



УДК 541.183.57:546.831.4

Конкурентная сорбция хромат-, оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях

Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф.

Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Апатиты, Академгородок

Поступила в редакцию 15.06.2011 г.

Аннотация

Изучена сорбция хромат-ионов из водных растворов гидрогелями оксигидроксида циркония (IV) в присутствии хлорид, сульфат-, карбонат- и оксалат-ионов (конкурентная сорбция). Показано, что сорбция хромат-ионов во всех случаях описывается уравнением Ленгмюра. Рассчитаны величины предельной сорбции и константы уравнения Ленгмюра. Установлено, что конкурирующие анионы подавляют сорбцию хромат-ионов, $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, а карбонат подавляет сорбцию оксалата.

Ключевые слова: сорбция, хромат-ион, оксалат-ион, карбонат-ион, гидрогель оксигидроксида циркония (IV), изотерма, конкуренция

The chromate-ion sorption from aqueous solutions on zirconium (IV) oxyhydroxide hydrogels in the presence of chloride-, sulphate-, oxalate- and carbonate-ions (competitive sorption) has been studied. It was shown that the chromate-ion sorption in all cases is described by Langmuir equation/ The values of Langmuir constants are calculated/ It is found that competitive anions suppress the chromate sorption, $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, and carbonate suppresses the oxalate sorption.

Keywords: oxyhydroxide, hydrogel, zirconium, chromate-ions, carbonate-ions, oxalate-ions, competitive sorption

Введение

Интерес исследователей к сорбции хромат-ионов минеральными сорбентами связан с очисткой стоков переработки отходов ядерного топлива [1, 2]. В отечественной литературе обращают внимание в основном на стоки гальванических производств [3]. В обширной литературе по сорбции ионов неорганическими сорбентами сорбция хромат-ионов уделяется, однако, не слишком много внимания [4]. Была изучена сорбция хромат-ионов на поверхности гетита [1, 2], силикагеля [5], рутила [6], угольной золы ТЭЦ [7] и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8]. Кроме того, в работах [1, 2] была также изучена сорбция хромат-ионов в присутствии оксалат-ионов, поскольку в стоках переработки отходов ядерного топлива они встречаются совместно. Гетит и рутил обладают незначительными величинами удельной поверхности ($S_{\text{уд}} = 66$ и $4.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно), а силикагель, хотя и имеет $S_{\text{уд}} = 308 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, но рН нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) силикагелей находится в области около 3, так что в области рН среды >3 поверхность силикагеля отрицательно заряжена, что препятствует сорбции

анионов. Было найдено [1, 2], что хромат-ионы сорбируются на гетите в области только положительного заряда поверхности, и при $pH > pH_{ТНЗ}$ его сорбция практически прекращается. Аналогичная картина наблюдается для сорбции хромата на силикагеле [5]. Это свидетельствует о большом вкладе кулоновской энергии в общую энергию сорбции. Изотермы сорбции хромат-ионов на гетите хорошо описываются уравнением Ленгмюра в работах [1, 2]. Авторы работ [1, 2] утверждают, что хромат более прочно связывается оксидными поверхностями, чем оксалат, и последний не подавляет существенно сорбцию хромата при совместном присутствии в растворе. С другой стороны, показано [6], что сорбцию хромата подавляют практически все хорошо сорбируемые анионы, в том числе оксалат. Величина сорбции хромата сильно зависит от природы сорбента: от $1.58 \cdot 10^{-4}$ [1] до $5 \cdot 10^{-6}$ [7] моль \cdot г $^{-1}$. Итак, немногочисленные имеющиеся данные о сорбции хромат-ионов оксигидроксидами довольно противоречивы и имеют несистематический характер. Особенного внимания заслуживает вопрос о сравнительной сорбируемости хромата и других анионов.

Как уже было указано в работе [9], нам удалось показать, что гелеобразные ОГ гораздо более сорбционно активны, чем соответствующие кристаллические. Поэтому мы считали целесообразным исследовать сорбцию хромат-ионов на гидрогелях оксигидроксидами (ОГ) металлов, в данной работе – циркония.

В литературе имеется незначительное количество работ, посвященных конкурентной сорбции ионов, хотя все сорбционные процессы в природе и технологии являются именно конкурентными. В растворах присутствует всегда не менее 2 видов ионов, один из которых – карбонат-ион. Поскольку в исследовательских работах сорбцию обычно изучают в инертной атмосфере, а главными изучаемыми анионами являются фосфат- и арсенат, сродство которых к оксигидроксидам очень велико, то роль карбонат-ионов в природных и технологических процессах не вполне учитывается.

Предметом нашей работы является изучение конкурентной сорбции хромат-, оксалат- и карбонат-ионов из разбавленных растворов в отсутствие постороннего ионного фона и в присутствии хлорида и сульфата натрия в атмосфере воздуха на поверхности свежесажженных оксигидроксидами циркония (гидрогелей). Сравнительные данные по сорбции оксалат- и карбонат-ионов приведены в наших работах [9-11].

Характеристика хромат-ионов

Хромат-ион CrO_4^{2-} является анионом двухосновной хромовой кислоты средней силы ($K_1 = 1.8 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3.2 \cdot 10^{-7}$ [12]). При $pH > 6$ в растворе доминирует полностью депротонированная форма. Является довольно сильным окислителем. В качестве лиганда обычно не выступает. Имеет тетраэдрическую конфигурацию, подобно сульфат-иону. Согласно [5], хромат-ионы образуют на поверхности ОГ внешнесферные сорбционные комплексы, согласно [6] – внутрисферные.

Эксперимент

В качестве сорбентов были использованы свежесажженные гидрогели оксигидроксида циркония (IV), полученные из образца нитрата циркония $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 1.5H_2O \cdot HNO_3$ производства Acros Organics, USA. Получение гидрогелей производили из раствора, как описано в работе [10]. При сорбции применяли фазовое отношение Т:Ж = 1:200, т.е. 5 г/л $ZrO(OH)_2$. В качестве фоновых электролитов использовали, как и ранее, хлорид и сульфат натрия (х.ч.). Исходные

растворы сорбата приготавливали путем разбавления необходимых аликвот растворов K_2CrO_4 водой с добавлением нужного количества фонового электролита до 100 мл, прибавляя затем 25 мл суспензии, содержащей 0.625 г отмытого от маточного раствора цирконогеля. Исходные концентрации сорбата контролировали, отбирая пробы из раствора оксалата с фоновым электролитом и затем умножая полученные значения на 0.8. Содержание хромат-ионов в растворе и фильтрате определяли спектрофотометрическим методом с дифенилкарбазидом [13] на спектрофотометре «Аквилон СФ-101». Относительная погрешность определения $\pm 7\%$. Сорбционное равновесие устанавливается очень быстро (за ≤ 0.5 ч при $20 \pm 2^\circ C$). Использовали интервал pH_{oc} от 4 до 9, значение ионной силы 0.5. Интервал исходных концентраций хромат-ионов – $(1 \div 15) \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$. Величину сорбции рассчитывали по формуле:

$$A = [(C_{исх} - C_p) \cdot V] / m \quad (V - \text{объем суспензии в л, } m - \text{масса сорбента в г})$$

Получены следующие экспериментальные данные: изотермы сорбции хромат-ионов на цирконогелях с pH_{oc} 4, 5, 5.5, 6, 7, 8 в присутствии хлорида и сульфата натрия при ионной силе 0.5; зависимости величины сорбции от pH_{oc} при разных исходных концентрациях; результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Чтобы определить степень влияния оксалат- и карбонат-ионов на сорбцию оксалата, был проведен ряд экспериментов по сорбции этих анионов при совместном присутствии на гидрогеле с pH_{oc} 5.5, для которого наблюдается достаточно высокая сорбция при том, что его осаждение и отмывка происходят без заметных потерь сорбента, на что приходится вводить поправку, как, например, при pH_{oc} 4. Для определения концентраций оксалата в равновесном растворе пользовались методом титрования перманганатом [14], а для определения концентрации карбоната углекислый газ из аликвоты раствора отгоняли в 0.1 М раствор бескарбонатной щелочи, пользуясь установкой, описанной в работе [10], и титровали 0.1 М раствором фиксанальной HCl по метилоранжу и фенолфталеину [15].

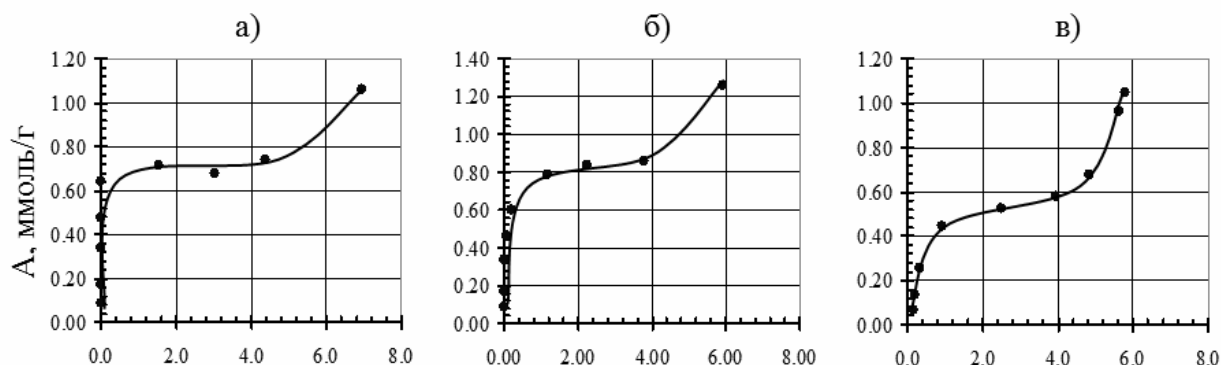
Изучение конкурентной сорбции производили следующим образом. Получали изотермы сорбции двух ионов при совместном присутствии, когда исходная концентрация одного из них была постоянна, а другого изменялась. Поскольку для указанной области pH суспензии можно считать, что все три иона имеют равные заряды, рассчитывали, кроме экспериментально найденных равновесных концентраций отдельных ионов, также суммарные равновесные концентрации ионов и суммарные величины сорбции. На рис. 2 приведены изотермы сорбции ионов при совместном присутствии, а в таблице 2 – результаты обработки полученных данных по уравнению Ленгмюра.

Обсуждение результатов

Изотермы сорбции хромат-ионов (рис. 1) (на цирконогелях при низких pH_{oc} показывают признаки образования второго сорбционного слоя. Первая ступень изотерм хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Параметры уравнения приведены в табл. 1.

Величины сорбции хромат-ионов при низких pH_{oc} имеют тот же порядок, что и для оксалат-ионов. Видно, что, как и в случае других ранее изученных нами анионов [9-11, 16], наблюдается отчетливая зависимость этих параметров от pH_{oc} , но, в отличие от них (фосфат, арсенат, оксалат), также и сильная зависимость от природы ионного фона. Сульфат-ионы очень сильно подавляют сорбцию хромат-ионов, причем снижается не только величины A_{∞} , но и величины K , которые для

хромат-ионов довольно велики. Причина этого, возможно, заключается в том, что строение хромат- и сульфат-ионов аналогично, и сила серной и хромовой кислот не так уж сильно отличается. Тем не менее, полного подавления сорбции сульфат-ионами не происходит.



Равновесная концентрация хромат-ионов, ммоль/л

Рис. 1. Изотермы сорбции хромат-ионов на свежесозданном цирконогеле с $\text{pH}_{\text{ос}} = 5.0$: а) без дополнительного ионного фона; б) на фоне 0.5 М хлорида натрия; в) на фоне 0.167 М сульфата натрия. Ионная сила 0.5

Таблица 1. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции хромат-ионов на цирконогелях

$\text{pH}_{\text{ос}}$	Фоновый электролит					
	без фона		NaCl		Na ₂ SO ₄	
	A_{∞} , моль·г ⁻¹ × 10 ³	K , л·моль ⁻¹ × 10 ⁻³	A_{∞} , моль·г ⁻¹ × 10 ³	K , л·моль ⁻¹ × 10 ⁻³	A_{∞} , моль·г ⁻¹ × 10 ³	K , л·моль ⁻¹ × 10 ⁻³
4	1.16	>10	1.07	>10	1.28	1.19
5	1.05	6.72	0.86	>10	0.78	0.98
5.5	1.00	5.46	0.69	8.70	0.63	0.67
7	0.68	1.80	0.43	-	0.35	0.74
8	<0.3	-	0.50	0.80	0.43	0.49

Сорбция карбонат-ионов из раствора карбоната натрия на гидроцирконогеле с $\text{pH}_{\text{ос}} = 5.5$, без фона также описывается уравнением Ленгмюра, с $A_{\infty} = 2.64$ ммоль/г и $K = 404$ л/моль. Сам карбонат сильно подщелачивает раствор, и pH суспензии достигает 11.5.

Известно, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ цирконогеля в хлоридном и сульфатном электролитах составляет 8.1-8.4 [17]. Таким образом, из вышеприведенных величин pH суспензии видно, что сорбция всех трех изучаемых ионов достаточно хорошо протекает не только на положительно заряженной, но и на достаточно сильно отрицательно заряженной поверхности и, следовательно, не имеет характера, ни ионного обмена, ни электростатического взаимодействия в чистом виде, а представляет собой комплексообразовательную сорбцию.

На рис. 2 и в табл. 2. видно, что карбонат- и оксалат-ионы подавляют сорбцию хромата в тем большей степени, чем выше их концентрация.

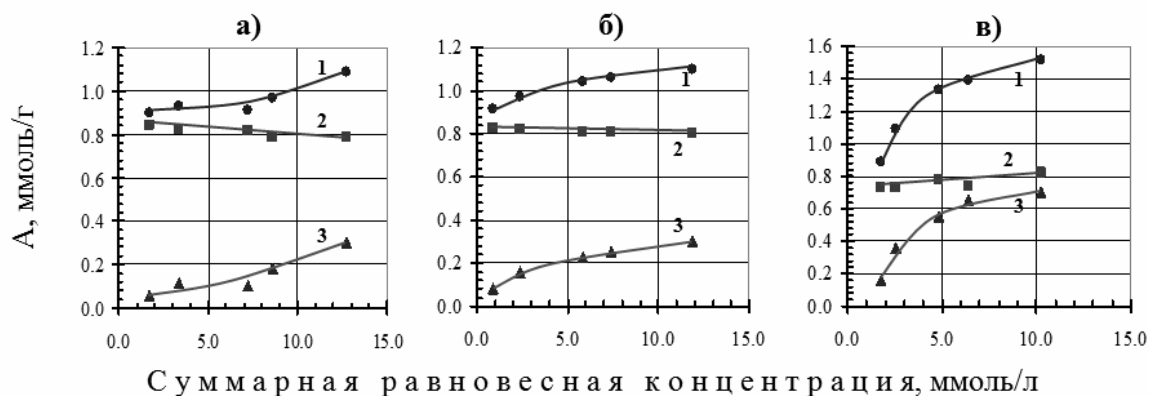


Рис. 2. Изотермы конкурентной сорбции анионов на гидрогеле циркония с $pH_{\text{нос}} = 5.5$: а) хромат- и карбонат-ионов при постоянной исходной концентрации карбонат-ионов; б) хромат- и оксалат-ионов при постоянной исходной концентрации оксалат-ионов; в) оксалат- и карбонат-ионов при постоянной исходной концентрации карбонат-ионов. А: 1 – изотерма сорбции карбонат-ионов; 2 – суммарная изотерма сорбции карбонат- и хромат-ионов; 3 – изотерма сорбции хромат-ионов; Б: 1 – изотерма сорбции оксалат-ионов; 2 – суммарная изотерма сорбции оксалат- и хромат-ионов; 3 – изотерма сорбции хромат-ионов; В: 1 – изотерма сорбции карбонат-ионов; 2 – суммарная изотерма сорбции оксалат- и карбонат-ионов; 3 – изотерма сорбции оксалат-ионов

Таблица 2. Результаты изучения конкурентной сорбции на цирконогеле с $pH_{\text{нос}}=5.5$ без фона. Жирным шрифтом показаны ионы, исходная концентрация которых постоянна при получении изотермы сорбции. Постоянные исходные концентрации, в порядке размещения в таблице: CO_3^{2-} - 2.68 и 5.35 ммоль/л; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - 2.31 и 4.62 ммоль/л

Система	$A_{\infty\Sigma}$, ммоль/г	K_{Σ} , л/моль	$A_{\infty 1}$, ммоль/г	K_1 , л/моль
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$	0.96	802	0.60	1102
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$	1.09	1425	0.17	668
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.765	1261	0.59	1823
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.12	3055	0.35	417
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$	1.78	363	1.14	2917
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$	1.76	613	0.76	1109

При этом не только предельная сорбция хромата $A_{\infty 1}$, но и суммарная сорбция $A_{\infty\Sigma}$ значительно ниже, чем предельная сорбция карбоната и оксалата при одиночном присутствии. Видно, что карбонат-ионы также подавляют сорбцию и оксалат-ионов, но менее значительно, чем хромата. При увеличении исходной концентрации более сильно сорбируемого иона константа уравнения Ленгмюра для суммарной сорбции K_{Σ} возрастает, а K_1 для сорбции иона, сорбция которого подавляется, уменьшается. Это показывает, по-видимому, что при совместной сорбции дело не ограничивается простой конкуренцией за сорбционные центры, а происходят более сложные процессы. В случае, когда концентрация хромат-ионов постоянна, суммарная сорбция и сорбция второго сорбата не описываются уравнением Ленгмюра.

Для сорбента, состоящего на 54 % из SiO_2 и на 28 % из Al_2O_3 (угольная зола ТЭЦ) с $S_{\text{уд}} = 62 \text{ м}^2/\text{г}$ сорбция хромат-ионов также описывается уравнением Ленгмюра с параметрами при 25°C : $A_{\infty} = 0.005 \text{ ммоль/г}$, $K = 29600 \text{ г/моль}$ [7]. Видно, что сорбция хромат-ионов на цирконогеле на 2 порядка превышает их сорбцию на золе притом, что константа уравнения в области $pH < 7$ имеет тот же порядок (5000 – 10000 л/моль). Мы наблюдали также влияние атмосферного углекислого газа на

сорбцию хромат-ионов: если сорбент с адсорбированными хромат-ионами оставить на воздухе в контакте с раствором, то сорбция хромат-ионов постепенно снижается: на 12% за 4 суток. Известно, что концентрация карбонат-ионов в солевых растворах, состоящих главным образом из NaCl, может достигать 2-2.5 ммоль/л [18].

Не будем пока утверждать большего, но полученные данные следует учитывать при сорбционной очистке воды от хромат-ионов.

Заключение

Величина сорбции хромат-ионов на цирконогеле достигает 1.2 ммоль/г: изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра. При одновременном присутствии в растворе ионы электролитов подавляют сорбции хромат-ионов, $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, а карбонат подавляет сорбцию оксалата.

Список литературы

1. Mesuere K., Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite. I. Calibration of surface complexation models // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V.26. n.12. P. 2357-2364.
2. Mesuere K., Fish W. Chromate and oxalate adsorption on goethite // *Surface complexation modeling of competitive adsorption* // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V.26. n.12. P. 2365-2370.
3. Заикин А.Е. Разработка технологии сорбционной очистки стоков гальванического производства от ионов хрома: автореферат дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург: ПГУПС, 2007.
4. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов // *Сорбц. и хроматогр. процессы.* 2008. Т.8. вып.3. С. 380-429.
5. Kubota L.T., Gushikem Y., Moreira J.K. Adsorption of chromium (VI) by titanium (IV) oxide coated on a silica gel surface // *Analyst.* 1991. V.116. P. 281-283.
6. Bhutani M.M., Kumari R., Mitra A.K. Feasibility study of aqueous adsorption of Cr (VI) on titanium dioxide // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1992. V.159. P. 343-351.
7. Sharma Y.C., Upadhyay S.N., Weng C.H. Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash // *Colloids and Surfaces.* 2008. V.317. P. 222-228.
8. Musorrafiti M.J., Konek C.T., Hayes P.L., Geiger F.M. Interaction of chromium (VI) with the α -aluminium oxide-water interface // *J. Phys. Chem.* 2008. V.112. P. 2032-2039.
9. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Семушина Ю.П. Сорбция оксалат-ионов на феррогелях // *Сорбц. и хроматогр. процессы.* 2010. Т.10, вып.1. С. 61-68.
10. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И. Сорбция оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях // *Сорбц. и хроматогр. процессы.* 2011. Т.11. Вып.3. С. 372-381.
11. Печенюк С.И., Будникова Н.А. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа (III) и алюминия // *Вестник ЮУрГУ. Математика, физика, химия.* 2006. №7. С. 233-238.
12. Добош Д. Электрохимические константы: М.: Мир, 1980. 365 с.
13. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура М.: Химия, 1968. 387 с.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л.: Химия, 1965. 976 с.

15. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ М.: Мир, 1978. 557 с.
16. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Оценка удельного содержания сорбционных центров оксигидроксидов железа (III) и циркония (IV) // Изв. РАН. сер. хим. 2005. №8. С. 1736-1741.
17. Печенюк С.И. Калинкина Е.В. Сорбционные свойства цирконогелей. // Изв. РАН. сер. хим. 1996. №11. С. 2653-2657.
18. Хорн Р. Морская химия М.: Мир, 1972. 398 с.

Печенюк София Ивановна – профессор, д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Семушина Юлия Петровна – младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Кузьмич Любовь Филипповна – научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Pechenyuk Sofia I. – The Professor, Doctor of chemical Sciences, the main scientific employee of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev,
e-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Semushina Julia Petrovna - junior research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev

Kuz'mich Lubov Philippovna – research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev