



Синтез и изучение сорбционных свойств субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) по отношению к ионам меди(II) и серебра(I)

*Р. Р. Ильясова, А. А. Гилимханова, Р. А. Шакирова,
И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, Уфа, Россия, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.; после доработки: 14.05.2022 г.; принята в печать: 23.05.2022 г.

Аннотация – Изучена возможность химического синтеза субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с размером частиц 5 – 7 микрон. Исследованы сорбционные характеристики полученного вещества по отношению к ионам меди(II) и серебра(I). Показана возможность применения гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в качестве диспергирующего агента с целью стабилизации размера частиц полученного гексацианоферрата(II) железа(III) в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси в системе $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}$. Установлено, что механизм сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ частицами субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) мономолекулярный и описывается моделью Лэнгмюра. Оптимизация условий сорбции вышеуказанных ионов частицами синтезированного гексацианоферрата(II) железа(III) позволила достичь высокой сорбционной эффективности по отношению к изученным ионам и составила для ионов $\text{Cu}(\text{II})$ 91,1% и $\text{Ag}(\text{I})$ 88,2%. Установлена высокая сорбционная активность полученного сорбента $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с субмикронным размером частиц по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$, что не уступает литературным данным.

Ключевые слова: сорбция, сорбционная эффективность, частицы субмикронного размера, диспергирующий агент.

Utilization and biodegradation of wastes

Study of the possibility of synthesis of stable submicron iron hexacyanoferrate and its application for sorption extraction $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$

Rimma R. Ilyasova, Aigiza A. Gilimhanova, Raushaniya A. Shakirova, Ismail A. Massalimov, and Akhat G. Mustafin

Bashkir State University, Ufa, Russia, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Received: April 4, 2022; Revised: May 14, 2022; Accepted: May 23, 2022

Abstract – The possibility of chemical synthesis and sorption properties of submicron iron hexacyanoferrate $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ with a particle size of 5-7 microns with respect to $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ ions are investigated. The possibility of using sodium hydrotartate $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ as a stabilizer of the particle size of the resulting iron hexacyanoferrate is shown. It is established that the sorption of the studied metal ions by particles of submicron iron hexacyanoferrate is described by the Langmuir model. Optimization of the sorption conditions allowed us to achieve a high sorption activity of submicron iron hexacyanoferrate with respect to the specified ions $\text{Cu}(\text{II})$ 91,1%, $\text{Ag}(\text{I})$ 88,2%. The high sorption efficiency of the obtained submicron iron hexacyanoferrate was revealed in comparison with the corresponding literature data.

Keywords: sorption, sorption efficiency, submicron particles, dispersing agent.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время металлургический комплекс России испытывает сложности: сокращение инвестиций в развитие минерально - сырьевой базы и соответственно уменьшение разведанных запасов полиметаллических руд, в том числе, содержащих ионы меди(II) и серебра(I). При этом область применения соединений меди и особенно серебра в промышленности постоянно увеличивается, что приводит к повышенному спросу на указанные вещества. Решением данной проблемы могла бы стать переработка вторичного сырья (промышленных сточных вод), содержащего ионы меди и серебра. Во многих случаях степень извлечения меди и серебра из промышленных жидких отходов довольно высока, чем при использовании первичного сырья: снижается количество стадий при получении конечного продукта, а также энергоемкость процесса [1–5].

С другой стороны, процесс добычи и промышленной переработки полиметаллических руд часто связан с образованием большого количества промышленных отходов в различном агрегатном состоянии, в частности, жидком. Промышленные жидкие отходы переработки руд содержат цветные, редкие и благородные металлы, нередко в значительных количествах и их можно квалифицировать как «техногенные месторождения». Дальнейшее накопление подобных отходов опасно ухудшением экологической ситуации. В связи с этим актуальным становится вопрос создания новых экологически чистых технологий переработки полезных ископаемых, ориентированных на их максимально полное использование, включающее комплексное использование отходов переработки полиметаллических руд с целью получения ценного сырья для дальнейшего применения в различных отраслях науки и промышленности [6–8].

Комплексное извлечение ценных металлов, в том числе $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, из промышленных сточных вод, возможно только при использовании эффективных способов, например, таких как, электролиз, экстракция, сорбция. Особое место в технологии переработки объектов с низким содержанием полезных компонентов, содержащихся в промышленных сточных водах предприятий, занимают сорбционные процессы с применением различных сорбентов природного и синтетического происхождения. Преимуществами сорбции являются: высокая селективность при извлечении следов органических

и неорганических веществ из многокомпонентных смесей, гибкость в регулировании селективности процесса путем изменения кислотности среды, температуры и т.д.; простота технологического процесса; возможность реализации непрерывного автоматизированного сорбционного процесса. При этом для использования материалов в качестве сорбентов необходима их выраженная сорбционная эффективность, экологическая безопасность, доступность, простота синтеза в случае использования синтетических сорбентов, высокая селективность извлечения компонентов смеси [9].

В настоящее время в науке и промышленности применяются различные сорбенты: глинистые материалы, биосорбенты, волокнистые угли, гексацианоферраты переходных металлов, оксиды и пероксиды металлов и т.д. [1–8,11–19]. Высокой селективностью при извлечении ионов металлов, безопасностью для окружающей среды, сорбционной активностью отличаются гексацианоферраты переходных металлов: железа, никеля [11, 19].

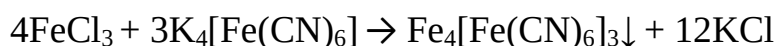
Однако используемые в настоящее время сорбенты недостаточно эффективны. Кроме того, существующие технологии сорбционного извлечения требуют высоких затрат энергии и материалов. Достижения физической химии и нанотехнологий могли бы внести вклад в решение указанных проблем. В частности, интерес ученых и технологов в последнее время направлен на разработку сорбентов с размером частиц, близким к нано- и субмикронному диапазону (10^{-5} – 10^{-7} м), обладающих, как известно, повышенной сорбционной активностью [12, 13, 16].

Данная работа посвящена изучению возможности синтеза сорбента на основе гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с субмикронным размером частиц (5 – 7 микрон) с помощью известной в неорганической химии реакции взаимодействия хлорида железа(III) FeCl_3 с желтой кровяной солью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в солянокислом растворе, а также исследование сорбционных характеристик синтезированного вещества по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ с целью дальнейшего применения материала в качестве высокоэффективного сорбента при температурах сорбции, близких к комнатным, в сорбционной среде, близкой к нейтральной.

В результате проведенных экспериментов подобраны оптимальные условия синтеза гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с субмикронным размером частиц, установлены факторы, влияющие на сорбцию ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ частицами полученного $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Для оценки эффективности полученного сорбента проведено сравнение его сорбционных свойств с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ реакцию проводили в растворе соляной кислоты при комнатной температуре, в которой растворяли необходимое количество хлорида железа(III) и желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по методике получения полностью замещенного продукта, изложенной в работах [20, 21]. Растворимость в воде полученного вещества $1,4 \times 10^{-4}$ /100 мл, т.е. полученное вещество практически нерастворимо в воде.



В качестве стабилизатора размера частиц использовали растворимую в воде соль винной кислоты гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Полученный осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ промывали, сушили при комнатной температуре, измельчали с помощью лабораторного миксера, измеряли размер полученных частиц вещества.

Распределение размера частиц полученного гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ проанализировано с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего определять размеры частиц веществ в диапазоне от 10 нм до 300 мкм, что обеспечивает высокую точность анализа за короткое время в режиме реального времени.

Сорбционное концентрирование ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ проводилось в режиме статической сорбции по известной методике [22].

Статическую сорбцию проводили следующим образом: в коническую колбу помещали гексацианоферрат (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в качестве сорбента, добавляли модельные водные растворы $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ в виде водорастворимых солей меди (II) и серебра (I). После проведения сорбции и отделения осадка в фильтрате определяли остаточное содержание $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$.

Эффективность сорбции исследовали по измерению степени извлечения R (%) и величины сорбции α (мг/г) по известным формулам:

$$R = [C - C_p / C] \cdot 100\%$$

$$\alpha = (C - C_p) V / m$$

где C и C_p – исходная и равновесная концентрации сорбируемых ионов в водном (модельном) растворе, (моль/л)

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

Содержание ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ в фильтрате после проведения сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр АА - 7000 (Шимадзу). Атомно-абсорбционное определение изученных ионов проведено при электротермическом способе атомизации пробы. Условия определения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения анализа на содержание ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ при электротермическом способе атомизации исследуемого образца

Table 1. Conditions for the analysis of the content of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ in the electrothermal method of atomization of the test sample

Элемент	Длина волны, нм
$\text{Cu}(\text{II})$	324,8
$\text{Ag}(\text{I})$	328,1

Стандартные растворы соединений $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ готовили разбавлением государственных стандартных образцов с концентрацией 100 мкг/мл бидистиллированной водой. Для приготовления водных растворов солей меди и

серебра использовали: ГСО 10496-2011 ионов меди (II), ГСО 8430-2011 ионов серебра (I).

Оценка погрешности результатов атомно-абсорбционного анализа образцов проведена с использованием критериев Стьюдента (t) и уровня значимости (p). Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние условий синтеза на размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Для поиска оптимальных условий синтеза гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в качестве факторов, влияющих на размер частиц были изучены: природа и концентрация кислот, концентрация FeCl_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в смеси $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{кислота}$; влияние стабилизатора размера частиц – гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ на размер частиц продукта реакции $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

а) Влияние природы кислоты

На рисунке 1 приведена зависимость размера частиц гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от природы кислоты: (а) – результаты эксперимента без добавления стабилизатора размера частиц; (б) – в присутствии стабилизатора размера частиц гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Видно, что наименьший размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ около 7 мкм наблюдался в присутствии в системе $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{кислота}]$ соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л, в присутствии стабилизатора размера частиц $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. В то же время проведение синтеза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ без введения стабилизатора размера частиц в той же системе приводило к увеличению размера частиц, размер частиц гексацианоферрата (II) железа (III) при этом составил около 12 мкм. Поэтому дальнейший синтез $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ проводили в растворе 1М соляной кислоты.

Обладая высокой поверхностной активностью, субмикронные частицы полученного $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ стремятся к образованию крупных ассоциатов, что в результате может привести к потере физико-химической активности частиц, включая сорбционную. Поэтому для стабилизации размера частиц полученного вещества $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ был введен диспергирующий агент. В качестве стабилизатора размера частиц в химии высокодисперсных частиц обычно используют органические кислоты и их соли, спирты, высокомолекулярные соединения и др. Авторами в качестве стабилизатора размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ предложен гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (рис.1, 2)

б) Влияние диспергирующего агента

На рисунке 2 приведена зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от соотношения гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ к общему объёму раствора. Видно, что минимальный размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ около 5 мкм наблюдался при соотношении гидротартрата натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ к общему объёму раствора 1:1000.

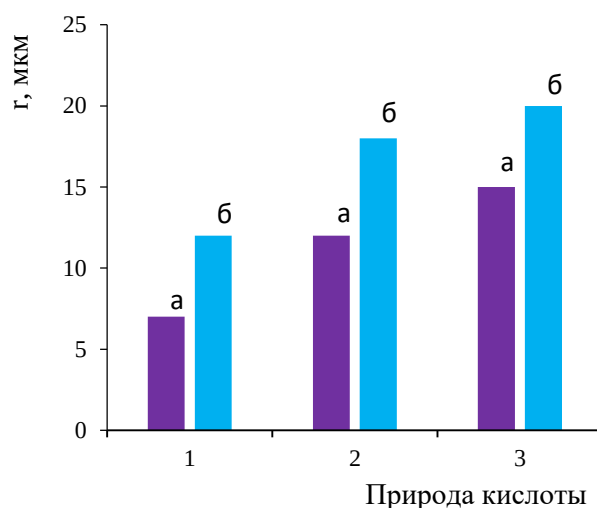


Рис. 1. Зависимость размера частиц гексацианоферрата (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от природы кислоты, концентрация соли железа(III) 5 моль/л, 1 – 1 моль/л HCl, 2 – 1 моль/л HCOOH, 3 – 1 моль/л CH₃COOH, а – со стабилизатором размера частиц NaHC₄H₄O₆ (соотношение 1:1000 к объему реакционной смеси $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}]$; б – без стабилизатора размера частиц NaHC₄H₄O₆.

Fig. 1. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size from the type of the acid in the initial solution, the initial iron salt concentration is 5 mol/l, 1 – 1 mol/l HCl, 2 – 1 mol/l HCOOH, 3 – 1 mol/l CH₃COOH, а - with particle size stabilizer NaHC₄H₄O₆ (ratio 1:1000 to the volume of the reaction mixture $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}]$; б - without particle size stabilizer NaHC₄H₄O₆.

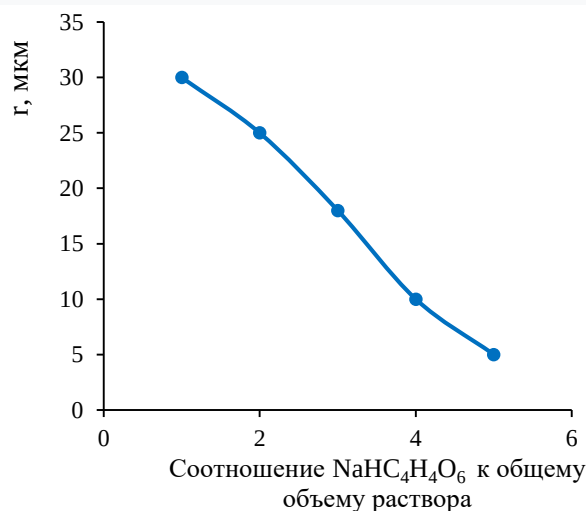


Рис.2. Зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от соотношения гидротартрата натрия NaHC₄H₄O₆ к общему объему смеси $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}$ на рисунке: 1 – 1/100, 2 – 1/250, 3 – 1/500, 4 – 1/750, 5 – 1/1000.

Fig. 2. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size from the ratio NaHC₄H₄O₆ to the total volume of the mixture $\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}$ on the fig: 1 – 1/100, 2 – 1/250, 3 – 1/500, 4 – 1/750, 5 – 1/1000.

в) Влияние концентрации соляной кислоты

Приведенная на рисунке 3 зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от концентрации соляной кислоты позволяет сделать выводы, что с ростом

содержания соляной кислоты в системе $[\text{FeCl}_3 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{HCl}]$ размер частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ увеличивается от [6–7] мкм до $\sim [48 - 50]$ мкм. Таким образом, оптимальной концентрацией HCl , при которой наблюдался наименьший размер частиц продукта реакции $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, явилась концентрация соляной кислоты 1 моль/л.

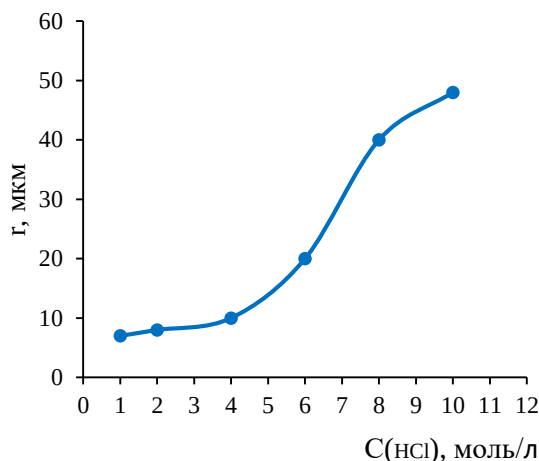


Рис. 3. Зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от концентрации HCl , моль/л, концентрация соли железа (III) 5 моль/л.

Fig. 3. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size on the HCl concentration in the initial solution, the initial iron salt concentration is 5 mol/l.

г) Влияние концентрации FeCl_3

По данным, приведенным на рисунке 4 видно, что с увеличением концентрации FeCl_3 наблюдается увеличение размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Наименьший размер 3 мкм частиц наблюдался при концентрации соли железа 2,5 М. Однако при данной концентрации наблюдался небольшой выход продукта реакции $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, образовывался мутный раствор. В то время, как в случае применения для синтеза раствора 5М FeCl_3 выпадал осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в большом количестве, выход продукта увеличивался. При этом размер частиц вещества составил около 6 – 7 мкм.

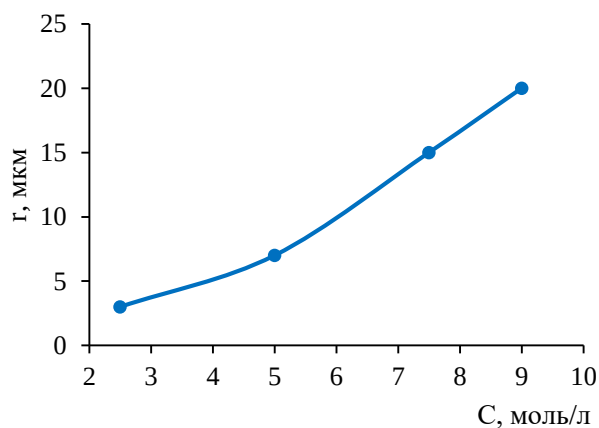


Рис.4. Зависимость размера частиц $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от концентрации FeCl_3 .

Fig. 4. Dependence of the $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particle size on the FeCl_3 concentration in the initial solution.

д) Влияние концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$

На рисунке 5 приведена зависимость размера частиц $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ - желтой кровяной соли. Видно, что наименьший размер частиц 5 – 7 мкм наблюдался при концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ 2,5 моль/л.

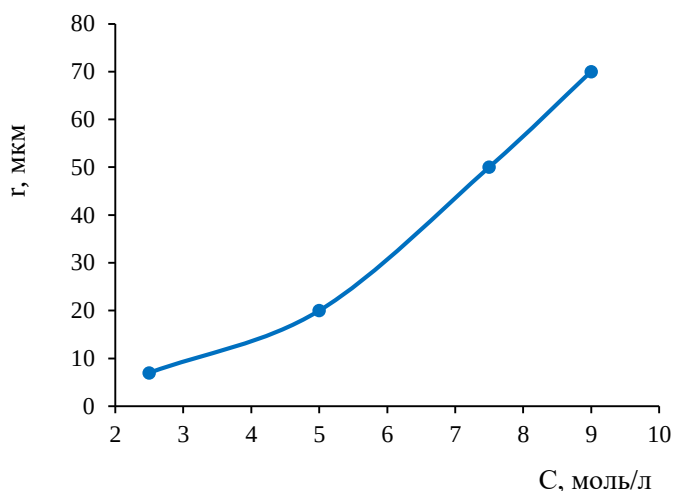


Рис.5. Зависимость размера частиц $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$, моль/л.

Fig. 5. Dependence of the $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ particle size on the $K_4[Fe(CN)_6]$ concentration in the initial solution.

При установленных оптимальных условиях синтеза: 20°C в системе [5 моль/л $FeCl_3$ – 2,5 моль/л $K_4[Fe(CN)_6]$ – 1 моль/л HCl] с добавлением диспергирующего агента $NaHC_4H_4O_6$ в соотношении к объему реакционной смеси 1:1000, был получен сорбент с размером частиц 1-50 мкм с максимумом 7-8 мкм (рис.6).

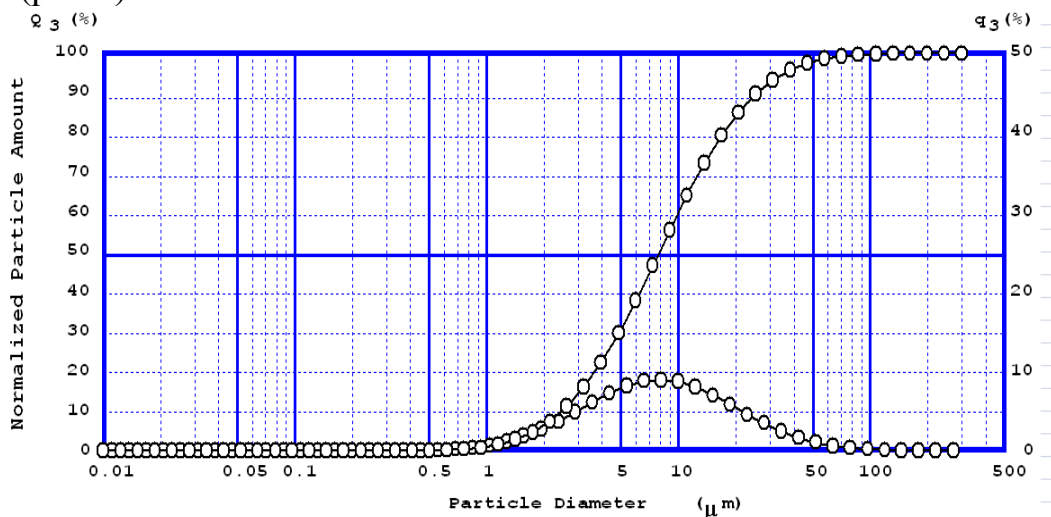


Рис.6. Интегральное и дифференциальное распределение частиц $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ по размерам (мкм).

Fig. 6. Integral and differential size distribution of $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ particles (μm).

Влияние условий сорбционного извлечения ионов $Cu(II)$, $Ag(I)$ частицами $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Для оценки сорбционных свойств полученного материала $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ были экспериментально подобраны оптимальные условия сорбции по

отношению к ионам Cu(II) , Ag(I) , установлен механизм сорбции. В качестве сорбента по отношению к указанным ионам изучен $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$, полученный в следующих условиях синтеза: 20°C в системе 5 моль/л FeCl_3 – 2,5 моль/л $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ – 1 моль/л HCl , диспергирующий агент $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в соотношении к объему реакционной смеси 1:1000, размером частиц сорбента составил 1-50 мкм с максимумом на кривой 7-8 мкм.

а) Время достижения сорбционного равновесия (время контакта фаз)

Исследование кинетики сорбции ионов Cu(II) , Ag(I) из водных растворов частицами гексацианоферрата (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ показало, что время достижения сорбционного равновесия составило 30 минут (рисунок 7).

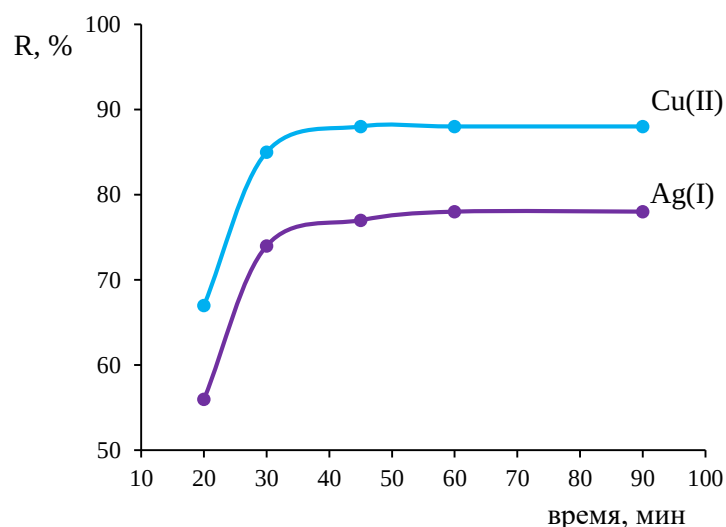


Рис.7. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) частицами субмикронного $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ от времени установления сорбционного равновесия при 20°C .

Fig. 7. Dependence of the degree of extraction of Cu(II) , Ag(I) by submicron $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ particles on the time of establishing sorption equilibrium at 20°C .

б) Влияние кислотности среды на сорбцию ионов

Зависимость степени извлечения от кислотности среды изученных металлов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ имеет экстремальный характер с максимумом при $\text{pH } 6,0 - 6,2$ для изученных ионов (рисунок 8). Можно предположить, что в области низких pH происходит конкуренция за сорбционные центры между ионами Cu(II) , Ag(I) и H(I) . С увеличением pH возрастает количество сорбционных центров на поверхности сорбента, что приводит к увеличению степени извлечения ионов. В щелочной среде происходит образование гидроксида меди (II) и оксида серебра (I) и блокирование сорбционных центров на поверхности $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$.

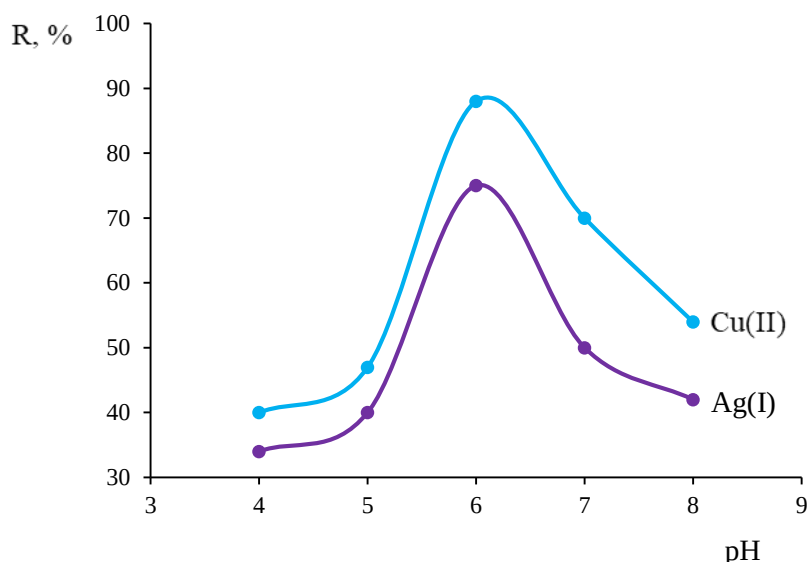


Рис.8. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) от pH сорбции частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при 20°C.

Fig. 8. Dependence of the degree of extraction of Cu(II), Ag(I) on the pH of sorption by $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particles at 20°C.

в) Влияние температуры сорбции

Исследование зависимости эффективности сорбции ионов Cu(II), Ag(I) от температуры сорбции показало, что с увеличением температуры от 20°C до 60°C степень извлечения заметно снижается, что свидетельствует о протекании физической сорбции обратимого характера, что важно для осуществления процессов десорбции ионов с поверхности сорбента (рис.9).

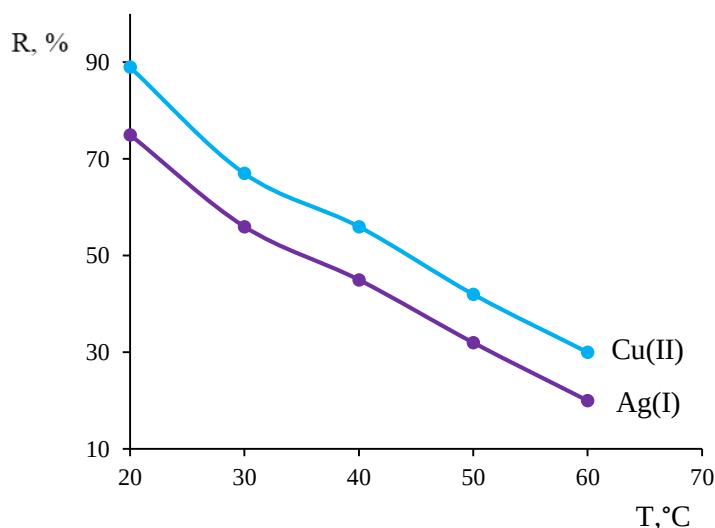


Рис.9. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) от температуры сорбции частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Fig. 9. Dependence of the degree of extraction of Cu(II), Ag(I) on the temperature of sorption by $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particles.

з) Соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей Cu(II), Ag(I)

На рисунке 10 приведена зависимость степени извлечения ионов Cu(II), Ag(I) от соотношения массы сорбента и объемов водных растворов солей Cu(II) и Ag(I). Установлено, что оптимальным соотношением массы сорбента и водных объемов растворов солей Cu(II) и Ag(I) является 1:25.

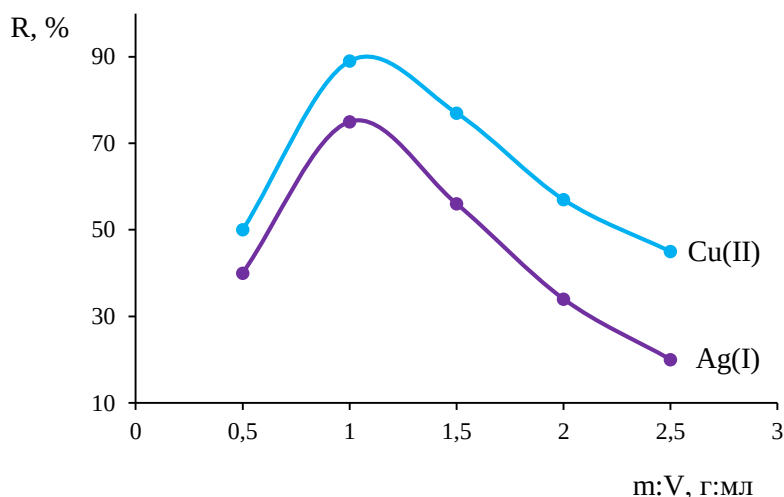


Рис.10. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Ag(I) частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ от соотношения массы сорбента и объемов водных растворов солей металлов при 20°C.

Fig. 10. Dependence of the degree of extraction of Cu(II) and Ag(I) particles of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ from the ratio of the mass of the sorbent and the volume of aqueous solutions of metal salts at 20°C.

Механизм сорбции

Анализ изотерм сорбции показал, что они являются изотермами Лэнгмюровского типа, значит механизм сорбции - мономолекулярный, что свидетельствует о том, что сорбционно-активные центры обладают равной энергией сорбции (рисунок 11).

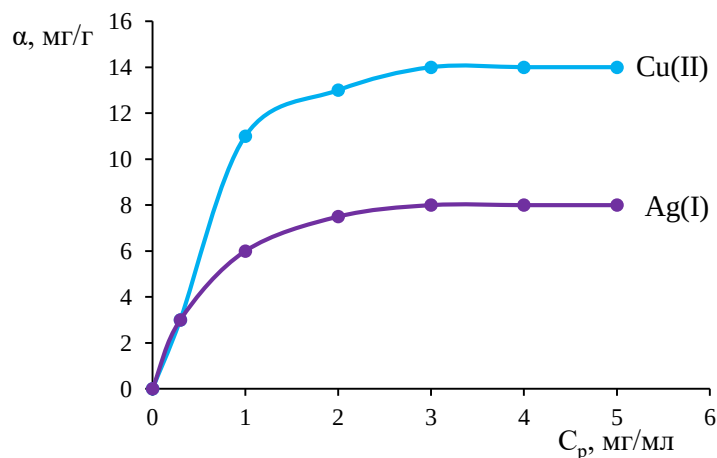


Рис. 11. Изотермы сорбции Cu(II) и Ag(I) из водных растворов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при 20°C.

Fig. 11. Isotherms of Cu(II) and Ag(I) sorption from aqueous solutions by $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ particles at 20°C

Константы, приведённые в таблице 2, определены по формуле:

$$1/\alpha = 1/S + 1/K_L \times S \times C_p$$

где α – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, мг/мл; K_L – константа изотермы Лэнгмюра; S – максимальная емкость сорбента, мг/г.

Таблица 2. Константы изотерм Лэнгмюра
Table 2. Langmuir isotherm constants

Ион металла	K_L	$1/K \times S$	R^*
Cu(II)	20,5	0,04	0,998
Ag(I)	17,2	0,03	9,998

* R – коэффициент корреляции

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные условия сорбции: pH 6,0 – 6,2; температура 20°C, время установления сорбционного равновесия 30 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей тяжелых металлов 1 г : 25 мл.

Следует отметить, что при оценке сорбционной активности сорбента необходимо учитывать ряд факторов: высокую степень извлечения ионов, доступность и экономичность синтеза сорбента, энергоёмкость сорбционного процесса, возможность переработки отходов сорбции.

В таблице 3 приведены значения степени извлечения изученных ионов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, а также литературные данные.

Таблица 3. Степень извлечения R ионов Cu(II) и Ag(I) из водных (модельных) растворов с концентрацией ионов 10^{-4} моль/л частицами сорбентов: синтезированного в работе $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (pH сорбции 6,0 – 6,2; температура 20°C, время контакта фаз 30 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей Cu(II) и Ag(I) 1 г : 25 мл), литературные данные

Table 3. The degree of extraction of Cu(II) and Ag(I) ions from aqueous (model) solutions with an ion concentration of 10^{-4} mol/l by particles of sorbents: synthesized $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (sorption pH 6.0 – 6.2; temperature 20°C, phase contact time 30 minutes, ratio of sorbent mass to volume of aqueous solutions of salts Cu(II), Ag(I) 1 g : 25 ml), literary data

Ион металла	R , %	
	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, синтезированный в работе	Литературные данные
Cu(II)	$91,1 \pm 5,8$	65 [13]
Ag(I)	$88,2 \pm 6,1$	36–92 [1]

Видно, что полученный материал $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ обладает высокой сорбционной эффективностью по отношению к ионам Cu(II) и Ag(I) и не уступает указанным в литературе данным, особенно по ионам меди(II) – ионы Cu(II) извлекаются в большей степени, чем ионы Ag(I). Необходимо учесть, что извлечение ионов металлов авторами в литературных источниках проведено в

более жестких условиях синтеза сорбента или проведения сорбционного процесса, требующих высоких энергетических затрат: повышенная температура синтеза сорбента, высокая температура сорбции, низкие или высокие значения pH сорбции (кислая и щелочная среда). В частности, в работах [1, 23] используются биосорбенты на основе биомасс. При этом процесс извлечения ионов металлов в данном случае по технологическому оформлению сложнее, требует оператора, обладающего соответствующей квалификацией, в том числе с точки зрения экологической безопасности; условия для сорбционного извлечения в необходимом режиме ионов металлов биосорбентами жестче, т.е. на создание условий процесса сорбции требуются дополнительные затраты. Кроме того, одной из проблем является безопасная для окружающей среды утилизация биомедицинских отходов, образовавшихся в результате концентрирования ионов металлов биосорбентами.

С данной точки зрения сорбция ионов металлов частицами неорганических материалов доступнее, экологически безопаснее, проще по технологическому оформлению; сорбент $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ получен при комнатных условиях 20°C , при pH 6,0 – 6,2, близкому к нейтральным значениям, время достижения сорбционного равновесия небольшое 30 минут. Также следует отметить следующее: так как сорбция изученных ионов частицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ физическая, обратимая, значит, отсутствует химическая реакция между сорбентом и сорбатом, следовательно, отходы, образовавшиеся в результате сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ легко переработать методами современной химии. Таким образом, экономические затраты на поддержание сорбционного процесса в случае применения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ существенно ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены оптимальные условия синтеза субмикронного гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ при 20°C в системе [5 моль/л FeCl_3 – 2,5 моль/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – 1 моль/л HCl] с добавлением диспергирующего агента $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образуются частицы с размером частиц 1 – 50 мкм с максимумом 7 – 8 мкм.
2. Доказана возможность стабилизации размера частиц гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси.
3. Исследована сорбция ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ частицами субмикронного гексацианоферрата (II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.
4. Установлено, что сорбция указанных ионов описывается моделью Лэнгмюра.
5. Оптимизация условий сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами гексацианоферрата(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$: степень извлечения для ионов $\text{Cu}(\text{II})$ составила 91,1%, ионов $\text{Ag}(\text{I})$ – 88,2%.
6. Гексацианоферрат(II) железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ может быть рекомендован для практического применения в качестве высокоэффективного сорбента для извлечения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н. (2006). Извлечение серебра из разбавленных растворов биосорбентами. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*, 2, 32–40.
2. Шарафутдинов У.З., Колпакова Н.А. (2000). Применение природных сорбентов для извлечения меди и серебра. *Цветные металлы*, 8, 40–42.
3. Фомичев В.Б., Благодатин Ю.В., Сухарев С.В. (2000). Технология переработки техногенного магнетитового месторождения. *Цветные металлы*, 6, 27–29.
4. Яглов В.Н., Бурак Г.А., Евсеева В.А., Меженцев А.А., Проворова И.Б. (2003). Извлечение серебра из отработанных растворов электролитов серебрения. *Литье и металлургия*, 2, 66–67.
<https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/87184/66-67.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
5. Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Вакулина В.Н. (2022). Флотационное извлечение серебра из остатков выщелачивания медных огарков. *Вестник Пермского Университета*, 12(1), 36–44.
6. Огородников П.И., Нестеренко Ю.М., Нестеренко М.Ю. (2011). Природопользование, экология и экономика Южного Урала. *Вестник Тюменского государственного университета*, 12, 138–143.
7. Мишурина О.А., Медяник Н.Л., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. (2013). Комплексная переработка сточных вод с высоким содержанием меди, марганца и железа. *Молодой ученый*, 8, 102–105.
8. Долина Л.Ф. (2008). *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов*. Днепропетровск: Континент.
9. Ролдугин В.И. (2021). *Физикохимия поверхности*. М.: Интеллект.
10. Чекман И.С., Сыровая А.О., Андреева С.В., Макаров В.А. (2013). *Аэрозоли – дисперсные системы*. Киев-Харьков: Цифрова друкарня.
11. Семенищев В.С., Пьянков А.А., Ремез В.П., Афонин Ю.Д., Никифоров А.Ф. (2020). Изучение физико-химических и сорбционных свойств гексацианоферратов железа и никеля по отношению к цезию. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 20(1), 54–63. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2380>.
12. Ильясова Р.Р., Силантьева Ю.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. (2019). Изучение сорбционных свойств высокодисперсного пероксида кальция по отношению к ионам As(III), Sb(III), Bi(III). *Вестник БашГУ*, 24(1), 66–70. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.11>.
13. Хлуднева А.С., Карпов С.И., Ресснер Ф.В., Селменев В.Ф. (2021). Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 669–680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
14. Черноокая Е.В., Сивкова В.А., Ротманов К.В. (2021). Кинетика сорбции ионов серебра на синтетическом цеолите NaX. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 717–722. <https://doi.org/10.17308/soipchrom.2021.21/3778>.
15. Дагаева Е.В., Валинурова Э.Р. (2019). Сорбция ионов меди (II) на природном и модифицированном цеолитах месторождения Хонгуруу. *Вестник БашГУ*, 24(1), 71–75. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.12>.

16. Яркуллов А.Ю., Акбаров Х.И., Сманова З.А., Сагдуллаев Б.У. (2020). Адсорбция ионов тяжелых металлов гибридными наноконпозиционными материалами диацетатцеллюлоза кремнезем. *Универсум: химия и биология*, 3(69).
<https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8905>.
17. Сагитова А.Ф., Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Ахметшина Л.И. (2018). Исследование сорбционной активности фармакосодержащих пектинов по отношению к катионам кобальта (II). *Сорбционные и хроматографические процессы*, 18(4), 527–535.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/560>.
18. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х., Миниахметова Р.Р., Фазылова Г.Ф. (2010). Сорбционная активность и селективность углеродных материалов к ионам тяжелых металлов. *Вестник БашГУ*, 15(2), 307–309.
19. Епифанов А.О., Епифанова И.Э. (2018). Использование композитных сорбентов на основе гексацианоферратов для концентрации радиоцезия при проведении радиологического мониторинга природных вод. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 11(1), 181–187.
20. Herren F., Fischer P., Ludi A., & Haekg W. (1980). *Inorg. Chem.*, 19, 956.
21. Третьяков Ю.Д. (2007). *Неорганическая химия*. М.: Академия.
22. Бабков А.В., Попков В.А., Пузаков С.А., Трофимова Л.И. (2001). *Практикум по общей химии*. М.: Высшая школа.
23. Безрукова Ж.Н. Дисс....канд. хим. наук. Москва: Московский государственный университет стали и сплавов, 2006.

References:

1. Strizhko, L.S., Zakharova, V.I., & Bezrukova, Zh.N. (2006). Extraction of silver from dilute solutions by biosorbents. *Proceedings of universities. Non-ferrous metallurgy*, 2, 32–40. (in Russ.).
2. Sharafutdinov, U.Z., & Kolpakova, N.A. (2000). The use of natural sorbents for the extraction of copper and silver. *Non-ferrous metals*, 8, 40–42. (in Russ.).
3. Fomichev, V.B., Blagodatin, Yu.V., & Sukharev, S.V. (2000). Processing technology of technogenic magnetite deposit. *Non-ferrous metals*, 6, 27–29. (in Russ.).
4. Yaglov, V.N., Burak, G.A., Evseeva, V.A., Mezhenstev, A.A., & Provorova I.B. (2003). Extraction of silver from waste solutions of silver electrolytes. *Casting and metallurgy*, 2, 66–67 (<https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/87184/66-67.pdf?sequence=1&isAllowed=y>) (in Russ.).
5. Chekanova, L.G., Zabolotnykh, S.A., & Vakulina, V.N. (2022). Flotation recovery of silver from leaching residues of copper cinders. *Bulletin of the Perm State University*, 12(1), 36–44. (in Russ.).
6. Ogorodnikov, P.I., Nesterenko, Yu.M., & Nesterenko, M.Yu. (2011). Nature management, ecology and economy of the Southern Urals. *Bulletin of the Tyumen State University*, 12, 138–143. (in Russ.).
7. Mishurina, O.A., Medyanik, N.L., Chuprova, L.V., & Mullina, E.R. (2013). Complex wastewater treatment with a high content of copper, manganese and iron. *Young scientist*, 8, 102–105. (in Russ.).
8. Dolina, L.F. (2008). *Modern equipment and technologies for wastewater treatment from salts of heavy metals*. Dnepropetrovsk: Continent. (in Russ.).
9. Roldugin, V.I. (2021). *Physical chemistry of the surface*. М.: Intellect. (in Russ.).
10. Chekman, I.S., Syrovaya, A.O., Andreeva, S.V., & Makarov, V.A. (2013). *Aerosols are dispersed systems*. Kyiv-Kharkov: Digital Drukarnya. (in Russ.).
11. Semenishchev, V.S., Pyankov, A.A., Remez, V.P., Afonin, Yu.D., & Nikiforov, A.F. (2020). Study of the physicochemical and sorption properties of iron and nickel hexacyanoferrates with respect to cesium. *Sorption and chromatographic processes*, 20(1), 54–63. (in Russ.).

<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2380>.

12. Ilyasova, R.R., Silantieva, Yu.V., Massalimov, I.A., & Mustafin, A.G. (2019). Study of the sorption properties of highly dispersed calcium peroxide with respect to As(III), Sb(III), Bi(III) ions. *Bulletin of BashGU*, 24(1), 66–70. (in Russ.). <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.11>
13. Khludneva, A.S., Karpov, S.I., Ressler, F., & Selmenov V.F. (2021). Structure and sorption properties of mesoporous silicas synthesized by varying the temperature and silicon base. *Sorption and chromatographic processes*, 21(5), 669–680. (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
14. Chernookaya, E.V., Sivkova V.A., & Rotmanov, K.V. (2021). Sorption kinetics of silver ions on synthetic NaX zeolite. *Sorption and chromatographic processes*, 21(5), 717–722. (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3778>
15. Dagaeva, E.V., & Valinurova, E.R. (2019). Sorption of copper (II) ions on natural and modified zeolites of the Honguruu deposit. *Bulletin of BashGU*, 24(1), 71–75. (in Russ.). <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.12>.
16. Yarkulov, A.Yu., Akbarova, Kh.I., Smanova, Z.A., & Sagdullaev, B.U. (2020). Adsorption of heavy metal ions by hybrid nanocomposite materials cellulose diacetate silica. *Universum: chemistry and biology*, 3(69). (in Russ.). <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8905>.
17. Sagitova, A.F., Mudarisova, R.Kh., Kukovinets, O.S., & Akhmetshina, L.I. (2018). Study of the sorption activity of pharmacologically containing pectins in relation to cobalt (II) cations. *Sorption and chromatographic processes*, 18(4), 527–535. (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/560>
18. Valinurova, E.R., Gimaeva, A.R., Kudasheva, F.Kh., Miniakhmetova, R.R., & Fazylova, G.F. (2010). Sorption activity and selectivity of carbon materials to heavy metal ions. *Bulletin of BashGU*, 15(2), 307–309. (in Russ.).
19. Epifanov, A.O., & Epifanova, I.E. (2018). The use of composite sorbents based on hexacyanoferrates for the concentration of radiocesium during radiological monitoring of natural waters. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 11(1), 181–187. (in Russ.).
20. Herren, F., Fischer, P., Ludi, A., & Haekg, W. (1980). *Inorg. Chem.*, 19, 956.
21. Tretyakov, Yu.D. (2007). *Inorganic chemistry*. M.:Academy. (in Russ.).
22. Babkov, A.V., Popkov, V.A., Puzakov, S.A., & Trofimova, L.I. (2001). *Workshop on General Chemistry*. M.: Higher school. (in Russ.).
23. Bezrukova, Zh.N. (2006). *Development of the process and technology for the extraction of silver from solutions by biosorbents* (Ph.D. dissertation). Moscow: Moscow State University of Steel and Alloys. (in Russ.).