

АДСОРБЦИЯ КАРБОНАТ-ИОНОВ ОКСИГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА(III) И АЛЮМИНИЯ

С.И. Печенюк, Н.А. Будникова

Изучена адсорбция углекислого газа из воздуха и карбонат-ионов из водного раствора свежесажденными оксигидроксидами железа(III) и алюминия. Найдено, что величины адсорбции плавно возрастают с увеличением pH осаждения оксигидроксилов. Установлено, что адсорбция CO_2 из воздуха достигает 0,08 моль/моль $\text{Me}(\text{OH})_3$ для обоих гидроксидов, а карбонат-ионов - 0,3 моль/моль феррогеля и 0,76 моль/моль алюмогеля. Адсорбция карбонат-ионов из раствора гелями, осажденными щелочью, отличается низкой избирательностью, изотермы адсорбции описываются уравнением Фрейндлиха и Генри. Карбонат-ионы занимают на поверхности гидрогелей 4-5 ммоль-центров/г $\text{Me}(\text{OH})_3$. Карбонат-ионы не могут конкурировать при адсорбции с фосфат- или арсенат-ионами, но имеют сродство к оксигидроксидам, близкое к сродству хлорид- или сульфат-ионов.

Введение

Физико-химические исследования имеют большое значение для изучения процессов, протекающих в окружающей среде. В частности, большой интерес представляет роль углекислого газа и карбонат-ионов в природных процессах сорбции и миграции микроэлементов. Активными сорбентами в природе являются обычно оксиды, оксигидроксиды, алюмосиликаты и продукты выветривания последних. Поступление в окружающую среду ионов металлов за счет техногенных факторов приводит к постоянному образованию свежесажденных оксигидроксилов. Значительная часть токсичных микроэлементов присутствуют в природе в форме анионов (элементы V-VII групп). В условиях нашей практической деятельности мы всегда находимся в атмосфере, содержащей углекислый газ, и пользуемся водой, содержащей карбонат-ионы. Следовательно, интересно и практически важно знать влияние карбонатов на адсорбцию других анионов. В литературе же сорбции карбонат-ионов из растворов уделяется самое минимальное внимание. До сих пор нам известны только работы [1-3], посвященные этому вопросу. В одной из них [1] рассматривается адсорбция карбонат-ионов из раствора на реактивном TiO_2 , в другой [2] - на ZrO_2 , и в третьей [3] - на гетите. Между тем карбонат-ион, имеющий конфигурацию треугольника и заряд -2, является аналогом сульфит- и селенит-ионов, отличающихся высоким сродством к оксигидроксидам [4]. Сорбция CO_2 из газовой фазы, напротив, широко изучена, но в качестве сорбента обычно использовали активированные угли, а не оксигидроксиды (кроме щелочи).

В настоящей работе мы изучали адсорбцию карбонат-ионов из растворов и CO_2 из воздуха аморфными оксигидроксидами (гидрогелями) алюминия и железа(III) с целью определить сорбируемость CO_2 и сравнить закономерности сорбции карбонат-ионов и других анионов на этих высокоактивных адсорбентах.

Экспериментальная часть

В работе были использованы гидрогели оксигидроксилов Fe(III) с pH осаждения 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 (осадитель NaOH) и 5,6, 7, 8, 9, 9,5, 10, 10,5 (осадитель Na_2CO_3) и гидрогели оксигидроксида алюминия с pH осаждения 6, 7, 8, 9 (осадители NaOH и Na_2CO_3). Для получения гидрогелей использовали растворы FeCl_3 (77,7 г/л) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (37,65 г/л). Пользовались ранее описанным способом быстрого щелочного гидролиза растворов солей металлов [5]. Для получения каждого образца использовали аликвоту исходного раствора, соответствующую ~0,01 моля оксигидроксида, разбавленную до ~50 мл. Гидрогели осаждали при нужном pH ($\text{pH}_{\text{ос}}$), прибавляя к разбавленной аликвоте раствора соли раствор NaOH или Na_2CO_3 до тех пор, пока заданное значение $\text{pH}_{\text{ос}}$ не оставалось постоянным в течение ~5 мин. После осаждения гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой декантацией с помощью центрифуги с $n = 2000$ об/мин (угловой ротор центрифуги ОПн-8, минимальное ускорение 1400, максимальное - 4000 м/с^2) каждый раз по 5 мин. Полученные таким образом гидрогели либо репульпи-

ровали в воде, разбавляли в мерной колбе до 100 мл и использовали в опытах по адсорбции карбонат-ионов (осадитель NaOH), либо высушивали при комнатной температуре на воздухе до постоянной массы.

В первом случае 100 мл суспензии гидрогеля вносили в раствор, содержащий аликвоту исходного раствора сорбата, разбавленную до 100 мл. Суммарный объем суспензии составлял 200 мл. В качестве адсорбата служил раствор Na_2CO_3 (0,998 моль/л), который разбавляли до нужных концентраций (интервал от 0,05 до 0,5 моль/л, обычно 8 значений). Систему выдерживали в течение часа при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при комнатной (18–20 °С) температуре. Предварительными опытами было установлено, что сорбционное псевдоравновесие устанавливается менее чем за 10 мин. Пробы суспензии из системы отбирали трижды, через каждые 20 мин, чтобы избежать ошибки, связанной с неправильным определением времени установления равновесия τ_p . Пробы фильтровали через фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате остаточное содержание адсорбата (равновесную концентрацию C_p). Исходную и равновесную концентрации карбонат-ионов определяли титрованием 0,1М раствором HCl по метилоранжу и фенолфталеину [6]. Величину адсорбции вычисляли по формуле

$$A = 0,2 \frac{C_{\text{исх}} - C_p}{m}, \text{ моль/г (} m \text{ – масса сорбента в г}^1\text{)}.$$

Во всех случаях контролировали также pH исходного раствора адсорбата и суспензии. Все измерения pH проводили на pH-метре pH410 «АКВИЛОН» с комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

Высушенные образцы подвергали анализу на содержание углерода (сжигание образца) и на содержание воды, которое определяли прокаливанием до постоянной массы при 800 °С. Считали, что при прокаливании удаляется и адсорбированный CO_2 , и принимали, что остаток от прокаливания имеет состав Fe_2O_3 или Al_2O_3 . Отсюда рассчитывали состав исходного вещества. Однако если адсорбируются молекулы соды или щелочи, то после прокаливания Fe_2O_3 или Al_2O_3 содержат примесь щелочи. Чтобы определить содержание щелочи, остаток от прокаливания помещали в 50 мл дистиллированной воды, измельчали и выдерживали в течение 2 часов. За это время щелочь должна была раствориться. Затем раствор отфильтровывали и измеряли pH фильтрата. Если pH было не выше 9–10, то считали, что примесь щелочи пренебрежимо мала (так было для феррогелей). Если же pH было >11 (для алюмогелей), то фильтрат титровали кислотой и вычисляли содержание щелочи в образце. Из формул, приведенных в табл. 1, видно, что алюмогель сорбирует и карбонат и щелочь, тогда как феррогель – только карбонат (углекислый газ). Таким образом определяли, сколько CO_2 адсорбируется из воздуха при сушке образцов, осажденных щелочью, и сколько карбонат-ионов адсорбируется на поверхности гидрогеля из раствора, когда осадителем является сода.

Пример расчета: Образец – Al-гель, осажденный Na_2CO_3 , высушенный на воздухе, с $\text{pH}_{\text{ос}} = 6$. Образец содержит 1,12 % C, следовательно, исходя из М.в. CO_2 , содержание его равно: $1,12 \times 44/12 = 4,1$ %. Потеря массы при прокаливании приходится на $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ и равна 42,25 %, тогда содержание $\text{H}_2\text{O} = 42,25 - 4,1 = 38,15$ %.

После обработки остатка от прокаливания водой pH фильтрата был равен 10,83 для навески 0,1115 г и 11,26 для навески 0,1144 г. По результатам титрования фильтратов нашли среднее содержание в образце NaOH 4,4 мас.%, отсюда в исходной навеске было 53,37 % Al_2O_3 . Далее известным способом находим формулу исходного соединения: $53,37/102 : 4,1/44 : 38,15/18 : 4,4/40 = 0,523 : 0,0932 : 2,119 : 0,11 = 1 : 0,178 : 4,036 : 0,21$, т.е. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0,178\text{CO}_2 \cdot 0,21\text{NaOH} = \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,089\text{NaHCO}_3 \cdot 0,0115\text{NaOH}$

Полученные данные приведены в табл. 1. Данные, полученные для сорбции карбонат-ионов из растворов, приведены в табл. 2 и 3 и на рисунке.

Результаты и обсуждение

Приведенные в табл. 1 данные о составе высушенных гелей согласуются с данными капельного титрования растворов FeCl_3 щелочью и содой [7]. Было найдено [7], что как при титровании щелочью, так и содой образующийся гидроксид поглощает сверхстехиометрические количества

¹ Расчет ведется на 1 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержащегося в гидрогеле или ксерогеле.

Таблица 1

Состав высушенных на воздухе ферро- и алюмогелей

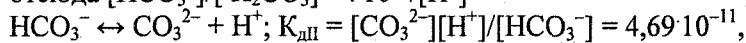
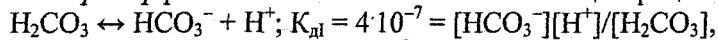
Осадитель	pH осаж- дения	Состав продукта	Отношение Me:C	Адсорбция, 10 ³ , моль/г Me(OH) ₃
Феррогели				
NaOH	5	3FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,054 HCO ₃ ⁻	1: 0,0135	0,126
	6	9FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,12 HCO ₃ ⁻	1:0,012	0,112
	7	9FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,125 HCO ₃ ⁻	1:0,0125	0,116
	8	10FeOOH × Fe ₂ O ₃ × 0,18 HCO ₃ ⁻	1:0,015	0,140
	9	6FeOOH × Fe ₂ O ₃ × 0,212 HCO ₃ ⁻	1:0,0265	0,246
	10	6FeOOH × Fe ₂ O ₃ × 0,4 HCO ₃ ⁻	1:0,050	0,468
	11	3FeOOH × Fe ₂ O ₃ × 0,263 HCO ₃ ⁻	1:0,0526	0,492
	12	3FeOOH × Fe ₂ O ₃ × 0,313 HCO ₃ ⁻	1:0,0626	0,582
	13	3FeOOH × Fe ₂ O ₃ × 0,4 HCO ₃ ⁻	1:0,08	0,748
Na ₂ CO ₃	5	Fe(OH) ₃ × 0,5H ₂ O × 0,028 CO ₂	1:0,028	0,262
	6	Fe(OH) ₃ × 0,5H ₂ O × 0,034 CO ₂	1:0,034	0,318
	7	5FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,27 CO ₂	1:0,045	0,412
	8	5FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,42 CO ₂	1:0,070	0,654
	9	3FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,44 CO ₂	1:0,110	1,03
	10,5	4FeOOH × Fe(OH) ₃ × 1,5H ₂ CO ₃	1:0,3	2,804
Na ₂ CO ₃ в атм. Аргона	5	8Fe(OH) ₃ × 3H ₂ O × 0,112 CO ₂	1:0,014	0,131
	6	3FeOOH × 5Fe(OH) ₃ × 0,264H ₂ CO ₃	1:0,033	0,308
	7	FeOOH × 2Fe(OH) ₃ × 0,2625H ₂ CO ₃	1:0,0875	0,818
Na ₂ CO ₃ в атм. аргона	8	FeOOH × 4Fe(OH) ₃ × 0,55H ₂ CO ₃	1:0,11	1,028
	9	FeOOH × 4Fe(OH) ₃ × 0,795H ₂ CO ₃	1:0,159	1,486
	10	3FeOOH × 2Fe(OH) ₃ × 0,95H ₂ CO ₃	1:0,190	1,775
	10,5	FeOOH × Fe(OH) ₃ × 0,61H ₂ CO ₃	1:0,305	2,850
Алюмогели				
NaOH	6	Al(OH) ₃ × 0,026 Na ₂ CO ₃ × 1,75H ₂ O	1:0,026	0,333
	7	Al(OH) ₃ × 0,035 Na ₂ CO ₃ × 0,35H ₂ O	1:0,035	0,449
	8	Al(OH) ₃ × 0,054 Na ₂ CO ₃	1:0,054	0,692
	9	Al(OH) ₃ × 0,072 Na ₂ CO ₃ × 2,575H ₂ O	1:0,072	0,923
NaOH в атм. аргона	6	Al(OH) ₃ × 0,085 Na ₂ CO ₃ × 0,98H ₂ O	1:0,085	1,090
	7	Al(OH) ₃ × 0,113 Na ₂ CO ₃ × 0,62H ₂ O	1:0,113	1,449
	8	Al(OH) ₃ × 0,224 Na ₂ CO ₃ × 0,365H ₂ O	1:0,224	2,872
	9	Al(OH) ₃ × 0,185 Na ₂ CO ₃ × 0,2H ₂ O	1:0,185	2,372
Na ₂ CO ₃	6	Al(OH) ₃ × 0,089 NaHCO ₃ × 0,5H ₂ O × × 0,011NaOH	1:0,088	1,135
	7	Al(OH) ₃ × 0,189 Na ₂ CO ₃ × 1,5H ₂ O × × 0,041NaOH	1:0,189	2,429
	8	Al(OH) ₃ × 0,391 Na ₂ CO ₃ × 0,5H ₂ O × × 0,059NaOH	1:0,391	5,006
	9	Al(OH) ₃ × 0,76 Na ₂ CO ₃ × 0,5H ₂ O × × 0,42NaOH	1:0,760	9,744

основания, например, при pH 10 - до 0,2 моль OH⁻ /моль гидроксида или до 0,5 моль карбоната/моль гидроксида, причем отмыть удается не более 10 % щелочи или 30 % карбонат-ионов. Количество поглощаемого сверхстехиометрического основания растет с увеличением pH в системе [7]. Эти данные показывали, что, по крайней мере, феррогели обладают определенным сродством к карбонат-ионам и углекислому газу. Можно было предположить, что это характерно и для

алюмогелей. Как показывает табл. 1, это предположение подтвердилось. В таблице приведены формулы полученных продуктов высушивания; колонка «соотношение Me:C» позволяет видеть мольное отношение адсорбата к адсорбенту, а колонка «Адсорбция, 10^3 , моль/г Me(OH)₃» позволяет сравнить величины адсорбции CO₂ из воздуха и карбонат-ионов из раствора. Из табл. 1 видно, что, во-первых, если осадителем является раствор щелочи, то при сушке на воздухе на поверхности гидрогелей адсорбируются заметные количества CO₂, плавно возрастающие с увеличением pH_{oc} гелей. Если осадителем является раствор соды, то в ксерогеле обнаруживаются значительно большие количества карбоната, которые быстрее возрастают с увеличением pH_{oc}. Если осаждение содой проводить в токе аргона, то адсорбируются близкие и даже несколько большие количества карбонат-ионов, следовательно, карбонат-ионы сорбируются именно из раствора. Величина сорбции CO₂ из воздуха во всех случаях не превышает 1 ммоль/г, тогда как сорбция карбонат-ионов феррогелями из раствора доходит до 3 ммоль/г. Еще более активно поглощает CO₂ и карбонат-ионы алюмогель. Мольное отношение Al:C при сорбции карбонат-ионов в процессе осаждения доходит почти до 1, а адсорбция в ммоль/г Al(OH)₃ - почти до 10. Следует также отметить, что феррогели не адсорбируют заметных количеств катионов натрия ни из растворов соды, ни щелочи, тогда как алюмогели поглощают и карбонат-ионы, и щелочь, причем последнюю - в избытке к углекислоте. Хотя в табл. 1 приведены простейшие из формул, которые следуют из результатов количественного анализа, они не противоречат выводу из работы [1], что адсорбируются главным образом бикарбонат-ионы.

При обработке экспериментальных данных по адсорбции карбонат-ионов из раствора мы исходили из предположения, что однозарядный ион занимает 1 сорбционный центр, двухзарядный - 2 и т.д. Тогда адсорбцию лучше выражать не в моль/г, а в моль-центрах/г², что было введено в практику в работе [8] для образцов, величины удельной поверхности которых плохо поддаются определению традиционным методом БЭТ, поскольку изменяются при пробоподготовке, что характерно для гелеобразных оксигидроксидов металлов. Для того, чтобы экспериментально полученные величины адсорбции выразить в моль-центрах/г, нужно экспериментальную величину адсорбции *A* умножить на заряд иона. Анионы угольной кислоты за счет реакций диссоциации и гидролиза в водном растворе легко превращаются друг в друга. Пользуясь величинами констант диссоциации угольной кислоты [9], и экспериментальными значениями pH суспензии, рассчитали для каждой экспериментальной точки с карбонат-ионами содержание каждой из форм, которые могут существовать при данном значении pH, как показано, например, в табл. 2.

Пример расчета: заменяя активности концентрациями, получаем:



Если pH суспензии составляет 6, то $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4 \cdot 10^{-7}/10^{-6} = 0,4$, следовательно, в растворе существует смесь 29 % бикарбонат-ионов и 71 % молекул H₂CO₃. При pH = 11 отношение $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 4,69$, следовательно, в смеси будет содержаться 83.4 % CO₃²⁻ и 17.6 % HCO₃⁻ и т.д. Далее приняли, что ионный состав адсорбата в фазе адсорбента соответствует ионному составу адсорбата в равновесном растворе. Основываясь на этих допущениях, рассчитали приведенные к моль-центрам/г величины сорбции, которые обозначили как *A*_ц. Пример такого расчета вместе с экспериментальными величинами *A* представлен в табл. 2.

Адсорбция карбонат-ионов из раствора происходит так же быстро, как и для большинства неорганических ионов. Адсорбируются карбонат-ионы как на положительно, так и на отрицательно заряженных поверхностях, так же, как, например, фосфат- и арсенат-ионы [10,11]. Адсорбция карбонат-ионов на ферро- и алюмогелях отличается крайне низкой избирательностью: при всех исходных концентрациях степень извлечения не превышает 2-3 % (см. табл. 2). Однако за счет большого избытка адсорбата практически все адсорбционные центры гидрогелей заняты, и *A*_ц достигает 4-5 ммоль-центров/г, т.е даже несколько больше, чем в случае фосфат-ионов [11]. Изотермы адсорбции карбонат-ионов из растворов ферро- и алюмогелями приближенно описываются уравнением изотермы Фрейндлиха, которое очень близко к уравнению Генри вида

² Моль-центр - количество сорбционных центров, равное числу Авогадро.

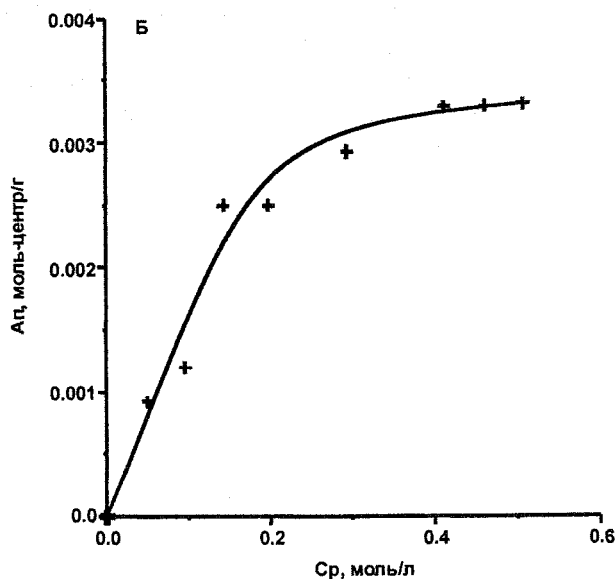
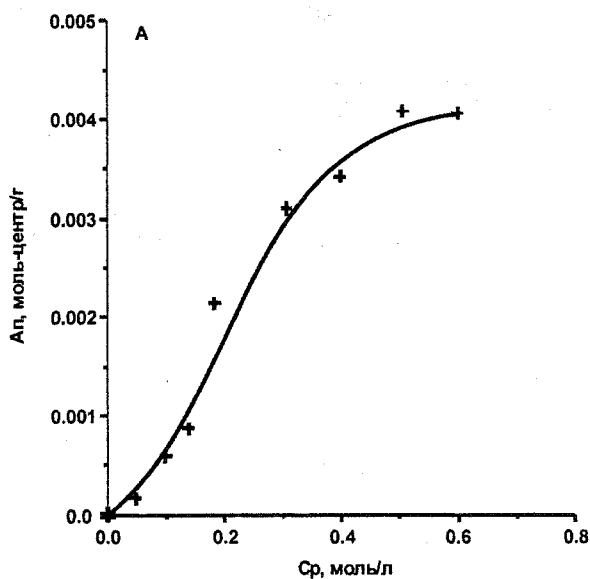
$A = K C_p$, поскольку величины $1/n$ во всех случаях близки к 1 (см. табл. 3). Формы изотерм сорбции показаны на рисунке. Таким образом, изотермы адсорбции карбонат-ионов из растворов на гидрогелях Fe и Al не являются изотермами высокого сродства, в отличие от адсорбции CO_2 на диоксиде циркония [2].

Таблица 2
Пример расчета изотермы сорбции карбонат-ионов из раствора (феррогель с pH осаждения 7)

$C_{исх}$, моль/л	C_p , моль/л	pH _{сусп}	$A \cdot 10^3$, моль/г	$[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$	$A_{г} \cdot 10^3$, моль-центров/г
0,047	0,045	10,53	0,40	1,63	0,76
0,092	0,090	10,62	0,40	1,70	0,68
0,136	0,132	10,65	0,80	1,94	1,08
0,182	0,177	10,66	1,00	2,03	1,39
0,309	0,300	10,63	1,80	1,71	3,00
0,328	0,317	10,63	2,20	1,71	3,50
0,499	0,487	10,62	2,40	1,70	3,91
0,505	0,493	10,60	2,40	1,67	4,00

Таблица 3
Параметры уравнения Фрейндлиха, описывающего сорбцию карбонат-ионов из растворов ферро- и алюмогелями

pH осаждения	K, л/г	1/n
Феррогели		
6	6,00	0,60
7	9,60	1,08
8	10,70	0,99
9	13,46	1,36
11	8,46	1,07
Алюмогели		
6	2,56	0,96
7	5,80	0,81
8	5,11	0,64
9	5,84	0,62



Изотермы адсорбции CO_3^{2-} -ионов из водных растворов Na_2CO_3 на оксигидроксидах железа(III) (А) и алюминия (Б) с pH осаждения 9

Работа показала, что карбонат-ионы не могут составить конкуренции адсорбции таких ионов, как фосфат, арсенат, селенит и даже хромат, (последнее следует из работы [3]), но сравним по своей адсорбируемости с сульфат- и хлорид-ионами. Поэтому при изучении сорбции анионов с высоким сродством к оксигидроксидам присутствием карбонат-ионов в воде и CO_2 в воздухе можно пренебречь, но при изучении сорбции сульфат-, хлорид-, селенат- и подобных анионов желательна инертная атмосфера.

При высушивании же гидрогелей нужно считаться с появлением в материале значительной примеси CO_2 . При этом на феррогелях сорбированный углекислый газ превращается в карбонат- или бикарбонат-ионы за счет взаимодействия с водой гидрогеля, что не сопровождается сорбцией катионов натрия. Алюмогели же, очевидно, в процессе осаждения поглощают щелочь, которая затем, за счет сорбции CO_2 , превращается в карбонат или бикарбонат натрия. При осаждении содой алюмогель поглощает из раствора не только молекулы карбоната натрия, но и щелочь.

Литература

1. Schulthess C.P., Belek J.Z. Proton adsorption on a titanium oxide in the presence of bicarbonate // J.Am.Soi Sci. Soc. - 1998. - V. 62. - P. 348-353.
 2. Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs // Langmuir. - 1998. - V. 14. - P. 3556-3564.
 3. Geen A.van, Robertson A.P., Leckie J.O. Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1994. - V.58. - P. 2073-2086.
 4. Hayes K.F., Roe A.L., Brown G.E. a.o. *In situ* X-ray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on $\alpha\text{-FeOOH}$ // Science. - 1987. - V. 238. - P. 783-785.
 5. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III) / СИ. Печенюк, Д.Л. Рогачев, А.Г. Касиков и др. // Журн. неорганической химии. - 1985. - Т.30. - №2. - С. 311-316.
 6. Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. - М.: Мир, 1978. - 558 с.
 7. Печенюк СИ. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах. - Л.: Наука, 1991. - 236 с.
 8. Davis J.A. and Leckie J.O. Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface / II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions // J.Colloid Interface Sci. - 1978. - V.67. - №1. - P. 90-107.
 9. Добош Д. Электрохимические константы. - М.: Мир, 1980.
 10. Печенюк СИ., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В. Сравнительные данные о свойствах гидро- и ксерогелей оксигидроксида железа(III) и хрома(III) // Изв. Челяб. науч. центра. Химия и биоэкология. - 2004. - № 3(24). - С 62-66.
- И. Печенюк СИ., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. Оценка удельного содержания сорбционных центров оксигидроксида железа (III) и циркония (IV) // Изв. РАН. Серия хим. - 2005. - №8. - С. 1736-1741.

Поступила в редакцию 4 октября 2006 г.