

Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова

СОРБЦИЯ ИОНОВ As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО ВОЛОКНИСТОГО ОКСОГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)
e-mail: danilenko@tpu.ru; yur-tatyana@yandex.ru

Получены изотермы сорбции ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} на наноразмерном волокнистом оксигидроксида алюминия, определены максимальная емкость сорбента и константы адсорбции. Показано, что изменение pH раствора и модификация поверхности наноразмерного волокнистого оксигидроксида алюминия приводит к увеличению сорбционных свойств.

Ключевые слова: адсорбция, оксигидроксид алюминия, изотермы сорбции, нанопорошок

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы ознаменовались появлением большого числа работ, посвященных различным наноматериалам. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах применения наноразмерных материалов при создании устройств нового поколения, которые могут быть использованы в различных областях от медицины до микроэлектроники [1].

Нанопорошки (с размерами частиц менее 0,1 мкм) являются новыми материалами, обладающими рядом уникальных свойств, отличающих их от материалов в массивном состоянии. С использованием нанопорошков связывается возможность кардинального прорыва в технологиях химической промышленности, технологии материалов, создании новых технологий, водоподготовки и т.д.

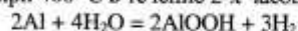
Сорбционный метод в очистке воды является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации. При этом отсутствуют вторичные загрязнения. Отсюда перспективной является тенденция развития фильтрующе-сорбирующих устройств, предназначенных для локальной доочистки питьевой воды.

Среди различных типов сорбентов все большее внимание привлекают волокнистые ионообменные материалы. Они отличаются высокими сорбционными свойствами, что позволяет использовать такие сорбенты для избирательного извлечения ценных компонентов из сложных растворов, а также для очистки природных вод от токсичных металлов [2, 3]. Перспективными в различных применениях являются образцы оксида алюминия волокнистого строения, состоящие из нитей толщиной в несколько нанометров, так как они имеют большую и сравнительно легкодоступ-

ную поверхность. В последнее время наметилось использование их для получения фильтров биологической очистки и тонкой очистки воды от ионов мышьяка и других загрязняющих веществ [4, 5]. Проведенный литературный обзор периодических изданий показал, что данное направление довольно новое и требует более детального изучения происходящих процессов.

Настоящая работа посвящена количественному определению и интерпретации адсорбционных характеристик, а также исследованию некоторых физических и физико-химических свойств наноразмерного волокнистого оксигидроксида алюминия (НВОА).

Использованный в работе наноразмерный волокнистый оксигидроксид алюминия был получен в результате взаимодействия взрывозрывного нанопорошка алюминия с водой [6, 7]. Известно, что алюминий с водой не взаимодействует из-за наличия на поверхности оксидной пленки, которая препятствует реакции. Нужно создать специальные условия, чтобы осуществить такую реакцию. Однако, нанопорошки алюминия, полученные методом электрического взрыва, начинают реагировать с водой при температуре 60°C. При данных условиях реакция взаимодействия алюминия с водой протекает до стадии получения нановолокна состава $AlOОН$, далее образец прокаливали при 400 °С в течение 2-х часов.



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение фазового состава НВОА проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000. Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием баз данных картотеки дифракции на порошках Объединенного комитета стандартов дифракции на порошках. Исследования дисперсности частиц проводились

на при
ную и
рошке
азотав стат
тверде
метал.
трации
изотер
0.050
начал
ных и
время
ем, и
ции ((
рическ
метод

по фот

НВОА
конце
ионом
Сорби
логичнами
ке. Со
ряда
промь
больш
ды. С
опред
циловНВОА
держк
 Al_2O_3 ,
электр
образе
метро:
лическ
формы
400 м²зующ
изотер
раств
миров
нения

ХИМИ

на просвечивающем микроскопе ЭМ-125. Удельную поверхность сухих электроэрозивных порошков измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе Sorbi-3M.

Сорбция As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} проводилась в статическом режиме на НВОА при соотношении твердой и жидкой фаз 5 : 4. Изотермы сорбции металлов снимали в интервале исходных концентраций катионов ($C_{инт}$) до 100 мг/л. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой (m) 0,050 г заливали 40 мл раствора (V) с различной начальной концентрацией (C_0) вышеперечисленных ионов. При достижении сорбционного равновесия раствор отделяли от сорбента фильтрованием, и определяли в нем равновесные концентрации (C_p) ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} – фотоколориметрически с соответствующими реактивами, As^{3+} – методом инверсионной вольтамперометрии.

Сорбционную емкость (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

Для определения адсорбции H^+ и OH^- на НВОА готовили растворы HCl и NaOH различных концентраций, pH растворов измеряли с помощью иономера И-160, точность определения pH $\pm 0,02$. Сорбцию проводили в статическом режиме, аналогично как для всех исследованных ионов.

Модификацию поверхности НВОА катионами железа производили по следующей методике. Сорбент обрабатывали водным раствором хлорида железа (III), а затем избыток соли удаляли, промывая сначала раствором аммиака, а затем большим количеством воды до нейтральной среды. Содержание железа в полученном порошке определяли фотоколориметрически с сульфосалициловой кислотой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ исследуемого НВОА показал, что в прокаленном образце содержится до 60 % (мас.) $Al(OH)_3$, до 20 % (мас.) $\gamma-Al_2O_3$, остальное – байерит и $\alpha-Al_2O_3$. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, образец в основном состоит из нановолокон диаметром около 5-8 нм, в котором в небольшом количестве присутствуют частицы неопределенной формы. Удельная поверхность образца составила $400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства, были получены изотермы сорбции ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из растворов. Экспериментальные данные аппроксимированы эмпирическими уравнениями типа уравнения изотермы сорбции Лэнгмюра и Фрейндли-

ха, из которых были рассчитаны константы. Результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1.

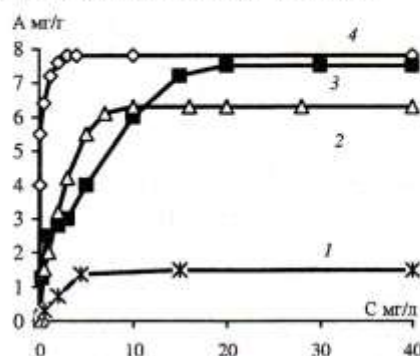


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов 1 - As^{3+} , 2 - Cr^{6+} , 3 - Ni^{2+} , 4 - As^{5+} на наноразмерном волокнистом оксигидроксида алюминия

Fig. 1. Adsorption isotherms of 1 - As^{3+} , 2 - Cr^{6+} , 3 - Ni^{2+} , 4 - As^{5+} ions on the surface of nano-size fibrous aluminum oxyhydroxide

Из сравнения коэффициентов корреляции был сделан вывод о том, что изотермы сорбции ионов As^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} на НВОА описываются уравнением изотермы Лэнгмюра, следовательно, адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата – образуется мономолекулярный слой, а сорбция As^{5+} подчиняется уравнению изотермы Фрейндлиха, что говорит об экспоненциальном распределении активных центров поверхности сорбента по энергии.

Для определения активных центров поверхности была исследована адсорбция H^+ и OH^- на НВОА. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2.

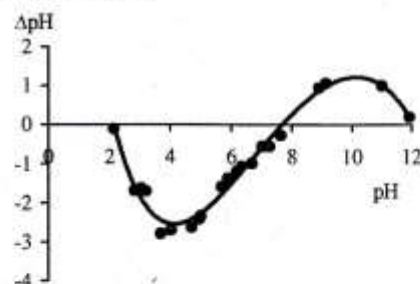
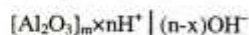


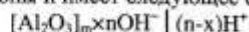
Рис. 2. Изменение pH раствора при взаимодействии HCl и NaOH с наноразмерным волокнистым оксигидроксилом алюминия в воде в зависимости от исходного значения pH

Fig. 2. The change of solution pH during HCl and NaOH interaction with nano-size fibrous aluminum oxyhydroxide in water depending on initial pH

Как видно из рис. 2, НВОА имеет три изоинные точки в 2,1; 7,8; 12,2; что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Это объясняется амфотерностью оксида алюминия, так в кислой среде он имеет основные свойства и его поверхность, заряженная отрицательно притягивает и сорбирует ионы водорода и имеет следующую структуру:



В щелочной среде оксид уже проявляет кислотные свойства и его поверхность сорбирует гидроксид-ионы и имеет следующее строение:



Следует заметить, что при значениях pH больших 13 и меньших 1 происходит растворение НВОА (показано анализом растворов на Al^{3+}).

Из рис. 2 видно, что кривая имеет характерную S-образную форму. Отклонение от прямой обусловлено обменом или адсорбцией из раствора H^+ и OH^- . Эти данные были использованы для построения изотерм адсорбции ионов H^+ и OH^- . Анализ полученных изотерм показал их соответствие уравнению Ленгмюра:

$$A = \frac{A_m KC}{1 + KC} = \frac{3,18 \cdot 0,11 \cdot C}{1 + 0,11 \cdot C}$$

где C – равновесная концентрация, ммоль/л, $A_m = 3,18$ ммоль/г – максимальная адсорбционная емкость для H^+ и OH^- , что при удельной поверхности $400 \text{ м}^2/\text{г}$ составляет $4,75 \cdot 10^{18}$ молекул/м². Эта величина близка, но все же в 3 раза меньше, чем количество групп OH^- на гидратированной поверхности оксида алюминия – $1,2 \cdot 10^{19}$ молекул/м² или $8,4$ ммоль/г [9].

С учетом констант диссоциации полученные данные по адсорбции всех исследованных веществ сведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбция на наноразмерном волокнистом оксигидроксида алюминия

Table 1. Adsorption on nano-size fibrous aluminum oxyhydroxide

Адсорбируемые частицы	A_{max} , ммоль/г	Доля занятых поверхностных центров	K , л/моль
H^+	3,18	0,38	0,213
OH^-	3,18	0,38	0,927
H_3AsO_3	0,02	0,0024	14,78
$H_2AsO_4^-$	0,11	0,013	1332
$Cr_2O_7^{2-} / Cr_2O_4^{2-}$	0,13	0,015	36,8
$Ni^{2+} / NiOH^+$	0,15	0,018	10,44

Видно, что низкая эффективность адсорбента по As^{3+} связана с нейонной формой адсорбции в виде H_3AsO_3 ($pK_1=9,2$), и, видимо, обуслов-

лена водородными связями. Максимальные емкости по анионам $H_2AsO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, Ni^{2+} (в пересчете на моль As^{5+} , Cr^{6+} и Ni^{2+} соответственно), как и следовало ожидать, близки, однако их сравнительно небольшие величины можно объяснить тем, что в адсорбции ионов участвуют не все поверхностные кислотные и основные центры. Эти данные свидетельствуют об ионно-обменном механизме адсорбции.

Для улучшения сорбционных способностей НВОА была изучена сорбция вышеперечисленных ионов при различных pH, а также проведена модификация поверхности сорбента.

На рис. 3, 4 приведены изотермы сорбции ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из растворов на НВОА при различных pH.

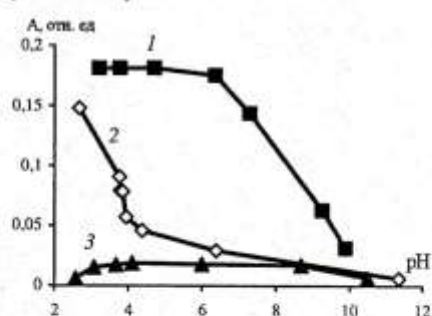


Рис. 3. Зависимости сорбции ионов 1 – As^{5+} , 2 – Cr^{6+} , 3 – As^{3+} на наноразмерном волокнистом оксигидроксида алюминия от pH

Fig. 3. The 1 – As^{5+} , 2 – Cr^{6+} , 3 – As^{3+} ions sorption on the surface of nano-size fibrous aluminum oxyhydroxide as the pH function

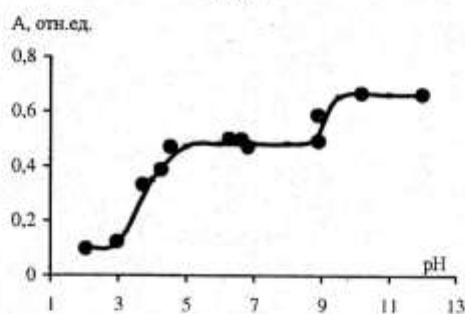


Рис. 4. Зависимость сорбции ионов Ni^{2+} на наноразмерном волокнистом оксигидроксида алюминия от pH

Fig. 4. The Ni^{2+} ions sorption on the surface of nano-size fibrous aluminum oxyhydroxide as the pH function

Из приведенных данных видно, что зависимости адсорбции от pH для As^{5+} и Cr^{6+} аналогичны: наблюдается рост величины адсорбции с уменьшением pH. Видно, что зависимость величины адсорбции Ni^{2+} растёт не равномерно с уве-

личесит от

мость желез ионам по выт предст

Завис воло шени

Table size fit ir

Содр на пов

ионам модиф емкост можно мого ε произе

ции ис лены в адсорб и мод улучип

1. Ра С. I Rol P. I

мкочете
ак и
вни
нить
: по
Эти
ме-

бно-
чис-
ловс-
Эции
ВОА

As³⁺
ия от
не
: рН

7
(3
ком
коус
ави-
дло-
зи с
сли-
увс-

ш. 3

дичением pH. Величина адсорбции As³⁺ не зависит от pH в диапазоне от 4 до 10.

Принимая во внимания низкую растворимость арсенатов железа и нетоксичность ионов железа, мы модифицировали поверхность НВОА ионами железа. Полученный сорбент испытывали по вышеописанной методике сорбции. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость сорбционной емкости наноразмерного волокнистого оксидгидроксида алюминия по отношению к ионам As⁵⁺ от концентрации ионов железа на поверхности сорбента

Table 2. The dependence of sorption capacity of nano-size fibrous aluminum oxyhydroxide to As⁵⁺ ions on the iron ion concentration on the sorbent surface

Содержание ионов Fe(III) на поверхности образца, %	A _{max} (As ⁵⁺), мг/г
0	7,92
0,4	8,83
1	9,367
1,5	10,86

Как видно из табл. 2, модифицированный ионами Fe(III) НВОА сорбирует лучше, чем не модифицированный. Увеличение сорбционной емкости модифицированного железом НВОА возможно связано с образованием труднорастворимого арсената железа с очень малым значением произведения растворимости.

Таким образом, получены изотермы сорбции ионов As³⁺, As⁵⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺ на НВОА, определены максимальная емкость сорбента и константы адсорбции. Показано, что изменение pH раствора и модификация поверхности НВОА приводит к улучшению сорбционных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. В. 2. С. 123;
Roldugin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. Issue 2. P. 115.

2. Акаев О.П., Костров В.В., Опучин А.И., Свиридов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 107;
Akaev O.P., Kostrov V.V., Onuchin A.I., Sviridov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 107 (in Russian).

3. Комарова Л.Ф., Кондратьюк Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 134;
Komarova L.F., Kondratyuk E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 134 (in Russian).

4. Иванов В.Г., Волкова Г.И. и др. Получение оксидно-гидроксидных адсорбентов прямым взаимодействием ультрадисперсного алюминия с водой // Труды IV Всесоюз. конф. (Физикохимия ультрадисперсных систем). М. 1999. С. 242;
Ivanov V.G., Volkova G.I. et al. Production of oxide-hydroxide adsorbents by direct interaction of ultra-fine aluminum oxide with water // Proceedings of IV All Russian conf. (Physicochemistry of ultrafine systems (Fizikokhimiya ul'tradispersnyh sistem)) M.: 1999. P. 242 (in Russian).

5. Tepper F., Lerner M., Ginley D. // Bulletin American Ceramic Society. 2001. V. 80. N 6. P. 57.

6. Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г., Ильин А.П., Яворовский Н.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. Вып. 4. С. 967;
Lyashko A.P., Medvinskii A.A., Savel'iev G.G., Il'in A.P., Yavorovskiy N.A. // Kinetika i Kataliz. 1990. V. 31. Issue 4. P. 967. (in Russian).

7. Лернер М.И., Давыдович В.И. Образование высокодисперсной фазы при электрическом взрыве проводников // Сб. тез. докл. Российской конф. (Получение, свойства и применение энергосыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений) Томск. 1993. С. 23;
Lerner M.I., Davydovich V.I. Formation of ultrafine phase under electric explosion of conductors // Proceedings of All Russian Conf. (Production, properties and application of powersaturated ultra-fine metals and their compounds. Tomsk. 1993. P. 23 (in Russian).

8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1982. 400 с.;
Frolov Yu.G. Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems. M.: Khimiya. 1982. 400 p. (in Russian).

9. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов // Под ред. Б.Г. Линсен. М.: Мир. 1973. 654 с.;
Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. // Ed. B. G. Linsen. M.: Mir. 1973. 654 p. (in Russian).

Кафедра междисциплинарная

06/10