УДК 543.054, 543.061, 543.062, 619:612.284(04)

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.5

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ(II), СВИНЦА(II), КАДМИЯ ЧАСТИЦАМИ СУБМИКРОННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**© Р. Р. Ильясова, З. А. Ганиева, Г. Р. Зайнуллина, Г. С. Усманова,
И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин, А. И. Юсупова***Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.**Тел.: +7 (927) 315 55 71.***Email: Ilyasova_R@mail.ru*

Настоящая статья посвящена изучению сорбционного концентрирования ионов Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) частицами субмикронного диоксида кремния. Предварительно осуществлен синтез частиц диоксида кремния субмикронного размера, изучены параметры, влияющие на синтез высокодисперсных частиц диоксида кремния: время, в течение которого сохраняется размер субмикронных частиц диоксида кремния, влияние глицерина как стабилизатора размера частиц диоксида кремния. Сорбционное концентрирование ионов меди(II), свинца(II), кадмия(II) субмикрочастицами диоксида кремния изучено в статическом и динамическом режимах. Показано, что ионы сорбируются на микрочастицах диоксида кремния с высокой степенью извлечения до 95–99% в модельных растворах в зависимости от природы иона.

Установлено, что сорбция ионов тяжелых металлов частицами субмикронного диоксида кремния описывается моделью Ленгмюра.

Простота эксперимента процессов синтеза субмикрочастиц диоксида кремния и сорбционного извлечения изученных ионов металлов, высокая эффективность сорбента, краткий по временному фактору анализ образцов демонстрируют потенциал данного подхода для серийного анализа следовых количеств соединений Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) в объектах окружающей среды.

Ключевые слова: субмикрочастицы оксида кремния, сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов.

Введение

Соединения тяжелых металлов относят к широко распространенным и наиболее опасным загрязнителям. Потенциальная опасность ионов тяжелых металлов состоит в том, что они, попадая в гидросферу как объект окружающей среды, участвуют в физико-химических превращениях с образованием растворимых в воде веществ, при этом оказывают негативное воздействие на биоту, могут вызывать как острое, так и хроническое отравление из-за кумулятивных, мутагенных и канцерогенных свойств. С точки зрения токсичности по решению Европейской Экономической Комиссии ООН ионы Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) относят к группе наиболее опасных веществ для биосистем. В основе токсического воздействия ионов Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) лежит способность образовывать устойчивые комплексные соединения, которые как следствие приводят к дезактивации ряда металлоферментов в живых системах [1].

Наибольшее количество ионов Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) поступает в живые организмы из водных объектов и с пищей. Поэтому в России установлены строгие нормы концентрации ионов тяжелых металлов в различных объектах, например, ПДК в питьевой воде составляют для ионов Cd(II) 0.01 мг/л, Pb(II) 0.03 мг/л, Cu(II) 1 мг/л. Тем не менее, производственные сточные воды, не очищенные в необходимой степени методами флотации, механической и биологической очистки, часто со-

держат опасные неорганические загрязнители в концентрациях, превышающих вышеуказанные значения во много раз [2]. Попадание недоочищенных от ионов тяжелых металлов стоков в природные и питьевые водные источники может привести к негативным последствиям для живых систем.

Наиболее рациональным методом удаления следов неорганических ионов является метод сорбционного извлечения с применением различных сорбентов [3]. В последнее время интерес ученых направлен на получение веществ в высокодисперсном состоянии, обладающих высокой физико-химической поверхностной активностью, включая сорбционную.

Авторами поставлена цель синтезировать и исследовать сорбционную эффективность субмикрочастиц диоксида кремния к ионам Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) для дальнейшего использования синтезированного вещества в качестве эффективного сорбента.

Экспериментальная часть

Все реагенты, использованные в эксперименте, были аналитической степени чистоты, поэтому использовались без предварительной очистки. Размер частиц полученного диоксида кремния определен на лазерном анализаторе SALD 7071 (Япония).

Изучение эффективности сорбционного извлечения Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) субмикрочастицами SiO_2 изучено в статическом и динамическом режимах по методике [4]. Статическая сорбция иссле-

двух ионов проведена следующим образом: в стакан помещали субмикрочастицы диоксида кремния и водные растворы ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II) в необходимом соотношении. После проведения сорбционного концентрирования ионов в фильтрате анализировали их равновесную концентрацию и проводили необходимые расчеты. Для проведения сорбционного концентрирования в динамическом режиме использовали стеклянную бюретку длиной 30 см, заполненную субмикрочастицами диоксида кремния. Через бюретку с сорбентом пропускали модельные водные растворы ионов металлов.

Эффективность сорбционного извлечения R (%) рассчитана по выражению:

$$R = (C_0 - C / C_0) \times 100\%$$

Величина сорбции α (моль/г) рассчитана по следующей формуле:

$$\alpha = (C_0 - C / m) \times V$$

где C_0 и C – исходная и равновесная концентрации ионов, (моль/л);

V – объем раствора соли, л; m – масса сорбента, г.

Для проведения качественного и количественного анализа равновесной концентрации ионов использованы фотометрический и атомно-абсорбционный методы анализа.

Результаты и их обсуждение

В литературе приводится большое количество различных способов получения диоксида кремния [5–6]. Авторами для получения субмикрочастиц диоксида кремния использована реакция, известная в неорганической химии:

Анализ размера субмикрочастиц SiO_2 показал, что размеры частиц находятся в интервале 4–12 мкм (табл. 1). Следует отметить, что увеличение концентрации HCl в реакционной системе привело к уменьшению размера субмикрочастиц SiO_2 . При концентрации HCl, равной 0.3 моль/л, наблюдалось выпадение большого количества диоксида кремния с размером частиц ≈ 5 мкм.

Таблица 1

Зависимость размера частиц SiO_2 от концентрации HCl (моль/л)

Концентрация HCl, моль/л	Размер частиц SiO_2 , мкм
0.1	12.1
0.2	8.9
0.3	5.2
0.4	4.4
0.5	4.1

Стабильность размера полученных субмикрочастиц SiO_2 является важной частью экспериментального изучения сорбционной активности материалов, т.к. со временем небольшие по размеру частицы, обладая высокой поверхностной активностью, склонны к быстрой агрегации и к потере по-

верхностной активности. В табл. 2 приведена зависимость размера частиц диоксида кремния от времени хранения.

Таблица 2.

Зависимость размера частиц SiO_2 от времени хранения вещества

Время хранения SiO_2 , часы	Размер частиц SiO_2 , мкм
24	50.2
48	72.1
72	81.7
96	89.9
120	110.2
144	125.2
186	165.5
192	187.1

В нанохимии многоатомные спирты, соли карбоновых кислот часто используют в качестве стабилизаторов размеров частиц. Поэтому для стабилизации и сохранения в течение длительного времени размера частиц полученного диоксида кремния в субмикронном виде и поверхностной активности в реакционную систему введен глицерин. Размер частиц диоксида кремния, полученного при добавлении в смесь 10%-ного глицерина 1/1000 от общей доли смеси, привело к тому, что размер частиц сорбента оставался постоянным длительное время – до нескольких недель.

Влияние температуры на образование субмикрочастиц диоксида кремния оценено в интервале 20–70 °C (табл. 3). Видно, что с увеличением температуры размер частиц возрастает.

Таблица 3

Зависимость размера частиц гидрозоля SiO_2 от температуры синтеза

Температура синтеза SiO_2 , °C	Размер частиц SiO_2 , мкм
20	4.2
30	21.4
40	43.4
50	62.2
60	78.8
70	91.1

Для изучения сорбционных характеристик исследуемых ионов частицами субмикронного SiO_2 установлены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II) (табл. 4).

Таблица 4

Оптимальные условия сорбционного извлечения ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II) частицами субмикронного SiO_2

Параметр сорбции	
pH	6.2
Температура °C	20
Время контакта фаз, мин	30
Соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли, г:мл	0.5:25

При оптимальных условиях эксперимента рассчитанные степени извлечения ионов Cu(II), Pb(II),

Cd(II) составили от 95 до 99% (табл. 5). По результатам, представленным в табл. 5, видно, что значения степеней извлечения ионов меди(II) и кадмия выше. Согласно литературным данным, сорбционная эффективность материалов, как правило, обратно пропорциональна радиусу ионов [7]. Следует отметить, что режим проведения сорбции (статический или динамический) не оказал влияния на извлечение изученных ионов частицами субмикронного SiO₂.

Таблица 5

Степени извлечения R(%) ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II) SiO₂: субмикрочастицами, полученными в данной работе и промышленного производства, при оптимальных условиях сорбции

Ионы	Радиус иона А	R(%)	
		SiO ₂ размер частиц 4–5 мкм	SiO ₂ размер частиц 200 мкм
Cu(II)	0.72	99.7	71.2
Cd(II)	0.99	98.1	68.5
Pb(II)	1.26	95.2	67.0

Для сравнительного анализа проведено сорбционное извлечение Cu(II), Pb(II), Cd(II) химическим продуктом промышленного производства SiO₂ с размером частиц около 200 мкм. Как видно, степени извлечения исследуемых ионов при этом значительно меньше, т.е. эффективное извлечение ионов частицами SiO₂ промышленного производства отсутствует.

Изучение равновесных процессов при сорбции веществ на поверхности сорбентов сводится, как правило, к построению изотерм сорбции, получению уравнений и констант сорбции.

Для оценки сорбционных характеристик и подтверждения механизма сорбции ионов меди(II), кадмия и свинца(II) были построены изотермы сорбции. На рис. 1 представлены изотермы сорбции изученных ионов металлов из водных растворов их солей.

Рис.2. Изотермы сорбции ионов меди (1), кадмия (2), свинца (3) из водных растворов частицами субмикронного SiO₂ при температуре 20 °C

Можно сделать следующие выводы, что изотермы сорбции соответствуют изотермам сорбции Ленгмюра: при небольшом содержании ионов металлов в растворе наблюдается количественная сорбция, а при высоких концентрациях ионов изотермы постепенно выходят на насыщение. При этом величина сорбции по ряду Cu(II)-Cd(II)-Pb(II) уменьшается, что свидетельствует о более высоком

сродстве частиц субмикронного диоксида кремния к ионам меди.

Для расчета констант модели Ленгмюра использовано выражение:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{S} + \frac{1}{K \times S \times C}$$

где α – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; C – равновесная концентрация ионов в растворе, моль/л; K – константа сорбции; S – максимальная емкость сорбента, ммоль/г. Полученные значения приведены в табл. 6.

Таблица 6

Константы изотерм Ленгмюра

Ион	K	1/K×S
Cu(II)	23.2	0.05
Cd(II)	18.7	0.03
Pb(II)	17.5	0.02

Полученные величины свидетельствуют о высокой сорбционной эффективности субмикронного диоксида кремния по отношению к изученным ионам.

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные условия синтеза субмикрочастиц SiO₂. Установлено, что в системе Na₂SiO₃ + 2HCl образуются частицы размером около 5 мкм, близкие к субмикронному диапазону размера частиц.

2. Показана возможность стабилизации размера субмикрочастиц диоксида кремния с помощью 10%-ного глицерина в соотношении 1:1000 к реакционной смеси.

3. Показана высокая сорбционная эффективность субмикрочастиц SiO₂ по отношению к ионам Cu(II), Pb(II), Cd(II).

4. Установлен механизм сорбции ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II), который описывается моделью Ленгмюра и соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя на поверхности сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

- Вергейчик Т. Х. Токсикологическая химия. М.: Медпресс – информ. 2009.
- Требования к качеству питьевой воды (СанПин 2.1.4.1074-01). URL: http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/
- Гимаева А. Р., Валинурова Э. Р., Игдавлетова Д. К., Кудашева Ф. Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 3. С. 351–356.
- Практикум по общей химии / под ред. В. А. Бобкова и др. Высшая Школа. 2001.
- Ключников Н. Г. Практикум по неорганическому синтезу. М.: Просвещение. 1990.
- Лидин Р. А. и др. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. 2000.
- Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.: Наука. 2017. 450 с.
- Ильясова Р. Р., Силантьева Ю. В., Массалимов И. А., Мустафин А. Г. изучение влияния степени дисперсности вермикулита на его сорбционные свойства по отношению к ионам Cu (II) и Cd (II) // Вестник Башкирского университета. 2018. №4. Т. 23. С. 1068–1073.

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.5

**STUDY OF SORPTION OF COPPER(II), LEAD(II) AND CADMIUM IONS
WITH SUBMICRONIC SILICON DIOXIDE PARTICLES****© R. R. Ilyasova*, Z. A. Ganieva, G. R. Zaynullina, G. S. Usmanova,
I. A. Massalimov, A. G. Mustafin, A. I. Yusupova***Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (927) 315 55 71.***Email: ilyasova_r@mail.ru*

This work is devoted to the study of the equilibrium of the sorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions by particles of submicron silicon dioxide. Preliminarily, the synthesis of submicron-sized silicon dioxide particles was carried out, and the parameters influencing the synthesis of highly dispersed silicon dioxide particles were studied: sodium hydroxide concentration, storage time of the obtained sorbent, the effect of a dispersing agent (stabilizer) – glycerol. The sorption properties of submicroparticles of silicon dioxide were studied in static and dynamic modes with respect to Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions. It was found that ions are sorbed on microparticles of silicon dioxide with a high degree of extraction, which was up to 99% in model solutions. It was also found that the sorption of heavy metal ions by particles of submicron silicon dioxide is described by the Langmuir model, which corresponds to the formation of a monomolecular sorption layer, and all sorption sites have equal sorption energy. The simplicity of the experiment for the synthesis of silicon oxide microparticles and the sorption extraction of metal ions, high sorption efficiency, short time factor analysis of samples, and the use of an inexpensive sorbent demonstrate the potential of this approach for serial analysis of trace amounts of Cu(II), Pb(II) and Cd(II).

Keywords: microparticles of aluminum oxide, sorption extraction of heavy metal ions.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Vergeichik T. Kh. Toksikologicheskaya khimiya [Toxicological chemistry]. Moscow: Medpress – inform. 2009.
2. Trebovaniya k kachestvu pit'evoy vody (SanPin 2.1.4.1074-01). URL: http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/
3. Gimaeva A. R., Valinurova E. R., Igdayletova D. K., Kudasheva F. Kh. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2011. Vol. 11. No. 3. Pp. 351–356.
4. Praktikum po obshchei khimii [Workshop on general chemistry]. Ed. V. A. Bobkova i dr. Vysshaya Shkola. 2001.
5. Klyuchnikov N. G. Praktikum po neorganicheskomu sintezu [Workshop on inorganic synthesis]. Moscow: Prosveshchenie. 1990.
6. Lidin R. A. i dr. Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow: Khimiya. 2000.
7. Dubinin M. M. Fiziko-khimicheskie osnovy sorbtsionnoi tekhniki [Physicochemical basics of sorption technology]. Moscow: Nauka. 2017.
8. Ilyasova R. R., Silant'eva Yu. V., Massalimov I. A., Mustafin A. G. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2018. No. 4. Vol. 23. Pp. 1068–1073.

Received 19.04.2021.