



УДК 541.183.57:546.851

## Сорбция оксалат-ионов на феррогелях

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

*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 26.05.2009 г.

### Аннотация

Изучена сорбция оксалат-ионов на свежесоаженных гелях оксигидроксида железа(III) в интервале pH осаждения 4-9 и исходных концентраций оксалат-ионов  $(1-60) \times 10^{-3}$  моль.л<sup>-1</sup> в присутствии NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при ионной силе 0.1-0.5. Установлено, что присутствие фоновых электролитов не препятствует сорбции и не оказывает значительного воздействия на величину сорбции. Получены изотермы сорбции и зависимости величины сорбции от pH осаждения (среды). Изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Величина сорбции сильно зависит от pH осаждения (среды) и в области pH > 9 сорбция прекращается. Сорбированный оксалат незначительно десорбируется хлорид- и сульфат-ионами, но почти полностью десорбируется щелочью и фосфат-ионами. Сделаны предположения о механизме сорбции. Библиография – 13 ссылок.

**Ключевые слова:** сорбция, оксалат-ион, гель оксигидроксида железа(III), изотерма, сорбционный фронт.

Oxalate-ion sorption on freshly prepared iron(III) oxyhydroxide gels in the range of precipitation pH 4-9 and initial concentrations  $(1-60) \times 10^{-3}$  mole per l at background electrolytes NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by ionic strength 0.1-0.5 has been investigated. It was found that background electrolyte does not prevent from the sorption and does not influence greatly on the uptake. Sorption isotherms and pH dependences have been obtained. Sorption isotherms follow Langmuir equation. The uptake depends on pH strongly and at pH > 9 the sorption breaks. Sorbed oxalate desorbs with chloride- and sulphate-ions insignificantly, but desorbs with alkaline and phosphate-ion very strongly. The assumptions about sorption mechanism are applied. References – 14.

**Key words:** sorption, oxalate-ion, iron(III) oxyhydroxide gel, isotherm, pH-dependence

### Введение

В стоках переработки ядерных отходов совместно встречаются хромат- и оксалат-ионы [1, 2]. Если второй из них, по-видимому, не представляет особой опасности в смысле загрязнения окружающей среды, то первый из них чрезвычайно токсичен. Решать вопросы очистки таких стоков приходится, однако, с учетом их совместного присутствия. Ранее было показано, что сорбируемость этих анионов на оксигидроксидах (ОГ) является приблизительно одинаковой [1, 2]. Известно также, что для очистки радиоактивных стоков предпочтительно применять минеральные сорбенты. Известные данные по сорбции этих анионов относятся к кристаллическим ОГ, которые обладают малой сорбционной емкостью и избирательностью.

Поскольку в ходе систематического исследования [3, 4] нам удалось показать, что гелеобразные ОГ гораздо более сорбционно активны, чем соответствующие кристаллические, мы считали целесообразным исследовать сорбцию оксалат- и хромат-ионов на гидрогелях ОГ железа, циркония и алюминия для получения сравнительных данных. В настоящей работе представлены данные о сорбции оксалат-ионов на феррогелях.

**Характеристика оксалат-ионов.** Оксалат-ион  $C_2O_4^{2-}$  является анионом двухосновной щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ , которая принадлежит к органическим кислотам средней силы ( $K_1 = 6.5 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 6.1 \times 10^{-5}$  [5], при  $pH > 6$  в растворе доминирует полностью депротонированная форма. Обладает сильными восстановительными свойствами. Является бидентатным лигандом, обладающим значительным сродством к переходным металлам (образует устойчивые и инертные хелатные комплексы с хромом(III) и железом(III) [6,7]). Согласно [8], образует на поверхности диоксида титана внутрисферные поверхностные комплексы: циклические или мостиковые за счет обеих карбоксильных групп, и в частично протонированной форме проявляет себя как монодентатный лиганд.

Целью работы является получение экспериментальных данных, которые дали бы возможность сопоставить закономерности сорбции оксалат-ионов на гелях ОГ с соответствующими данными для хромат-ионов, которые будут приведены в следующей публикации, а также с ранее изученными закономерностями сорбции фосфат-ионов на этих сорбентах.

## Эксперимент

Получение свежееосажденного феррогеля производили из раствора  $FeCl_3$ , как описано в работах [9,10]. При сорбции применяли фазовое отношение Т:Ж = 1:250, т.е. 4 г/л  $Fe(OH)_3$ . В качестве фоновых электролитов использовали, как и в случае фосфат-ионов, хлорид и сульфат натрия (х.ч.). Исходные растворы сорбата приготавливали путем разбавления необходимых аликвот титрованных растворов  $Na_2C_2O_4$  водой с добавлением нужного количества фонового электролита до 100 мл, прибавляя затем 25 мл суспензии, содержащей 0.5 г отмытого от маточного раствора феррогеля. Исходные концентрации сорбата контролировали, отбирая пробы из раствора оксалата с фоновым электролитом и затем умножая полученные значения на 0.8. Содержание оксалат-ионов в растворе и фильтрате определяли, отбирая пробы раствора и титруя их перманганатом калия в сернокислой среде [11]. Относительная погрешность определения оксалат-ионов в растворе составляет 2-3%; метод титрования позволяет определять до  $10^{-5}$  М оксалата. Сорбционное равновесие устанавливается очень быстро (за  $\leq 0.5$  ч при  $20 \pm 2^\circ C$ ). Использовали интервал  $pH_{oc}$  от 4 до 9, интервал значений ионной силы - от 0 до 0.5 (0, 0.1, 0.25, 0.5). Интервал исходных концентраций оксалат-ионов –  $(1 \div 60) \times 10^{-3}$  моль  $л^{-1}$ . Величину сорбции рассчитывали по формуле:

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

**Получены следующие экспериментальные данные:** изотермы сорбции оксалат-ионов на феррогелях с  $pH_{oc}$  4, 5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5 и 9 в присутствии хлорида и сульфата натрия при ионной силе 0.5; ряд зависимостей величины сорбции от  $pH_{oc}$  при разных исходных концентрациях; зависимости величины сорбции от ионной силы для обоих фоновых электролитов для  $pH_{oc}$  6 (середина интервала  $pH_{oc}$ ). Результаты приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1-4.

Таблица 1. Зависимость величины сорбции оксалата при pH ос 6 феррогеля от концентрации фоновых электролитов.

Сисх, моль·л <sup>-1</sup> ·х10 <sup>3</sup>	pH <sub>сусп</sub>	С <sub>эл-та</sub> , моль·л <sup>-1</sup>	pH фильтрата	С <sub>равн-.</sub> , моль·л <sup>-1</sup> ·х10 <sup>3</sup>	A, моль·г <sup>-1</sup> ·х10 <sup>3</sup>
10.0	7.88	0	7.80	7.28	0.680
10.2	7.93	0.1 NaCl	7,79	6,90	0.825
10.2	7.85	0.25 NaCl	7.63	6.78	0.885
10.33	7.98	0.5 NaCl	7.78	6.67	0.915
10.0	8.22	0.0167 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.02	7.22	0.695
9.80	7.90	0.0835 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.80	7.25	0.695
10.12	7.92	0.167 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.72	7.5	0.655

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции оксалат-ионов на феррогелях

pH <sub>ос</sub>	NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	A <sub>∞</sub> , моль·г <sup>-1</sup> х10 <sup>3</sup>	K, л·моль <sup>-1</sup> х10 <sup>-3</sup>	A <sub>∞</sub> , моль·г <sup>-1</sup> х10 <sup>3</sup>	K, л·моль <sup>-1</sup> х10 <sup>-3</sup>
4	1.58	3.53	1.68	0.65
5	1.55	0.75	1.27	0.72
6	1.30	0.54	0.86	0.80
6.5	0.96	0.46	0.74	0.83
7	0.87	0.69	0.66	0.54
7.5	0.69	0.44	0.46	0.73
8	0.55	0.51	0.45	0.42
8.5	0.50	0.59	0.41	0.17
9	0.31	0.40	0.29	0.13

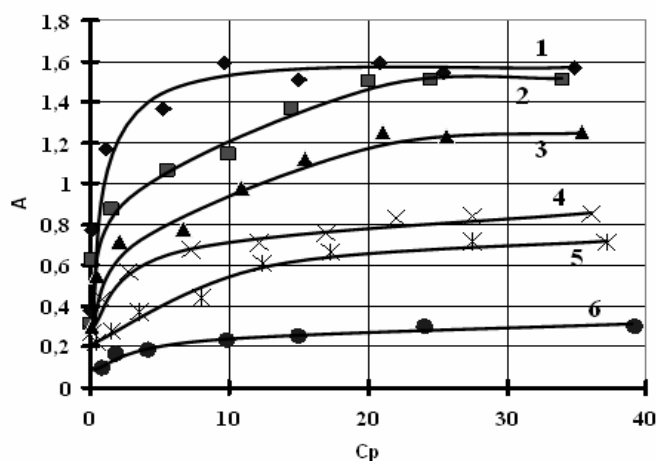


Рис. 1. Семейство изотерм сорбции оксалат-ионов на феррогелях с различными pH<sub>ос</sub> в присутствии NaCl (I=0.5). pH<sub>ос</sub>: 1 - 4; 2 - 5; 3 - 6; 4 - 6.5; 5 - 7; 6 - 8; 7 - 8.5; 8 - 9. Cp – равновесная концентрация оксалат-ионов, моль·л<sup>-1</sup>·х10<sup>3</sup>; A – сорбция, моль·г<sup>-1</sup>·х10<sup>3</sup>

Чтобы определить прочность связывания сорбированных оксалат-ионов феррогелем, выполнили эксперименты по их десорбции. Для этого образцы феррогеля (1 г), полученного при pH<sub>ос</sub> 5 и 9, насыщали оксалатом, отмывали от маточного раствора и обрабатывали 250 мл растворов NaCl (0.5 М), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.167 М), NaOH (0.5 М) и Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0.04 М), после чего отфильтровывали осадок, и в

фильтрате определяли количество десорбированного оксалата. Было найдено, что десорбция хлорид-ионами составляет 8%, сульфат-ионами – 18%, десорбция щелочью – 62% для  $pH_{oc}$  5 и 45% для  $pH_{oc}$  9, и десорбция фосфат-ионами – 71 и 40%, соответственно.

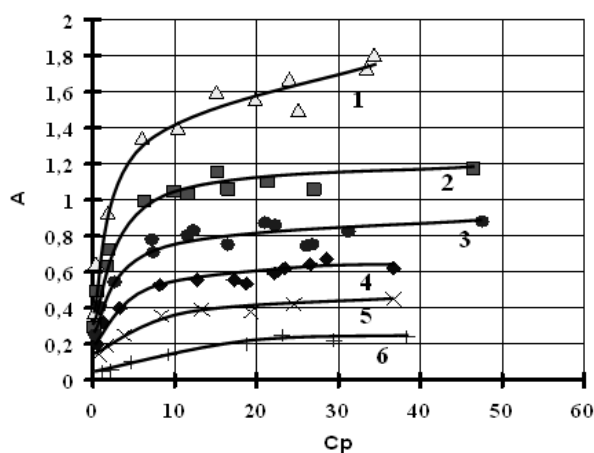


Рис. 2. Семейство изотерм сорбции оксалат-ионов на феррогелях с различными  $pH_{oc}$  в присутствии  $Na_2SO_4$  ( $I=0.5$ ).  $pH_{oc}$ : 1 - 4; 2 - 5; 3 - 6; 4 - 7; 5 - 8; 6 - 9.  $C_p$  – равновесная концентрация оксалат-ионов,  $mol \cdot l^{-1} \times 10^3$ ;  $A$  – сорбция,  $mol \cdot g^{-1} \times 10^3$

### Обсуждение результатов

Изотермы сорбции оксалат-ионов на ОГ железа(III) как на фоне хлорида натрия, так и на фоне сульфата натрия имеют характер изотерм высокого сродства (рис.1,2); этот характер менее выражен для более высоких  $pH_{oc}$ , однако для  $pH_{oc}$  4-7 изотермы вполне соответствуют этому виду. Концентрация ионного фона, как хлоридного, так и сульфатного, влияет на величину сорбции весьма незначительно: увеличение ионной силы в 5 раз увеличивает величину сорбции оксалата на хлоридном фоне в 1.1 раза, а на сульфатном – уменьшает в 1.06 раза (табл.1). Тем не менее, различное влияние этих двух электролитов сказывается на форме и характеристиках изотерм. Хотя в обоих случаях изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра (табл.2), видно, что при равной ионной силе величины максимальной сорбции в присутствии сульфата в интервале  $pH_{oc}$  5-8 примерно в 1.3÷1.5 раза ниже, чем в присутствии хлорида. Строго определенной зависимости констант уравнения Ленгмюра от ионного фона не наблюдается, в интервале  $pH_{oc}$  5-8 величины  $K$  колеблются вокруг некоторого среднего значения  $0.6 \pm 0.2$ , однако в обоих случаях при  $pH_{oc} \geq 8$  величины  $K$  уменьшаются. Величины  $A_{\infty}$ , напротив, совершенно закономерно и плавно уменьшаются с повышением  $pH_{oc}$ . Если выразить  $A_{\infty}$  в моль-центрах  $г^{-1}$ , умножив на 2, поскольку оксалат-ион в использованной области pH находится в депротонированном состоянии, полученные значения для феррогелей с  $pH_{oc}$  4-6 очень близки к тем, какие были найдены для сорбции фосфат-ионов  $(2 \div 3) \times 10^{-3}$  моль-центров  $г^{-1}$ . Но при увеличении  $pH_{oc}$  эти величины плавно убывают до  $\sim 0.6 \times 10^{-3}$  моль-центров  $г^{-1}$  при  $pH_{oc}$  9. При этом величины констант уравнения Ленгмюра также уменьшаются с увеличением  $pH_{oc}$ .

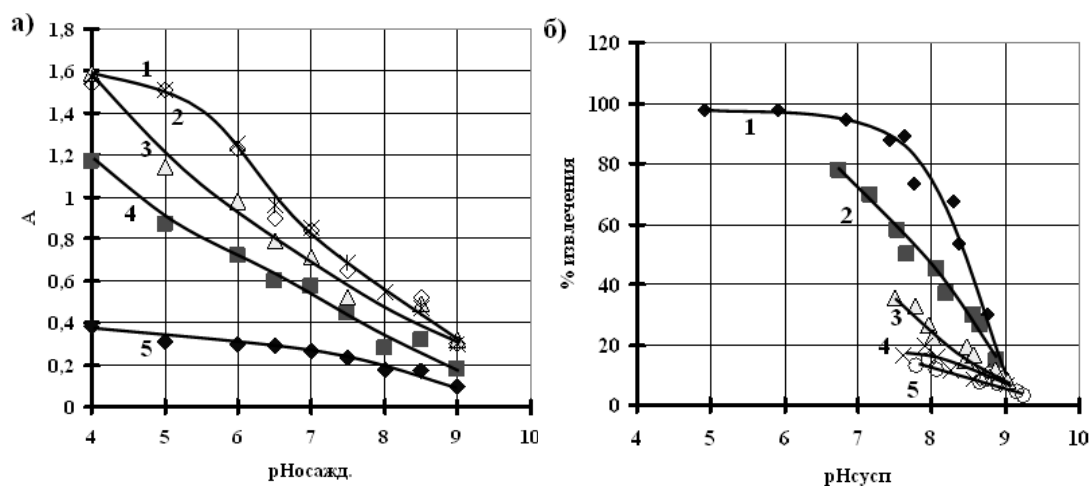


Рис. 3. Семейство сорбционных фронтов для оксалат-ионов на феррогелях при разных исходных концентрациях сорбата в присутствии NaCl ( $I=0.5$ ). Исходные концентрации оксалат-ионов, моль  $\text{л}^{-1} \times 10^3$ , А: 1 - 40; 2 - 30; 3 - 15; 4 - 5; 5 - 1.3; Б: 1 - 1.3; 2 - 5; 3 - 15; 4 - 30; 5 - 40. А - моль  $\text{г}^{-1} \times 10^3$

Большой интерес представляет зависимость величины сорбции оксалат-ионов от  $\text{pH}_{\text{ос}}$  и  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  (рис. 3, 4). Наблюдается отчетливое понижение сорбции с увеличением  $\text{pH}_{\text{ос}}$ , т.е. с уменьшением положительного заряда поверхности гидрогеля ОГ, или, что то же, с увеличением отрицательного заряда. Картина является очень характерной (см. [3]) для электростатической сорбции или для образования внешнесферных сорбционных комплексов. Аналогичная картина была получена нами ранее для сорбции комплексных анионов ферроцианидов [12], которые, ввиду координационной насыщенности внутренней сферы и большого размера, в принципе не способны образовывать внутрисферные сорбционные комплексы.

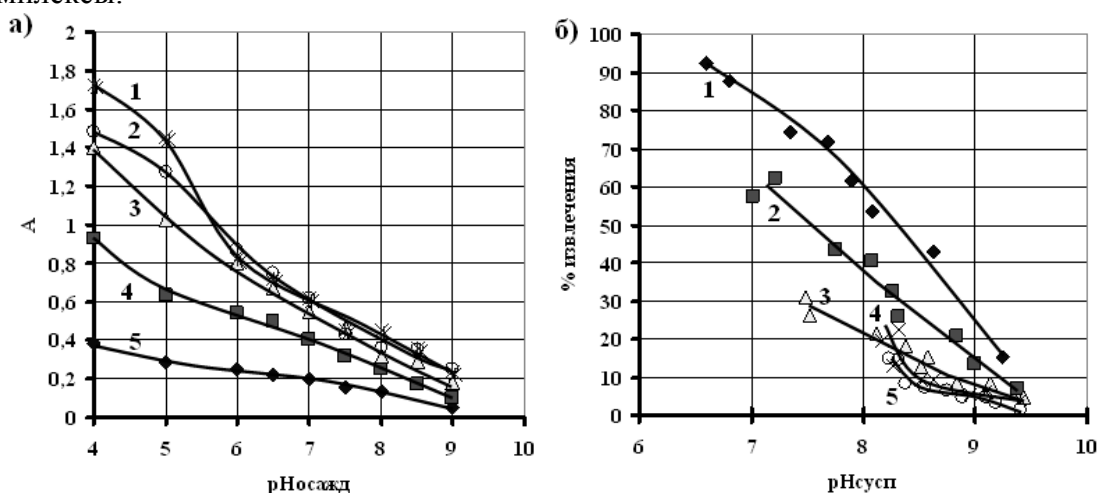


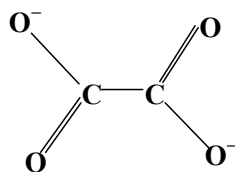
Рис. 4. Семейство сорбционных фронтов для оксалат-ионов на феррогелях при разных исходных концентрациях сорбата в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $I=0.5$ ). Исходные концентрации оксалат-ионов, моль  $\text{л}^{-1} \times 10^3$ , А: 1 - 40; 2 - 30; 3 - 15; 4 - 5; 5 - 1.3; Б: 1 - 1.3; 2 - 5; 3 - 15; 4 - 30; 5 - 40. А - моль  $\text{г}^{-1} \times 10^3$

Итак, сорбция оксалат-ионов происходит преимущественно на положительно заряженной поверхности – это экспериментальный факт. Если бы имел место ионный обмен, сорбционная емкость возрастала бы с ростом отрицательного заряда, но все происходит наоборот. Ранее мы убедились также в том, что величина

удельной поверхности при всех  $pH_{oc}$  постоянна [13], и постоянно число сорбционных центров [10]. Когда сорбированные анионы блокируют часть положительных центров поверхности, ее положительный заряд снижается, и часть протонов из раствора получает возможность сорбироваться, в результате чего повышается  $pH$  раствора. Этот процесс перераспределения зарядов является вторичным, и это изменение  $pH$  не имеет значения. Важен только первичный заряд поверхности, который определяется  $pH_{oc}$ . Если бы мы попытались поддерживать в системе постоянное  $pH$  путем добавления кислоты или щелочи, мы производили бы насильственную перезарядку поверхности (что мы сделали в работе [10]).

Рассмотрение сорбционных фронтов для различных исходных и, соответственно, равновесных концентраций (рис.3б,4б) показывает также, что при их увеличении различие между величинами  $pH$  равновесных растворов сорбата для минимального (4) и максимального (9)  $pH_{oc}$  уменьшается. В случае систем с хлоридным фоном это уменьшение происходит от 4.3 ед. $pH$  при  $C_{исх} = 1.3 \times 10^{-3}$  моль  $л^{-1}$  до 1.5 при  $C_{исх} \geq 0.03$  моль  $л^{-1}$ , и в случае систем с сульфатным фоном – от 2.8 до 1.5, соответственно.. При  $C_{равн} > 5 \times 10^{-3}$  моль  $л^{-1}$  при всех  $C_{исх}$  и  $C_{равн}$  сорбция происходит практически в одном и том же интервале  $pH$  суспензии – от 7 до 8.9. Приведенные результаты убедительно показывают, что оксалат-ионы сорбируются на феррогеле по механизму, отличному от ионного обмена. Таким механизмом, очевидно, является механизм поверхностного комплексообразования – наиболее современная модель сорбции ионов на поверхности ОГ, охарактеризованная в обзорах [3,14].

Видно, что вклад энергии электростатического взаимодействия заряженной поверхности с сорбируемыми анионами очень велик и, по-видимому, играет определяющую роль. Однако оксалат-ионы успешно выдерживают конкуренцию за сорбционные центры не только с однозарядными хлорид-ионами, но и с сульфат-ионами, обладающими равным зарядом и также существующими в депротонированной форме во всем используемом интервале  $pH$ , при этом в присутствии десяти-стократного избытка последних. Чем же можно объяснить столь большое сродство оксалат-ионов к феррогелю по сравнению с сульфат-ионами? При одинаковом заряде, близких размерах и величине гидратной оболочки остается один существенный фактор: геометрическая конфигурация аниона. Если сульфат-ион является тетраэдрическим, то оксалат-ион можно представить как два треугольника, свободно вращающихся вокруг связи C-C:



Такая конфигурация оксалат-иона обеспечивает ему некоторое разнообразие в способе поверхностной координации: с использованием одного и двух кислородных атомов, циклическое и мостиковое расположение, что должно увеличивать энтропию сорбции по сравнению с сорбцией сульфат-ионов. Другим фактором, обеспечивающим оксалату некоторое преимущество, является его более высокая поляризуемость, что, как показано в работе [4], увеличивает сродство иона к сорбенту. Полученные данные в целом говорят в пользу образования оксалатом поверхностного комплекса на феррогеле, по-видимому, значительно менее устойчивого, чем образуемый фосфат- и арсенат-ионами.

Приведенные выше результаты изучения десорбции сорбированных оксалат-ионов, во-первых, подтверждают более сильную конкуренцию со стороны сульфат-

ионов по сравнению с хлорид-ионами. Во-вторых, видно, что сродство фосфат-ионов к феррогелю значительно выше, чем оксалат-ионов, в результате чего фосфат вытесняет оксалат с поверхности сорбента. Интересно, однако, что эта степень десорбции для феррогеля, полученного при высоком рН (9), значительно меньше, чем для феррогеля, полученного при рН 5. Можно предполагать, что причиной этого является различный характер связи оксалата с поверхностью: доля оксалата, прочно (вероятно, бидентатно) связанного с поверхностью, для рН<sub>ос</sub> 9 выше, чем для рН<sub>ос</sub> 5. Это говорит в пользу образования оксалатом внутрисферных сорбционных комплексов. Таким образом, роль заряда поверхности не следует переоценивать.

### Заключение

1. Заряд поверхности сорбента очень важен для сорбции оксалат-ионов на поверхности феррогелей, но не является единственным фактором, определяющим возможность сорбции.

2. Оксалат-ионы сорбируются на феррогелях по механизму поверхностного комплексообразования.

3. Оксалат-ионы удерживаются поверхностью феррогелей значительно сильнее, чем сульфат-ионы, но слабее, чем фосфат-ионы.

4. Изотермы сорбции оксалат-ионов на феррогелях описываются уравнением Ленгмюра.

### Список литературы

1. Mesuere K. Chromate and oxalate adsorption on goethite. I. Calibration of surface complexation models. / K. Mesuere, W. Fish // Environ. Sci. Technol. – 1992. – V. 26. – n. 12. – P. 2357-2364.

2. Mesuere K. Chromate and oxalate adsorption on goethite. II. Surface complexation modeling of competitive adsorption. / K. Mesuere, W. Fish // Environ. Sci. Technol. – 1992. – V. 26. – n. 12. – P. 2365-2370.

3. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов. / С.И. Печенюк // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 380-429.

4. Семушина Ю.П. Сорбция анионов из водных растворов гелеобразными оксигидроксидами железа(III), хрома(III) и циркония(IV): автореф. дис. канд. хим. наук: / Семушиной Юлии Петровны. – Челябинск (ЮУрГУ), 2009.

5. Добош Д. Электрохимические константы. М.: «Мир», 1980. – 365 с. [D.Dobos. Electrochemical data. Akademiai Kiado. Budapest. 1978].

6. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: «Химия», 1966. – 632 с.

7. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. / М.: «Мир», 1971. – 592 с. [F.Basolo, R.G.Pearson. Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution. D.J.Wiley and Sons Inc. N.-Y. – London- Sydney, 1967].

8. Hug S.J., Sulzberger B. In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO<sub>2</sub> in the aqueous phase. / Langmuir. – 1994. – V. 10. – P. 3587-3597.

9. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Кузьмич Л.Ф., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III). / Журн. неорг. химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. 2. – С. 311-316.

10. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов. / Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 5. – С. 779-789.

11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л.: «Химия», 1965. – 976 с.

12. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Сорбция ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$  из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe(III), Cr(III), Zr(IV). / Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – №10. – С.1902-1907.

13. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величинам адсорбции OH-групп. / Изв. АН. Серия хим. – 2001. – Вып. 9. – С. 1505-1511.

14. Criscenti L.J., Sverjensky D.A. The role of electrolyte anions ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) in divalent metal ( $\text{M}^{2+}$ ) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solution. / Amer. J. Sci. – 1999. – V. 299. – P. 828-899.

---

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

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

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

**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](mailto:pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru)

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

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