

УДК 541.11–541.128

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНЫМ СОРБЕНТОМ

Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, Россия (634050, Томск, пр.Ленина 30), e-mail: mva09@sibmail.com

В статье проведено исследование процесса селективного извлечения неорганических ионов из водных растворов железомуглеродным сорбентом. Получены изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, которые аппроксимируются уравнением Лэнгмюра, и рассчитаны значения максимальных сорбционных емкостей. Показана эффективность железомуглеродного сорбента по отношению к волокнистому оксигидроксида алюминия. Определены характеристики железомуглеродного сорбента: заряд поверхности, количество активных центров на поверхности и величина удельной поверхности. Установлено, что механизм сорбции зависит от знака и величины дзета – потенциала железомуглеродного сорбента и сорбируемых ионов. На основании полученных данных сделаны выводы о возможности его использования для извлечения ионов из водных растворов.

Ключевые слова: сорбция, железомуглеродный сорбент, изотермы сорбции, нанопорошок.

SELECTIVE EXTRACTION OF IONS As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} FROM WATER – SOLUTION BY IRON-CARBON SORBENT

Mitjkina V. A., Yurmasova T.A., Galanov A.I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, (634050, Lenin str., 30),
e-mail: mva09@sibmail.com

The article investigates the process of selective extraction of non-organic ions from water solutions by iron-carbon sorbent. Sorption isotherms of Ni^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ and $H_2AsO_4^-$ ions were obtained which were well approximated using Langmuir equation. Also equilibrium constants of adsorption process were calculated. Sorption properties of adsorbent, surface charge and active centers quantity on the surface of iron-carbon sorbent were determined. It was established that sorption mechanism depends on charge and value of zeta-potential of iron-carbon sorbent and ions to be sorbed. It is shown that iron-carbon sorbent is more effective in comparison to fibrous aluminum oxyhydroxide. As a result the conclusions were made concerning possibility of its application for ions extraction from water solutions

Key words: adsorption, iron –carbon sorbents, adsorption isotherm, nanopowder.

Введение

В настоящее время широкое распространение получили технологии получения композиционных материалов на основе железа, такие как электровзрыв проводников [1] и метод электроискрового диспергирования металлических гранул в различных средах [2, 3], например, в углеводородах. Композиционные материалы, полученные по данным технологиям, благодаря своему размеру и составу отличаются высокими сорбционными свойствами, что позволяет использовать их в качестве сорбентов для избирательного извлечения компонентов из растворов, а также магнитоуправляемых носителей

лекарственных препаратов в медицине. Проведенный литературный обзор [4, 5] периодических изданий по сорбционным процессам на нанопорошках железоуглеродных сорбентов (ЖУС) показал, что данное направление довольно новое и требует более детального изучения механизма сорбции.

Ранее в работах [2, 6, 7] был исследован механизм сорбции неорганических ионов на волокнистом оксигидроксида алюминия и органических молекул на железоуглеродных сорбентах, используемых в качестве магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов при лечении онкозаболеваний. В продолжение наших исследований, настоящая работа посвящена изучению механизма извлечения неорганических ионов на ЖУС как новое направление использования данного сорбционного материала.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на наноразмерном ЖУС, который был получен в результате электроискрового диспергирования металлических гранул в гексане. Методика импульсного диспергирования, схема установки, геометрия реактора подробно описаны в работах [2, 3].

Фазовый состав образцов изучали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α -излучение). Дополнительные сведения о фазовом составе образцов, их морфологии, распределении частиц по размерам получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125). Площадь удельной поверхности образцов определяли согласно методу тепловой десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorbi-3M. Значение заряда поверхности (ξ -потенциал) определяли с использованием метода движущейся границы [8] при напряженности постоянного электрического поля 5 В/м в 0,9 % растворе NaCl.

Сорбция ионов Ni^{2+} , Cr^{6+} , As^{5+} проводилась в статическом режиме на ЖУС. Изотермы сорбции ионов металлов снимали в интервале исходных концентраций ($C_{\text{нач}}$) до 100 мг/л. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой (m) 0,050 г, заливали 50 мл раствора (V) с различной начальной концентрацией (C_0) адсорбатов и подвергали воздействию ультразвука в течение 5 мин. для деагломерации порошков.

Определение природы и числа активных центров на поверхности ЖУС проводили по методике, описанной [6]. Для определения заряда поверхности ЖУС была проведена сорбция эталонных красителей метиленового голубого и эозина в статическом режиме, аналогично как для всех исследованных ионов.

При достижении сорбционного равновесия через сутки раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 10000 об/мин. и определяли равновесные концентрации адсорбатов (C_p) методом спектрофотометрии при аналитических длинах волн: для

метиленового голубого – 590 нм, для эозина 490 нм. Равновесные концентрации ионов Ni^{2+} , Cr^{6+} , As^{5+} определяли методом фотоколориметрии с соответствующими реактивами: Ni^{2+} с диметилглиоксимом ($\lambda=440$ нм), Cr^{6+} с дифенилкарбазидом ($\lambda=540$ нм), As^{5+} с молибдатом аммония ($\lambda=690$ нм).

Сорбционную емкость (мг/г) рассчитывали по формуле:

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

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно ранее полученным данным [9, 10] используемый образец является многофазным композиционным материалом, включающим в свой состав фазы $\alpha\text{-Fe}$ (33 об.%), FeC (9,6 об. %) и Fe_3C (54 об. %). Кроме того, по данным электронно-дифракционного анализа на поверхности частиц имеется фаза гексагонального графита. Площадь удельной поверхности составляет $55 \text{ м}^2/\text{г}$.

Особенностью метода электроискрового диспергирования с использованием импульсного электрического разряда является широкое распределение полученных частиц по размеру (от единиц нанометров до сотен микрон), в связи с этим проводилось разделение полученных образцов по размеру с помощью центрифугирования (рис. 1). Для изучения сорбции неорганических ионов использовали фракции, выпавшие в осадок при центрифугировании 1000–5000 об/мин. Более мелкие фракции, выпавшие в осадок при центрифугировании 5000–10000 об/мин. использовались в качестве магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов[2,7–9].

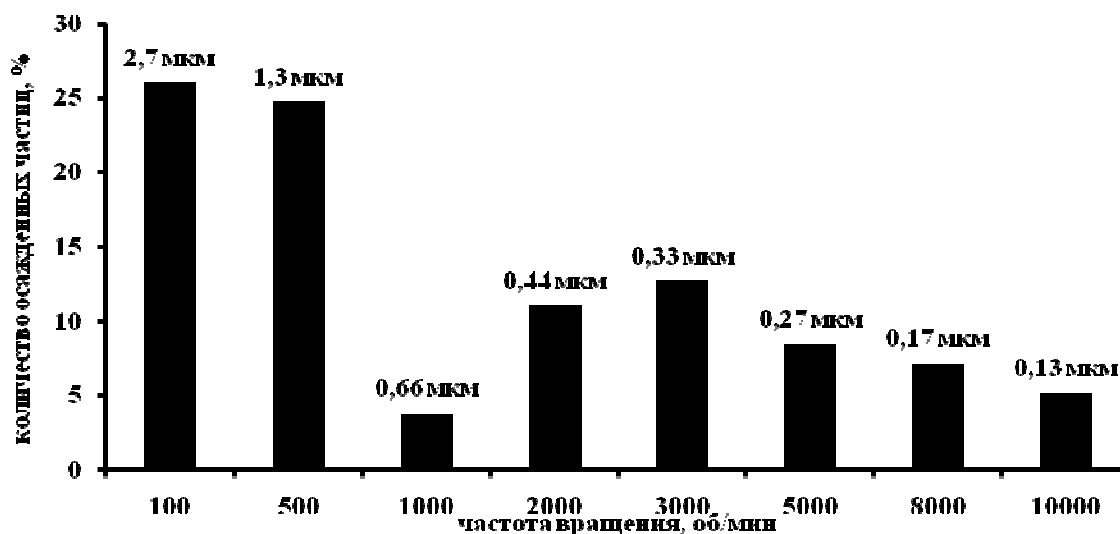


Рис. 1. Гистограмма распределения в поле действия центробежных сил частиц порошка

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства ЖУС относительно неорганических ионов, были проведены эксперименты по сорбции ионов Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2AsO_4^- . На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2AsO_4^- на ЖУС.

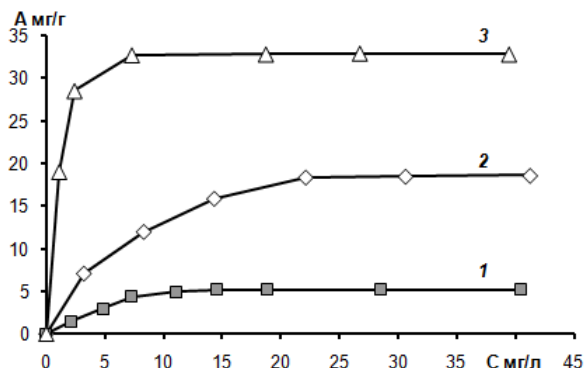


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов 1 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 2 - Ni^{2+} , 3 - H_2AsO_4^- на железоуглеродном сорбенте

Экспериментальные данные аппроксимированы эмпирическими уравнениями изотермы сорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Из сравнения коэффициентов корреляции был сделан вывод о том, что изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2AsO_4^- на ЖУС описываются уравнением Лэнгмюра, следовательно, адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата – образуется мономолекулярный слой.

Из полученных изотерм были определены значения максимальной сорбционной емкости, результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбция на железоуглеродном сорбенте

Адсорбируемые частицы	Константа равновесия, ммоль/л	Коэффициент корреляции	A_{max} ЖУС (уд. поверхность 55 м ² /г)		A_{max}^* (AlOOH) (уд. поверхность 400 м ² /г)	
			ммоль/г	молекул/м ² ×10 ¹⁸	ммоль/г*	молекул/м ² ×10 ¹⁸
Ni^{2+}	6,7	0,9889	0,32	3,50	0,15	0,22
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	6,4	0,9591	0,05	0,54	0,13	0,19
H_2AsO_4^-	7,1	0,9998	0,44	4,80	0,11	0,16

* – результаты взяты из [6]

Для определения активных центров поверхности была исследована адсорбция H^+ и OH^- на ЖУС. Изотермы сорбции ионов H^+ и OH^- , полученные методом потенциометрического титрования представлены на рис. 3.

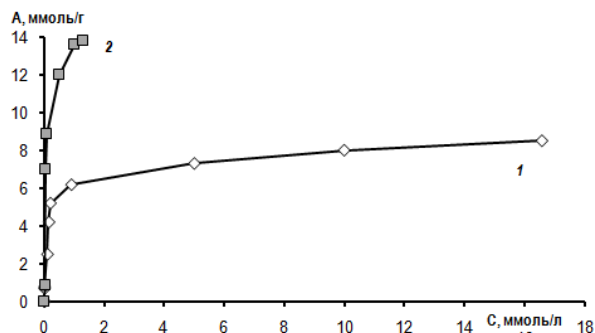


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов 1 - OH^- , 2 - H^+ на железоуглеродном сорбенте

По полученным данным была построена зависимость $\Delta pH - pH$ (рис. 4), из которой было определено значение pH изоионного состояния, оно составило 6,8.

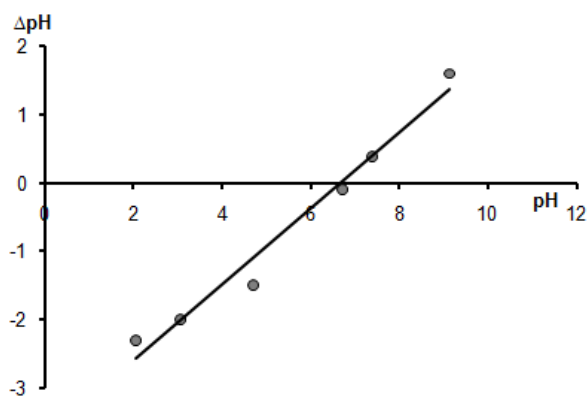


Рис. 4. Изменение pH раствора при взаимодействии HCl и $NaOH$ с поверхностью ЖУС в зависимости от исходного значения pH

Тангенс угла наклона в координатах $\Delta pH - pH$ характеризует величину доступной поверхности сорбента для H^+ и OH^- , которая составила 0,61. Это свидетельствует о том, что в процессе адсорбции участвуют только 61 % возможных центров адсорбции.

Кроме того для определения заряда поверхности ЖУС было проведено сравнительное исследование сорбционной способности ЖУС по отношению к адсорбатам различного заряда (эталонные органические красители метиленовый голубой и эозин). Полученные экспериментальные результаты показали, что метиленовый голубой сорбируется на ЖУС ($A_{max}=32,5$ мг/г), а эозин нет, это говорит о том, что активные центры заряжены отрицательно.

Согласно представленным на рис. 3 изотермам сорбции H^+ и OH^- видно, что число адсорбированных частиц OH^- составляет $0,9 \cdot 10^{20}$ молекул/ m^2 , а H^+ - $1,5 \cdot 10^{20}$ молекул/ m^2 , что на два порядка выше числа адсорбированных частиц метиленового голубого ($1 \cdot 10^{18}$ молекул/ m^2). Полученные значения можно объяснить тем, что ионы H^+ и OH^- свободно

сорбируются на доступные активные центры поверхности сорбента, тогда как в случае с крупной молекулой метиленового голубого существует возможность их экранирования.

Для подтверждения механизма сорбции были проведены эксперименты по изучению изменения потенциала поверхности от концентрации адсорбированного метиленового голубого. Зависимости заряда поверхности ЖУС от концентрации метиленового голубого приведены на рис. 5.

Характер изменения дзета-потенциала описывается кривой, проходящей через нулевое значение. Как видно из рисунка, при адсорбции органических катионов на ЖУС происходит не только изменение величины, но и знака дзета-потенциала. Это говорит о специфическом характере адсорбции.

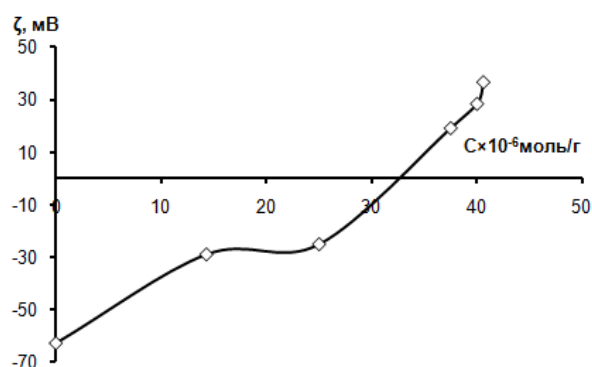


Рис. 5. Зависимость ξ -потенциала образца ЖУС от количества адсорбированного метиленового голубого

Если сравнить результаты с полученными данными на волокнистом оксигидроксида алюминия [6] (с учетом удельной поверхности, табл. 1), то значение сорбционной емкости для Ni^{2+} на ЖУС в 15 раз выше, для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – в 3 выше, а для H_2AsO_4^- – в 30 раз выше, чем на AlOOH .

Как видно из табл. 1, максимальная сорбционная емкость ЖУС наблюдается при сорбции Ni^{2+} и H_2AsO_4^- . В случае Ni^{2+} механизм сорбции объясняется электростатическим взаимодействием, так как поверхность ЖУС заряжена отрицательно (-71 мВ), это также подтверждается небольшим значением сорбционной емкости по $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Таким образом, было получено экспериментальное подтверждение решающей роли зарядовых взаимодействий при адсорбции заряженных частиц железно-углеродным сорбентом. Увеличение сорбционной емкости при адсорбции H_2AsO_4^- на ЖУС обусловлено наличием поверхностной углеродной оболочки, содержащей соединения железа (Fe_3C , FeC), на которой происходит сорбция ионов с одновременным образованием труднорастворимого арсената железа с малым значением произведения растворимости ($\text{PP}(\text{FeAsO}_4) = 5,8 \cdot 10^{-21}$).

На основании полученных результатов можно предложить железоуглеродный сорбент для использования в процессах водоочистки, особенно для вод с высоким содержанием H_2AsO_4^- .

Список литературы

1. Лернер М. И., Давыдович В. И. Образование высокодисперсной фазы при электрическом взрыве проводников // Сб. тез. докл. российской конф. (Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений). – Томск, – 1993. – С. 23-34.
2. Галанов А. И., Юрмазова Т. А., Митькина В. А., Савельев Г. Г., Яворовский Н. А., Лобанова Г. Л. Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химические свойства и взаимодействие с доксорубицином и плазмой крови // Перспективные материалы. – 2010. – № 4. – С. 49-55.
3. Даниленко Н. Б., Савельев Г. Г., Яворовский Н. А., Юрмазова Т. А., Галанов А. И., Балухтин П. В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1463-1468.
4. Печенюк С. И., Семушина Ю. П. Сорбция фосфат – ионов на оксигидроксидах Fe (III), Zr (IV) и Cr (III) из водных растворов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – № 8. – С. 1473-1478.
5. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 75. – № 5. – С. 474–500.
6. Савельев Г. Г., Юрмазова Т. А., Шахова Н.Б. Сорбция ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных растворов на поверхности наноразмерного волокнистого оксигидроксида алюминия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – № 3. – С. 36-39.
7. Галанов А. И., Юрмазова Т. А., Митькина В. А., Савельев Г. Г., Яворовский Н. А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных наночастицах // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 29-33.
8. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
9. Галанов А. И., Юрмазова Т. А., Савельев Г. Г. и др. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. – 2008. – № 3 – Т. 27. – С. 50-57.
10. Юрмазова Т. А., Галанов А. И., Савельев Г. Г., Яворовский Н. А., Лобанова Г. Л., Митькина В. А. Магнитный носитель для доксорубицина и его химическая трансформация в

модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета.
– 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 50-54.

Рецензенты:

Косинцев В. И., д.т.н., профессор – консультант кафедры общей химической технологии, Институт природных ресурсов, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Юсубов М. С.-оглы, д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии, фармацевтический факультет, государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации, г. Томск.