



УДК 544.723.23

Термодинамические и кинетические характеристики процесса адсорбции молибдат-ионов на оксиде алюминия

Курмышева А.Ю.¹, Сотникова Е.В.¹, Забенькина Е.О.¹, Житков М.Ю.²

¹Московский государственный машиностроительный университет, Москва

²Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии, Москва

Поступила в редакцию 24.10.2013 г.

Аннотация

Изучен процесс адсорбции молибдат-ионов из водных растворов на оксиде алюминия. Определены изотермы адсорбционного процесса, статические и динамические сорбционные емкости. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры адсорбции.

Ключевые слова: сорбция, оксид алюминия, молибдат-ионы

The adsorption process of molybdate ions in aqueous solutions on alumina was studied. There were determined the isotherms of sorption, the static and dynamic sorption capacities, the thermodynamic and kinetic parameters of adsorption.

Keywords: sorption, aluminum oxide, molybdate ions

Введение

Молибдат-ионы, MoO_4^{2-} , хорошо сорбируются из водных растворов на оксиде алюминия различных модификаций. В работах [1-3] были исследованы условия адсорбции молибдата на оксиде алюминия. Авторы исследования [4] предположили, что природа взаимодействия молибдат-ионов с оксидом алюминия определяется характеристиками двойного электрического слоя (ДЭС), а также специфическими взаимодействиями, устанавливающимися между ними. Адсорбционный процесс между раствором молибдена и оксидом алюминия может применяться при очистке сточных вод металлургических и нефтехимических производств, при обогащении обедненных руд, при концентрировании и выделении молибдена как ценного для промышленности химического компонента. Несмотря на то, что изучению сорбционного взаимодействия соединений молибдена с оксидом алюминия уделено большое внимание, актуальным остается вопрос о практическом применении этого процесса. Привлекательным с точки зрения практического применения является то, что молибден, в отличие от большинства других тяжелых металлов, присутствует в растворах в виде анионов молибдата MoO_4^{2-} [1], в связи с чем можно достичь высокой селективности извлечения молибдена в присутствии других металлов. Для проектирования технологических процессов и аппаратуры, использующих взаимодействие соединений молибдена с оксидом алюминия, необходимо

предварительно определить изотермы адсорбции, динамические и статические сорбционные емкости, термодинамические и кинетические параметры для различных типов сорбента и составов реакционной среды [5]. Целью данной работы является исследование адсорбции молибдат-ионов на оксиде алюминия для определения термодинамических и кинетических параметров этого процесса, необходимых для проектирования и эксплуатации сорбционных установок.

Эксперимент

В качестве сорбента был использован порошкообразный препарат оксида алюминия, Al_2O_3 : площадь поверхности оксида, измеренная методом БЭТ, составила $65.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, диаметр пор $80 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, размер частиц 16 мкм. Методом рентгенофазного анализа было установлено, что образец используемого оксида алюминия состоит из 15.7 % масс. $\alpha\text{-}Al_2O_3$, 39.0 % масс. $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и 45.3 % масс. аморфной фазы. Уширение дифракционных максимумов фазы $\gamma\text{-}Al_2O_3$ говорит о низкой степени кристалличности данной фазы.

Определение кислотно-основных характеристик использованного оксида алюминия проводили методом потенциометрического титрования. В результате было получено значение рН точки нулевого заряда (рН_{т.н.з}), равное 8.8, и найдены константы кислотно-основного равновесия $pK_1=5.9$ и $pK_2=11.2$. Полученные значения соответствуют аналогичным литературным данным [6].

Статический метод изучения адсорбции из растворов состоял в определении концентрации исходного раствора сорбируемого соединения, встряхивании навески адсорбента с раствором в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия, и последующем определении концентрации вещества, оставшегося не адсорбированным. В предварительных экспериментах определяли время установления равновесия в системе оксид алюминия - раствор натриевой соли молибдата.

Исследование влияния рН на адсорбцию молибдата проводили в статических условиях. Навеску адсорбента массой в 1 г помещали в 50 мл раствора молибдата натрия с заданной концентрацией. Значение рН в интервале от 2 до 11 варьировали добавлением 10% NaOH или 10% HCl, концентрация молибдата в растворах составляла от $0.05 \cdot 10^{-3}$ до $0.25 \cdot 10^{-3}$ М. Растворы перемешивали для установления адсорбционного равновесия в течение 240 мин.

Концентрацию ионов молибдата в растворах контролировали стандартными методами количественного анализа [7, с. 290-292].

Изотермы адсорбции молибдата при температурах, отличных от комнатной ($24\text{-}25^\circ\text{C}$), снимали в термостатированной установке, снабженной мешалкой; опыты при комнатной температуре проводили на механическом встряхивателе. Навеску адсорбента массой от 0.1 до 3 г помещали в 50 мл раствора молибдата натрия квалификации “чда” с концентрацией $4.9 \cdot 10^{-3}$ М и рН = 2.0. После установления равновесия в течение 48 ч в растворе измеряли концентрацию молибдата.

Статическую адсорбционную емкость адсорбента (A , моль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} V,$$

где C_0 и C – исходная и конечная концентрации металла в растворе, моль/л; V – объем раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

Для определения термодинамических параметров адсорбции молибдата были получены изотермы адсорбции при $pH = 2.0$ и значениях температур: $25^{\circ}C$ (комнатной), $50^{\circ}C$ и $75^{\circ}C$. На каждой изотерме измеряли наклон кривой в точке с нулевой концентрацией сорбата по уравнению аппроксимации (изотерма Лэнгмюра). Далее по температурной зависимости этого наклона рассчитывали энтропию и энтальпию адсорбции с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа путем аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов [8, с. 374]. Для этого зависимость константы равновесия от температуры представляли в виде:

$$\ln K = (-\Delta H / RT) + (\Delta S / R), \quad (1)$$

где K – константа Лэнгмюра; ΔH – энтальпия реакции, Дж/моль; ΔS – энтропия реакции, Дж/моль·К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

В соответствии с уравнением (1), логарифм константы равновесия линейно зависит от температуры, если пренебречь зависимостью энтальпии и энтропии реакции от температуры. Такое допущение справедливо для выбранного нами достаточно узкого температурного интервала. После аппроксимации температурной зависимости логарифма константы равновесия линейным уравнением, коэффициенты этого уравнения позволяют легко рассчитать значения энтальпии и энтропии реакции.

Динамические характеристики адсорбции исследовали путем пропускания раствора молибдата натрия с концентрацией $4.9 \cdot 10^{-3}$ М и $pH=2$ через стеклянную колонку диаметром 10 мм, заполненную оксидом алюминия со скоростью 1.0 мл/мин при температуре окружающей среды $23-25^{\circ}C$. Высота слоя сорбента составляла 20 мм. Элюат собирали в градуированные пластиковые пробирки и измеряли концентрацию молибдата в каждой фракции. Элюирование проводили до достижения концентрации молибдата $(4.9 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$ М. Для построения изотермы адсорбции по фронту хроматограммы использовали методику графического интегрирования, приведенную в [9].

Кинетику адсорбции при разных начальных концентрациях молибдата для определения порядка реакции по молибдату исследовали при $25^{\circ}C$ при $pH=2.0$. Навески сорбента массой в 1 г вносили в установленную на магнитной мешалке коническую колбу с 50 мл раствора молибдата натрия заданной концентрации (0.1, 0.37 и 0.67 М), после чего смесь инкубировали при заданной температуре, непрерывно перемешивая, и отбирали аликвоты раствора для определения концентрации молибдата через 1.5, 10, 15, 25, 50, 100, 200 и 300 мин. По данным [10] ионная сила раствора в интервале 0.1–0.75 оказывает весьма малое влияние на кинетику адсорбции молибдата. В качестве фонового электролита к раствору молибдата добавляли хлорид натрия в концентрации 0.1 М. По полученным данным строили кинетические кривые адсорбции при различных исходных концентрациях сорбата. Порядок реакции рассчитывали путем аппроксимации зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации молибдата по уравнению [8, с. 715]:

$$\ln v = \ln k + n \ln c, \quad (2)$$

где v – скорость реакции; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции по исследуемому реагенту; c – концентрация реагента, мг/л.

Изучение влияния температуры на кинетику адсорбции проводили при $pH = 2.0$ также в присутствии 0.1 М хлорида натрия. Методика исследования кинетики была аналогична вышеописанной. Начальная концентрация молибдата натрия

составляла $4.9 \cdot 10^{-3}$ М, температура термостатирования 20, 35, 45 и 55°C. По зависимости начальной скорости реакции от температуры рассчитывали термодинамические характеристики процесса активации с помощью следующих уравнений [8, с. 723, 743-745]:

$$k = A \exp(-E_a / RT), \quad (3)$$

где k – константа скорости; E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель;

$$k = \chi (kTe / h) \exp(\Delta S^\ddagger / R) \exp(-E_a / RT), \quad (4)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, равный 1; k – константа Больцмана; h – постоянная Планка; e – элементарный электрический заряд, Кл.

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT, \quad (5)$$

где ΔH^\ddagger – энтальпия активации, кДж/моль.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S_c^\ddagger, \quad (6)$$

где ΔG^\ddagger – энергия Гиббса процесса активации, кДж/моль; ΔS_c^\ddagger – энтропия активации, кДж/моль·К

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость адсорбции молибдат-ионов на оксиде алюминия от рН. Максимальная адсорбция происходит при рН среды от 2 до 5. Это создает возможность селективного извлечения молибдат-ионов из сточных вод производств, в которых могут содержаться другие металлы в виде катионов. Катионы металлов, имея в водном растворе положительный заряд, слабо сорбируются на поверхности оксида алюминия в кислой среде, когда она имеет слабopоложительный заряд. Адсорбция катионов обычно лучше протекает в щелочной среде, когда заряд поверхности оксида алюминия отрицателен [11, 12].

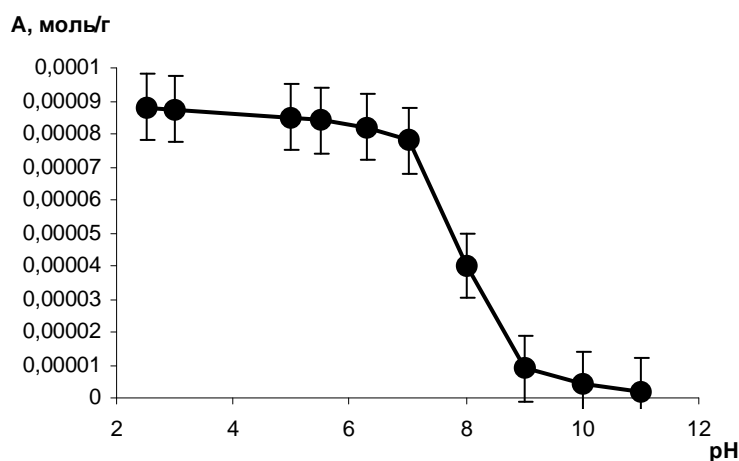


Рис. 1. Зависимость количества адсорбированных молибдат-ионов, А, от рН (в отсутствие фонового электролита). Начальная концентрация молибдата $0.25 \cdot 10^{-3}$ М

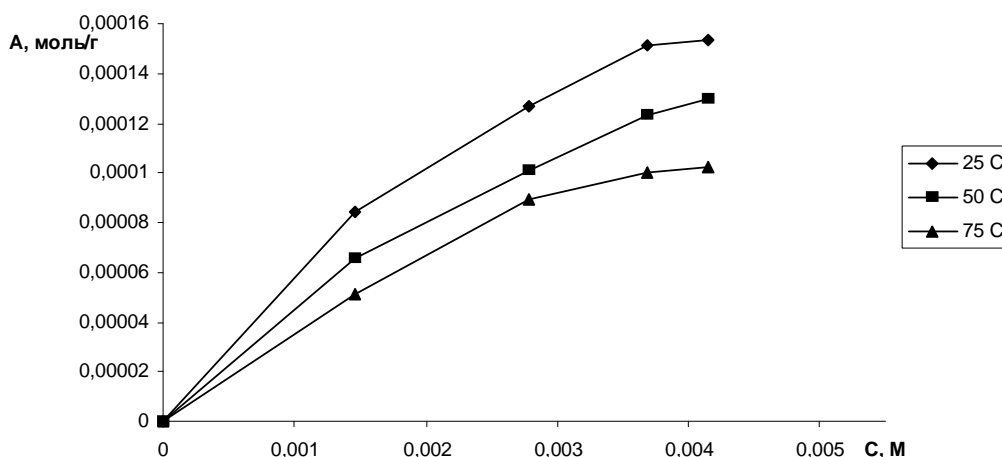


Рис. 2. Изотермы адсорбции молибдата на оксиде алюминия при различных температурах, pH = 2.0

На рисунке 2 представлены изотермы адсорбции молибдат-ионов на оксиде алюминия при разных температурах и pH = 2.0. Эти зависимости были аппроксимированы изотермами Лэнгмюра. Полученные значения констант равновесия позволили рассчитать термодинамические параметры адсорбции ионов молибдата на оксиде алюминия, приведенные в таблице 2. Отдельно на рисунке 4 представлена изотерма, построенная по всем данным по статической адсорбции, полученным при 25°C. Для этой температуры было проверено соответствие экспериментальных данных изотермам Лэнгмюра и Фрейндлиха. Наилучшее соответствие экспериментальным данным наблюдалось для изотермы Лэнгмюра (критерий Фишера $F = 33.3$, $p < 0.01$).

$$A = \frac{A_m \cdot K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p},$$

где A_m – предельная сорбционная емкость монослоя, моль/г; K – константа сорбционного равновесия; C_p – равновесная концентрация ионов металла, моль/л.

Аппроксимацией экспериментальных данных методом наименьших квадратов были определены оба постоянных параметра изотермы Лэнгмюра (A_m , K). Рассчитанные значения предельной емкости монослоя и констант сорбционного равновесия для оксида алюминия, а также параметры изотермы Фрейндлиха при температуре 25°C приведены в табл. 1 (среднее значение и стандартное отклонение).

Таблица 1. Параметры уравнений изотермы адсорбции, 25 °C; pH = 2.0; $M \pm \sigma$ (где M – среднее значение, σ – стандартное отклонение)

				Критерий Фишера
Изотерма Лэнгмюра	$A = A_m K C_p / (1 + K C_p)$	A_m 0.0264 ± 0.0089	K 10.1 ± 2.8	3.33 $p < 0.01$
Изотерма Фрейндлиха	$A = Kc^\beta$	K 0.0261 ± 0.0104	β 0.433 ± 0.122	13.8 $0.05 < p < 0.1$

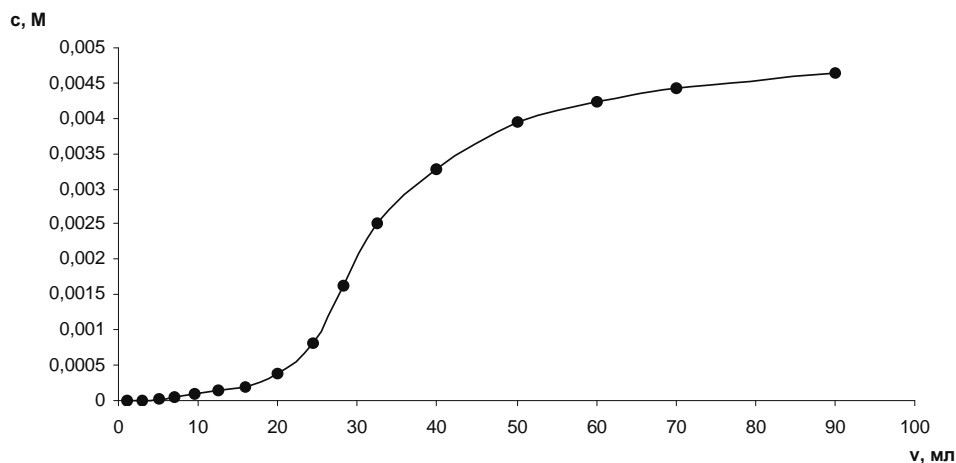


Рис. 3. Хроматограмма раствора молибдата натрия. Концентрация молибдата $4.9 \cdot 10^{-3}$ М, рН = 2.0, температура 25°C. Колонка: диаметр 10 мм, высота слоя оксида алюминия 20 мм, скорость элюции 0.1 мл/мин

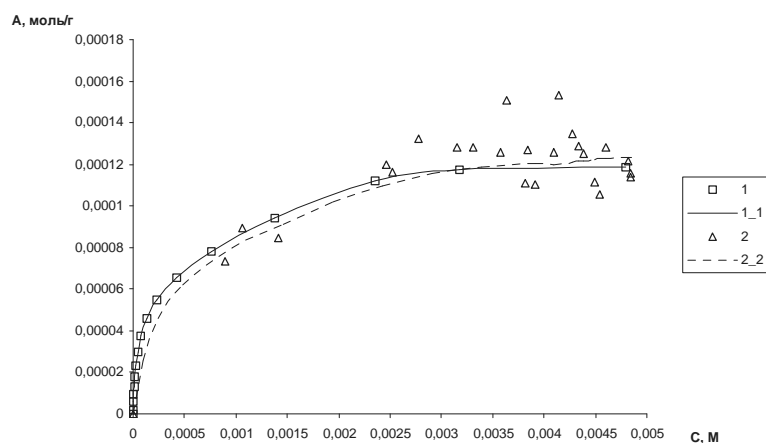


Рис. 4. Изотермы Лэнгмюра динамической (1_1) и статической (2_2) адсорбции молибдата на оксиде алюминия при 25°C. Экспериментальные данные обозначены: (1) - динамическая и (2) - статическая адсорбция

На рис. 3 представлена хроматограмма, а на рис. 4 - полученная с ее помощью изотерма адсорбции молибдата в динамических условиях (сплошная линия). Качественно эта изотерма полностью идентична приведенной на этом же рисунке изотерме для статических условий (пунктирная линия), указывая, что в условиях нашего эксперимента диффузия практически не влияет на процессы сорбции [9, 13].

Кинетические кривые адсорбции молибдата на оксиде алюминия при различных температурах (рис. 5) позволили определить температурную зависимость константы скорости реакции. Для определения значения констант скорости использовали начальную скорость реакции, вычисленную из полиномиальной аппроксимации кинетических кривых. В табл. 2 приведены термодинамические параметры адсорбции молибдата на оксиде алюминия, рассчитанные по формулам (3-6). Найденное значение энтальпии активации сорбции, ΔH^\ddagger , указывает на экзотермичность этой реакции. Сравнительно высокое значение энергии активации, определенное по формуле (3), находится в интервале 20-50 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что в условиях эксперимента лимитирующими стадиями являются как химическая реакция, так и в определенной степени - диффузионные

процессы [14]. Вычисленное по нашим данным значение для энтропии активации адсорбции, ΔS^\ddagger , хорошо соответствует современным представлениям о химических механизмах адсорбции ионов на поверхностях оксигидроксидов, обусловленных в первую очередь электростатическими явлениями и в меньшей степени специфическими взаимодействиями [4, 15].

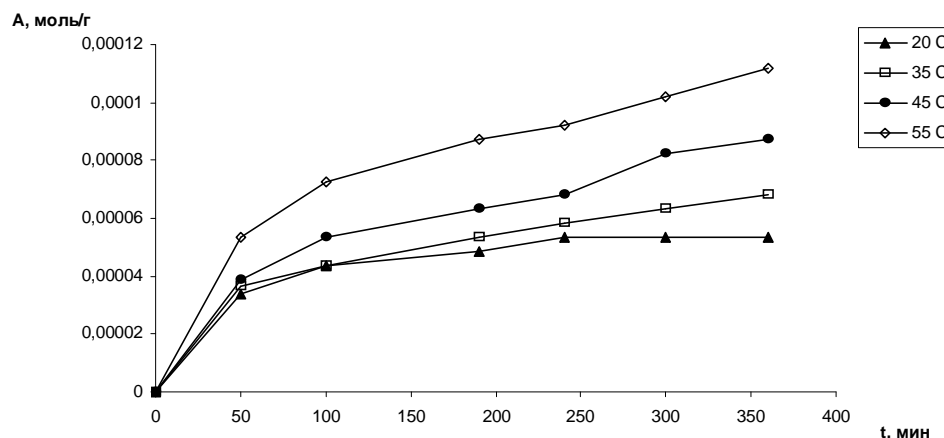


Рис. 5. Кинетика адсорбции молибдата при различных температурах. Начальная концентрация молибдата $4,9 \cdot 10^{-3}$ М, рН = 2,0

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции молибдата на оксиде алюминия при 25°C; $M \pm \sigma$ (где M – среднее значение, σ – стандартное отклонение)

Термодинамическая функция	Термодинамика равновесного состояния
ΔG , кДж/моль	- 155 ± 52
ΔH , кДж/моль	- 74 ± 21
ΔS , Дж/моль·К	275 ± 102
	Термодинамика процесса активации
E_a , кДж/моль	- 20 ± 9
ΔG^\ddagger , кДж/моль	- 67 ± 28
ΔH^\ddagger , кДж/моль	- 22 ± 10
ΔS^\ddagger , Дж/моль·К	152 ± 88

Заключение

В результате исследования сорбции молибдат-ионов из водных растворов на оксиде алюминия получены изотермы адсорбции в статических и динамических условиях при разных температурах. Установлено, что максимальная адсорбция достигается в кислой среде (рН = 2-5). Изотерма адсорбции адекватно описывается уравнением Ленгмюра. Снижение величины адсорбции при повышении температуры и знак значения энергии активации свидетельствуют об экзотермичности процесса. Изучена термодинамика и кинетика процесса сорбции и определены ее термодинамические и кинетические параметры.

Найденные параметры адсорбционного взаимодействия дают возможность прогнозировать технологические процессы для практических задач по количеству

расхода сорбента для эффективного извлечения молибдат-ионов из сточных вод, для расчета параметров сорбционной установки и интенсификации ее работы.

Работа выполнена при поддержке ГК № 16.740.11.0679, 14.740.11.1095.

Список литературы

1. Электрохимическое и коррозионное поведение молибдена и его оксидов в растворах электролитов / Горичев И.Г., Артамонова И.В., Лайнер Ю.А., Изотов А.Д. и др. М. МГТУ «МАМИ», 2010 120 с.
2. Wu C.H., Lo S.L., Lin C.F. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on γ - Al_2O_3 // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2000. V. 166. P. 251-259.
3. Xu N., Christodoulatos C., Braida W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions // *Chemosphere*. 2000. N 62. P. 1726-1735.
4. Goldberg S., Johnston C.T., Suarez D.L. et al. Chapter 9 Mechanism of Molybdenum adsorption on soils and soil minerals evaluated using vibrational spectroscopy and surface complexation modeling // In: *Developments in Earth & Environmental Sciences* (Edited by Mark Barnett and Douglas Kent). Elsevier B.V. 2008. Ch. 7. P. 235-266.
5. Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85 Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Москва: Стройиздат. 1990.
6. Goyne K.W, Zimmerman A.R., Newalkar B.L. et al. Surface charge of variable porosity $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ and $\text{SiO}_2(\text{s})$ Adsorbents // *J. Porous Materials*. 2002. N 9. P. 243-256.
7. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 714 с.
8. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов / Под ред. акад. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.
9. Киселев А.В. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
10. Bourikas K., Goula M.A., Lycourghiotis A. Kinetics of deposition of the Mo-oxo species on the surface of γ -alumina // *Langmuir*. 1998. V. 14, N. 17. P. 4819-4826.
11. Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M.M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985. V. 106, N 1. P. 226-242.
12. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т.8. Вып.3. С. 380-429.
13. Goldberg S., Sposito G.A. Chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1984. N 48. P. 772-783.
14. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. школа. 1988. 496 с.
15. Rahnemaie, R. Ion adsorption modeling as a tool to characterize metal (hydro)oxide behavior in soil, PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands. 2005. 152 p.
16. Экспериментальные методы химической кинетики: Учебн. пособие / Под ред. Н.М. Эммануэля, М.Г. Кузьмина. М.: Изд-во Московского университета, 1985. 384 с.

Курмышева Александра Юрьевна – аспирант, ассистент, кафедра «Экологическая безопасность автомобильного транспорта», Московский государственный машиностроительный университет, кафедра «Химия», Москва

Сотникова Елена Васильевна - к.х.н., доцент, Московский государственный машиностроительный университет, кафедра «Экологическая безопасность автомобильного транспорта», Москва

Житков Михаил Юрьевич - к.б.н., ст. научный сотрудник, ФГБУ «ЦНИИС и ЧЛХ» Минздравсоцразвития, лаборатория биохимии, Москва

Забенькина Екатерина Олеговна - к.х.н., доцент, Московский государственный машиностроительный университет, кафедра «Химия», Москва

Kurmysheva Aleksandra Yu. - post-graduate student, researcher assistant, Moscow University of Engineering, professor assistant, Moscow, Ankrepta@gmail.com

Sotnikova Elena V. - candidate of chemical sciences, docent of Moscow University of Engineering, Moscow

Jitkov Mikhail Yu. - candidate of biological sciences, senior researcher of laboratory of biochemistry in Research Institute of Medicine, Moscow

Zabenkina Ekaterina O. - candidate of chemical sciences, docent of Moscow University of Engineering, Moscow