

УДК 549.5.17.2; 544.774

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ $\text{Cu(II)}$ и $\text{Cd(II)}$

© Р. Р. Ильясова\*, Ю. В. Силантьева, И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин

Бакирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (927) 315 55 71.

\*Email: Pyasova\_R@mail.ru

*Известно, что распространенными загрязнителями окружающей среды являются соединения тяжелых металлов. Часто содержание их ионов в промышленных сточных водах намного превышает значения ПДК. Поэтому сточные воды предприятий перед их употреблением в хозяйственно-бытовых целях необходимо тщательно очищать. Одним из способов очистки промышленных сточных вод является сорбционный метод. Целью работы является изучение влияния степени дисперсности вермикулита – минерала природного происхождения – на его сорбционные характеристики по отношению к ионам меди(II) и кадмия для разработки высокоэффективного сорбента с учетом снижения затрат энергии на поддержание сорбционного процесса. Экспериментально оценена высокая сорбционная активность вермикулита, полученного механическим измельчением на планетарной мельнице по отношению к ионам меди(II) и кадмия.*

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, сорбция, сорбент.

### Введение

В настоящее время загрязнение окружающей среды соединениями тяжелых металлов, известных своей токсичностью, является актуальной экологической проблемой. В результате активной добычи и переработки медно-колчеданных руд горно-обработывающими комплексами основными загрязнителями в Уральском регионе, в частности, являются соединения меди, цинка, кадмия, свинца и других ксенобиотиков. Поэтому сточные воды подобных предприятий требуют качественной очистки для последующего применения в хозяйственно-бытовых целях [1–6].

Избыток меди(II) и особенно кадмия при концентрациях, даже незначительно превышающих оптимальные, становится токсичным для всего живого. Металл-лигандные комплексы  $\text{Cu(II)}$  наиболее устойчивы, в связи с чем ионы меди проявляют высший уровень токсичности. С учетом высоких объемов мировой добычи (итоги 2017 г. свидетельствуют о росте производства и потребления меди на 3%) медь становится одним опасным загрязнителями биоты [1–4].

Кадмий известен как один из наиболее токсичных тяжелых металлов и Российским СанПиНом отнесен ко II классу опасности («высокоопасные вещества»). Некоторые источники называют кадмий «наиболее опасным экотоксикантом на рубеже тысячелетий». В последние годы антропогенный фактор загрязнения соединениями кадмия природных вод становится основным. По некоторым данным в мире ежегодно в окружающую среду выбрасывается около 5000 т кадмия [1–4].

Ионы кадмия и меди (II) способны накапливаться в растениях и в организме животных и далее по пищевой цепочке могут «поставляться» челове-

ку [4]. Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) в питьевой воде составляют: для  $\text{Cu}^{2+}$  не более 1.0 мг/л, а для  $\text{Cd}^{2+}$  не более 0.01 мг/л [7–8]. Следует отметить, что содержание указанных ионов в промышленных сточных водах часто превышает ПДК ионов в тысячи раз.

В настоящее время используются разнообразные способы очистки воды. Сорбционный метод используют на глубоких стадиях очистки воды, для извлечения органических и неорганических веществ, с применением различных сорбентов (природного и искусственного происхождения). Однако применяемые сорбенты (угли, оксиды металлов, оксид кремния и др.) недостаточно эффективны, а процессы с их участием неэкономичны. Поэтому изучение сорбционных свойств новых современных материалов с особыми свойствами (материалов в нано- и высокодисперсном состоянии) представляется интересом и является весьма перспективным.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния степени дисперсности вермикулита по отношению к ионам меди(II) и кадмия для разработки высокоэффективного сорбента с учетом снижения затрат на расход энергии.

Вермикулит – природный минерал ( $\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ )<sub>3</sub>[(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]·(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, основу которого составляет оксид кремния  $\text{SiO}_2$  – от 20 до 40% в зависимости от месторождения. Минерал добывается в больших количествах в России (районы Урала, Сибири, Северного района), а также в Казахстане, США и др. Местом добычи изученного в работе вермикулита является Потанинское месторождение Каслинского района Челябинской области РФ. Минерал используется в строительстве и сельском хозяйстве, а также для ликвидации разливов нефти.

## Экспериментальная часть

Таблица 1

Высокодисперсный вермикулит получен механическим измельчением исходного материала с использованием мельниц ударно-центробежного (Alpine Z-160) либо планетарного (MAC-1-2-0.1) типа. Распределение частиц вермикулита по размерам было установлено с помощью лазерного анализатора SALD 7071 (Shimadzu, Япония), позволяющего проводить измерения в режиме реального времени.

Количественные измерения проведены методами атомно-абсорбционной спектрофотометрии и фотометрическим методом по известным методикам [9–10]. Атомно-абсорбционное определение ионов кадмия и меди проведено при электротермическом способе атомизации пробы (длина волны для  $\text{Cu}^{2+}$  – 324.8 нм, для  $\text{Cd}^{2+}$  – 228.8 нм).

Сорбция ионов частицами вермикулита проводилась в статическом режиме согласно [11].

Для количественного определения изученных ионов методом фотометрии растворы фотометрировали в диапазоне длин волн 400–750 нм. Для иона меди(II) использовали светофильтр 590 нм, для ионов кадмия – 520 нм. Этим значениям длин волн соответствуют положения максимума светопоглощения изучаемых ионов.

Результаты измерения концентраций металлов регистрировали по показаниям приборов, откалиброванных согласно концентрациям стандартных рабочих растворов определяемых металлов. Для приготовления растворов солей с концентрациями  $10^{-4}$ ...  $10^{-2}$  моль/л использовали бидистиллированную воду.

Эффективность сорбции ионов исследовали по измерению степени извлечения  $R$  (%):

$$R = [C_0 - C / C_0] \times 100\%,$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрация ионов в растворе до (исходная) и после (равновесная) сорбции, моль/л. Величины сорбции  $\Gamma$  (моль/г) определяли по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C)V/m,$$

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

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты измерения размеров частиц исходного (природного) и измельченного вермикулита. Наименьший размер частиц наблюдался при механическом измельчении на планетарной мельнице: в интервале от 100 нм до 5 мкм присутствовали частицы сорбента нанометрового размера. Известно, что, с ростом степени дисперсности частиц увеличивается и сорбционная активность [12], авторами было уделено особое внимание этому факту.

Размер частиц вермикулита

№	Вермикулит	Размер частиц
1	Исходный (природный)	от 50 до 250 мкм
2	Измельченный на ударно-центробежной мельнице	от 2 до 50 мкм
3	Измельченный на планетарной мельнице	от 100 нм до 5 мкм

Установлены оптимальные условия проведения процесса сорбционного концентрирования ионов меди и кадмия, т.к. степень сорбционного извлечения зависит от ряда факторов: кислотности среды, температуры, времени контакта фаз (сорбата и сорбента), а также от соотношения массы сорбента к объему водного раствора соли [12].

В табл. 2 в качестве примера приведены установленные оптимальные условия сорбции ионов кадмия и меди(II) частицами вермикулита, измельченного на планетарной мельнице. Указанные условия наблюдались также при сорбции изученных ионов частицами исходного вермикулита, а также вермикулита, измельченного на центробежной мельнице.

Таблица 2

Значения оптимальных условий статической сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  частицами вермикулита, измельченного на планетарной мельнице

Условия проведения сорбции ионов частицами вермикулита	Значения
pH процесса	5.2
Температура, °C	20
Время установления сорбционного равновесия, мин	5
Соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли хрома ( $m/V$ ), г/25 мл	0.5

Было установлено, что по форме изотермы сорбции ионов кадмия и меди(II) частицами вермикулита изученных типов соответствуют изотермам сорбции Ленгмюра, т.е. сорбция протекает по мономолекулярному механизму [12]. В качестве примера на рис. 1 приведены изотермы сорбции ионов частицами вермикулита, измельченного на планетарной мельнице.

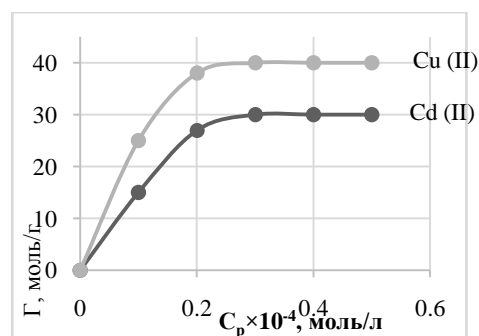


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cd}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  частицами вермикулита, измельченного на планетарной мельнице при оптимальных условиях эксперимента.

Таблица 3

Значения величин сорбции, констант сорбции, удельной поверхности вермикулита: 1 – исходного, 2 – измельченного на центробежной мельнице, 3 – измельченного на планетарной мельнице

Ион	$\Gamma_{\infty}$ , моль/г	$K_{\text{сорбции}}$	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
Cd (II)	0.78 (1) → 0.81(2) → 0.90 (3)	20.1 (1) → 22.5 (2) → 25.2 (3)	95 (1) → 96 (2) → 105.5 (3)
Cu (II)	0.80 (1) → 0.85 (2) → 1.02 (3)	18.6 (1) → 19.5 (2) → 26.8 (3)	

Таблица 4

Степень извлечения ионов кадмия и меди(II) частицами вермикулита различной степени дисперсности при оптимальных условиях сорбции в статических условиях и концентрации ионов  $10^{-3}$  моль/л

Ион металла	Степень извлечения $R$ , %			
	Исходный вермикулит	Вермикулит, измельченный на ударно-центробежной мельнице	Вермикулит, измельченный на планетарной мельнице	Диатомит $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [13]
	$(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Cu}^{2+}$	65.2	70.1	91.0	62.2
$\text{Cd}^{2+}$	60.1	64.2	79.7	64.0

При этом нижняя часть кривой от начала координат до точки перегиба соответствует образованию мономолекулярного слоя, по мере увеличения концентрации сорбция достигает насыщения (т.е. сорбционные центры уже заняты и свободных центров на поверхности нет). На начальных участках изотермы сорбции величина сорбции практически пропорциональна концентрации ионов, т.е. при малых концентрациях в растворе наблюдается количественная сорбция. При высоких концентрациях ионов в растворе изотермы сорбции постепенно выходят на насыщение.

Для определения значений констант в уравнении изотерм Лэнгмюра можно использовать линейные формы уравнений [12]:

$$1/\Gamma = (1/[\Gamma_{\text{пред}}]) + (1/[\Gamma_{\text{пред}} \times K]) \times [1/C]$$

где  $\Gamma_{\text{пред}}$  – предельная величина сорбции,  $C$  – равновесная концентрация иона в растворе, моль/л.

В табл. 3 приведены значения констант сорбции, величины сорбции и удельная площадь поверхности частиц вермикулита исходного, образцов сорбента, полученного измельчением на центробежной и планетарной мельницах.

Увеличение степени дисперсности вермикулита приводит к росту величин сорбции  $\Gamma_{\infty}$ , констант сорбции  $K_{\text{сорбции}}$ , а также величин удельной площади поверхности изученных материалов  $S_{\text{уд}}$ , м<sup>2</sup>/г.

Установленные небольшие значения теплот сорбции от –11.0 до –12.0 во всех случаях свидетельствуют о протекании физической сорбции и отсутствии химической реакции между сорбатом и сорбентом.

В табл. 4 приведены значения степеней извлечения кадмия и меди(II) частицами вермикулита различной степени дисперсности при концентрации ионов  $10^{-3}$  моль/л. При концентрации ионов  $10^{-4}$  моль/л степень извлечения  $R$  увеличилась до 99.9 % для ионов меди и 99.7% для ионов кадмия.

### Выводы

1. Установлено, что увеличение степени дисперсности частиц вермикулита измельчением исходного вермикулита на центробежной и планетарной мельницах способствует росту сорбционной активности сорбента.
2. Установлена высокая сорбционная активность вермикулита, в первую очередь, измельченного на планетарной мельнице, по отношению к ионам Cu(II), Cd(II).
3. Сравнением с литературными данными выявлено преимущество сорбционных характеристик вермикулита (особенно измельченного на планетарной мельнице) по сравнению с природным материалом диатомитом.
4. Установлено преимущество по сравнению с литературными данными по условиям осуществления процесса сорбции: температура, близкая к комнатной – 20°C, краткое время установления сорбционного равновесия – 5 минут; pH 5.2; отсутствие дополнительного предварительного воздействия на сорбент, что свидетельствует о возможности сорбционного извлечения ионов кадмия и меди(II) без дополнительных энергетических затрат.
5. Изученный в данной работе вермикулит в высокодисперсном состоянии благодаря низкой стоимости, универсальности и высокой эффектив-

ности сорбции при температурах, близких к комнатной, рекомендуется к использованию в качестве реагента для очистки сточных вод от ионов токсичных металлов при их достаточно высоких концентрациях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. М. Мир: 2007. 288 с.
2. Hu J. S., Zhong L. S., Song W. G., Wan L. J. // Adv. Mater. 2008. V. 22. P. 2977.
3. Мишурина О. А., Медяник Н. Л., Чупрова Л. В., Муллина Э. Р. Комплексная переработка сточных вод с высоким содержанием меди, марганца и железа // Молодой ученый. 2013. №8. С. 102–105.
4. Егоров В. В. Бионеорганическая химия. М.: Лань. 2017. 412 с.
5. Ильясова Р. Р., Саптаров Н. Ю., Князева О. А., Саптарова Л. М., Когина Л. М. Определение ионов тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии в плазме крови при интоксикации медно-цинковой колчеданной рудой // Вестник БашГУ. 2018. Т. 23. №2. С. 316–322.
6. Ильясова Р. Р., Гайнетдинова Ю. М., Массалимов И. А., Мустафин А. Г. изучение сорбционных свойств наночастиц железосодержащего сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов // Химическая физика. 2017. Т. 36. №8. С. 90–93.
7. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, Гигиенические нормативы, ГН 2.2.5. С. 686-98, Минздрав России, М.: 1998. URL: <http://www.gosthelp.ru/text/html>
8. Требования к качеству питьевой воды (СанПин 2.1.4.1074-01). URL: [http://water2you.ru/n-docs/pdk\\_sanpin/](http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/)
9. ПНДФ 16.1: 2:2. 2:2. 3.78-2013. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков, сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии.
10. Васильев В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа. 2003. Т. 2. С. 384.
11. Ровенский В. Н. Лабораторный практикум по общей и биофизической химии. М.: Наука. 2008. 200 с.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 2009. С. 568.
13. Калюкова Е. Н., Иванская Н. Н. Исследование адсорбционных свойств некоторых природных сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов // Вестник БашГУ. 2014. Т. 16. №1. С. 25–30.
14. Massalimov I. A., Ilyasova R. R., Samsonov M. R., Mustafin A. G. Recovery of heavy metal ions with calcium peroxide microparticles // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Т. 89. №3. С. 306.
15. Massalimov I. A., Ilyasova R. R., Musavirova L. R., Samsonov M. R., Mustafin A. G. Use of micrometer hematite particles and nanodispersed goethite as sorbent for heavy metals // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Т. 87. №10. С. 1456–1463.
16. Ильясова Р. Р., Массалимов И. А., Абдуллина А. Р., Самсонов М. Р. Сорбция ионов тяжелых металлов для очистки сточной воды сорбентом нового поколения на основе наноразмерного гематита // Уральский экологический вестник. 2014. №1. С. 1.
17. Массалимов И. А., Ильясова Р. Р., Мусавирова Л. Р., Самсонов М. Р. Сорбционные свойства нанодисперсного гематита // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20. №4. С. 76–78.

*Поступила в редакцию 30.09.2018 г.*

**STUDY THE EFFECT OF PARTICLE SIZE OF VERMICULITE  
ON SORPTION PROPERTIES  
IN RELATION TO IONS OF Cu (II) AND Cd (II)**

© R. R. Ilyasova\*, Yu. V. Silant'yeva, I. A. Massalimov, A. G. Mustafin

*Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (927) 315 55 71.*

*\*Email: ilyasova\_r@mail.ru*

Heavy metal compounds are known to be common environmental pollutants. Heavy metal compounds are toxic to biota: their cumulative, mutagenic, and oncogenic properties are known. Heavy metals and their compounds can get into natural waters with untreated effluents of mining and processing of rocks and ores, electroplating industries, engineering enterprises, etc. In the chain of "natural water – flora – fauna – human" compounds of heavy metals can get into food, which for humans and animals is fraught with poisoning, and as they accumulate can lead to emergence of serious pathologies, including cancer. In particular, cadmium is known as one of the most toxic heavy metals and belongs to the 2nd class according to the degree of danger. Its toxic effect is based on blocking of sulfur-containing amino acids, which leads to disruption of protein metabolism and damages the cell nucleus. Cadmium compounds intensify removal of calcium from bones and affect the nervous system. In recent years, the anthropogenic factor of pollution by cadmium compounds of natural waters become one of the main. Copper is known as a biogenic element. However, the excess of copper (II) ions is dangerous for biota, because copper (II) ions activate the reaction of free radical oxidation of organic molecules in the body, which leads to disruption in the functioning of a number of vital enzymes. Often the content of heavy metal ions in industrial wastewater is much higher than the MPC. Therefore, waste water of enterprises before their use for household purposes should be thoroughly cleaned, and the cleaning procedure should include the removal of heavy metal ions. One of the methods of industrial wastewater treatment is sorption method. It is known that the existing sorbents are not effective enough and the processes involving them are expensive, because they require high energy costs. The aim of this work was to study the effect of the degree of dispersion of vermiculite – a mineral of natural origin on its sorption properties in relation to ions of copper (II) and cadmium with the aim of developing highly efficient adsorbent, taking into account the reduction of energy consumption for the maintenance of the sorption process. Experiments have shown high sorption activity of vermiculite obtained by mechanical grinding on a planetary mill in relation to copper (II) and cadmium ions.

**Keywords:** heavy metals, sorption, sorbent.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Moore J. V., Ramamurti S. Tyazhelye metally v prirodnykh vodakh: Kontrol' i otsenka vliyaniya [Heavy metals in natural waters: Monitoring and impact assessment]. M. Mir: 2007.
2. Hu J. S., Zhong L. S., Song W. G., Wan L. J. Adv. Mater. 2008. Vol. 22. Pp. 2977.
3. Mishurina O. A., Medyanik N. L., Chuprova L. V., Mullina E. R. Molodoi uchenyi. 2013. No. 8. Pp. 102–105.
4. Egorov V. V. Bioneorganicheskaya khimiya [Bioinorganic chemistry]. Moscow: Lan'. 2017.
5. Il'yasova R. R., Saptarov N. Yu., Knyazeva O. A., Saptarova L. M., Kogina L. M. Vestnik BashGU. 2018. Vol. 23. No. 2. Pp. 316–322.
6. Il'yasova R. R., Gainetdinova Yu. M., Massalimov I. A., Mustafin A. G. Khimicheskaya fizika. 2017. Vol. 36. No. 8. Pp. 90–93.
7. Khimicheskie factory proizvodstvennoi sredy. Predel'no dopustimye kontsentratsii vrednykh veshchestv v vozdukh rabochei zony, Gi-gienicheskie normativy, GN 2.2.5. Pp. 686–98, Minzdrav Rossii, Moscow: 1998. URL: <http://www.gosthelp.ru/text/html>
8. Trebovaniya k kachestvu pit'evoi vody (SanPin 2.1.4.1074-01). URL: [http://water2you.ru/n-docs/pdk\\_sanpin/](http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/)
9. PNDF 16.1: 2:2. 2:2. 3.78-2013. Metodika izmerenii massovoi doli podvizhnykh form metallov: medi, tsinka, svintsya, kadmiya, margantsa, nikelya, kobal'ta, khroma v probakh pochv, gruntov, donnykh otlozhenii, osadkov, stochnykh vod metodom atomno-absorbtsionnoi spektrometrii.
10. Vasil'ev V. P. Analiticheskaya khimiya. Fiziko-khimicheskie metody analiza [Analytical chemistry. Physico-chemical methods of analysis]. Moscow: Vysshaya shkola. 2003. Vol. 2. Pp. 384.

11. Rovenskii V. N. *Laboratornyi praktikum po obshchei i biofizicheskoi khimii* [Laboratory workshop on general and biophysical chemistry]. Moscow: Nauka. 2008.
12. Adamson A. *Fizicheskaya khimiya poverkhnosti* [Physical chemistry of surfaces]. Moscow: Mir, 2009. Pp. 568.
13. Kalyukova E. N., Ivanskaya N. N. *Vestnik BashGU*. 2014. Vol. 16. No. 1. Pp. 25–30.
14. Massalimov I. A., Ilyasova R. R., Samsonov M. R., Mustafin A. G. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016. Vol. 89. No. 3. Pp. 306.
15. Massalimov I. A., Ilyasova R. R., Musavirova L. R., Samsonov M. R., Mustafin A. G. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014. Vol. 87. No. 10. Pp. 1456–1463.
16. Il'yasova R. R., Massalimov I. A., Abdullina A. R., Samsonov M. R. *Ural'skii ekologicheskii vestnik*. 2014. No. 1. Pp. 1.
17. Massalimov I. A., Il'yasova R. R., Musavirova L. R., Samsonov R. M. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2013. Vol. 20. No. 4. Pp. 76–78.

*Received 30.09.2018.*