

УДК 54164:542.95

ПОЛУЧЕНИЕ КСЕРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КИСЛОТНЫМ ГИДРОЛИЗОМ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

¹Ш.Г. Аммаева, ¹А.Б. Исаев, ²Т.А.Харламова

¹Кафедра неорганической химии и химической экологии,
Дагестанский государственный университет,
ул. М. Гаджиева 43а. г. Махачкала, 367001. Россия. E-mail: abdul-77@yandex.ru

²Кафедра теоретической и прикладной химии,
Московский государственный областной университет,
ул. Веры Волошиной, д.24. г. Мытищи. Моск. обл. 141014. Россия
E-mail: 9168787573@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021

Принята к публикации 01.05.2021

Из тетраэтоксисилана (ТЭОС) методом кислотного гидролиза был синтезирован ксерогель диоксида кремния и исследована его адсорбционная способность по отношению к ионам Cu^{2+} . Изучено элементный состав и морфология полученного образца ксерогеля. Рентгенофазовым анализом и сканирующей электронной микроскопии показана высокопористая структура и чистота полученного ксерогеля. Адсорбционные свойства образца ксерогеля по отношению к ионам Cu^{2+} изучены на модельных медьсодержащих растворах. Исследовано влияние pH, времени контакта адсорбента с адсорбатом и температуры на адсорбционные характеристики ксерогеля. Показано, что оптимальными значениями для извлечения ионов Cu^{2+} являются pH 4-8 и температура не выше 40°C. С ростом температуры на градус в диапазоне температур 20° - 40°C, степень адсорбции ионов Cu^{2+} на ксерогеле диоксида кремния увеличивается в среднем на 0.45 %. Максимальная адсорбционная емкость ионов Cu^{2+} при оптимальных условиях, составила 67.5 мг/г. При повышении концентрации и увеличении времени сорбции степень извлечения ионов возрастает, что находится в соответствии с изотермой сорбции Ленгмюра.

Ключевые слова: тетраэтоксисилан, гидролиз, ксерогель диоксид кремния, ионы меди, адсорбционная емкость, изотерма адсорбции.

DOI: 10.32737/2221-8688-2021-1-56-63

Введение

Гальваническое производство относится к антропогенным источникам тяжелых металлов в окружающей среде [1-3]. Из обширной группы токсичных тяжелых металлов, попадаемых в сточные воды гальванических производств, ионы меди занимают одно из первых мест в связи с широким использованием операции меднения поверхностей из простых и комплексных электролитов различного состава (сернокислые, цианистые, борфторводородные и др.) [4-8].

Для обезвреживания сточных вод, в частности кислотнo-щелочных, содержащих сумму солей тяжелых металлов, применяется двухступенчатая реагентная очистка [1, 9]. Однако на практике остаточная

концентрация ионов металлов не достигает требуемого норматива по причине растворения уже выпавших гидроксидов меди с образованием комплексных соединений с часто присутствующими в сточных водах аммиачными или пиррофосфатными ионами [1]. Для глубокого удаления ионов металлов, в том числе и ионов меди из сточных вод, высокоэффективны такие методы и их комбинации, как экстракция, электрохимическое восстановление и электролиз, ультрафильтрация, ионный обмен, обратный осмос и др., что отражено в соответствующей научной литературе [1,2,10-12]. Адсорбционный метод на различных сорбентах, в частности, на

углеродных наноматериалах, диоксиде кремния и т.д. признан эффективным и экономичным методом очистки сточных вод от тяжелых металлов [13,14]. В последнее время в качестве сорбентов все более широкое применение находят гидрогели и аэрогели кремниевой кислоты,

синтезированные по различным методикам.

Целью данной работы являлось исследование адсорбционных свойств ксерогеля диоксида кремния, полученного из тетраэтоксисилана (ТЭОС), по отношению к ионам меди при различной кислотности среды, температуры и времени контакта фаз.

Методика эксперимента

Приготовление ксерогеля. Ксерогель диоксида кремния был синтезирован из тетраэтоксисилана (ТЭОС) в две стадии по методикам, подробно описанным в работах [15-20]. *Первая стадия* заключалась в кислотном гидролизе ТЭОС путем смешивания его с дистиллированной водой, этиловым спиртом и соляной кислотой в течение 1,5 ч при 60 °С при pH 3. Молярное соотношение – ТЭОС : этанол : H₂O : HCl составляло 1 : 3.9 : 1 : (1.2·10⁻³). *Вторая стадия* (гелеобразование) состояла из смешивания гидролизованного на первой стадии ТЭОС с концентрированным раствором аммиака и дистиллированной водой при молярном соотношении H₂O:NH₄OH = 2.5: (7·10⁻³). Золь выдерживали при 50 °С для гелеобразования в течение часа. Значение pH на этой стадии составляло 8. Затем свежеприготовленный гель оставляли при комнатной температуре на сутки для созревания с последующей двухкратной выдержкой в этаноле в течение суток. Полученные образцы высушивали при постепенном повышении температуры: при t=60 °С в течение суток, при t=150 °С в течение 1-го часа и при t=170 °С с выдержкой еще в течение часа

согласно рекомендациям авторов публикаций [21, 22].

Структура и состав ксерогеля. Поверхностную структуру и элементный состав синтезированного ксерогеля исследовали с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Aspek express vp (США) и методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Empyrean series фирмы Pananalytical.

Методика опытов по адсорбции. Опыты проводили в химических стаканах объемом 150 мл, в которые помещали медьсодержащие растворы с определенной концентрацией ионов Cu²⁺, затем в каждый добавляли навеску ксерогеля диоксида кремния в количестве 0.2 г, растворы взбалтывали фиксированное время и отфильтровывали.

Анализ и расчеты. Анализ концентрации ионов Cu²⁺ выполняли фотоколориметрическим методом [23]. Для корректировки pH растворов использовали 0.1н H₂SO₄ и 0.1н NaOH и pH –метр «Мультитест ИПЛ».

Адсорбционную емкость ксерогеля диоксида кремния по отношению к ионам Cu²⁺ определяли по следующей формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \times V}{m}$$

где A - адсорбционная емкость, мг/г адсорбента;

C₀ – исходная концентрация ионов Cu²⁺, мг/л;

C_p - равновесная концентрация ионов Cu²⁺, мг/л;

V - объём раствора, л;

m - масса адсорбента (в пересчете на сухое вещество), г.

Степень извлечения ионов Cu²⁺ (α, %) вычисляли по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_k) \times 100\%}{C_0}$$

где C_0 и C_k - соответственно исходная и конечная (остаточная) концентрации ионов

Cu^{2+} , мг/л.

Результаты и их обсуждение

Структура ксерогеля. Как показали исследования структуры приготовленного по вышеприведенной методике ксерогеля, последний полностью соответствовал известным характеристикам, приведенным в публикациях [15-22].

Из микрофотографии поверхности образца ксерогеля, приведенного на рис. 1, видно, что он имеет высокопористую структуру и, следовательно, должен обладать значительной адсорбционной поверхностью.

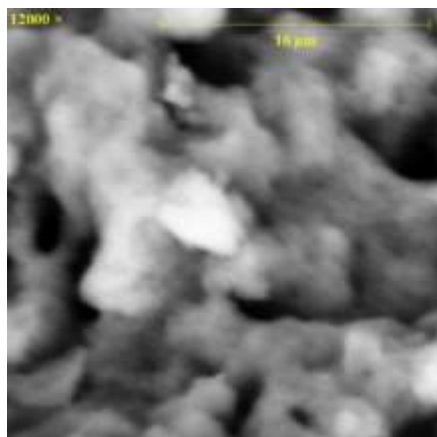


Рис. 1. Микрофотография поверхности образца ксерогеля SiO_2

Рентгенофазовым анализом определен элементный состав синтезированного ксерогеля. На рис. 2А видны отчетливые пики поглощения, соответствующие

элементам О и Si, что доказывает чистоту высушенного геля. Из анализа спектров следует, что образец соответствует диоксиду кремния в аморфном состоянии (рис. 2 Б).

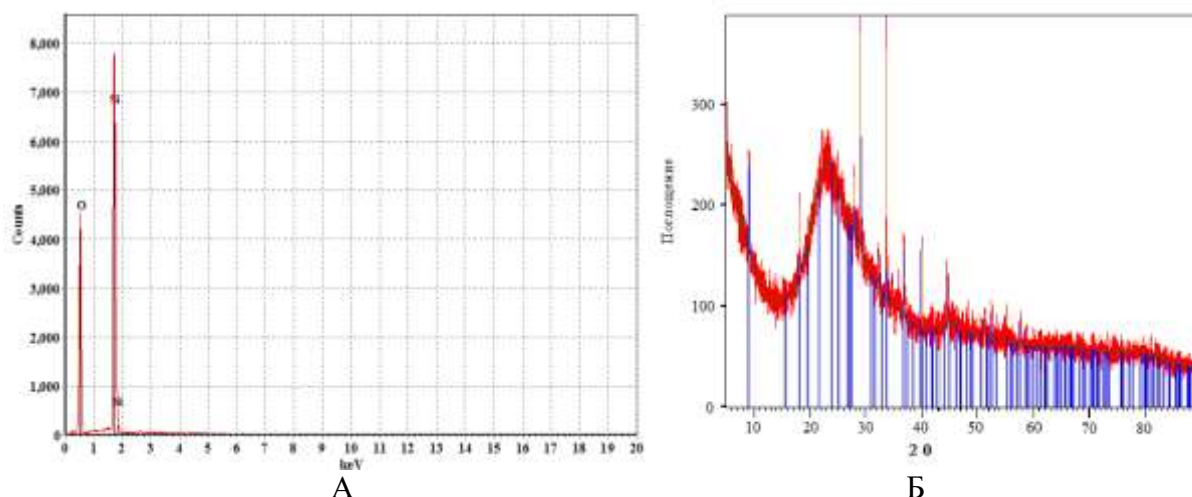


Рис. 2. Элементный состав ксерогеля SiO_2 (А) и спектр рентгенофазового анализа (Б)

По результатам экспериментальных данных следует, что полученная система достаточно однородна и может быть применена в качестве сорбента для

деметаллизации жидких сред.

Изучение адсорбционных свойств ксерогеля

Влияние pH среды. Исследовано влияние кислотности среды на степень извлечения ионов Cu^{2+} . Для этого использовали 7 проб раствора CuSO_4 с разными значениями pH от 2 до 8 и начальной концентрацией ионов Cu^{2+} $C_0 = 50$ мг/л. После добавления ксерогеля, выдержки

проб в течение 30 мин и фильтрации растворов определяли остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} . Степень извлечения ионов Cu^{2+} , рассчитанная на основании полученных экспериментальных данных, для каждого значения pH приведена на рис. 3.

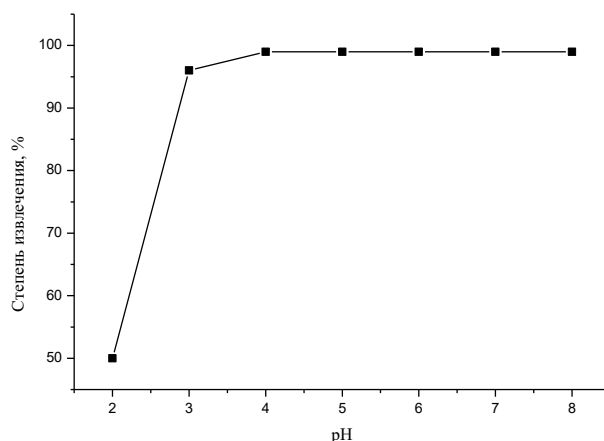


Рис. 3. Влияние pH на степень извлечения ионов Cu^{+2} ксерогелем ($C_0 = 50$ мг/л, $t=25^\circ\text{C}$)

Как видно из рис. 3 степень извлечения ионов резко возрастает в области перехода pH от 2-х до 3-х, а далее, начиная с pH ~4, практически остается неизменно высокой. Дальнейшее повышение pH раствора приводит к осаждению ионов Cu^{2+} в виде малорастворимого гидроксида. Остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в среднем составляла 0.2 мг/л.

Полученная зависимость степени извлечения от pH показывает, что оптимальная область для извлечения ионов Cu^{2+} находится в широком диапазоне pH 4–8, что является большим преимуществом практического использования синтезированного ксерогеля SiO_2 в качестве адсорбента, в первую очередь для очистки сточных вод.

Влияние температуры. Изучение зависимости адсорбции ионов Cu^{2+} от температуры проводили при 25, 30, 40 и 50°C . После добавления ксерогеля в медьсодержащие растворы, выдержки проб в течение 30-ти минут и дальнейшей фильтрации растворов определяли остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} .

Результаты исследований показали, что с ростом температуры до 40°C степень адсорбции ионов Cu^{2+} на ксерогеле увеличивается в среднем на 0.45 % на градус.

Повышение сорбционной эффективности ксерогеля, вероятно, связано с усилением процесса гидролиза соли при повышении температуры. Однако, при дальнейшем повышении температуры скорость гидролиза замедляется. Поэтому, оптимальной температурой для демеаллизации раствора является температура не выше 40°C .

Определение адсорбционной емкости ксерогеля. Адсорбционную емкость ксерогеля определяли путем выдержки его в медьсодержащем растворе в течении 80 минут. Контроль за концентрацией ионов Cu^{+2} осуществляли через каждые 20 минут.

Как показали результаты (рис. 4), наблюдается рост адсорбционной емкости ксерогеля с увеличением времени контакта фаз, причем особенно значительно за первые 20 минут контакта. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз рост адсорбционной емкости незначительный.

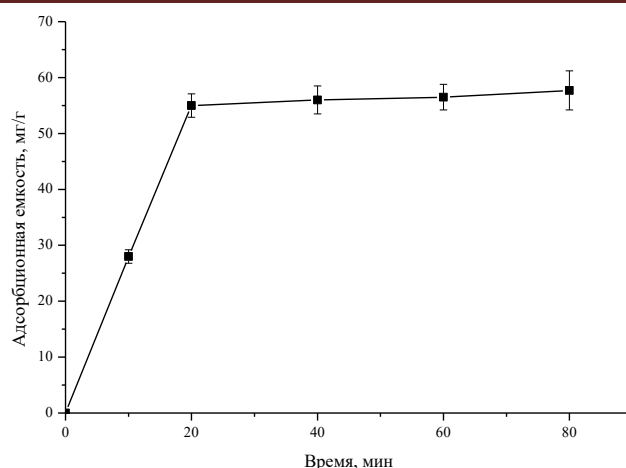


Рис. 4. Влияние времени контакта фаз на адсорбционную емкость ксерогеля ($C_0 = 300$ мг/л, $T = 30$ °C, $pH = 5$)

Расчет показал, что за общее время контакта фаз 80 минут адсорбционная емкость ксерогеля по отношению к ионам Cu^{2+} составила 67.5 мг/г при начальной их концентрации в растворе 300 мг/л.

Изотерма адсорбции. В химические стаканы наливали по 100 мл раствора $CuSO_4$, содержащих ионы Cu^{2+} в концентрациях (мг/л): 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 и затем в каждый добавляли навеску приготовленного ксерогеля. Растворы

взбалтывали при заданной температуре в течение 80 минут и через каждые 20 минут определяли равновесную концентрацию ионов Cu^{2+} (C_p) с последующим расчетом адсорбционной емкости. Полученные данные в виде изотермы адсорбции по ионам Cu^{2+} для образца ксерогеля, которая показывает взаимосвязь между концентрациями адсорбата (ионов Cu^{2+}) и степени накопления его на сорбенте, представлены на рис. 5.

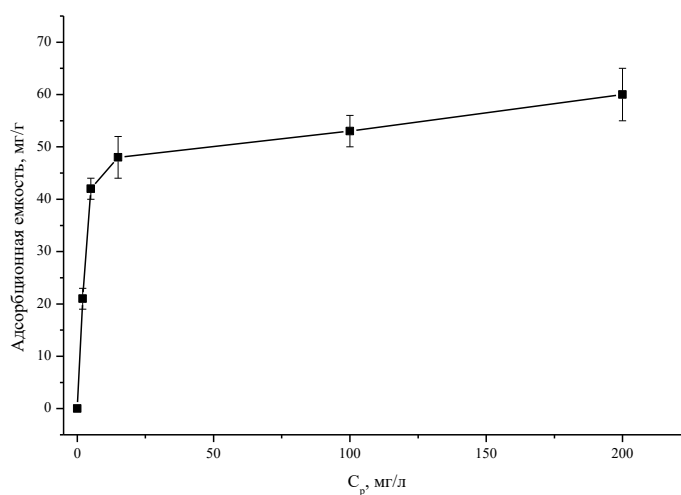


Рис. 5. Изотерма адсорбции образца ксерогеля по отношению к ионам Cu^{2+} ($\tau = 80$ мин, $t = 30$ °C, $pH = 5$)

Как следует из рис. 5, характер зависимости $A-C_p$ на ксерогеле находится в соответствии с изотермой сорбции Ленгмюра. Почти вертикальный участок изотермы в области начальных концентраций свидетельствует о большом

сродстве адсорбата к адсорбенту [5]. При определенной концентрации адсорбата величина адсорбции достигает предела. С ростом концентрации ионов Cu^{+2} выше 300 мг/л наблюдается насыщение поверхности ксерогеля.

Заключение

Из тетраэтоксисилана (ТЭОС) методом кислотного гидролиза был синтезирован ксерогель диоксида кремния. Методом сканирующей электронной микроскопии показана высокопористая структура полученного ксерогеля. Рентгенофазовый анализ показал отчетливые пики поглощения, соответствующие элементам О и Si, чем была доказана чистота высушенного геля. Адсорбционные свойства образца ксерогеля исследованы по отношению к ионам Cu^{2+} на модельных медьсодержащих растворах. Изучено влияние pH, времени контакта адсорбента с адсорбатом и температура на адсорбционные

характеристики ксерогеля. Показано, что оптимальными значениями для извлечения ионов Cu^{2+} являются pH 4-8 (рис.3) и температура не выше 40°C. С ростом температуры на градус в диапазоне температур 20°- 40°C степень адсорбции ионов Cu^{2+} на ксерогеле увеличивается в среднем на 0,45 % . Максимальная адсорбционная емкость ионов Cu^{2+} при оптимальных условиях составила 67.5 мг/г. При повышении концентрации и увеличении времени сорбции степень извлечения ионов возрастает, что находится в соответствии с изотермой сорбции Ленгмюра.

Список литературы

1. Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Guseva T.V. Galvanic production in Russia: an evaluative approach, tasks of increasing resource and environmental efficiency. *Tekhnologiya metallov - Russian Metallurgy(Metallurgy)*. 2020, no. 7, pp. 2-6.
2. Kolesnikov V.A., Nistratov A.V., Kolesnikova O.Yu., Kandelaki G.I. An integrated approach to the neutralization of wastewater containing copper ions and EDTA ligand. *Chemistry and Chemical Technology*. 2019, vol. 62, no. 2, pp.108-114.
3. Aung Pyae, Hein T.A., Kolesnikov A.V. Investigation of the processes of electroflotation extraction of a mixture of sparingly soluble copper and nickel compounds in the presence of organic compositions used in surface treatment of metals. *Galvanotechnika and surface treatment*. 2020, vol. 28, no. 4, pp. 38-48.
4. Peng C., Liu Y., Bi J., Xu H., Ahmed A.S. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis *Journal of hazardous materials*. 2011, vol. 189, no. 3, pp. 814-820.
5. Al-Saydeh S. A., El-Naas M. H., Zaidi S. J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017, vol. 56, pp. 35-44.
6. Ochoa-Herrera V., León, G., Banihani, Q., Field, J. A., & Sierra-Alvarez, R. Toxicity of copper (II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. *Science of the total environment*. 2011, vol. 412, pp. 380-385.
7. Pamukoglu M. Y., Kargi F. Copper (II) ion toxicity in activated sludge processes as function of operating parameters. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1228-1233.
8. Li S., Shang, H., Liu, F., Ma, M., & Zhang, A. Toxic effects of copper (II) ions on bovine hemoglobin. *Spectroscopy Letters*. 2018, vol. 51, no. 2, pp. 67-73.
9. Kuzin E.N., Fadeev A.B., N.E. Kruchinina N.E., Zaitseva A.D., Mis-kichekova Z.K., Nosova T.I. Purification of acid-alkaline waste waters of galvanic production using innovative reagents. *Galvanic technology and surface treatment*. 2020, vol. 28, no. 3, pp. 37-44.
10. Badsha M. A. H., Lo I. M. C. An innovative pH-independent magnetically separable hydrogel for the removal of Cu (II) and Ni (II) ions from electroplating wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2020, vol. 381, pp. 1210-1216.
11. Qin X. Y., Chai, M. R., Ju, D. Y., & Hamamoto, O. Investigation of Plating Wastewater Treatment Technology for Chromium, Nickel, and Copper. *The 4th*

- International Conference on Water Resource and Environment. IOP Conference. Series: Earth and Environmental Science*. 2018, vol. 191, pp. 120-124.
12. Choi J. Y., Kim D. S., Lim J. Y. Fundamental features of copper ion precipitation using sulfide as a precipitant in a wastewater system. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2006, vol. 41, no. 6, pp. 1155-1172.
 13. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *Journal of environmental management*. 2011, vol. 92, no. 3, pp. 407-418.
 14. Tang S.Y., Qiu Y.R. Removal of copper (II) ions from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the shear stability of PAA-Cu complex. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018, vol. 136, pp. 712-720.
 15. Yalçın S., Apak, R., Hizal, J., Afşar, H. Recovery of copper (II) and chromium (III, VI) from electroplating-industry wastewater by ion exchange. *Separation Science and Technology*. 2001, vol. 36, no. 10, pp. 2181-2196.
 16. Cséfalvay E., Pauer V., Mizsey P. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*. 2009, vol. 240, no. 1-3, pp. 132-142.
 17. Bankole M. T., Abdulkareem, A. S., Mohammed, I. A., Ochigbo, S. S., Tijani, J. O., Abubakre, O. K., Roos, W. D. Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxylbutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents. *Scientific reports*. 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1-19.
 18. Hongjie W., Jin, K. A. N. G., Huijuan, L. I. U., Jiuhui, Q. U. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. *Journal of Environmental Sciences*. 2009, vol. 21, no. 11, pp. 1473-1479.
 19. Mazraeh-shahi Z.T., Shoushtari A.M., Abdouss M., Bahramian A.R. Relationship analysis of processing parameters with micro and macro structure of silica aerogel dried at ambient pressure. *Journal of non-crystalline solids*. 2013, vol. 376, pp. 30-37.
 20. Tamon H., Kitamura T., Okazaki M. Preparation of silica aerogel from TEOS. *Journal of colloid and interface science*. 1998. vol. 197, no. 2, pp. 353-359.
 21. Durães L., Ochoa, M., Rocha, N., Patrício, R., Duarte, N., Redondo, V., Portugal, A. Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2012, vol. 12, no. 8, pp. 6828-6834.
 22. Mehlig J. Colorimetric determination of copper with ammonia. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. 1941, vol. 13, no. 8, pp. 533-535.
 23. GOST 4388-72. Drinking water. Methods for determining the mass concentration of copper (with Amendment No. 1)

PREPARATION OF XEROGEL OF SILICON DIOXIDE BY ACID HYDROLYSIS OF TETRAETHOXYSILANE AND STUDY INTO ITS SORPTION PROPERTIES

¹Sh.G. Ammaeva, ¹A.B. Isaev, ²T.A. Kharlamova

¹ Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, Dagestan State University. St. M. Hajiyeva 43a. Makhachkala, 367001. Russia. E-mail: abdul-77@yandex.ru

² Department of Theoretical and Applied Chemistry, Moscow State Regional University. Vera Voloshina st., 24. Mytishchi. Moscow region 141014. Russia. E-mail: 9168787573@mail.ru

A silicon dioxide xerogel was synthesized from tetraethoxysilane (TEOS) by acid hydrolysis, and its adsorption capacity with respect to Cu^{2+} ions was investigated. The elemental composition and morphology of a sample of the obtained xerogel was studied. X-ray phase analysis and scanning electron microscopy showed a highly porous structure and purity of the obtained xerogel. The adsorption properties of a xerogel

sample were investigated with respect to Cu^{2+} ions on model copper-containing solutions and the influence of pH, the time of contact of the adsorbent with the adsorbate, and temperature on the adsorption characteristics of the xerogel analyzed. It revealed that the optimal values for the extraction of Cu^{2+} ions were pH 4-8 and the temperature not higher than 40°C . As a temperature rose by one degree in the temperature range of 20°C – 40°C , a degree of adsorption of Cu^{2+} ions on a silicon dioxide xerogel increases by an average of 0.45%. The maximum adsorption capacity of Cu^{2+} ions under optimal conditions was 67.5 mg / g. With an increase in the concentration and an increase in the sorption time, the degree of ion extraction increases, which is in accordance with the Langmuir sorption isotherm

Keywords: tetraethoxysilane, hydrolysis, silicon dioxide xerogel, copper ions, adsorption capacity, adsorption isotherm.

SİLİSİUM (IV) OKSİDİN TETRAETOKSİSİLİNİN HİDROLİZİ İLƏ ALINMASI VƏ ADSORBSİYA XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

¹Ş.Q. Ammayeva, ¹A.B. İsayev, ²T.A. Xarlamova

¹*Dağıstan Dövlət Universiteti*

36700, Mahaçqala, M.Hacıyev küç., 43a, e-mail: abdul-77@yandex.ru

Moskva Dövlət Regional Universiteti

141014, Rusiya, Mitişi şəh., V.Voloşina küç., 24, e-mail: 9168787573@mail.ru

Tetraetoksilsilanın hidrolizi ilə silisium-dioksidin kserogeli alınmış və Cu^{2+} ionlarının adsorbsiyası öyrənilib. Cu^{2+} ionlarının adsorbsiyası mis tərkibli model məhlullarla aparılıb. Kserogelin Cu^{2+} ionlarının adsorbsiyası pH, temperatur və adsorbatla kontakt zamanından asılılığı tədqiq edilib. Adsorbsiyanın optimal şəraiti müəyyən edilib: pH 4-8, $T \leq 40^{\circ}\text{C}$, maksimal adsorbsiya tutumu 67.5 mq/q.

Açar sözlər: tetraetoksilsilan, hidroliz, kserogel, silisium-dioksid, adsorbsiya tutumu.