

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. А. В. Долганов^a, А. В. Баландина^{a,b,*}, Д. Б. Чугунов^a, А. С. Тимонина^a,
Л. А. Климаева^a, В. В. Шиндина^a, А. В. Князев^b

^a Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430005 Саранск, Россия

^b Университет Лобачевского. Химический факультет, 603950 Нижний Новгород, Россия

*e-mail: balandina.av@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Детально изучен процесс адсорбции фторид-ионов композиционным материалом на основе оксида алюминия и целлюлозы. На основе изотерм адсорбции Ленгмюра вычислены константы адсорбционного равновесия K , параметр Γ_{∞} и ΔG_{0ad} . Определены сорбционные характеристики, а также кинетика и механизм протекающих процессов. Показана высокая сорбционная способность композиционным материалом на основе оксида алюминия и целлюлозы по сравнению с ранее описанными сорбентами.

Ключевые слова: целлюлоза, оксид алюминия, фтор, АСО-технология, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453720100076

С развитием цивилизации загрязнение водных ресурсов стало основной проблемой, требующей срочного решения [1]. В настоящее время в России и в мировой практике продолжается использование воды с достаточным содержанием фтора, а для ее обезфторирования используют различные фильтры, в которых сорбенты имеют низкий ресурс потребления, низкую абсорбционную емкость и очень высокую стоимость. Питьевая вода с высоким содержанием фтора вредна для здоровья человека [2]. Долгосрочное употребление воды с избытком фтора может привести к деструкции эмали зубов у детей и деформации конечностей у взрослых [3]. Различные методы удаления фтора имеют свои ограничения, но метод адсорбции считается наиболее перспективным методом благодаря его простоте использования и низкой стоимости [4]. В последние годы для удаления ионов фтора из воды активно изучается использование оксида алюминия, поскольку он имеет мезопористую структуру и низкую токсичность [5–8]. Однако все сорбенты на основе оксида алюминия обладают существенным недостатком – невысокой сорбционной емкостью. Поиск новых сорбентов, содержащих оксид алюминия и обладающих высокими значениями сорбцион-

ной емкости, в настоящее время представляет актуальную задачу. В данной работе предложено использовать в качестве сорбента тонкие пленки (100 нм) из оксида алюминия, нанесенные на поверхность кристаллической микроцеллюлозы. Для полученного композиционного материала подробно изучены кинетические и термодинамические параметры процесса сорбции фторид-ионов из воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали микрокристаллическую целлюлозу, на которую с помощью технологии АСО наносили пленку Al_2O_3 различной толщины. Принцип нанесения тонких пленок методом АСО заключается в следующем. Подложка, находящаяся в вакуумной камере, при рабочей температуре подвергается поочередно воздействию двух реагентов (прекурсоров), которые находятся в виде пара. Прекурсоры, реагируя только на поверхности подложки, образуют монослой тонкопленочного соединения, которое образовалось в результате проводимых реакций. Толщина нанесенных слоев определялась по ранее полученным калибровочным графикам [9].

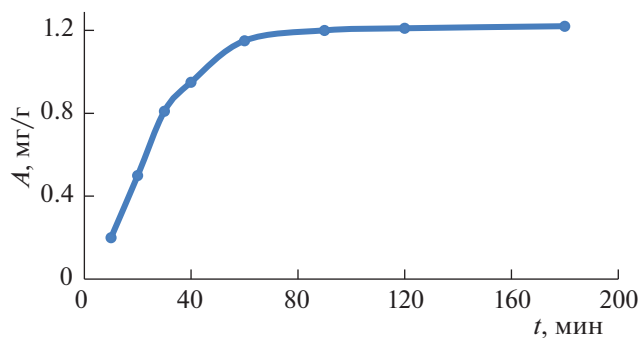


Рис. 1. Адсорбционная емкость фторид-ионов в зависимости от продолжительности адсорбции.

При нанесении пленки оксида алюминия (Al_2O_3) в качестве прекурсоров использовали триметилалюминий ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ – ТМА) и воду (H_2O), температура реактора 100°C . Этот процесс хорошо изучен – рост пленки идет за счет самоограниченных реакций, и алюминийсодержащий прекурсор обладает высокой реакционной способностью [10]. Модельный раствор фторид-ионов определенной концентрации готовили путем разбавления стандартного образца ГСО 7261-96.

Эксперименты до адсорбции проводили в стационарном режиме. Образцы сорбента массой от 0.01 до 0.02 г вводили в раствор фторид-ионов с концентрацией 5 мг/л и перемешивали в течение 1 ч при скорости 200 об./мин на орбитальном шейкере Biosan PSU-10i. После достижения равновесия массовую концентрацию фторид-ионов измеряли фотометрическим методом по ГОСТ 4386-89 на УФ-видимом спектрофотометре UV-1800 SHIMADZU. С помощью метода атомно-адсорбционной спектроскопии определяли содержание оксида алюминия, нанесенного на целлюлозу (от 41.40 до 66.94 мас. % в зависимости от слоя сорбента). Каждый эксперимент проводили трижды при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Стандартное отклонение измерений $\pm 2\%$.

Далее расчет адсорбционной емкости вели в пересчете на оксид алюминия по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} V, \quad (1)$$

где A – адсорбционная емкость сорбента, мг/г; C_0 – начальная концентрация фторид-ионов в растворе, мг/л; C – равновесная концентрация фторид-ионов в растворе после сорбции, мг/л; m – масса сорбента в пересчете на Al_2O_3 , г; V – объем раствора, из которого ведется сорбция, л [11].

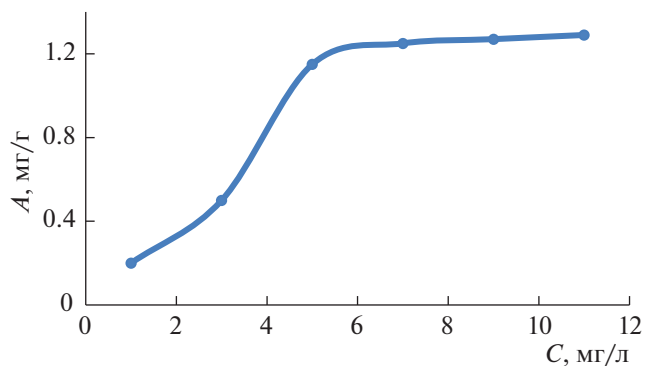


Рис. 2. Изотерма адсорбции фторид-ионов из модельного раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выбора времени адсорбции, при котором достигается сорбционное равновесие, была изучена зависимость величины адсорбции фторид-ионов от продолжительности процесса. Концентрация и объем исходного раствора фторид-ионов составили 5 мг/л и 10 мл соответственно. Полученная зависимость представлена на рис. 1. Видно, что в первые 40–50 мин эксперимента реакция завершается на 80–90%. Оптимальная продолжительность адсорбции составляет 60 мин. На рис. 2 представлена зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации. Как видно, изотерма адсорбции имеет Ленгмюровский тип, описываемый уравнениями Ленгмюра в стандартном и линейном виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty KC}{1 + KC}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty KC}, \quad (3)$$

где Γ_∞ – величина максимальной адсорбции, мг/г; K – постоянная, характеризующая сродство адсорбируемого вещества к поверхности адсорбента; C – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, мг/л.

Для вычисления параметров адсорбции строится зависимость в координатах $1/\Gamma - 1/C$ (рис. 3), после чего вычисляются константы Γ_∞ и K . Из уравнения (3) следует, что отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/\Gamma_\infty$, а тангенс угла между прямой и осью абсцисс равен $1/\Gamma_\infty K$ [12]. Как видно из представленной изотермы, она хорошо подвергается линеаризации в координатах Ленгмюра, коэффициент достоверности аппроксимации имеет высокое значение. Определенные из рис. 3 ранее указанным способом константы адсорбции Ленгмюра Γ_∞ и K равны 0.00025 и 9302 соответственно.

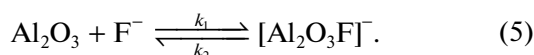
После подстановки вычисленных констант адсорбции в уравнение Ленгмюра (2) получено сле-

дующее уравнение, описывающее зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбтива:

$$\Gamma = \frac{2.3255C}{1 + 9303C}. \quad (4)$$

Равновесная концентрация, при которой адсорбция стремится к предельному значению, составляет 5–11 мг/л. Следовательно, при определенном соотношении объема и массы сорбента найден оптимальный интервал концентрации, выше которого адсорбция неэффективна.

Для практического использования полученных результатов необходимо получить кинетические данные о процессах адсорбции фтора. В связи с этим использовано представление о реакции адсорбции как об обратимой реакции первого порядка [13]:



В этой реакции k_1 – константа скорости прямой реакции (адсорбции), k_2 – константа скорости обратной реакции (десорбции). В соответствии с кинетикой обратимых химических реакций первого порядка, скорость такой реакции будет равна:

$$-dx/dt = v_1 - v_2 = k_1(a - x) - k_2(b + x), \quad (6)$$

где v_1 и v_2 – скорости прямой и обратной реакции соответственно; k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно; a и b – исходные количества вещества; x – количество вещества, прореагировавшего к моменту времени t . Решение уравнения (6) имеет вид:

$$k = (1/t) \ln(x_\infty / (x_\infty - x)), \quad (7)$$

где k – эффективная константа скорости реакции, равная сумме констант скоростей прямой (k_1) и обратной (k_2); x_∞ – количество прореагировавшего вещества к моменту достижения равновесия.

Графическое решение уравнения (8) в координатах $\frac{\ln(C_0 - C_\infty)}{C - C_\infty} - t$ позволяет определить эффективную константу $k = k_1 + k_2$:

$$\begin{aligned} kt &= (k_1 + k_2)t = \\ &= \ln \left(C_0 - \frac{C_\infty}{(C_0 - C_\infty) - (C_0 - C)} \right) = \\ &= \frac{\ln(C_0 - C_\infty)}{C - C_\infty}, \end{aligned} \quad (8)$$

где C_0 – исходная концентрация, мг/л; C_∞ – концентрация в момент наступления адсорбционного равновесия, мг/л; C – концентрация в момент времени t , мг/л. С другой стороны, известно, что $k_1/k_2 = K_c$, где K_c – константа равновесия. Совместное решение этих уравнений позволяет рас-

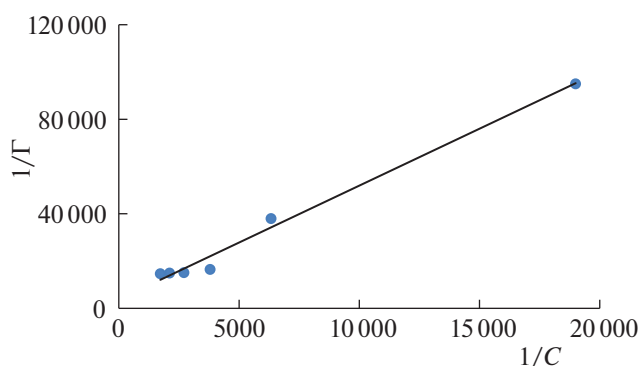


Рис. 3. Изотерма адсорбции фторид-ионов в координатах линеаризации.

считать отдельно константы k_1 и k_2 . Константа равновесия химической реакции может быть найдена как

$$K_c = \frac{C_\infty}{C_0 - C_\infty}. \quad (9)$$

Рассчитанные таким образом константы k_1 и k_2 при разных температурах позволяют рассчитать энергии активации прямой и обратной реакции (адсорбции и десорбции) по уравнению Аррениуса.

Для вычисления кинетических характеристик процессов адсорбции были проведены эксперименты по изучению изменения концентрации адсорбтива от времени адсорбции. Полученные результаты представлены на рис. 4 в виде кинетических кривых [14]. Адсорбция проводилась в интервалах температур от 10 до 37°C. Как видно из рис. 4, скорость реакции адсорбции максимальна в первые 20 мин, и система приближается к равновесию ближе к 60 мин. Обработка полученных данных в координатах уравнения (8) представлена на рис. 5.

Так как кинетика химических реакций хорошо описывает реакции до неполного их завершения, то для анализа и построения логарифмической зависимости использовался именно тот участок, когда реакция протекала на 70–80%. На рис. 4 этот участок соответствует временному интервалу от 0 до 30 мин. Как видно из рис. 5, логарифмические зависимости имеют линейный характер, что доказывает протекание адсорбции ионов в виде реакции первого порядка.

Эффективная (суммарная) константа скорости реакции k определяется из анаморфоз как тангенс угла наклона прямой. Рассчитанные значения k_1 и k_2 приведены в табл. 1.

С возрастанием температуры наблюдается увеличение констант скоростей реакции как прямой, так и обратной. Это может свидетельствовать об активированном характере адсорбции фторид-ионов на поверхности сорбента на осно-

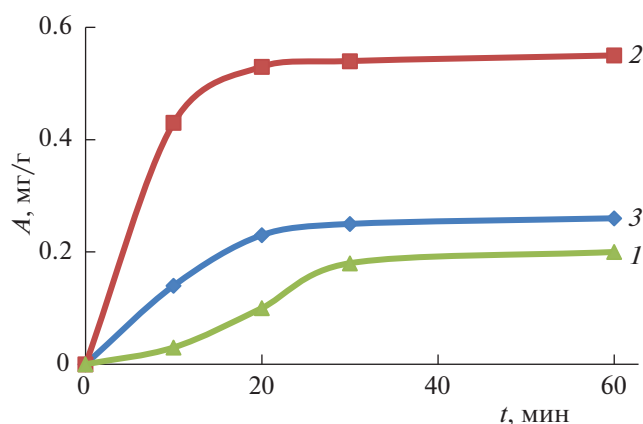


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции фторид-ионов при различных температурах: 1 – 10, 2 – 25, 3 – 37°C.

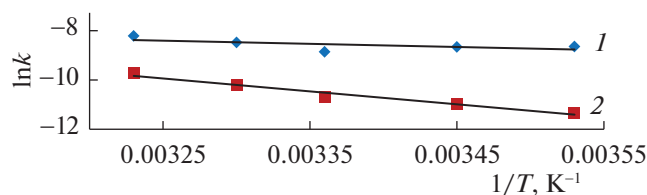


Рис. 6. Зависимости логарифмов констант скоростей адсорбции (1) и десорбции (2) от обратной температуры.

ве целлюлозы, модифицированной нанослоем оксида алюминия. Для расчета энергий активации адсорбции и десорбции строится зависимость логарифмов указанных выше констант от обратной температуры (рис. 6).

Зависимости k_1 и k_2 изученных процессов от температуры удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса. Энергия активации находится из тангенса угла прямолинейной зависимости по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_{\text{акт}}}{R}. \quad (10)$$

Энергия активации адсорбции составила 10.25 кДж/моль, а энергия активации десорбции

Таблица 1. Константы скорости реакций адсорбции и десорбции фторид-ионов

T, K	K_c	$k_1 \times 10^{-4}, \text{c}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-5}, \text{c}^{-1}$
283	15.67	1.78	1.20
298	7.33	2.25	1.43
310	4.55	2.73	6.10

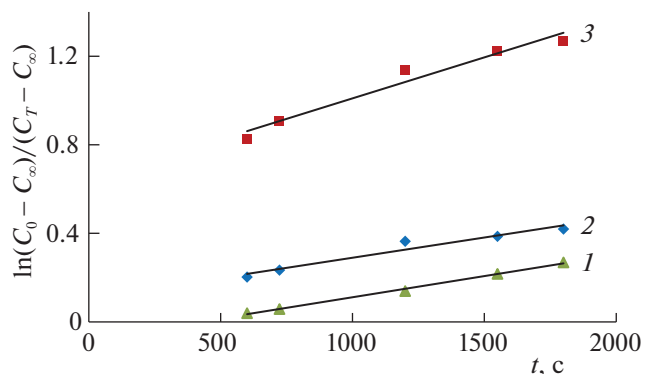


Рис. 5. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых процесса адсорбции фторид-ионов при различных температурах: 1 – 10, 2 – 25, 3 – 37°C.

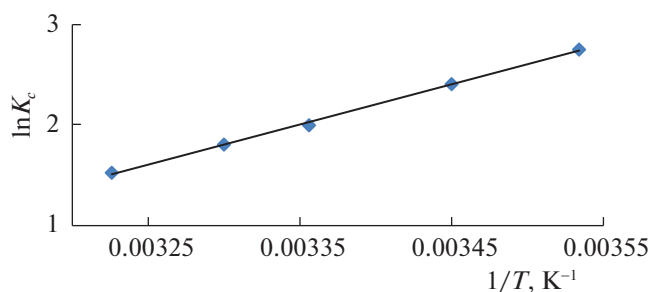


Рис. 7. Логарифмическая зависимость констант равновесия реакции адсорбции фторид-ионов от обратной температуры.

равна 42.63 кДж/моль. Энергия активации процесса десорбции выше энергии активации процесса адсорбции, что характерно для ионной адсорбции.

Для полного представления адсорбции фторид-ионов, рассчитаны следующие термодинамические параметры: ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 [15]. Расчет ΔH^0 производился графическим способом по уравнению изобары в координатах $\ln K_c - 1/T$ (рис. 7):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + C. \quad (11)$$

Энтальпия адсорбции определялась по данным рис. 7:

$$\Delta H^0 = -R \operatorname{tg} \alpha. \quad (12)$$

Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали по формуле Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c. \quad (13)$$

Определив ΔG^0 и ΔH^0 , рассчитали энтропию процесса адсорбции ΔS^0 :

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции фторид-ионов

T, K	K_c	ΔH^0 , кДж/моль	$-\Delta G^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/(моль К)
283	15.67	-33.53	6.47	95.62
298	7.33		4.93	95.97
310	4.55		3.87	95.69

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (14)$$

Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что адсорбция фторид-ионов эффективно протекает при пониженных температурах, процесс экзотермический. Отрицательная величина энтропии указывает на то, что в ходе процесса адсорбции образуется комплекс AlF_6^{3-} , в котором система более упорядоченная, ион металла находится в растворе. Незначительные отличия энтропии адсорбции фторид-ионов могут указывать на то, что адсорбционный комплекс имеет одно и то же строение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что адсорбция фторид-ионов – процесс экзотермический и эффективно протекает при пониженных температурах. Оптимальная продолжительность адсорбции составляет 60 мин, а ее изотерма проявляет склонность к линейности в координатах Ленгмюра, коэффициент достоверности аппроксимации имеет достаточно высокое значение (99.9). Адсорбция фторид-ионов протекает по реакции первого порядка. Энергия активации процесса десорбции выше энергии активации процесса адсорбции, что характерно для ионной адсорбции. В ходе процесса выявлено, что образуется комплекс AlF_6^{3-} , на это указывает отрицательная величина энтропии. Незначительные отличия энтропии адсорбции фторид-ионов могут указывать на то, что адсорбционный комплекс имеет одно и то же строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality: Recommendations. World Health Organization. Geneva, Switzerland, 2004. 540 p.
2. Spittle B. // Fluoride. 2019. V. 52. P. 7.
3. Nayak B.B., Roy M.M., Das B. et al. // Clinic. Toxicol. 2009. V. 47. P. 292.
<https://doi.org/10.1080/15563650802660349>
4. Mondal P., George S. A Review on Adsorbents Used for Defluoridation of Drinking Water// Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 2014. V. 14. № 2. P. 195.
<https://doi.org/10.1007/s11157-014-9356-0>
5. Ma Z., Zhang Q., Weng X. et al. // J. Water Reuse and Desalin. 2018. V. 8. P. 479.
<https://doi.org/10.2166/wrd.2017.037>
6. Sabu U., Rashad M., Logesh G. et al. // Ceramics Int. 2018. V. 44. P. 4615.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.173>
7. Yang C., Gao L., Wang Y. et al. // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 197. P. 156.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.010>
8. Yami T.L., Du J., Brunson L.R. et al. // Int. J. Life Cycle Ass. 2015. V. 20. P. 1277.
<https://doi.org/10.1007/s11367-015-0920-9>
9. Nishchev K.N., Novopolitsev M.I., Ruzavina N.A. et al. // Proc. 14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, BALD 2016–24 March. 2017. P. 13–14; 14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, BALD 2016. St. Petersburg; Russian Federation; 2–4 October 2016.
<https://doi.org/10.1109/BALD.2016.7886524>
10. Малыгин А.А. // Рос. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3. С. 87.
11. Maranescu B., Lupa L., Visa A. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 481. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.067>
12. Ординарцев Д.П., Свиридов А.В., Свиридов В.В. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. “Металлургия”. 2016. Т. 16. № 2. С. 14.
<https://doi.org/10.14529/met160202>
13. Subramani B.S., Shrihari S., Manu B., Babunarayan K.S. // J. Environ. Manage. 2019. V. 246. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.122>
14. Darezereshki E., Darban A. Khodadadi, Abdollahy M., Jamshidi-Zanjani A. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manage. 2018. V. 10. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.04.002>
15. Baghdadi M., Ghaffari E., Aminzadeh B. // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 3309.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.034>