. Yevstigneyev E.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 11–33. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019211>. (in Russ.).
19. Pham Co D., Dang Minh D.T., Ly Tuyen B., Tran Khoi D., Vo Nhi T., Do Nga H.N., Mai Phong T., Le Phung K. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 230, 123175. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123175>.
20. Pesetskiy S.S., Bogdanovich S.P., Myshkin N.K. *Treniye i iznos*, 2007, vol. 28, no. 5, pp. 500–524. (in Russ.).
21. Aloyev V.Z., Zhirikova Z.M., Tarchokova M.A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2020, vol. 63, no. 4, pp. 81–85. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6158>. (in Russ.).
22. Fatullayeva S., Tagiyev D., Zeynalov N. *Colloids and Interface Science Communications*, 2021, vol. 45, 100545. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100545>.
23. Sapronova Zh.A., Sverguzova S.V. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2016, vol. 20, no. 7, pp. 26–29. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-7-26-29>. (in Russ.).
24. Pimneva L.A., Andreyev O.V. *Fundamental'nyye issledovaniya*, 2018, no. 5, pp. 13–17. (in Russ.).
25. Klimov Ye.S., Buzayeva M.V. *Prirodnye sorbenty i kompleksony v ochistke stochnykh vod*. [Natural sorbents and complexones in wastewater treatment]. Ul'yanovsk, 2011, 201 p. (in Russ.).
26. Bondarevich E.A., Dabizha O.N. *VI Mezhdunarodnaya konferentsiya po kolloidnoy khimii i fiziko-khimicheskoy mehanike (IC CCPCM), posvyashchennaya 125-letiyu so dnya rozhdeniya P.A. Rebindera*. [VI International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (IC CCPCM), dedicated to the 125th anniversary of P.A. Rehbinder's birth]. Kazan', 2023, p. 95. (in Russ.).
27. Borhade A.V., Kshirsagar T.A., Dholi A.G., Agashe J.A. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, vol. 60, pp. 586–593. <https://doi.org/10.1021/je500698x>.
28. Mahmoodi P., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Bashiri R. *Advances in Environmental Technology*, 2017, vol. 2, pp. 197–205. <https://doi.org/10.22104/AET.2017.470>.
29. Guarín-Romero J.R., Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, pp. 18147–18158. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02061>.
30. Parshina A.E., Bogolitsyn K.G., Ivanchenko N.L., Polomarchuk D.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 325–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220311299>. (in Russ.).
31. Grinvud N., Ernsho A. *Khimiya elementov*. [Chemistry of the Elements]. Moscow, 2015, vol. 1, 607 p. (in Russ.).
32. Grinvud N., Ernsho A. *Khimiya elementov*. [Chemistry of the Elements]. Moscow, 2015, vol. 2, 684 p. (in Russ.).
33. Batsanov S.S. *Strukturnaya khimiya. Fakty i zavisimosti*. [Structural chemistry. Facts and dependencies]. Moscow, 2000, pp. 152–164. (in Russ.).

Received November 15, 2023

Revised February 1, 2024

Accepted February 15, 2024

#### Сведения об авторах

Бондаревич Евгений Александрович – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры химии и биохимии, bondarevich84@mail.ru

Дабижса Ольга Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, dabiga75@mail.ru

#### Information about authors

Bondarevich Evgeny Aleksandrovich – candidate of biological sciences, associate professor, associate professor of the department of chemistry and biochemistry, bondarevich84@mail.ru

Dabizha Olga Nikolaevna – candidate of chemical sciences, associate professor, associate professor of the department of chemistry, dabiga75@mail.ru