

УДК 66.081:546.817'47/49:661.365.5:546.821

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ КАТИОНОВ Pb^{2+} И Cd^{2+} ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА(IV)

© 2021 г. Р. И. Корнейков¹, *, В. И. Иваненко¹, С. В. Аксенова¹, А. А Широкая¹, А. И. Новиков¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 2ба, Мурманской обл., Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: r.korneikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

Показана возможность применения материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) для сорбционного извлечения из растворов катионов тяжелых металлов. Определены сорбционные характеристики ионитов по отношению к катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} . Исследована сорбционная активность фосфатотитановых материалов к катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} во времени, установлена зависимость средства матрицы от ионного радиуса катионов металлов. Экспериментально определены оптимальные условия эффективного применения ионообменных материалов для извлечения из растворов катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} (отношение жидкой и твердой фаз, pH).

Ключевые слова: сточные воды, тяжелые металлы, свинец, кадмий, сорбенты, оксогидроксофосфаты титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X21110063

ВВЕДЕНИЕ

С деятельностью предприятий горнодобывающей и перерабатывающей промышленности помимо шлаковых отходов, разнообразных шламов, газовых выбросов связано образование в огромном количестве сточных вод, содержащих катионы тяжелых металлов (ТМ), количество которых может превосходить существующие нормативы (предельно допустимые концентрации) в сотни и тысячи раз [1–3]. Катионы ТМ характеризуются тем, что способны накапливаться в живых объектах экосистем и передаваться по пищевым цепям, оказывая негативное влияние на жизнедеятельность организмов [1, 4]. Поэтому такие стоки требуют незамедлительной переработки с целью их очистки от высокотоксичных катионов ТМ. Для извлечения из промышленных растворов катионов ТМ предложены такие технологические методы, как экстракция, электрокоагуляция, химическое или реагентное осаждение, адсорбция и др. [5–8]. Однако, несмотря на экономичность и простоту эксплуатации, эти методы имеют недостатки. Применение экстракционных процессов ограничено из-за растворимости экстрагентов, в результате чего может осуществляться вторичное загрязнение очищаемых растворов [9]. Использование остальных методов связано с образованием многокомпонентных плохотостаивающих

и труднофильтруемых осадков, что осложняет их дальнейшую переработку или утилизацию [10–13]. Для извлечения катионов токсичных металлов перспективны методы ионного обмена [14]. Среди ионитов интерес могут представлять соединения на основе аморфных оксогидроксофосфатов титана(IV) с мольным соотношением $P : Ti \leq 1$, обладающие высокими сорбционными характеристиками, обеспечивающие надежную иммобилизацию сорбированного высокотоксичного сорбата и безопасность в течение длительного хранения [15].

Поэтому цель работы заключалась в изучении сорбционной активности сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) различного состава в отношении некоторых катионов ТМ, в частности свинца и кадмия, при различных условиях, а также поиск оптимальных условий их применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) осуществляли предварительным осаждением из титансодержащего реагента прекурсора $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$, его отделением от маточного раствора с последующими обработкой ортофосфорной кислотой и сушкой при комнатной

Таблица 1. Составы полученных сорбентов

Содержание, мас. %			Состав
TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	
42.70	33.70	23.60	TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O
34.01	30.25	35.74	TiOHPO ₄ · 4.16H ₂ O

температуре. В результате сформированы рентгеноаморфные оксогидроксофосфаты титана(IV) [16, 17]. Содержание фосфора в составе полученных сорбционных материалов определяли фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107), титана – атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами. Соотношение аквалигандов, гидроксильных и гидрофосфатных групп определяли, сопоставляя данные химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Для ДТА твердых фаз использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М (эталонном выступал прокаленный оксид алюминия). ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина-платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С мин на воздухе. Удельную поверхность воздушно-сухого исходного сорбента ($S_{уд}$) определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micrometritics. Распределение по размерам частиц (PSD) определяли методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-201 фирмы Shimadzu. Содержание катионов ТМ в растворах, а также в отработанных сорбционных материалах при их вскрытии определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 DRC-е фирмы Perkin Elmer. Погрешность измерений не превышала 4%. Ионообменный процесс на оксогидроксофосфатах титана осуществляли в статических условиях при эквивалентных концентрациях катионов свинца и кадмия в монокомпонентных растворах, различных отношениях жидкой и твердой фаз (Ж : Т) и равновесных значениях рН. Корректировку равновесных значений рН сорбции осуществляли раствором гидроксида лития, обладающего значительно меньшим размером ионного радиуса (r) по сравнению с катионами ТМ (r (Å): Li⁺ – 0.78; Pb²⁺ – 1.32; Cd²⁺ – 1.03) [18]. Такая разница в значениях r должна существенно снизить при сорбции конкуренцию со стороны катионов лития к ТМ. Значения рН контролировали рН-метром Анион 7000. Индикаторным электродом служил

селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1М3. Значения ионообменной емкости (ИОЕ) определяли при рН 6. Для этого навеска сорбента помещалась в емкость с раствором соответствующего катиона металла в 10%-ном избытке (мг-экв) по отношению к содержанию HPO₄²⁻-групп в навеске образца.

Степень извлечения катионов ТМ из растворов (R) рассчитывали согласно уравнению: $R = (V_x/V_{исх}) \times 100\%$, где V_x – количество извлеченного фосфаттитановой матрицей катиона металла, $V_{исх}$ – исходное количество катиона металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d) рассчитывали по уравнению: $K_d = A\alpha/(100 - A)$, где A – процентное содержание сорбированного катиона металла, α – отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассчитаны составы синтезированных сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) согласно результатам химического метода анализа, ДТА и ТГА, представленные в табл. 1. Образцы содержат разное количество функциональных гидрофосфатных групп (HPO₄²⁻), участвующих в процессах ионного обмена, что обусловлено разным соотношением катионов титана и гидрофосфатных групп на стадии фосфатирования свежесажженного TiO(OH)₂ · n H₂O при получении данных сорбционных материалов. Перед исследованием ионообменных свойств в отношении катионов свинца и кадмия иониты подвергали размолу и ситованию. В табл. 2 представлены физические характеристики полученных соединений.

Из определенных физических характеристик следует, что образец с меньшим содержанием функциональных групп обладает несколько большими удельной поверхностью и диапазоном распределения по размерам частиц. Возможно, это связано с тем, что в состав сорбента входит гидратированный диоксид титана(IV), обладающий большей дисперсностью по сравнению с гидрофосфатом оксотитана(IV). Это подтверждается физическими параметрами свежес-

Таблица 2. Физические свойства синтезированных сорбентов

Состав сорбента	$S_{уд}$, м ² /г	PSD, мкм
TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O	18.99	4–15
TiOHPO ₄ · 4.16H ₂ O	13.89	7–20

Таблица 3. Значение ИОЕ фосфатотитановых сорбентов по катионам ТМ (рН 6)

Катион		Pb ²⁺	Cd ²⁺
TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O	ИОЕ, мг-экв/г	3.491	3.078
	ИОЕ _{теор} /ИОЕ _{эксп}	0.740	0.652
TiOHPO ₄ · 4.16H ₂ O	ИОЕ, мг-экв/г	4.247	4.212
	ИОЕ _{теор} /ИОЕ _{эксп}	0.997	0.989

осажденного из титансодержащего реагента прекурсора TiO(OH)₂ · nH₂O, отделенного от маточного раствора и просушенного при комнатной температуре ($S_{уд} = 44.58$ м²/г). Указанные в табл. 2 показатели ($S_{уд}$ и PSD) могут способствовать более эффективному протеканию процесса ионного замещения на сорбентах указанного состава.

Определены ионообменные характеристики синтезированных материалов по отношению к катионам свинца и кадмия. В табл. 3 представлены экспериментально найденные значения ионообменной емкости (ИОЕ_{эксп}) для сорбентов по Pb²⁺ и Cd²⁺, а также отношение ИОЕ_{эксп} и теоретически рассчитанной емкости (ИОЕ_{теор}) для каждого состава образца.

Из табл. 3 видно, что образец с низким содержанием функциональных ионообменных групп обладает существенно различающимися значениями ИОЕ_{эксп} и ИОЕ_{теор} в отличие от образца с мольным соотношением фосфора к титану, равным 1. Возможно, это связано с меньшей доступностью гидрофосфатных групп для катионов ТМ в процессе ионного замещения вследствие присут-

ствия в составе образца титанооксидной составляющей. Достоверность экспериментально найденных значений ИОЕ_{эксп} и рассчитанных теоретически возможных для данных составов сорбентов ИОЕ_{теор} подтверждают результаты химического анализа предварительно отмытых от маточного раствора и высушенных при комнатной температуре отработанных образцов (табл. 4). Также из табл. 4 видно, что в составах сорбентов отсутствуют катионы лития, что подтверждает предположение о слабой конкурентной активности Li⁺ по отношению к Pb²⁺ и Cd²⁺ вследствие существенной разницы ионных радиусов катионов щелочного и тяжелых металлов.

Проведены исследования по извлечению катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ фосфатотитановыми матрицами в зависимости от соотношения жидкой и твердой фаз (табл. 5, 6). Установлено, что с уменьшением соотношения Ж : Т происходит увеличение степени извлечения для всех катионов ТМ и значений коэффициентов распределения. Наиболее оптимальное соотношение жидкой и твердой фаз для сорбции ТМ – 100.

Таблица 4. Составы отработанных сорбентов

Состав, мас. %				
TiO ₂	P ₂ O ₅	PbO	CdO	H ₂ O
TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} · 1.89H ₂ O				
31.56	24.71	28.70	–	15.03
36.59	28.61	–	16.82	17.98
TiOHPO ₄ · 4.16H ₂ O				
23.97	21.30	33.48	–	21.25
27.65	24.57	–	21.96	25.82

Таблица 5. Зависимость R и K_d по катионам Pb²⁺ и Cd²⁺ на сорбенте TiOHPO₄ · 4.16H₂O от соотношения жидкой и твердой фаз

Ж : Т	Остаточное содержание, г/л		R , %		K_d , мл/г	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
100	0.0012	0.0520	99.8	84.6	56600	550
300	0.0082	0.143	98.8	57.7	24600	410
500	0.043	0.194	93.7	42.6	7400	370

Примечание. Исходное содержание (г/л): Pb²⁺ – 0.680, Cd²⁺ – 0.338; pH сорбции 2.

Таблица 6. Зависимость R и K_d по катионам Pb²⁺ и Cd²⁺ на сорбенте TiO(OH)_{0.24}(HPO₄)_{0.88} · 1.89H₂O от соотношения жидкой и твердой фаз

Ж : Т	Остаточное содержание, г/л		R , %		K_d , мл/г	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
100	0.0017	0.075	99.8	77.8	39900	350
300	0.0203	0.165	97.0	51.2	9700	315
500	0.0667	0.222	90.2	34.3	4600	260

Примечание. Исходное содержание (г/л): Pb²⁺ – 0.680, Cd²⁺ – 0.338; pH сорбции 2.

Ионообменное извлечение катионов ТМ ограничено и конкурентной активностью ионов водорода в отношении ТМ в этой области pH. Сорбционные матрицы обладают большей селективностью в отношении катионов свинца в сравнении с катионами кадмия, о чем свидетельствуют экспериментально полученные значения коэффициентов распределения (табл. 5 и 6). Связано это с разницей в размерах ионного радиуса. Иониты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) обладают повышенным сродством к более крупным катионам металла ($r_{Pb} > r_{Cd}$). Изучено ионообменное извлечение катионов ТМ на титанофосфатных матрицах во времени при оптимальном значении

Ж : Т = 100 (при данном содержании катионов металлов) и pH 2.

Как видно из рис. 1 и 2, характер и скорость установления равновесия при сорбции катионов ТМ одинаковы для обоих образцов. За 30 мин репульпирования суспензии в процессе ионного замещения протонов функциональных групп на катионы металлов извлекается свыше 95% Pb²⁺ и несколько меньше Cd²⁺ – около 70%.

Изучено влияние равновесных значений pH сорбции на извлечение из растворов катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ фосфатами титана(IV) (табл. 7, 8). Из табл. 7 и 8 видно, что при увеличении равновесных значений pH сорбции происходит существенное

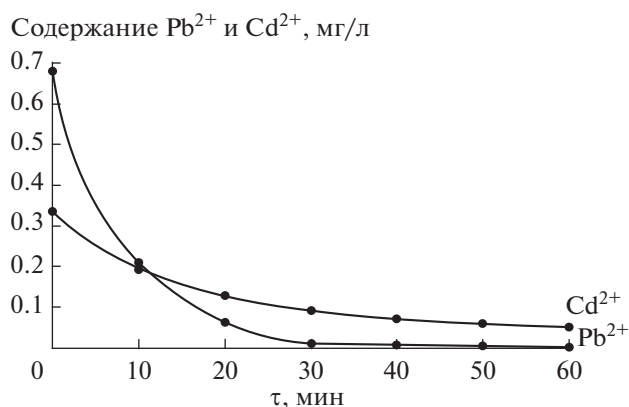
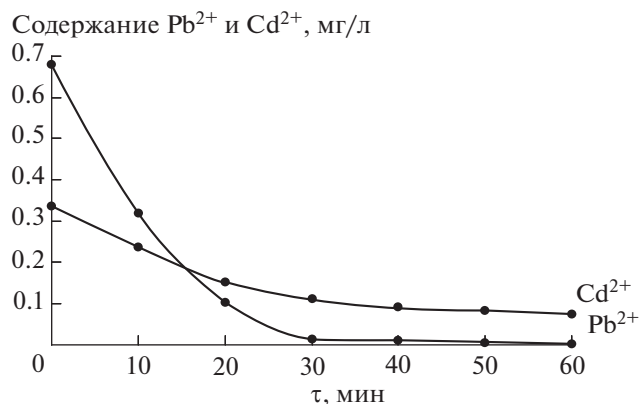
**Рис. 1.** Извлечение во времени катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ из растворов сорбентом состава TiOHPO₄ · 4.16H₂O.**Рис. 2.** Извлечение во времени катионов Pb²⁺ и Cd²⁺ из растворов сорбентом состава TiO(OH)_{0.24}(HPO₄)_{0.88} · 1.89H₂O.

Таблица 7. Зависимость R и K_d по катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} на сорбенте $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$ от значений pH сорбции

pH	Остаточное содержание, г/л		R , %		K_d , мл/г	
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
2	0.0012	0.052	99.8	84.6	56600	550
4	0.00014	0.0012	~100	99.6	485600	28000
6	0.00007	0.0001	~100	~100	971000	337900

Примечание. Исходное содержание (г/л): Pb^{2+} – 0.680, Cd^{2+} – 0.338; Ж : Т = 100.

Таблица 8. Зависимость R и K_d по катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} на сорбенте $TiO(OH)_{0.24}(HPO_4)_{0.88} \cdot 1.89H_2O$ от значений pH сорбции

pH	Остаточное содержание, г/л		R , %		K_d , мл/г	
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
2	0.0017	0.075	99.8	77.9	39900	350
4	0.00029	0.0035	~100	99.0	234000	9600
6	0.00014	0.0009	~100	99.7	485600	37500

Примечание. Исходное содержание (г/л): Pb^{2+} – 0.680, Cd^{2+} – 0.338; Ж : Т = 100.

повышение выделения катионов свинца и кадмия из раствора. Максимальное извлечение наблюдается при pH 6. Связано это с отсутствием в этой области конкуренции со стороны ионов водорода, а также с усилением подвижности протона HPO_4^{2-} -групп сорбентов.

Таким образом, показана возможность применения высокоэффективных сорбционных материалов на основе оксигидрофосфатов титана(IV) для извлечения из сточных вод катионов ТМ, в частности свинца и кадмия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность применения сорбентов на основе оксигидрофосфатов титана(IV) для извлечения из сточных вод предприятий горнодобывающей и перерабатывающей промышленности высокотоксичных катионов ТМ, в частности Pb^{2+} и Cd^{2+} . Установлено, что фосфатотитановые иониты обладают высокими сорбционными характеристиками в отношении ионов свинца и кадмия. Полученный гранулометрический состав ионитов обеспечивает высокую эффективность ионнообменного процесса при замещении ионов водорода функциональных групп на катионы металла. Экспериментально показано, что с понижением соотношения жидкой и твердой фаз повышаются степень извлечения катионов металлов и значения коэффициентов распределения. Установлено, что увеличение равновесного значения pH способствует повышению сорбционного извлечения катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} фосфатами титана(IV). Селективность сорбционной матрицы к ка-

тионам металлов определяется размерами их ионных радиусов. Средство ионита выше к более крупному катиону металла.

Определены оптимальные условия эффективного применения фосфатотитановых сорбентов для извлечения катионов свинца и кадмия: отношение жидкой и твердой фаз – 100 (при данном содержании ТМ), равновесное значение pH сорбции – 6.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mohmood I., Lopes C.B., Lopes I., Ahmad I., Duarte A.C., Pereira E.* Nanoscale Materials and Their Use in Water Contaminants Removal – a Review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. V. 20. № 3. P. 1239–1260. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1415-x>
2. *Novais R.M., Carvalheiras J., Seabra M.P., Pullar R.C., Labrincha J.A.* Highly Efficient Lead Extraction from Aqueous Solutions Using Inorganic Polymer Foams Derived from Biomass fly Ash and Metakaolin // *J. Environ. Manage.* 2020. № 272. P. 111049. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111049>
3. *Mohammed A.A., Selman H.M., Abukhanefer G.* Liquid Surfactant Membrane for Lead Separation from Aqueous Solution: Studies On Emulsion Stability and Extraction Efficiency // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 6. P. 6923–6930. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.021>

4. *Chandra R., Yadav S.* Phytoremediation of Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb and Zn from Aqueous Solution Using Phragmites Communis, Typha Angustifolia and Cyperus Esculentus // *Int. J. Phytoremedi.* 2011. № 13. P. 580–591.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2010.495258>
5. *Mohammed A.A., Dia A.-M., Dhia M.* Removal of Lead from Simulated Wastewater by Electrocoagulation Method // *J. Eng.* 2010. V. 16. № 4. 5811–5821.
<https://www.researchgate.net/publication/323429642>
6. *Kavak D.* Removal of LEAD from Aqueous Solutions by Precipitation: Statistical Analysis and Modeling // *Desalin. Water Treat.* 2013. V. 51. № 7–9. P. 1720–1726.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.714652>
7. *Moyo M., Chikazaza L., Nyamunda B.C., Guyo U.* Adsorption Batch Studies on the Removal of Pb(II) Using Maize Tassel Based Activated Carbon // *J. Chem.* 2013 V. 2013. P. 508934.
<https://doi.org/10.1155/2013/508934>
8. *Konczyk J., Kozłowski C., Walkowiak W.* Lead (II) Removal from Aqueous Solutions by Solvent Extraction with Tetracarboxylresorcin [4] Arene // *Physicochem. Problems Miner. Process.* 2013. V. 49. № 1. P. 213–222.
<https://doi.org/10.5277/ppmp130119>
9. *Ласкорин Б.Н.* Сорбционные и экстракционные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов // *Разделение близких по свойствам редких металлов.* М.: Metallurgizdat, 1962. С. 11–27.
10. *Pang F.M., Kumar P., Teng T.T., Omar A.M., Wasewar K.L.* Removal of Lead, Zinc and Iron By Coagulation-flocculation // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. № 5. P. 809–815.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.01.009>
11. *Jain M., Garg V., Kadirvelu K., Sillanpää M.* Adsorption of Heavy Metals from Multimetal Aqueous Solution by Sunflower Plant Biomass-Based Carbons // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 13. № 2. P. 493–500.
<https://doi.org/10.1007/s13762-015-0875-1>
12. *Lakherwal D.* Adsorption of Heavy Metals: a Review // *Int. J. Environ. Res. Dev.* 2014. V. 4. № 1. P. 41–48.
13. *Pang F.M., Teng S.P., Teng T.T., Omar A.* Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation-Flocculation Methods from Aqueous Solutions // *Water Qual. Res. J.* 2009. V. 44. № 2. P. 174–182.
<https://doi.org/10.2166/WQRJ.2009.019>
14. *Qian J., Zeng Z., Xue W., Guo Q.* Lead Removal from Aqueous Solutions by 732 Cation-Exchange Resin // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. № 1. P. 142–150.
<https://doi.org/10.1002/cjce.22363>
15. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И.* Извлечение катионов цезия и стронция из растворов ионитами на основе фосфатов титана(IV) // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 5. С. 528–532.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20050085>
16. *Корнейков Р.И.* Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2009. 23 с.
17. *Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.* Имобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // *Радиохимия.* 2016. Т. 58. № 2 С. 140–146
18. *Краткий справочник по химии / Под ред. Куриленко О.Д.* Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.