

АЛЯМКИНА И. А., НАЧКИНА Л. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.
СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ФОСФАТА
МАГНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ (II)

Аннотация. Получен наноразмерный, микроразмерный и криогранулированный фосфат магния. Определены сорбционные характеристики полученных образцов по отношению к ионам никеля (II) в водных растворах. Установлена структура указанных образцов сорбентов до и после сорбции. Построена изотерма адсорбции ионов никеля (II). Определен механизм сорбции ионов никеля (II) синтезированными образцами. Установлено влияние кислотности среды на сорбционный процесс.

Ключевые слова: сорбция, фосфат магния, физическое модифицирование, сорбционные характеристики, никель (II), механизм сорбции, фотометрический метод, рентгенофазовый метод анализа, ИК-спектроскопический метод анализа, наноразмерный, криогранулированный, микроразмерный.

ALYAMKINA I. A., NACHKINA L. V., CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V. YU.
SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF NANOSIZED MAGNESIUM
PHOSPHATE IN RELATION TO NICKEL (II) IONS

Abstract. Nanosized, micro-sized and cryogranular magnesium phosphate was obtained. The sorption characteristics of the obtained samples with respect to nickel (II) ions in aqueous solutions are determined. The structure of the sorbent samples before and after sorption is established. The adsorption isotherm of nickel (II) ions is made. The mechanism of nickel (II) ions sorption by synthesized samples is determined. The effect of the acidity of the medium on the sorption has been established.

Keywords: sorption, magnesium phosphate, physical modification, sorption characteristics of nickel (II), sorption mechanism, photometric method, X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopic analysis, nanosized, cryogranular, micro-sized.

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является сорбционный метод с применением различных неорганических и органических сорбентов. Сорбционная очистка имеет ряд существенных преимуществ перед другими физико-химическими методами, может быть технически целесообразной и экономически выгодной при создании замкнутых водооборотных систем промышленных предприятий. Эффективность сорбции обусловлена отсутствием вторичных загрязнений, простой реализацией и обслуживанием, возможностью управления процессом, отсутствием потребности в реагентах. Однако сорбционный метод является перспективным при условии,

что применяемый в технологическом процессе очистки адсорбент способен длительное время выполнять свои функции водоочистителя.

К числу перспективных сорбционных материалов для ионов тяжелых металлов относятся фосфаты двухвалентных металлов с низкой растворимостью, которые вступают с ионами металлов в гетерогенные химические реакции. Они отличаются от традиционно применяемых сорбентов достаточно широким интервалом рН (1 – 12) их использования, простотой синтеза.

Сорбционные процессы исследовались статическим методом при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100 при непрерывном перемешивании растворов при комнатной температуре.

Концентрацию ионов Ni^{2+} определяли фотометрически на сканирующем однолучевом спектрофотометре ПЭ-5300ВИ. Кислотность растворов контролировалась с помощью рН-метра ЭКСПЕРТ. ИК-спектры регистрировали на приборе «ИнфАЛЮМ ФТ-02» в интервале волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (таблетки с КВг). Изучение гранулометрического состава проводили с помощью анализатора размера частиц Microtrac NANO-flex. Содержание ионов магния в растворах определяли на ионном хроматографе Shodex ICYK – 421 ($4,6\text{mm I.D} \times 125\text{mm}$) с кондуктометрическим детектором. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре EMPYREAN PANALYTICAL с медным излучением (длина волны $1,5418 \text{ \AA}$). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных.

Криогранулированный фосфат магния, наноразмерный фосфат магния и микроразмерный фосфат магния были получены по известным методикам [1].

Наноразмерный фосфат магния представляет собой белый порошок, средний размер частиц которого, согласно гистограмме распределения частиц по размеру, варьируется в интервале 70 – 500 нм (см. рис. 1). Результаты рентгенофазового анализа показывают, что сорбент не имеет характеристических пиков, что свидетельствует об аморфности его структуры.

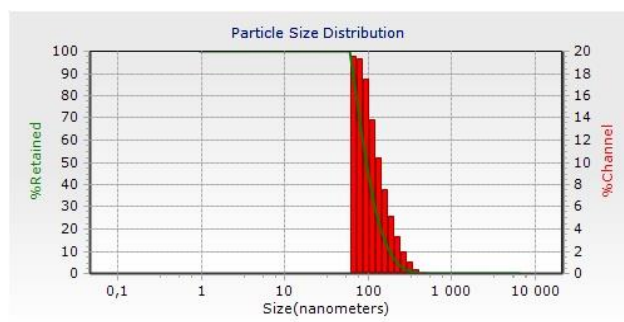


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам для наноразмерного фосфата магния.

Микрогазмерный сорбент представляет собой порошок белого цвета, из гистограммы распределения (см. рис. 2) следует, что средний размер частиц составил 900 – 4000 нм. Рентгенофазовым анализом установлено, что в полученном образце присутствует кристаллическая фаза, соответствующая составу $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

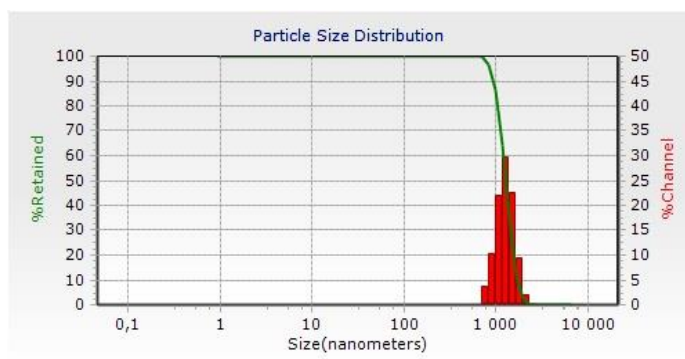


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам для микрогазмерного фосфата магния.

ИК-спектры нано- и микрогазмерного сорбентов практически идентичны по содержанию полос поглощения.

Криогранулированный фосфат магния представляет собой белый порошок, согласно гистограмме распределения частиц по размерам (см. рис. 3) в полученном сорбенте преобладают две фракции частиц со средним размером 100 – 900 нм и 1000 – 5000 нм. Из дифрактограммы следует, что образец имеет аморфную фазу. Весовым методом было определено, что состав криогранулированного фосфата магния соответствует формуле $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

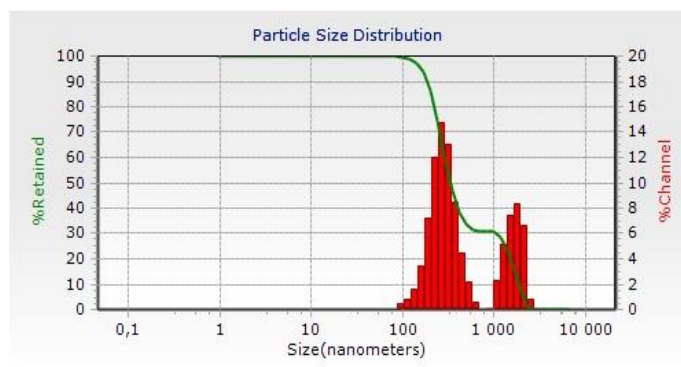


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам для криогранулированного фосфата магния.

Скорость достижения равновесия при сорбции имеет очень важное практическое и теоретическое значение. Из кинетической зависимости сорбции можно определить время, которое необходимо для достижения равновесия в системе «раствор иона металла – сорбент», максимальную емкость сорбента, механизм взаимодействия ионов металлов с

сорбентом, а также оценить возможность и целесообразность практического применения сорбента.

Полученные данные свидетельствуют о том, что сорбция ионов никеля (II) протекает интенсивнее на наноразмерном сорбенте, чем на образцах микроразмерного и криогранулированного сорбентов. Из рисунка 4 видно, что у наноразмерного и смешанного фосфатов магния максимальная сорбция достигается за 30 минут, затем наклон кинетических кривых постепенно выходит на плато, система достигает сорбционного равновесия для наноразмерного сорбента за 2 часа, а для смешанного – за 4 часа. Сорбционное равновесие для криогранулированного фосфата магния, в системе «раствор иона никеля (II) – сорбент», составляет 7 часов.

Сорбционная обменная емкость (СОЕ) для наноразмерного сорбента составляет $68,67 \pm 0,02$ мг/г, для микроразмерного – $46,6 \pm 0,01$ мг/г, для криогранулированного – $34,79 \pm 0,01$ мг/г. Степень извлечения ионов никеля (II) наноразмерным, смешанным и криогранулированным сорбентами соответственно составляет $98,1 \pm 0,1\%$, $66,57 \pm 0,1\%$ и $49,70 \pm 0,1\%$.

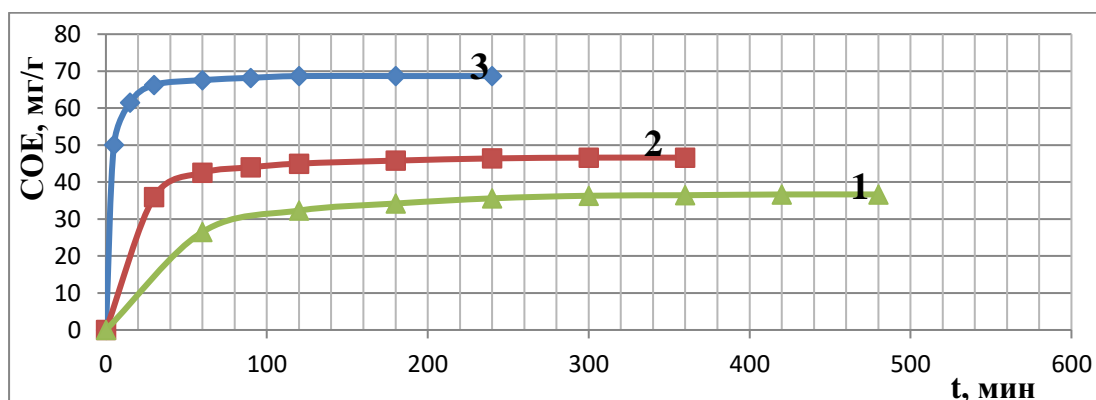


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции никеля (II) полученными образцами фосфата магния: 1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Значительное влияние на процесс сорбции оказывает кислотность среды. Регулируя рН раствора, можно повысить степень извлечения ионов тяжелых металлов сорбционным методом, что важно при решении технологических задач [2].

Изучена зависимость сорбционной способности фосфата магния, полученного различными способами, по отношению к ионам никеля (II) от рН раствора в интервале 3 – 8, представленная на рисунке 5. В интервале рН 1 – 2 наблюдалось растворение фосфата магния.

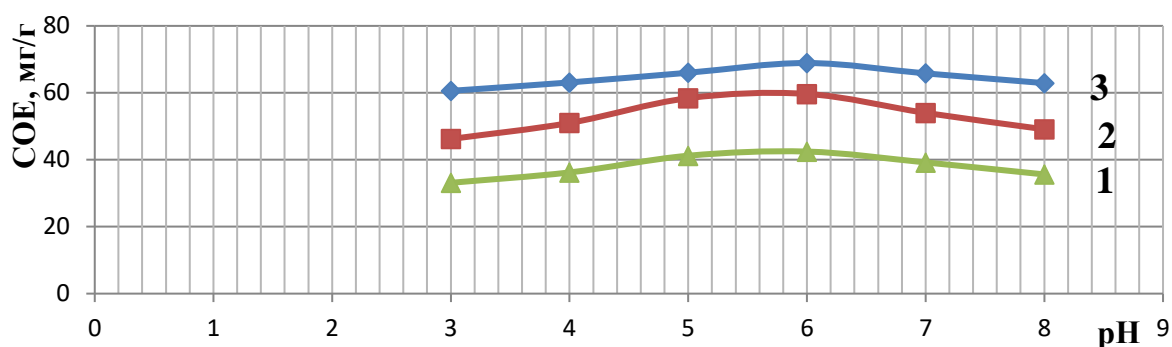
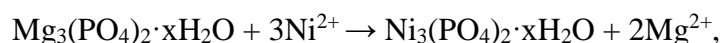


Рис. 5. Влияние pH раствора на сорбцию ионов Ni^{2+} полученными образцами фосфата магния: 1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Из полученных данных следует, что при увеличении значений pH раствора сорбция ионов Ni^{2+} увеличивается. Максимальная сорбция для всех образцов фосфата магния достигается в интервале pH 5 – 6, что соответствует 93,0% степени извлечения ионов Ni^{2+} наноразмерным, 83,71% – микроразмерным и 60,63% – криогранулированным фосфатом магния. По мере увеличения pH раствора (7 – 9) полнота извлечения ионов никеля (II) уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Сорбция ионов Ni^{2+} сопровождалась повышением pH раствора после сорбции, которое объясняется хемосорбционным взаимодействием ионов Ni^{2+} с фосфатом магния. Для доказательства протекания ионообменного и хемосорбционного процессов фильтраты после сорбции анализировались на содержание ионов Mg^{2+} на хроматографе. Результаты расчетов показали, что ионов магния (II) в раствор после сорбции выделилось меньше по сравнению с сорбированными ионами никеля (II). Криогранулированным фосфатом магния сорбировано 424,4 мг/л (7,19 ммоль/л) Ni^{2+} , в фильтрате после сорбции обнаружено 43,32 мг/л Mg^{2+} . Наноразмерным фосфатом магния сорбировано 652,3 мг/л Ni^{2+} (11,06 ммоль/л), в фильтрате после сорбции обнаружено Mg^{2+} 218,68 мг/л. Микроразмерным фосфатом магния сорбировано 586 мг/л Ni^{2+} (9,93 ммоль/л), в фильтрате после сорбции обнаружено ионов Mg^{2+} 153 мг/л. Хемосорбционное взаимодействие можно представить уравнением химической реакции:



где $x = 3$ и 4 , что согласуется с разностью произведений растворимости фосфата магния и никеля (II) ($\text{PP}_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} = 1 \cdot 10^{-13}$; $\text{PP}_{\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2} = 1 \cdot 10^{-23}$).

Количество адсорбированного вещества, определяемое по изотерме адсорбции, является важным параметром, позволяющим определить адсорбционную емкость адсорбента. Анализ изотермы адсорбции дает представление об особенностях процесса адсорбции и эффективности данного адсорбента, что позволяет оценить его практическую целесообразность для поглощения различных веществ из растворов. Адсорбция на границе

«твердое тело – раствор» для разбавленных растворов достаточно хорошо подчиняется уравнению Ленгмюра, поэтому для математической обработки представленных изотерм сорбции (см. рис. 6) была использована данная модель [3].

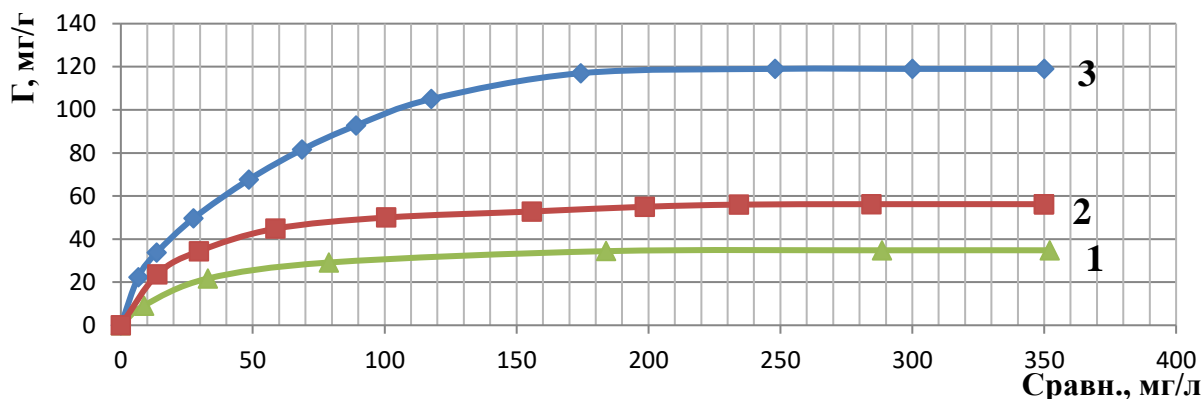


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов никеля (II) образцами фосфатов магния: 1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Полученные изотермы сорбции ионов никеля (II) криогранулированным, микроразмерным и наноразмерным образцами соответствуют мономолекулярной изотерме адсорбции.

Для описания изотермы мономолекулярной адсорбции используют уравнение Ленгмюра [4]:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

где Γ – величина адсорбции (мг/г), Γ_{\max} – максимальная емкость адсорбционного монослоя или максимальная величина адсорбции (мг/г), C – равновесная концентрация ионов Ni^{2+} в растворе (мг/л), K – константа равновесия.

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме (см. рис. 7):

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot K} + \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot C$$

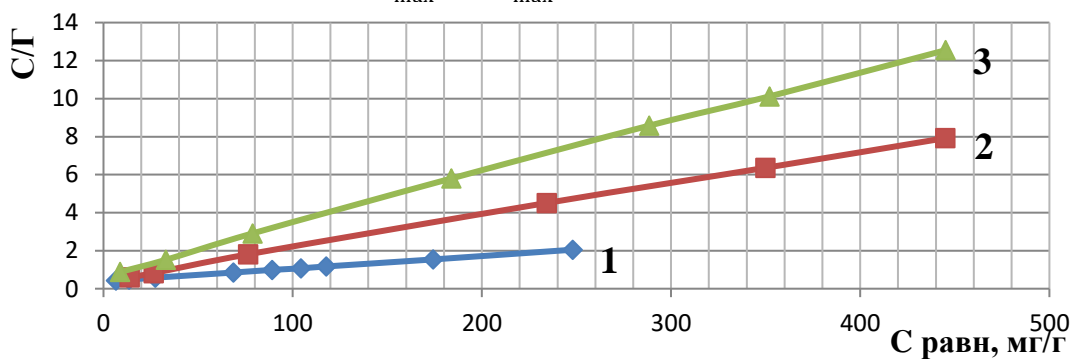


Рис. 7. Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов никеля (II) образцами фосфатов магния: 1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Из таблицы 1 видно, что адсорбционный процесс хорошо описывается моделью Ленгмюра, т.к. величина R^2 для всех типов сорбентов близка к 1.

Таблица 1

Данные, полученные из изотерм Ленгмюра

Название сорбента на основе фосфата магния	Изотерма Ленгмюра			ΔG , кДж
	K	Γ_{\max}	R^2	
Наноразмерный	0,017	120,00	0,9998	- 10,09
Микропористый	0,0399	58,89	0,9996	- 8,19
Криогранулированный	0,0366	37,33	0,9997	- 7,98

Для трех видов сорбентов рассчитано изменение величины стандартной энергии Гиббса по уравнению:

$$\Delta G = - RT \ln k$$

Энергия Гиббса для всех сорбентов величина отрицательная, поэтому сорбция ионов Ni^{2+} наноразмерным, микропористым и криогранулированным сорбентами является самопроизвольным процессом.

Дифрактограмма наноразмерного образца фосфата магния показывает, что аморфная структура после сорбции не сохраняется. Интерпретация дифрактограммы продукта взаимодействия криогранулированного фосфата магния с ионами никеля (II) вызвала затруднение.

Дифрактограммы микропористого образца фосфата магния до и после сорбции ионов никеля (II) практически идентичны.

Ионообменный механизм сорбции подтвержден данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры сорбентов после сорбции ионов никеля (II) отличаются от исходных ИК-спектров до сорбции наличием полос поглощения $862,22 \text{ см}^{-1}$ (наноразмерный), $864,15 \text{ см}^{-1}$ (микропористый), которые можно отнести к антисимметричным валентным колебаниям связи $Ni=O$. В криогранулированном сорбенте данная полоса отчетливо не проявляется [5].

Из полученных результатов следует, что сорбционная способность образцов фосфатов магния по отношению к ионам никеля (II) в изученных условиях выше у наноразмерного фосфата магния, который поглощает до 1032 мг/л ($17,49 \text{ ммоль/л}$) Ni^{2+} из водных растворов. Микропористый фосфат магния поглощает до 555 мг/л ($9,41 \text{ ммоль/л}$) Ni^{2+} , криогранулированный – до 386 мг/л ($6,54 \text{ ммоль/л}$) Ni^{2+} .

Частицы наноразмерного фосфата магния имеют меньший размер, чем микропористый и криогранулированный фосфаты магния, поэтому наноразмерный фосфат

магния имеет большую удельную поверхность и характеризуется высокой эффективностью сорбции и лучшей кинетикой по сравнению с микроразмерным и криогранулированным фосфатами магния. Существенную роль при изучении сорбционных процессов играет способ синтеза сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алосманов Р. М. Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом // Журн. сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 3. – С. 427–432.
2. Мальцева В. С., Сазонова А. В., Роик Б. О. Кинетика сорбции ионов меди (II) из водных растворов нетрадиционными материалами // Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия физика и химия. – 2012. – № 2. – С. 163–166.
3. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Супонина А. П., Крысенко Г. Ф., Якименко Л. В., Кайдалова Т. А. Сорбция ионов Cd^{2+} продуктом щелочной обработки отходов борного производства // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 87, Вып.1. – С. 81–86.
4. Кольцов Л. В. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твердый адсорбент»: Метод. указ. к лаб. работе № 8. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 14 с.
5. Нецкина О. В. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: методическое пособие. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т, 2015. – 17 с.