

УДК 668.816

**СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНОГО ФОСФАТА ТИТАНА
ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ****Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И***Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru*

Исследованы закономерности сорбционного извлечения катионов цветных металлов ионообменным материалом на основе аморфного фосфата титана. Показано, что изотермы сорбции для всех исследуемых катионов описываются изотермами Лэнгмюра. По значению коэффициента равновесия исследованные ионы располагаются в следующий ряд селективности: $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Кинетика сорбции выбранных катионов лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка и стадия взаимодействия ионов металлов с функциональными группами может вносить вклад в процесс сорбции. Дана оценка термодинамических характеристик процесса сорбции катионов цветных металлов на аморфном фосфате титана.

Ключевые слова: аморфный фосфат титана, кинетика, изотермы сорбции**ADSORPTION BEHAVIOR OF AMORTHOUS TITANIUM PHOSPHATE
TOWARDS TRANSITION METAL CATIONS****Maslova M.V., Gerasimova L.G., Nikolaev A.I.***Tamanaev Institute of chemistry and technology of rare elements and mineral raw materials,
Kola Science Center, Apatity, e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru*

The sorption behavior of amorphous titanium phosphate towards non-ferrous metal cations has been investigated. It is shown that the sorption isotherms for all the studied cations are described by the Langmuir isotherm. According to the value of the equilibrium constant, the ions arrange in the following series of selectivity: $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. The sorption kinetics of the cations in question is best described by the pseudo-second-order model, and the interaction of metal ions with functional groups may contribute to the sorption process. The thermodynamic characteristics of the sorption processes of non-ferrous metals on the amorphous titanium phosphate have been estimated.

Keywords: amorphous titanium phosphate, kinetics, sorption isotherm

Предприятия цветной металлургии, имеющие гидрометаллургические и электрохимические производства, являются источниками жидких стоков, содержащих значительное количество тяжелых цветных металлов. Вредные химические элементы, попадая в водоемы, ухудшают их санитарное состояние и вызывают необходимость специальной очистки воды перед ее дальнейшим использованием. Традиционные методы очистки воды, такие как осаждение, отстаивание, коагуляция не позволяют снизить концентрации ионов тяжелых металлов до ПДК, что требует введения в комплексную технологическую схему водоподготовки стадии сорбционной доочистки. Как правило, эта стадия является заключительным этапом в технологическом процессе очистки сточных вод, позволяя добиться нормативных показателей без внесения дополнительного количества реагентов. Исследования, проведенные в последние годы, показали, что более 70 природных и синтетических сорбентов можно использовать для удаления металлов из водных сред [3]. При использовании природных сорбентов не всегда удается получить воспроизводимые результаты, что обусловлено нестабильным химическим и грануло-

метрическим составом таких материалов. Использование синтетических сорбентов дает более надежные результаты по очистке стоков, и позволяет увеличить срок эксплуатации за счёт возможности их регенерации и утилизации. Наиболее перспективными ионитами для удаления ионов тяжелых металлов являются материалы, содержащие комплексообразующие функциональные группы, способные не только ионизировать, но и проявлять электродонорные свойства. При контакте таких ионитов с ионами переходных металлов, имеющих вакантные орбитали, сорбция происходит за счет донорно-акцепторного (координационного) взаимодействия. Среди неорганических ионитов, обладающих комплексообразующим действием наиболее известны фосфаты металлов (IV), в частности фосфат титана и фосфат циркония [8].

Все публикуемые материалы, касающиеся сорбции на фосфатах металлов (IV) относятся к кристаллическим или аморфным материалам состава $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2$. В данной работе изучено сорбционное поведение и показан механизм сорбции для освоенных к промышленному выпуску аморфных гидроксофосфатов титана состава $\text{Ti}(\text{OH})_{2x}(\text{HPO}_4)_{4-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Материалы и методы исследования

Объектом исследований был выбран аморфный гидрофосфат титана состава $\text{Ti}(\text{OH})_{1.36}(\text{HPO}_4)_{1.32} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ (TiP), синтезированный в соответствии с методикой, подробно описанной ранее [7]. Конечный продукт относится к мезопористым материалам, имеет удельную поверхность 94.4 м²/г, общий объем пор 0.53 см³/г и средний диаметр пор 20.8 нм. В качестве источников цветных металлов использовали растворы хлоридов Cu, Co, Ni заданной концентрации.

Потенциометрическое титрование фосфата титана в 0.1 М растворе KCl при различных температурах проводили при термостатировании в ячейке закрытого типа, через которую для удаления растворенного CO₂ продували азот в течение 2 ч. Азот предварительно пропускали через водные растворы 10% NaOH, 10% H₂SO₄, а затем дистиллированную воду и 0.1 М водный раствор KCl. Титрование проводили с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02, Аквилон, снабженного микробюреткой и электродом ЭСК 10601/7. В каждом эксперименте 25 мл электролита и 0.1 г TiP помещали в ячейку и при постоянном перемешивании проводили титрование 0.01N KOH в присутствии или отсутствии (холостой опыт) ионов цветных металлов. После каждого добавления щелочи суспензию выдерживали до состояния равновесия, при котором регистрируемое изменение pH составляло менее 0.01 ед./мин.

При изучении сорбции ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ в статических условиях 0.2 г образца ионита заливали растворами хлоридов металлов заданной концентрации при соотношении твердой и жидкой фаз 1:200 и выдерживали при температуре 22 °С и периодическом перемешивании до состояния равновесия, при этом регистрировали равновесное значение pH. Исходное значение pH растворов устанавливали добавлением KOH/HCl. После отделения ионита равновесная жидкая фаза анализировалась на содержание сорбата с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer FT-IR 200 spectrometer. На основании полученных результатов рассчитывали емкость сорбента по определяемому иону (мг-экв·г⁻¹).

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые титрования TiP в 0.1 N KCl. Очевидно, что с увеличением количества вводимой щелочи pH суспензии плавно растет. Кривые титрования не имеют четко выраженных ступеней, что свидетельствует о непрерывной диссоциации функциональных групп, что характерно для слабокислотных ионитов.

В присутствии металлов наблюдается смещение кривых титрования в область более низких значений pH по сравнению с холостым опытом. При этом наибольшее отклонение кривой наблюдается при титровании в присутствии ионов Cu²⁺, наименьшее – в присутствии ионов Co²⁺. Согласно полученным данным, ряд сорбционной активности TiP по отношению к выбранным ионам можно представить в следующем виде: Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺. Сорбционная способность

ионов металлов связана с их первой константой гидролиза ($pK_{\text{гидр}}$). Константы гидролиза изучаемых металлов: $pK_{\text{гидрCu}} = 8.01$, $pK_{\text{гидрCo}} = 8.9$, $pK_{\text{гидрNi}} = 9.9$ [6]. Чем ниже константа гидролиза, тем больше сорбционная способность металла, что согласуется с полученными нами результатами.

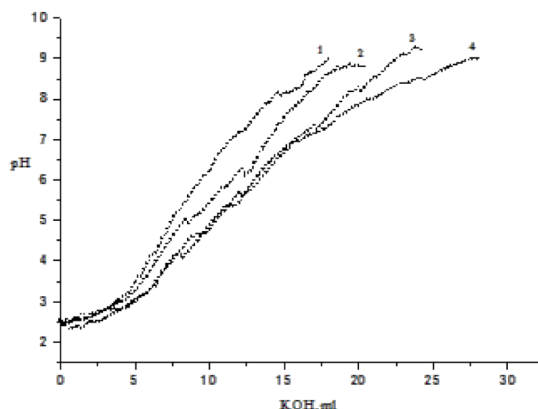
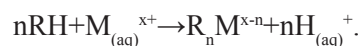


Рис. 1. Потенциометрическое титрование TiP в растворе 0.1 моль/л KCl в отсутствие (1) и присутствии катионов Co²⁺ (2), Ni²⁺ (3) и Cu²⁺ (4); концентрация металлов в растворах 2·10⁻⁴ моль/л

По данным потенциометрического титрования холостого опыта определили концентрацию функциональных групп в ионите. Полученное значение 5.31 мг-экв·г⁻¹ близко к теоретической обменной емкости, рассчитанной на основе химической формулы исследуемого фосфата титана (5.52 мг-экв·г⁻¹). Это вполне объясняется строением аморфных материалов, у которых часть фосфатных групп занята в построении титано-фосфатных цепочек и не является ионообменными. При титровании до pH = 6 обменная емкость составляет немногим меньше половины полной обменной емкости (2.3 мг-экв·г⁻¹), что подтверждает слабокислую природу функциональных групп.

Смещение кривых в область низких значений pH с увеличением концентрации металла свидетельствует о том, что сорбент обладает достаточно высоким сродством к выбранным ионам, поскольку значительное количество ионов водорода выделяется в систему в результате ионного обмена согласно реакции



Для исследования закономерностей сорбционного извлечения катионов цветных металлов на TiP и установления возможного механизма процесса сорбции было рассмотрено влияние исходной концентрации, температуры и pH растворов на его сорбционную способность.

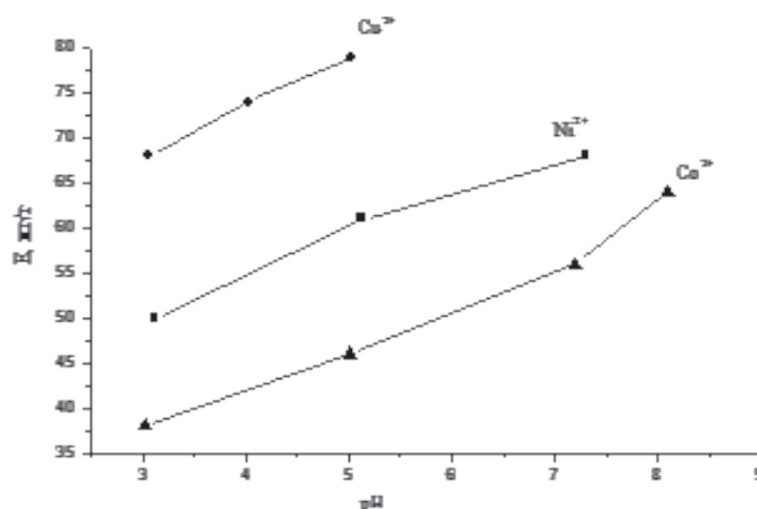


Рис. 2. Зависимость сорбции от pH раствора. Исходная концентрация Me^{2+} растворе $6.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

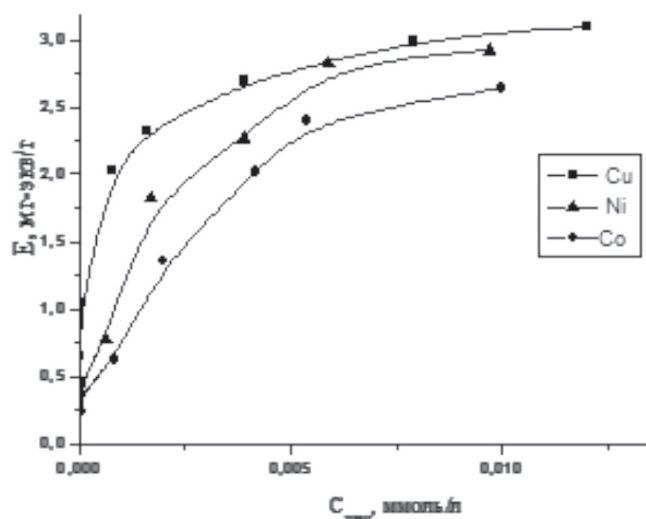


Рис. 3. Изотермы сорбции катионов цветных металлов TiP при 20 °C

Известно, что наряду с концентрацией функциональных групп значительное влияние на сорбционные свойства материала оказывает степень их протонирования. Для катионитов функциональные группы являются активными, если они находятся в депротонированном состоянии. Поскольку TiP относится к слабокислотным ионообменникам, то его сорбционная активность существенно зависит от pH исходного раствора. Выбранная область значений pH, соответствующая ионным состояниям металла в рабочих растворах, составляла для Cu^{2+} 3-5, для Co^{2+} 3-7.5, для Ni^{2+} 3-8. Согласно диаграммам состо-

яния, приведенным в работе [2] данные значения pH ниже начала образования гидроксидов металлов. Установлено, что по мере увеличения pH количество поглощаемых катионов возрастает и достигает максимальных значений 79.3, 68.8 и 64.5 $mg \cdot g^{-1}$ для Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , соответственно (рис. 2).

Согласно полученным изотермам сорбции металлов увеличивается с повышением температуры и концентрации металлов в растворе (рис. 3, 4). Увеличение сорбции с повышением температуры коррелирует с увеличением степени диссоциации функциональных групп.

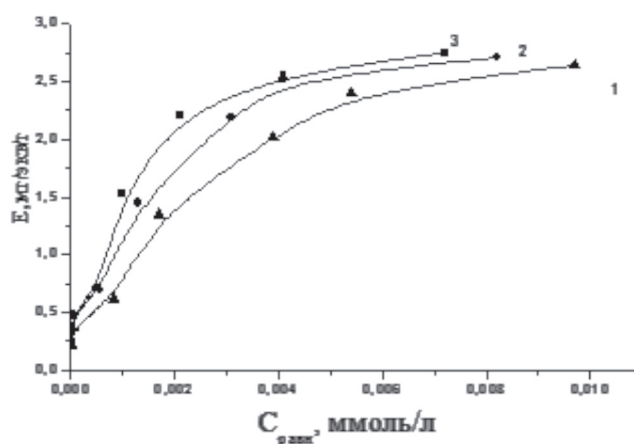


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Co^{2+} при различной температуре, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

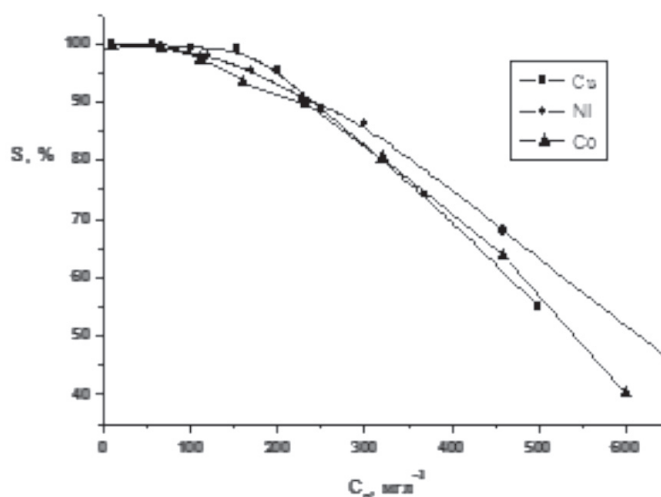


Рис. 5. Зависимость степени сорбции (S) от концентрации Me (C_0) в исходном растворе

Как видно из представленных результатов, исследуемый ионит обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к ионам цветных металлов. Количество поглощенного катиона металла увеличивается по мере возрастания его содержания в исходном растворе до 350–400 мг/л, а затем остается практически неизменным. Степень сорбции (рис. 5), составляет практически 100% при исходной концентрации металлов в растворе до 150 мг/л.

Наиболее высокой сорбционной способностью исследуемый материал обладает по отношению к иону Cu^{2+} , наименьшей к иону Co^{2+} .

Полученные данные были использованы для определения константы равновесия в соответствии с уравнением Лэнгмюра:

$$C_{\text{равн}}/X = (1/KX_m) + C_{\text{равн}}/X_m,$$

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/л, X – количество адсорбата на единицу массы адсорбента, моль/г, X_m – количество адсорбата в форме монослоя, моль/г, K – константа равновесия. Анализ прямых, построенных в координатах $C_{\text{равн}}/X$ – $C_{\text{равн}}$ позволил определить численные значения X_m и b (табл. 1).

Таблица 1

Значения X_m (ммоль/г) и константы равновесия (K) при сорбции на TiP

T, °C	Ni^{2+}		Co^{2+}		Cu^{2+}	
	X_m	K	X_m	K	X_m	K
20	2.54	1791	2.30	1441	2.90	2628
40	2.61	1846	2.48	1485	3.19	2711
60	2.85	1983	2.66	1572	3.49	2836

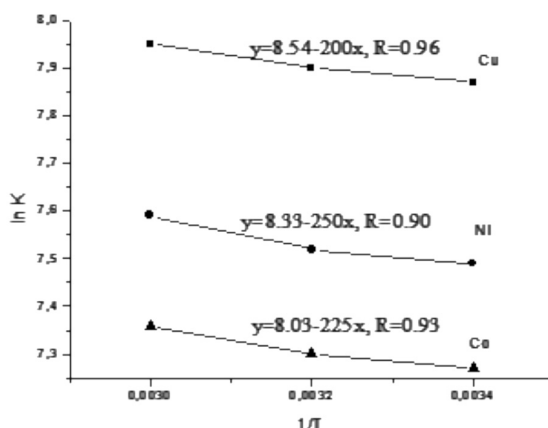
Таблица 2

Селективность TiP в зависимости от концентрации металлов и температуры в присутствии 1М раствора NaCl

Me	C _{исх.} , 10 ⁻⁴ моль/л	log K _d		
		20°C	40°C	60°C
Cu ²⁺	2	5.56	5.61	5.69
	4	4.91	5.12	5.24
	8	4.14	4.21	4.28
Co ²⁺	2	3.49	3.57	3.65
	4	3.35	3.49	3.61
	8	3.02	3.18	3.27
Ni ²⁺	2	3.26	3.35	3.42
	4	3.16	3.28	3.36
	8	2.86	2.94	3.03

Очевидно, что значения обоих параметров увеличиваются с повышением температуры, что свидетельствует об увеличении сорбции и указывает на эндотермическую природу процесса.

Для получения информации о селективности ионита был определен коэффициент распределения, K_d (мл/г) для выбранных ионов при различных концентрациях ионов металла и температуре. Рассчитанные значения K_d сведены в табл. 2.

Рис. 6. Зависимость $\ln K$ от T^{-1}

Из зависимости коэффициента распределения K_d обменивающихся ионов от содержания их в жидкой фазе видно, что снижение исходной концентрации металла в растворе способствует увеличению сорбции многозарядных ионов. Значения K_d уменьшаются при увеличении степени обмена ионов. Рассчитанные значения K_d показывают, что медь сорбируется лучше, чем кобальт и никель. Коэффициент разделения $\beta = K_{d(Me1)}/K_{d(Me2)}$ для выбранных систем составляет: K_d(Cu)/K_d(Co) = 1.4-1.6, K_d(Cu)/K_d(Ni) = 1.3-1.7.

Изменение энтальпии ΔH определили из анализа графика $\ln K \cdot T^{-1}$ (рис. 6), значения энтропии ΔS рассчитали в соответствии с уравнением:

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

Полученные значения ΔS и ΔH использовали для расчета энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Анализ полученных данных (табл. 3, 4) свидетельствует, что во всех случаях процесс сорбции является эндотермическим. Эндотермичность системы обуславливается значительными энергетическими затратами, связанными с дегидратацией функциональных групп и ионов металлов в результате сорбции. Следует отметить, что полученные значения ΔS и ΔH близки по своим величинам к полученным калориметрическим методам для аморфного фосфата титана [9].

Таблица 3

Изменение энтропии и энтальпии при обмене на аморфном фосфате титана

Ион металла	ΔS, Дж/К·моль	ΔH, кДж/моль
Cu ²⁺	70.1	1.67
Ni ²⁺	69.2	2.07
Co ²⁺	66.7	1.87

Таблица 4

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG, кДж/моль) при обмене на аморфном фосфате титана

Температура, К	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
293	-18.87	-18.23	-17.67
313	-20.27	-19.59	-18.99
333	-21.67	-21.0	-20.34

Исходя из значений ΔH можно предположить, что энтальпия увеличивается при переходе от катионов меди к никелю вследствие снижения гидратации ионов и в изучаемых условиях перегидратация ионов вносит определенный вклад в энтальпию процесса сорбции. Значения энтропии ионного обмена понижаются в выбранном ряду. Вследствие дегидратации ионов при взаимодействии с фосфатными группами в системе появляется больше молекул свободной воды, что обуславливает неупорядоченность системы. Этот эффект усиливается при переходе к более гидратированному иону меди.

Для определения порядка реакции использовали кинетические модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модель Еловича, позволяющие выявить вклад хими-

ческой стадии в общую скорость процесса сорбции. Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка можно представить в виде:

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

или в линейной форме [1]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2303},$$

где q_e и q_t – количество металла, сорбированное при равновесии и за определенный промежуток времени t (мг/г), K_1 – константа скорости, мин⁻¹. Линеаризация уравнения в координатах $\log(q_e - q_t) - t$ позволяет определить константу адсорбции и количество металла, сорбируемое при равновесии.

Кинетическое уравнение псевдо-второго порядка в линейной форме имеет вид [4]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e},$$

где K_2 – константа скорости, г·мг⁻¹·мин⁻¹. Решение уравнения в координатах $tq_t^{-1} - t$ позволяет найти значения K_2 и q_e .

Линейная форма уравнения Еловича может быть записана как [5]:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t),$$

где α – исходная скорость сорбции, мг/г·мин, β – константа скорости сорбции, г/мг. Линеаризация уравнения в координатах $q_t - \ln(t)$ позволяет определить константу Еловича β и исходную скорость сорбции α . Полученные результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5
Кинетические параметры сорбции Co^{2+} Cu^{2+} на TiP

Модель	Параметры	Co^{2+}	Cu^{2+}
Псевдо-первого порядка	K_1 , мин ⁻¹	0,041	0,037
	q_e , мг/г	59,5	64,8
	R	0,967	0,925
Псевдо-второго порядка	$K_2 \cdot 10^{-3}$, г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,136	0,174
	q_e , мг/г	97,9	116,4
	R	0,994	0,991
Еловича	α , мг/г·мин	8,5	6,3
	$\beta \cdot 10^2$, г/мг	11,2	9,74
	R	0,986	0,961

Полученные значения коэффициентов корреляции незначительно отличаются друг от друга ($R = 0.92 - 0.99$), но кинетика сорбции выбранных катионов лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка

и стадия взаимодействия ионов металлов с функциональными группами может вносить вклад в процесс сорбции.

Заключение

Методом потенциометрического титрования изучено сорбционное поведение аморфного фосфата титана по отношению к катионам цветных металлов. Показано, что температура и pH водной среды оказывает влияние на его сорбционную активность. Максимальные значения сорбционной емкости для исследуемых катионов составляют 79.3; 68.8 и 64.5 мг/г для Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} соответственно. Обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнением Лэнгмюра позволила рассчитать численные значения константы равновесия и представить ряд селективности: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Установлено, что процессы сорбции для катионов цветных металлов являются эндотермическими, что обусловлено значительными энергетическими затратами на дегидратацию функциональных групп и ионов металлов в результате сорбции. Кинетика сорбции выбранных катионов лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка и стадия взаимодействия ионов металлов с функциональными группами может вносить вклад в процесс сорбции.

Список литературы

1. Almufarj R. Removal of crystal violet dye from aqueous solutions onto date palm left without the sharp spines: adsorption and kinetic studies // J. Amer. Sci. – 2013. – V. 9. – P. 311–315.
2. Baes C.F. The hydrolysis of cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer – New York: Wiley. – 489 p.
3. Dabrowski A. Selective removal of the heavy metal ions from water and industrial wastewaters by ion-exchange method / A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens // Chemosphere. – 2004. – V. 56. – P. 91–106.
4. Das B. Calcareous soil as a new adsorbent to remove lead from aqueous solution: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies / B. Das, N.K. Mondal // Univ. J. Env. Res. Tech. – 2011. – V. 1, № 4 – P. 515–530.
5. Dawodu F.A. Application of kinetic rate equations on the removal of copper(II) ions by adsorption onto Aloji kaolinite clay mineral / F.A. Dawodu, G.K. Akpomie, I.C. Ogbu // Int. J. multidisciplinary Sci. Eng. – 2012. – V. 3, № 10. – P. 2045–2051.
6. Forbes E.A. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite / Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P. // Eur. J. Soil Sci. – 1976. – V. 27. – P. 154–166.
7. Maslova M.V. Synthesis, Characterization and sorption properties of amorphous titanium phosphate and silica-modified titanium phosphates / Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O., Gerasimova L.G // Inorganic chemistry. – 2008. – V. 47, № 23. – P. 11351–11360.
8. Parida K.M. A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline α -zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates / Parida K.M., Sahu B.B., Das D.P. // J. Coll. Interface Sci. – 2004. – V. 270. – P. 436–445.
9. Rosa S. Thermodynamic data of ion exchange on amorphous titanium (IV) phosphate / S. Rosa, C. Airolidi // Thermochemica Acta. – 1996. – V. 284. – P. 289–297.