



УДК 546.713:544.723.212

Изучение влияния условий хранения частиц $MnO(OH)$ на их сорбционные свойства

Одноволова А.М.¹, Софронов Д.С.¹, Брылева Е.Ю.¹, Десенко С.М.^{1,2},
Гудзенко Л.В.¹, Беда А.А.³

¹ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

³Киевский национальный университет им. Тараса Шевченка, Киев, Украина

Поступила в редакцию 26.05.2017 г.

Изучено влияние длительности хранения частиц $MnO(OH)$ в различных условиях (атмосфера воздуха, аргона и во влажном состоянии) на эффективность извлечения и сорбционную емкость по отношению к стронцию, европию и кобальту. Установлено, что независимо от условий хранения частиц по данным ИК спектроскопии и химического анализа изменений химического состава порошков не наблюдается. Показано, что снижение сорбционной емкости частиц $MnO(OH)$ по отношению к кобальту происходит в течение первых 6 месяцев хранения в 5 раз. После 12 месяцев хранения сорбционная емкость по отношению к кобальту, стронцию и европию составляют порядка 25, 30 и 50 $mg \cdot g^{-1}$, соответственно.

Ключевые слова: европий, стронций, кобальт, оксигидроксид марганца (III), атмосфера аргона, влажное состояние.

Study of the influence of the storage conditions of $MnO(OH)$ particles on their sorption properties

Odnovolova A.M.¹, Sofronov D.S.¹, Bryleva E.Yu.¹, Desenko S.M.^{1,2},
Gudzenko L.V.¹, Beda A.A.³

¹SSI «Institute for single crystals» NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

²V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

³Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

The influence of storage time of $MnO(OH)$ particles under various storage conditions (air, argon and moisture) on efficiency of the removal and sorption capacity towards strontium, europium, and cobalt has been studied. The purpose of our work is to study the effect of the storage time of $MnO(OH)$ particles under different conditions on extraction efficiency and sorption capacity with respect to strontium, europium and cobalt. It has been found using IR spectroscopy and chemical analysis that there are no changes in the chemical composition of the powders with varying storage conditions. The values of the specific surface area for the samples stored over 12 months decrease from 360 to 260 $m^2 \cdot g^{-1}$. Efficiency of the removal by $MnO(OH)$ particles is more than 90 % with respect to all metals investigated and remains constant regardless of conditions and storage time. It has been shown that within the first six months of storage, the sorption capacity of $MnO(OH)$ particles stored in the air decreases by 2 times for europium and strontium ions and by 5 times for cobalt ions. After further storage up to 1 year, sorption capacities towards strontium, europium, and cobalt remain constant and are 25, 30, and 50 $mg \cdot g^{-1}$, respectively. For particles stored in argon atmosphere and in a wet state, similar dependence of sorption capacity towards cobalt ions is observed.

Keywords: europium, strontium, cobalt, oxyhydroxide of manganese (III), argon atmosphere, moisture

Введение

Развитие атомной энергетики привело к возникновению большого количества ядерных отходов, потенциально опасных для жизнедеятельности человека. Особенно уделяется внимание очистки технических стоков от радионуклидов и недопущение загрязнения окружающей среды. Одним из высокоэффективных методов очистки воды от малых количеств загрязняющих веществ является сорбционный метод. Разработка новых эффективных сорбционных материалов для очистки природных объектов от радионуклидов является актуальной задачей [1].

Сорбенты на основе $MnO(OH)$ характеризуются высокой эффективностью извлечения (более 90% при pH 3-9), сорбционная емкость по отношению к церию, европию и стронцию составляет около 100, 50 и 50 $мг \cdot г^{-1}$, соответственно [2]. Показано, что на эффективность извлечения и сорбционную емкость частиц $MnO(OH)$ величина их удельной поверхности существенного влияния не оказывает [2]. Однако, в процессе дальнейшего исследования сорбционных свойств нами было обнаружено снижение сорбционной емкости по отношению к кобальту в процессе хранения частиц оксигидроксида марганца.

Снижение сорбционной емкости по отношению к кадмию в процессе хранения частиц MnO_2 описано в работе [3] и связывалось с уменьшением их удельной поверхности при хранении в течение 1 месяца с 73 $м^2 \cdot г^{-1}$ до 49 $м^2 \cdot г^{-1}$. Однако на свежесаженных частицах $MnO(OH)$ с различной удельной поверхностью (160-360 $м^2 \cdot г^{-1}$) сорбционная емкость по отношению к кобальту изменяется незначительно и варьируется в пределах 120-130 $мг \cdot г^{-1}$ [2]. Тем самым, уменьшение удельной поверхности не должно было привести к понижению сорбционной емкости. Вопрос о влиянии хранения частиц на их сорбционные свойства представляет практический интерес при применении частиц для очистки в качестве сорбционного материала.

Таким образом, цель нашей работы - изучить влияние длительности хранения частиц $MnO(OH)$ в различных условиях на эффективность извлечения и сорбционную емкость по отношению к стронцию, европию и кобальту.

Эксперимент

Материалы. В работе использовали $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $KMnO_4$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ фирмы Merck (Germany). Гидроксид натрия, Eu_2O_3 , HNO_3 (36.46 $г \cdot моль^{-1}$, $\rho = 1.513 г \cdot см^{-3}$), 25% водный раствор аммиака фирмы Reachim. Квалификация всех реагентов – х.ч. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Для приготовления стандартных растворов использовали следующие государственные стандартные образцы: Sr^{2+} - 1 $мг \cdot см^{-3}$, ДСЗУ 022.18-96; Co^{2+} - 1 $мг \cdot см^{-3}$, ДСЗУ 022.78-98. Стандартный раствор Eu^{3+} готовили следующим образом: навеску порошка Eu_2O_3 0.2895 г, предварительно прокаленного до постоянной массы при 700°C, растворяли в азотной кислоте, затем доводили до 250 мл дистиллированной водой.

Синтез частиц $MnO(OH)$. Получали частицы $MnO(OH)$ следующим образом [2]: к раствору, содержащему $KMnO_4$ (4.71 г) и $NaOH$ (2.40 г), приливали по каплям при постоянном перемешивании раствор $MnCl_2$ ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$ – 8.91 г). Общий объем раствора для образцов составлял 750 мл. Мольное соотношение компонентов реакционной смеси $KMnO_4$, $NaOH$ и $MnCl_2$ относятся как 2:4:3, соответственно. Температура осаждения - 20°C. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 минут. После этого осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в течение 24

часов. В результате синтеза получены агломерированные частицы сферической формы с размером агломератов 100-150 нм. Удельная поверхность частиц составила $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Определение содержания и валентного состояния марганца в порошках. Для определения содержания и валентного состояния марганца в синтезированных образцах использовали метод химического фазового анализа, основанный на последовательной обработке навески анализируемого материала растворителями, каждый из которых переводит в раствор только одну из форм элемента. Закись марганца, в отличие от других оксидов марганца, растворима в аммонийных солях. Извлечение марганца (II) проводили раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 70-80 °С в течение 1–1.5 ч. Для отделения раствора, содержащего марганец (II), от порошка использовали центрифугирование (центрифуга лабораторная универсальная ЦЛУ-1М). Трёхвалентный марганец отделяли, используя его свойство образовывать с метафосфорной кислотой метафосфорнокислый комплекс, который устойчив в сернокислых растворах [4]. Содержание общего марганца в синтезированных образцах определяли в растворе, полученном после полного растворения образцов в слабо сернокислом растворе щавелевой кислоты. Контроль содержания марганца в растворах проводили методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии [5].

Условия хранения частиц. Синтезированные частицы $\text{MnO}(\text{OH})$ хранили несколькими способами в течение 1 года:

- первый ($\text{MnO}(\text{OH})$ -1) – на воздухе при комнатной температуре в стеклянной таре;
- второй ($\text{MnO}(\text{OH})$ -2) – в атмосфере аргона при комнатной температуре в стеклянной таре;
- третий ($\text{MnO}(\text{OH})$ -3) – во влажном состоянии. С этой целью отбирали синтезированные частицы непосредственно после фильтрации и промывки, переносили в стеклянную тару и добавляли дистиллированную воду до полного покрытия частиц. Перед исследованием сорбционных свойств образец, хранившийся во влажном состоянии, предварительно высушивали при комнатной температуре в течение 24 часов до постоянного веса.

Контроль сорбционных свойств частиц по отношению к кобальту проводили через 3, 6 и 12 месяцев хранения. По отношению к стронцию и европию – через 12 месяцев хранения.

Сорбционные исследования. Сорбцию проводили из модельных растворов, содержащих смесь ионов изучаемых металлов. Для определения степени извлечения концентрация каждого металла в исходном растворе составляла $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. В стакан объемом 100 мл приливали 50 мл модельного раствора и устанавливали pH раствора добавлением азотной кислоты или водного раствора аммиака до заданного значения в пределах от 3 до 9. Затем добавляли 0.1 г сорбента и выдерживали при перемешивании в течение 40 минут. В процессе сорбции каждые 10 минут проводили контрольные измерения pH и в случае отклонения более 0.1 единицы pH соответственно корректировали до заданного значения. После сорбции сорбент отфильтровывали и определяли содержание металлов в фильтрате.

Для построения изотерм сорбции частицами оксигидроксидов марганца измерения проводили в однокомпонентных растворах при pH=5 и концентрация стронция и европия от 10 до 500 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Сорбцию кобальта проводили при pH 6.5 и концентрации 10-500 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Методы исследования и оборудование. Рентгенофазовый анализ порошков проводился на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Полнопрофильные рентгенограммы

измерены в интервале углов $10 < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 10 секунд в каждой точке. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре Spectrum One (Perkin Elmer). Содержание марганца в растворах после разделения различных форм осуществлялось с помощью атомно-абсорбционного спектрометра iCE 3500 (Thermo Scientific, США). Исследование морфологии поверхности полученных порошков проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV. pH измеряли pH-метр-милливольтметром pH-150 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным хлорсеребряным электродом ЭВЛ1М3. Определение концентрации металлов до и после сорбции проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой TRACE SCAN Advantage фирмы Thermo Jarrell Ash (США). Величину удельной поверхности определяли методом тепловой десорбции аргона (смесь 10% аргона в гелии) с хроматографическим детектированием, стандарты – образцы оксида алюминия с удельной поверхностью 4.2 и $52 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Удельную поверхность сорбентов рассчитывали методом БЭТ.

Обсуждение результатов

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образцов, не независимо от способа и времени хранения, все рентгенограммы идентичны рентгенограмме свежего порошка $\text{MnO}(\text{OH})$, на которой фиксируются очень слабые рефлексы отражений, относящиеся к $\text{MnO}(\text{OH})$ и MnO_2 [2].

В ИК-спектрах свежесинтезированного порошка (рис. 1а) наблюдаются основные полосы поглощения при 443 и 505 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи Mn-O в $\text{MnO}(\text{OH})$ [6]. Поглощение в области $3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3400 см^{-1} и полоса поглощения при 1627 см^{-1} , связанные, соответственно, с валентными и деформационными колебаниями молекул воды. Для образцов серии $\text{MnO}(\text{OH})$ -1 (хранение на воздухе) независимо от времени хранения наблюдаются только основные пики при 443 и 505 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи Mn-O в $\text{MnO}(\text{OH})$ (рис. 1б-г). Аналогично серии $\text{MnO}(\text{OH})$ -1 для серий $\text{MnO}(\text{OH})$ -2 и $\text{MnO}(\text{OH})$ -3 также не наблюдается изменений в положении максимумов полос поглощения (рис. 1 д, е).

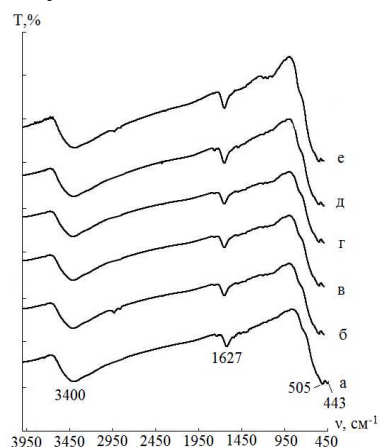


Рис. 1. ИК-спектры образцов: а - свежесинтезированный, б – $\text{MnO}(\text{OH})$ -1 после 3 месяцев хранения; в – $\text{MnO}(\text{OH})$ -1 после 6 месяцев хранения, г – $\text{MnO}(\text{OH})$ -1 после 12 месяцев хранения; д – $\text{MnO}(\text{OH})$ -2 после 12 месяцев хранения; е – $\text{MnO}(\text{OH})$ -3 после 12 месяцев хранения.

Поскольку ИК-спектры порошков идентичны, что свидетельствует об одинаковом химическом составе, химический анализ на разновалентные формы марганца

провели для серии MnO(OH)-1. По данным химического анализа (таблица 1) основным валентным состоянием является Mn(III). А изменения содержания Mn(II) и Mn(IV) в образцах крайне незначительно. Тем не менее, в процессе хранения частиц наблюдается снижение величины удельной поверхности. Так, после 12 месяцев хранения удельная поверхность частиц MnO(OH)-1 и MnO(OH)-2 составила 266 и 258 м²·г⁻¹, соответственно.

Таким образом, хранение MnO(OH) в течение 12 месяцев не приводит к изменению его химического состава MnO(OH), однако наблюдается уменьшение удельной поверхности частиц.

Таблица 1. Результаты химического анализа определения разновалентных форм марганца в образцах серии MnO(OH)-1.

τ _{хранения} , мес	Содержание Mn, %		
	Mn(II)	Mn(III)	Mn общий (Mn(IV))
-	1.8	39.5	44.0 (2.7)
3	1.7	41.9	45.5 (1.9)
6	1.7	42.7	46.0 (1.6)
12	1.7	42.7	46.0 (1.6)

Как показали исследования, условия хранения не оказали существенного влияния на эффективность извлечения частиц. На рис. 2 представлена эффективность извлечения стронция, европия и кобальта на свежесоздаваемых частицах и частицах, хранившихся в течение 1 года на воздухе. Степень извлечения стронция, европия и кобальта составляет более 90, 98 и 96%, соответственно в диапазоне pH 4-9.

С целью определения максимальной сорбционной емкости по отношению к кобальту, стронцию и европию построены изотермы сорбции. Изотермы относятся к L – типу, что характерно для однородности поверхности сорбента и позволяет применить для расчетов модель Ленгмюра. Результаты расчета параметров изотермы сорбции по методу Ленгмюра для ионов кобальта представлены в таблице 2. Значительное снижение сорбционной емкости по отношению к кобальту наблюдается в течение 6 месяцев не зависимо от условий хранения. Сорбционная емкость снижается с 128 до 25 мг·г⁻¹. Дальнейшее увеличение срока хранения не оказало влияния на величину сорбционной емкости частиц MnO(OH).

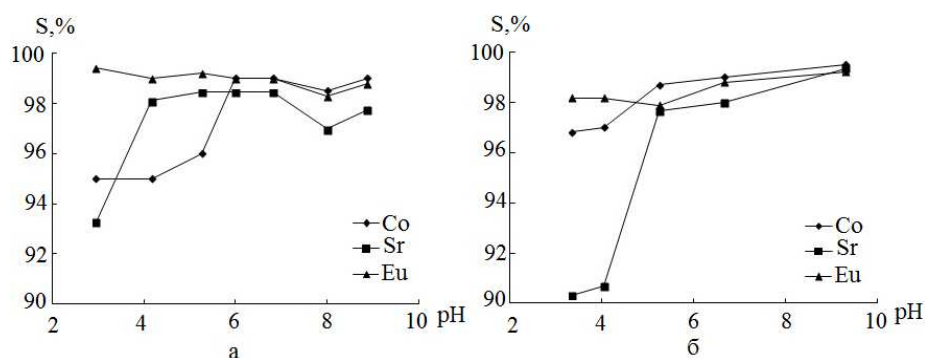


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов S (%) частицами MnO(OH) от pH раствора: а – свежеприготовленные частицы, б – частицы хранившиеся первым способом в течение 12 месяцев.

Кроме того, снижение величины сорбционной емкости наблюдается также и по отношению к европию и стронцию. Так, для свежесоздаваемых частиц сорбционная емкость по отношению к европию и стронция составила 108.7 мг·г⁻¹ и 67.1 мг·г⁻¹,

соответственно. После хранения в течение 1 года в условиях атмосферы воздуха – $48.8 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ и $27.9 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, соответственно.

Таблица 2. Оценка параметров сорбции кобальта при pH 6.5 на сорбенте MnO(OH) при хранении в разных условиях

Срок хранения, мес	Сорбент								
	MnO(OH)-1			MnO(OH)-2			MnO(OH)-3		
	K, $\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}$	A_{∞} , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	R^2 , %	K, $\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}$	A_{∞} , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	R^2 , %	K, $\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}$	A_{∞} , $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	R^2 , %
свежий	0.02	128.0	98.92	-	-	-	-	-	-
3	0.05	53.5	99.19	0.09	48.0	93.70	0.16	45.1	90.43
6	0.28	25.3	98.16	0.11	27.9	93.93	0.03	28.7	80.63
12	0.03	25.4	96.24	0.12	25.6	95.81	0.07	26.2	91.25

Заключение

Изучено влияние длительности хранения частиц MnO(OH) в условиях атмосферы воздуха, аргона и влажном состоянии на эффективность извлечения и сорбционную емкость по отношению к стронцию, европию и кобальту. Независимо от условий хранения частиц изменений их химического состава не наблюдается.

Хранение частиц MnO(OH) в течение 1 года не оказало существенного влияния на эффективность извлечения стронция, европия и кобальта при pH 4-9. Эффективность их извлечения более 90%.

Сорбционная емкость частиц MnO(OH) по отношению к кобальту понижается в 5 раз за 6 месяцев хранения и далее остается практически постоянной (порядка $25 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$). Сорбционная емкость частиц по отношению к стронцию и европию понижается в 2 раза в течение 12 месяцев и составляет порядка 30 и $50 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Вероятно, снижение сорбционной емкости связано со структурными изменениями поверхности частиц, протекающие в результате старения порошков.

Список литературы

1. Печенюк С.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 3. С. 380-429.
2. Софронов Д.С., Одноволова А.М., Брылева Е.Ю. и др. // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. Вып. 9. С. 1294-1299.
3. Turner A., Le Roux S.M., Millward G.E. // *Marine Chemistry*. 2008. V.108. pp. 77-84.
4. Лаврухина А.К., Юткина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука. 1974. 220 с.
5. Rozanska B., Lachowicz E. // *Talanta*. 1986. Vol. 33. No 12. pp. 1027-1029.
6. Crisostomo V-M.B., Ngala J.K., Alia S. et al. // *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. pp. 1832-1839.

References

1. Pechenyuk S.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 3, pp. 380-429.
2. Sofronov D. S., Odnovolova A. M., Bryleva E. Yu. et al., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, Vol. 88, No 9, pp. 1440-1445.
3. Turner A., Le Roux S.M., Millward G.E., *Marine Chemistry*, 2008, Vol. 108, pp. 77-84.
4. Lavrukhina A.K., Yutkina L.V., *Analiticheskaya khimiya margantsa* [Analytical chemistry of manganese], Nauka, M., 1974, 220 p. (in Russian).
5. Rozanska B., Lachowicz E., *Talanta*, 1986, Vol. 33, No 12, pp. 1027-1029.
6. Crisostomo V-M.B., Ngala J.K., Alia S. et al., *Chemistry of Materials*, 2007, Vol. 19, pp. 1832-1839.

Одноволова Александра Михайловна - аспирант, ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, тел. +38(093)26-27-507

Софронов Дмитрий Семенович - к.х.н., н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Брылёва Екатерина Юрьевна - к.х.н., и.о.с.н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Десенко Сергей Михайлович - д.х.н., проф., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, тел. +38(057)341-02-54

Гудзенко Людмила Васильевна - н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Беда Александр Андреевич - м.н.с., Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, Киев

Odnovolova Alexandra M. - PhD student of the Institute for Single Crystals, Kharkov, e-mail: odnovolova.alexandra@gmail.com

Sofronov Dmitry S. - Ph.D. in chemistry, scientific associate, SSI “Institute for single crystals” NAS of Ukraine, Kharkiv, e-mail: sofronov@isc.kharkov.com

Bryleva Ekaterina Yu. - Ph.D. in chemistry. Senior researcher, SSI “Institute for single crystals” NAS of Ukraine, Kharkiv, e-mail: bryleva@isc.kharkov.com

Desenko Sergij M. - Doctor of Science, Professor, SSI “Institute for single crystals” NAS of Ukraine, Kharkiv

Gudzenko Lyudmila V. - scientific associate, SSI “Institute for single crystals” NAS of Ukraine, Kharkiv, e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

Beda Alexander A. - Scientific associate, Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev