

## СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) НАНОРАЗМЕРНЫМ ФОСФАТОМ МАГНИЯ

© 2019 г. А. В. Баландина\*, Е. В. Окина, О. В. Тарасова, Л. В. Начкина, С. Г. Кострюков,  
В. М. Кяшкин, А. Д. Юдина, Ю. И. Люкшина, А. А. Ахматова, Е. О. Соловьева

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет  
имени Н. П. Огарева, ул. Большевистская 68, Саранск, 430005 Россия  
\*e-mail: iman081@gmail.com*

Поступило в Редакцию 30 апреля 2019 г.  
После доработки 27 июня 2019 г.  
Принято к печати 1 июля 2019 г.

Разработан новый подход к получению наноразмерного сорбента на основе фосфата магния. Исследованы закономерности сорбции ионов меди(II) наноразмерным фосфатом магния из водных растворов. Определены сорбционные характеристики, а также кинетика и механизм протекающих процессов. Показана высокая сорбционная способность наноразмерного сорбента по сравнению с существующими сорбентами на основе фосфата магния.

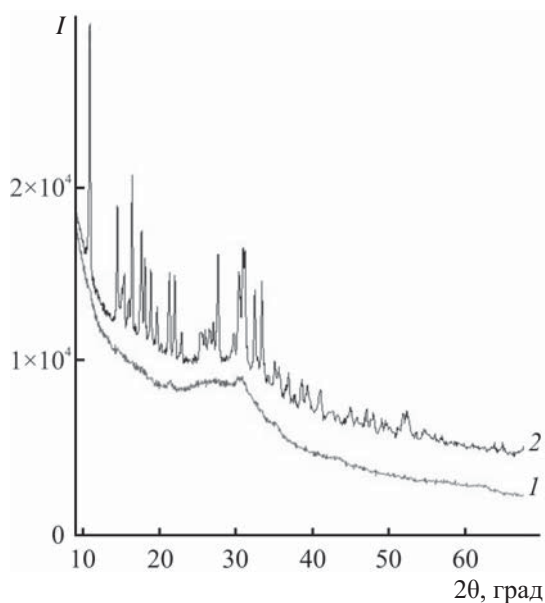
**Ключевые слова:** наноразмерные сорбенты, фосфат магния, сорбция ионов меди(II), механизм сорбции

**DOI:** 10.1134/S0044460X19120187

Для извлечения ионов меди(II) из растворов сложного химического состава в настоящее время предложено большое число разнообразных природных и синтетических материалов: от модифицированных опилок до новейших синтетических ионитов, являющихся продуктами сложного органического синтеза [1–9]. Однако немногие из этих материалов обладают высокой емкостью, селективностью, достаточной механической прочностью, химической и гидролитической устойчивостью, имеют приемлемую стоимость, а также, в зависимости от решаемых задач, возможность проведения процесса десорбции, либо обеспечения надежной иммобилизации сорбированного компонента. Известные сорбенты неорганического и органического характера не в полной мере отвечают этой совокупности требований, что определяет актуальность разработки сорбентов с улучшенными характеристиками сорбционных свойств. Перспективными сорбционными материалами для ионов тяжелых и цветных металлов являются фосфаты двухвалентных металлов с низкой растворимостью, которые при контакте с растворами, содержащими ионы металлов, вступают с последними в гетерогенные химические реак-

ции. Эффективность хемосорбционного поглощения зависит от ряда факторов, основным из которых является разность произведений растворимости исходного фосфата и сорбента, образуемого при хемосорбционном взаимодействии, т. е. полученный продукт должен иметь меньшую растворимость, чем исходный фосфат. Отличительной особенностью фосфатов является достаточно широкий интервал pH (от 1 до 12) соответствующих растворов. В отличие от сульфидов фосфаты не имеют запаха. Однако высокая кристалличность фосфатов и, как следствие, невысокая адсорбционная емкость существенно ограничивают их применение на практике. Таким образом, получение сорбентов на основе фосфатов с высокими емкостными характеристиками является важной и актуальной задачей. В представленной работе предложен оригинальный синтез наноразмерного фосфата магния с высокими сорбционными характеристиками и исследованы его сорбционные свойства по отношению к ионам меди(II) в водной среде.

Наноразмерный сорбент на основе фосфата магния получали непрерывным методом пу-



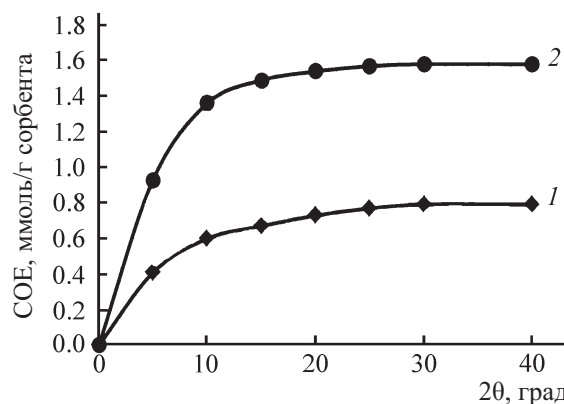
**Рис. 1.** Дифрактограммы криогранулированного образца фосфата магния до (1) и после сорбции (2) ионов меди(II).

тем осаждения получаемого фосфата магния при добавлении 0.75 М. раствора хлорида магния к 0.5 М. раствору ортофосфата натрия при pH = 8–9. Полученный наноразмерный сорбент представлял собой аморфный порошок белого цвета. Размеры частиц образующегося фосфата магния, определенные методом динамического светорассеяния, находятся в области 7–10 нм.

На дифрактограмме наноразмерного фосфата магния отсутствуют характеристические пики кристаллической фазы фосфата магния, что свидетельствует о рентгеноаморфности структуры исходного образца (рис. 1). В данном случае протекание процесса сорбции не приводит к появлению кристаллической фазы.

В отличие от наноразмерного криогранулированный фосфат магния содержит небольшое количество кристаллической фазы. Можно предположить наличие дифосфата магния  $Mg_2P_2O_7$  (рис. 1, кривая 1). Сорбция ионов меди(II) криогранулированным образцом приводит к его кристаллизации с образованием фосфатгидратов меди (рис. 1, кривая 2).

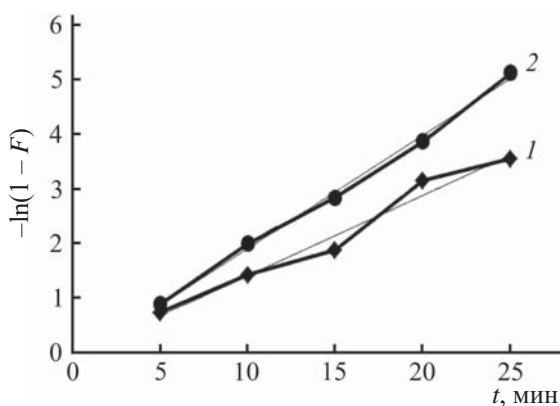
Экспериментальные данные по продолжительности сорбции образцами криогранулированного и наноразмерного фосфата магния (рис. 2) сви-



**Рис. 2.** Кинетические кривые сорбции ионов меди(II) криогранулированным (1) и наноразмерным (2) образцами фосфата магния.

детельствуют о том, что сорбция ионов меди(II) образцом наноразмерного фосфата магния протекает интенсивнее по сравнению с криогранулированным фосфатом магния. У данных сорбентов за 15 мин достигается максимальная скорость адсорбции, далее наклон кинетических кривых постепенно выходит на плато, и система достигает адсорбционного равновесия после 30 мин контакта фаз. Высокая скорость сорбции при использовании наноразмерного фосфата магния обусловлена более развитой поверхностью и большей степенью ненасыщенности кислородных связей в анионе, что, в итоге, и приводит к увеличению сорбционной емкости. Сорбционная обменная емкость криогранулированного фосфата магния составляет  $0.79 \pm 0.01$ , наноразмерного –  $1.58 \pm 0.01$  ммоль/г сорбента, что соответствует  $100.0 \pm 0.1\%$  извлечения меди(II) из раствора. Все дальнейшие экспериментальные исследования проводили при времени контакта твердой и жидкой фаз 30 мин.

Известно, что механизм сорбции ионов имеет сложный, многостадийный характер и рассмотрение всех стадий процесса трудно осуществимо [10], поэтому чаще всего при его изучении широко используются модели, основанные на принципах определения лимитирующей стадии сорбции [11]. Критерием определения стадии, лимитирующей



**Рис. 3.** Определение лимитирующей стадии изучаемых процессов сорбции ионов меди(II) криогранулированным (1) и наноразмерным (2) образцами фосфата магния.

скорость сорбции ионов, является наблюдение линейной зависимости  $\ln(1 - F)$  от  $t$  для внешнедиффузионных и  $\Gamma_t$  от  $t^{1/2}$  – для внутридиффузионных процессов [11]. Для внешнедиффузионных процессов, когда стадия, которая контролирует скорость всего процесса, является диффузия в неподвижной пленке раствора вокруг зерна сорбента, кинетическая кривая описывается уравнением (1).

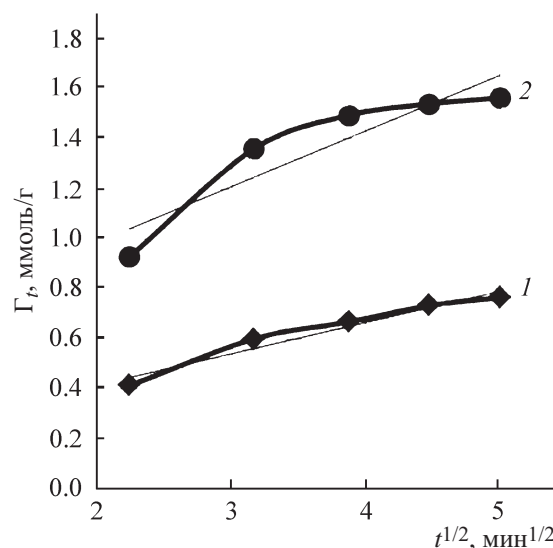
$$\ln(1 - F) = -y \cdot t, \quad (1)$$

где  $t$  – время, мин;  $y$  – некоторая постоянная для данных условий величина;  $F$  – степень достижения равновесия, рассчитываемая как  $F = a_t/a_p$ , где  $a_t$  – количество сорбированного вещества в момент времени  $t$ , ммоль/г;  $a_p$  – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г [10].

Для процесса, в котором лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах  $\Gamma_t - t^{1/2}$ , кинетическая кривая описывается уравнением (2).

$$\Gamma_t = K_d t^{1/2} + A, \quad (2)$$

где  $\Gamma_t$  – количество меди(II) на единицу массы сорбента, ммоль/г;  $K_d$  – константа скорости внутренней диффузии, ммоль·г<sup>-1</sup>·мин<sup>-0.5</sup>;  $t$  – время, мин;  $A$  – величина, пропорциональная толщине пленки, окружающей зерно сорбента (отрезок, отсекаемый продолжением прямой зависимости  $\Gamma_t = f(t)$  на оси ординат) [10].



**Рис. 4.** Процессы сорбции ионов меди(II) криогранулированным (1) и наноразмерным (2) образцами фосфата магния, лимитируемые внутренней диффузией.

Для определения лимитирующей стадии изучаемых процессов были использованы обе модели. В случае криогранулированного образца фосфата магния (рис. 3, кривая 1) только на начальном участке зависимости  $-\ln(1 - F)$  от  $t$  наблюдается прямолинейный характер функции  $-\ln(1 - F) = f(t)$ , что соответствует протеканию процесса по внешнедиффузионному механизму. В дальнейшем прямолинейность кинетической кривой нарушается, что свидетельствует о смене механизма сорбции на внутридиффузионный механизм. Таким образом, полученная закономерность показывает классический смешанно-диффузионный механизм сорбции, т. е. диффузия сорбата из раствора к поверхности сорбента через пленку и диффузия сорбата в зерно сорбента. Как показано на рис. 3, кривая 2, у наноразмерного образца фосфата магния практически во всем интервале сорбции наблюдается прямолинейный характер функции  $-\ln(1 - F) = f(t)$ , свидетельствующий о внешнедиффузионном механизме сорбции ионов меди(II) наноразмерным фосфатом магния.

Процессы, лимитирующиеся внутренней диффузией, показаны на рис. 4. С помощью полученных зависимостей определены кинетические параметры (константы скорости внутренней диффузии  $K_d$ ), характеризующие внутреннюю диффузию ионов меди(II) образцами фосфата магния: величина  $K_d$  составляет 0.13 и 0.22 для наноразмерного

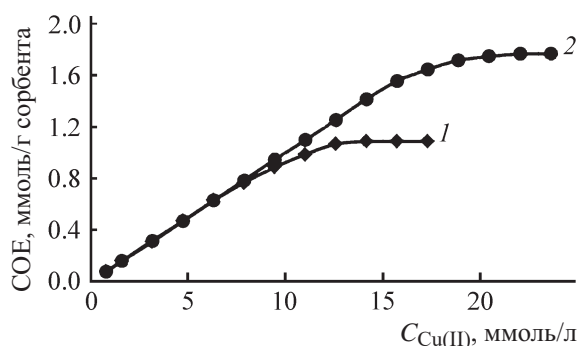


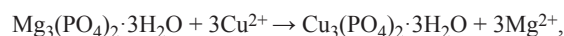
Рис. 5. Изотермы сорбции ионов меди(II) криогранулированным (1) и наноразмерным (2) образцами фосфата магния.

и криогранулированного образцов соответственно. Константы скорости внутренней диффузии  $K_d$ , найденные по тангенсу угла наклона  $\Gamma_t - t^{1/2}$  к оси абсцисс, показывают, что скорость внутренней диффузии для криогранулированного образца фосфата магния больше, чем для наноразмерного.

С увеличением pH среды наблюдается рост сорбции ионов меди(II) данными образцами, каждый из которых достигает максимума в интервале pH = 5–6 и соответствует 100.0±0.1% извлечения меди(II) из раствора. По мере увеличения pH среды до 6–9 полнота извлечения ионов меди(II) вновь уменьшается, что, очевидно, связано с образованием осадка  $Cu(OH)_2$  [11]. Дальнейшие исследования сорбции проводили при оптимальном значении pH раствора, равном 5.5. Для корректировки кислотности среды использовали фосфатные буферные растворы с pH = 3 и pH = 8.

Сорбция меди(II) сопровождалась подщелачиванием раствора после сорбции, которое обусловлено выделением ионов магния из состава сорбента и хемосорбционным взаимодействием ионов  $Cu^{2+}$  с фосфатом магния [8]. Для доказательства протекания хемосорбционного взаимодействия в фильтрах после сорбции определяли содержание  $Mg^{2+}$  титриметрическим и хроматографическим методами анализа. Количественные расчеты показали неэквивалентное выделение в раствор ионов  $Mg^{2+}$  для образцов криогранулированного и наноразмерного сорбента по сравнению с сорбированными ионами меди (II): в случае наноразмерного сорбента концентрация ионов  $Mg^{2+}$  составляла

12.5 ммоль/л, а в случае криогранулированного – 13.3 ммоль/л. Хемосорбционное взаимодействие можно представить уравнением химической реакции:



которое согласуется с разностью произведений растворимости фосфатов магния и меди(II) [реакция (3)] [12].

$$\begin{aligned} PP[Mg_3(PO_4)_2] &= 1.0 \times 10^{-13}; PP[Cu_3(PO_4)_2] \\ &= 1.26 \times 10^{-37}. \end{aligned} \quad (3).$$

На рис. 5 представлены изотермы сорбции для криогранулированного и наноразмерного фосфата магния. Полученные изотермы сорбции ионов меди(II) криогранулированным и наноразмерным образцами соответствуют изотермам модели Ленгмюра. Начальные прямолинейные участки кривых показывают, что адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, образуя мономолекулярный слой. Участки на изотермах, соответствующие большим концентрациям, отвечают поверхности сорбента полностью насыщенной сорбатом. Средние участки изотерм сорбции соответствуют промежуточным степеням заполнения поверхности сорбента.

О протекании ионообменного механизма сорбции ионов меди(II) синтезированными сорбентами подтверждают данные ИК спектроскопии. На ИК спектрах образцов после сорбции наблюдаются полосы поглощения в области 735 и 740  $cm^{-1}$ , относящиеся к антисимметричным валентным колебаниям связи Cu–O и свидетельствующие об ионообменном механизме сорбции ионов меди(II) криогранулированным и наноразмерным фосфатом магния.

Таким образом, разработан подход к получению высокоэффективного наноразмерного сорбента на основе фосфата магния. Сорбционная способность полученного сорбента по отношению к ионам меди(II) превосходит на ≈ 40% криогранулированный фосфат магния. Подробно изучена кинетика сорбции, а также механизм сорбции. Установлено, что для наноразмерного сорбента реализуется внешнедиффузионный, а для криогранулированного смешанный механизм: хемосорбция и физическая сорбция за счет ван-дер-ваальсовых



сил. Таким образом, уменьшение размеров частиц сорбента приводит к изменению механизмов сорбции, это позволяет регулировать механизм сорбции путем варьирования размера частиц сорбента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза фосфата магния использовали кристаллогидраты фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и хлорида магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки ХЧ.

ИК спектр наноразмерного сорбента до сорбции согласуется с литературными данными [13] и характеризуется наличием следующих полос поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3425 [ $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ], 1645 [ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ], 1062 и 573 [ $(\text{PO}_4)^{3-}$ ].

Криогранулированный фосфат магния осаждали путем одновременного совместного сливания 0.75 М. раствора хлорида магния и 0.5 М. раствора ортофосфата натрия при непрерывном перемешивании ( $\text{pH} = 8-9$ ). После 2-часового созревания в маточном растворе гелеобразный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, затем замораживали в морозильной камере при  $-25^\circ\text{C}$  в течение 1 сут. Криогранулированный сорбент представлял собой после оттаивания и высушивания на воздухе мелкокристаллическое вещество белого цвета, размером частиц 500–700 нм. ИК спектр криогранулированного фосфата магния до сорбции аналогичен наноразмерному.

Дифрактограммы порошковых образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical с медным излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре. Для анализа дифрактограмм использовали базу данных PDF-2. Содержание ионов меди(II) в модельном растворе (15.7 ммоль/л) определяли спектрофотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия на сканирующем однолучевом спектрофотометре PE-5300V ( $\lambda = 430 \text{ нм}$ ,  $l = 3 \text{ см}$ ). Модельный раствор готовили из соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ). Исследование влияния pH среды на характер сорбции ионов меди(II) проводили при постоянной массе навески (0.2 г), объеме исходного раствора (20 мл), времени взаимодействия адсорбента и раствора 30 мин. Кислотность растворов контролировали с помощью pH-метра Hanna HI2211 pH/ORP Meter.

Содержание ионов магния измеряли на ионном анализаторе Shimadzu PIA-1000.

Сорбцию ионов меди(II) изучали в статическом режиме по следующей методике: к 0.2 г сорбента прибавляли 20 мл раствора, содержащего сорбируемый ион меди(II) (15.7 ммоль/л), имеющего кислотность раствора  $\sim 5.5$ . Фазы перемешивали в течение 30 мин, затем разделяли фильтрованием твердую и жидкую фазы и определяли содержание сорбируемого иона в растворе. Экспериментальные результаты выражали в виде величин статической обменной емкости сорбента (COE, ммоль/г сорбента) и степени сорбции ( $L$ , %) соответственно [уравнения (4), (5)].

$$\text{COE} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (4)$$

$$L = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_0} \times 100\%, \quad (5)$$

где COE – статическая обменная емкость, ммоль/г сорбента;  $c_0$  – исходная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе, ммоль/л;  $c_p$  – равновесная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе после сорбции, ммоль/л;  $V$  – объем анализируемого раствора, л;  $m$  – навеска сорбента, г.

Для изучения кинетики сорбции в серию колб на 50 мл помещали 0.2 г сорбента, добавляли по 20 мл раствора сульфата меди(II), колбы закрывали пробкой и встряхивали растворы в течение 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 40 мин при комнатной температуре. Содержание меди(II) в растворе составляло 7.87 ммоль/л для криогранулированного и 15.75 ммоль/л для наноразмерного образцов фосфата магния. В каждой колбе определяли остаточную концентрацию ионов меди(II), рассчитывали сорбционную емкость и степень извлечения по формулам (4) и (5).

Изотермы сорбции получены с использованием переменных концентраций. Для этого брали навески сорбентов массой 0.2 г, вводили 20 мл аликвоты раствора сульфата меди(II) концентрации 0.79–17.32 ммоль/л для криогранулированного и 0.79–23.62 ммоль/л для наноразмерного образцов. Кислотность растворов была постоянной и составляла 5.5 ед. pH. Растворы перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, затем фильтровали. Массу сорбированного иона меди(II) находили как разницу между количеством введенной

в пробу меди(II) и количеством несорбированной меди(II) в фильтрате, затем рассчитывали статическую обменную емкость по формуле (4). По полученным данным строили графическую зависимость в координатах: содержание меди(II) в фазе сорбента (ммоль/г) от равновесной концентрации меди(II) в растворе (ммоль/л).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krstić V., Urošević T., Pešovski B. // Chem. Eng. Sci. 2018. Vol. 192. P. 273. doi 10.1016/j.ces.2018.07.022
2. Acheampong M.A., Pakshirajan K., Annachhatre A.P., Lens P.N.L. // J. Ind. Eng. Chem. 2013. Vol. 19. P. 841. doi 10.1016/j.jiec.2012.10.029
3. Ahmady-Asbchin S., Andrès Y., Gérente C., Cloirec P.L. // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. P. 6150. doi 10.1016/j.biortech.2007.12.040
4. Akkaya G., Güzel F. // Desalin. Water Treat. 2013. Vol. 51. P. 7311. doi 10.1080/19443994.2013.815685
5. Barquilha C.E.R., Cossich E.S., Tavares C.R.G., Silva E.A. // J. Clean. Prod. 2017. Vol. 150. P. 58. doi 10.1016/j.jclepro.2017.02.199
6. Bi X., Lau R.J., Yang K.-L. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 8079. doi 10.1021/la7008072
7. Calero M., Iáñez-Rodríguez I., Pérez, A., Martín-Lara M.A., Blázquez G. // Bioresour. Technol. 2018. Vol. 252. P. 100. doi 10.1016/j.biortech.2017.12.074
8. Chojińska-Pulit A., Sobolczyk-Bednarek J., Łaba W. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018. Vol. 149. P. 275. doi 10.1016/j.ecoenv.2017.12.008
9. Bilal M., Shah J.A., Ashfaq T., Gardazi S.M.H., Tahir A.A., Pervez A., Haroon H., Mahmood Q. // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 263. P. 322. doi 10.1016/j.jhazmat.2013.07.071
10. Алоsmанов P.M. // Сорбц. хромат. проц. 2010. Т. 10. С. 427.
11. Senthil Kumar P., Sathya Selva Bala V., Ramakrishnan K., Vijayalakshmi P., Sivanesan S. // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. P. 1859. doi 10.1007/s11172-010-0325-7
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: НД «Альянс», 2007. 448 с.
13. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 216 с.

## Sorption of Copper(II) Ions by Nanosized Magnesium Phosphate

A. V. Balandina\*, E. V. Okina, O. V. Tarasova, L. V. Nachkina, S. G. Kostryukov, V. M. Kyashkin, A. D. Yudina, Yu. I. Lyukshin, A. A. Akhmatova, and E. O. Soloviev

N.P. Ogarev National Research Mordovian State University, ul. Bolshevistskaya 68, Saransk, 430005 Russia  
\*e-mail: iman081@gmail.com

Received April 30, 2019; revised June 27, 2019; accepted July 1, 2019

A new approach to the preparation of a nanosized sorbent based on magnesium phosphate was developed. The patterns of sorption of copper(II) ions by nanosized magnesium phosphate from aqueous solutions were investigated. The sorption characteristics were determined, as well as the kinetics and mechanism of the ongoing processes. The high sorption ability of a nanoscale sorbent is shown in comparison with existing sorbents based on magnesium phosphate.

**Keywords:** nanosized sorbents, magnesium phosphate, sorption of copper(II) ions, sorption mechanism