НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 150–154

УДК 66.081:546.30′562′74:661.365.5:546.821

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ КАТИОНОВ Cu^{2+} И Ni^{2+} НА АМОРФНЫХ ФОСФАТОТИТАНОВЫХ СОРБЕНТАХ

© 2022 г. Р. И. Корнейков[1, *], В. И. Иваненко[1], С. В. Аксенова[1]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

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

Поступила в редакцию 22.09.2021 г.
После доработки 08.11.2021 г.
Принята к публикации 09.11.2021 г.

На основании полученных результатов сделано предположение о возможном применении гидрофосфатов оксотитана(IV) при сорбционном извлечении из растворов катионов ценных металлов с последующей их десорбцией и концентрированием, одновременной регенерацией фосфатотитанового материала для дальнейшего использования. Изучены и определены условия эффективного протекания процессов десорбции (концентрация десорбирующего реагента, время). Установлено, что при многостадийном применении сорбента происходит снижение эффективности процессов сорбции/десорбции в результате его дегидратации вследствие возникновения стерических затруднений. По мере снижения сорбционных свойств сорбент может быть использован для извлечения микроколичеств катионов высокотоксичных металлов с последующим захоронением.

Ключевые слова: сорбция, десорбция, медь, никель, ионообменники, гидрофосфаты оксотитана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X22020075

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные процессы находят широкое применение для решения технологических задач в различных областях промышленности. Так, эти методы применимы для очистки от радионуклидов цезия, стронция, кобальта и других жидких радиоактивных отходов, образующихся на объектах, эксплуатирующих атомные энергетические установки [1–4], для выделения из промышленных стоков высокотоксичных катионов металлов, ценных компонентов, водоподготовки [5–9] и т.д. В качестве сорбентов рекомендованы и используются в настоящее время органические и неорганические матрицы, представленные широким классом соединений [10–12]. Среди предложенных образцов большой практический интерес представляют сорбционные материалы на основе аморфных гидратированных оксогидроксофосфатов титана(IV) с мольным соотношением фосфора к титану ≤1. Такие соединения обладают повышенной устойчивостью в водных средах, узким гранулометрическим составом, обеспечивающим снятие кинетических ограничений в процессе сорбции, высокими емкостными характеристиками, повышенной избирательностью к крупным тяжелым катионам металлов на фоне высоких концентраций более легких и способны обеспечивать надежную иммобилизацию высокотоксичного сорбата в течение длительного времени [13–15]. Несмотря на большое внимание к данным материалам, в литературе отсутствуют сведения о регенерации отработанного фосфатотитанового соединения после извлечении из растворов ценных компонентов для дальнейшего его использования.

Цель работы заключалась в изучении возможности восстановления отработанного сорбента на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) после сорбции ценных катионов металлов, в частности меди и никеля, оптимизации условий регенерации, определении возможной цикличности применения указанных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления рабочих растворов использовали реактивы: $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ “ч.” (ТУ 6-09-01-279-85), H_3PO_4 “х. ч.” (ГОСТ 6552-80), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ “ч.” (ГОСТ 4167-74), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ “ч.” (ГОСТ 4038-79), $LiOH \cdot H_2O$ имп., HCl “х. ч.” (ГОСТ 3118-77).

Синтез сорбционного фосфатотитанового материала проводили поэтапно. Сначала получали обводненный прекурсор оксогидроксид титана(IV) ($TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$) из раствора сульфата оксотитана(IV) осаждением раствором гидроксида натрия. Далее после отмывки дистиллированной водой и отделения от маточного раствора прекурсор обрабатывали ортофосфорной кислотой с целью замещения OH^--групп $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ на HPO_4^{2-}. Последующая сушка при комнатной температуре фосфатзамещенного образца приводит к формированию рентгеноаморфного целевого продукта [15]. Содержание фосфора в составе синтезированного сорбента определяли фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107), титана – атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами.

Соотношение аквалигандов (координационная вода), гидрофосфатных групп (конституционная вода) в исходных, а также в отработанных и регенерированных образцах 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 (эталоном 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 в атмосфере воздуха.

Удельную поверхность ($S_{уд}$), средний диаметр (d) и объем пор (V) воздушно-сухого исходного, отработанного и регенерированного сорбента определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micrometritics.

Содержание катионов тяжелых металлов в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (**ИСП-МС**) на приборе ELAN 9000 DRC-e фирмы Perkin Elmer. Погрешность измерений не превышала 4%.

Процесс сорбции/десорбции на функциональных группах синтезированного материала проводили в статических условиях. Замещение протонов гидрофосфатных групп на катионы меди и никеля осуществляли при значении pH ниже осадкообразования соответствующих металлов [16]. Значения pH контролировали pH-метром “Анион 7000”. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1М3.

Рабочего значения pH сорбции катионов металлов достигали введением раствора LiOH. Выбор раствора LiOH обусловлен тем, что катионы Li^+ обладают несколько меньшими размерами ионного радиуса (r) по сравнению с радиусами катионов цветных металлов (r (Å) по Полингу): Li^+ – 0.60, Cu^{2+} – 0.70, Ni^{2+} – 0.69 [16]. Разница в r должна была снизить при сорбции конкуренцию со стороны катионов лития к катионам цветных металлов.

Процессы сорбции и десорбции проводили при интенсивном перемешивании. Степень извлечения катионов тяжелых металлов из растворов (R) рассчитывали согласно уравнению: $R = (V_x/V_{исх}) \times 100\%$, где V_x – количество извлеченного фосфатотитановой матрицей катиона металла, $V_{исх}$ – исходное количество катиона металла в аликвоте.

Степень десорбции катионов металлов из отработанного сорбента (F) рассчитывали по уравнению: $F = (A_{дес}/A_{сорб}) \times 100\%$, где $A_{дес}$ – количество металла, десорбированного из сорбента в раствор, $A_{сорб}$ – количество металла, сорбированного из исходного раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определен химический состав сорбционного образца (мас. %): TiO_2 – 34.01, P_2O_5 – 30.25, H_2O – 35.74, которому соответствует полученная при сопоставлении результатов химического анализа, ДТА и ТГА формула $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$. Синтезированный материал подвергали размолу и пропусканию через сито с размером ячеи 0.04 мм. Были определены следующие параметры: $S_{уд}$ – 13.89 м^2/г, d – 19.41 нм, V – 0.06 см^3/г.

В работе проведены исследования по десорбции поглощенных сорбентом катионов меди и никеля в зависимости от концентрации десорбирующего реагента в одну стадию, в качестве которого применяли соляную кислоту как протонсодержащий реагент (табл. 1). Предварительно проводили процесс сорбции катионов цветных металлов при их совместном присутствии в растворе на сорбенте состава $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$ при pH ~ 5 в течение 1 ч и отношении жидкой и твердой фаз (Ж : Т), равном 100, который можно описать уравнением

$$SH + 1/2\,M^{2+} \leftrightarrow H^+ + 1/2\,MS, \qquad (1)$$

где S – гидратированная матрица сорбента, H^+ – протоны функциональных гидрофосфатных групп, M^{2+}– катионы меди и никеля. Содержание металлов в растворе (г/л): исходное – Cu^{2+} 0.1634, Ni^{2+} 0.1615; остаточное – Cu^{2+} 0.000065, Ni^{2+} 0.0061. После отделения сорбента от раствора его промывали дистиллированной водой на фильтре от маточного раствора, количественно переносили

влажный отработанный образец в десорбирующий реагент, где осуществляли процесс десорбции с одновременной регенерацией сорбционного материала для дальнейшего использования.

Из табл. 1 видно, что с повышением концентрации соляной кислоты степень десорбции из сорбционного материала увеличивается, что связано с усилением конкурентной способности ионов водорода в отношении катионов металла, смещая уравнение реакции

$$1/2\,\mathrm{M}S + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow S\mathrm{H} + 1/2\,\mathrm{M}^{2+} \qquad (2)$$

в сторону регенерации фосфатотитанового материала. Более полно процесс десорбции идет в случае катионов никеля по сравнению с медью, что может быть обусловлено разницей в r: ионный радиус Ni^{2+} несколько меньше по сравнению с Cu^{2+}. Фосфатотитановые сорбенты на основе гидрофосфатов титана обладают бóльшим сродством к более крупным катионам металлов, образуя более прочную химическую связь.

Оптимальной является соляная кислота с полумолярной концентрацией. В таких условиях достигается достаточно высокая степень десорбции по обоим катионам металлов и создается менее кислотная агрессивная среда, в которой фосфатотитановые сорбенты очень устойчивы [13].

На рис. 1 представлены результаты изучения процесса десорбции катионов меди и никеля из титанофосфатной матрицы во времени. Видно, что характер кривых идентичен, но на начальном этапе процесса десорбция никеля протекает интенсивнее, чем меди, что, возможно, обусловлено несколько пониженным сродством матрицы к катионам Ni^{2+} вследствие их меньшего радиуса. Тем не менее, в течение получаса степень десорбции по обоим катионам превышает 90%.

Для оценки возможного многократного использования сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана при извлечении из растворов ценных компонентов в работе исследованы многостадийные процессы сорбции и десорбции катионов меди и никеля на указанных материалах. Для этого, как и в предыдущем эксперименте, после каждой стадии сорбции отработанный насыщенный катионами цветных металлов сорбент отделяли от раствора фильтрованием (фильтрат анализировали на остаточное содержание металлов), промывали на фильтре дистиллированной водой и количественно переводили в 0.5 М раствор HCl. После проведения процесса десорбции регенерированный образец также отделяли фильтрованием, промывали на фильтре и сушили при комнатной температуре. Фильтрат анализировали на количественное содержание катионов металлов. После сушки образец помещали в исходный раствор, содержащий катионы цветных металлов, и повторяли операции (табл. 2).

Таблица 1. Влияние концентрации HCl на эффективность протекания процесса десорбции Cu^{2+} и Ni^{2+} из сорбента (Ж : Т = 100)

C_{HCl}, моль/л	Содержание M^{2+} в растворе, г/л		F, %	
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
0.1	0.1380	0.1455	84.50	93.63
0.3	0.1409	0.1464	86.28	94.21
0.5	0.1456	0.1481	89.16	95.30
0.8	0.1509	0.1532	92.41	98.6

Из табл. 2 видно, что на первой стадии эффективно протекают процессы сорбции и десорбции по обоим катионам металлов. Однако на последующих стадиях эффективность сорбции суммарно снижается на ~24%, десорбции – на 11–13%. На 2- и 3-й стадиях большее сродство матрицы к катионам меди по сравнению с катионами никеля сохраняется.

Для определения причины снижения эффективности протекания процессов сорбции и десорбции в работе проводили оценку “обводненности” (содержания координационной воды) воздушно-сухого отработанного образца после каждого цикла сорбции/десорбции (табл. 3), т. к. наблюдалось снижение сорбционных характеристик сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) при их дегидратации [17]. Видно, что после каждого цикла происходит дегидратация (потеря координационной воды) сорбционного материала, результатом чего, вероятно, и является снижение на последующих стадиях интенсивности процессов сорбции и десорбции. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что дегидратация сорбента приводит к уменьшению размера пор, о чем

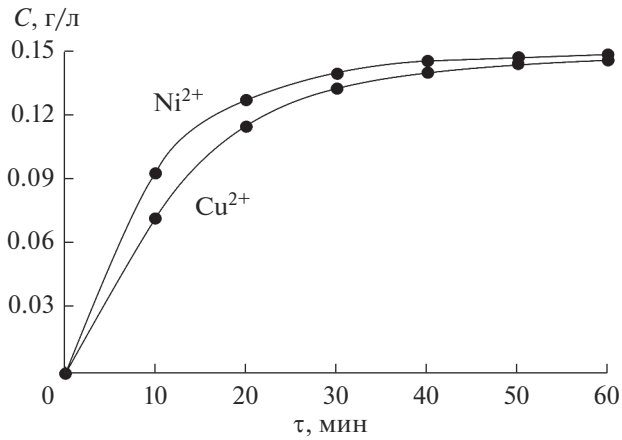

Рис. 1. Десорбция во времени катионов меди и никеля из фосфатотитанового сорбента в 0.5 М HCl при Ж : Т = 100.

Таблица 2. Ионообменная активность сорбента на основе гидрофосфата оксотитана(IV) в отношении Cu^{2+} и Ni^{2+} в зависимости от цикличности использования

Стадия	Процесс	Содержание M^{2+} в растворе, г/л		*R*, %		*F*, %	
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
1	Сорбция	0.000065	0.0061	99.96	96.22	–	–
	Десорбция	0.1456	0.1481	–	–	89.16	95.30
2	Сорбция	0.0188	0.0271	88.49	83.22	–	–
	Десорбция	0.1203	0.1220	–	–	83.20	90.77
3	Сорбция	0.0392	0.0444	76.00	72.50	–	–
	Десорбция	0.0943	0.0981	–	–	75.93	83.77

Примечание. Cu^{2+} – 0.1634 г/л, Ni^{2+} – 0.1615 г/л; pH 5; Ж : Т = 100.

Таблица 3. Дегидратация фосфатотитанового сорбента при цикличности использования в процессе сорбции/десорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+}

Стадия		0	1	2	3
H_2O в составе сорбента	мас. %	35.74	32.85	29.14	24.59
	моли	4.16	3.82	3.39	2.86

свидетельствуют определенные после третьего цикла физические параметры: $V = 0.045$ см^3/г, $S_{уд} = 16.89$ м^2/г и $d = 15.26$ нм, и вследствие этого нарушению процесса катионного замещения, связанного с изоляцией отдельных сорбционных центров. В результате при диффузии катионов металла в глубь сорбента возникают стерические затруднения. Кроме того, в снижение эффективности процессов сорбции/десорбции, хоть и несущественно, вносят вклад недесорбированные из образца катионы металлов, занимающие вакантные места в функциональных группах.

Таким образом, показана возможность использования сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) для извлечения из технологических растворов ценных компонентов с последующим их концентрированием при десорбции и одновременной регенерацией рабочего материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по возможному применению материалов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) для сорбционного извлечения из промышленных растворов катионов ценных металлов с последующей их десорбцией и концентрированием показали, что процесс десорбции катионов металлов из отработанной сорбционной матрицы протекает достаточно интенсивно. Определена оптимальная и эффективная концентрация десорбирующего реагента, в качестве которого использовали 0.5 М HCl.

Показано, что с каждым последующим циклом происходит некоторое снижение эффективности процессов сорбции и десорбции, что обусловлено дегидратацией сорбционной матрицы, в результате чего возникают стерические затруднения при диффузии катионов металлов в глубь сорбента. По мере “истощения” (существенного снижения) ионообменных свойств сорбента в процессе извлечения из растворов ценных компонентов с последующим их концентрированием при десорбции регенерированный материал можно использовать для сорбционного выделения микроколичеств катионов высокотоксичных металлов с последующим захоронением отработанной ионообменной матрицы после термической обработки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W., El-Naggar M.R., Gouda M.M.* Experimental and Modeling Investigations of Cesium and Strontium Adsorption onto Clay of Radioactive Waste Disposal // Appl. Clay Sci. 2016. № 132–133. P. 391–401.
2. *Mansy M.S., Hassana R.S., Selima Y.T., Kenawy S.H.* Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate modified by Magnesia for the Removal of ^{137}Cs, ^{60}Co and $^{152+154}$Eu from Low-Level Radioactive Waste // Appl. Radiat. Isot. 2017. № 130. P. 198–205.

3. *Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А.* Сорбция РЗЭ и ТПЭ на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2 из азотнокислых сред // Радиохимия. 1994. Т. 36. № 5. С. 410–413.

4. *Омельчук В.В., Стахив М.Р., Савкин А.Е., Федеров Д.А., Корнев В.И.* Разработка технологии и переработка кубовых остатков на Кольской АЭС // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34–37.

5. *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

6. *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

7. *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

8. *Lakherwal D.* Adsorption of Heavy Metals: a Review // Int. J. Environ. Res. Dev. 2014. V.4. № 1. P. 41–48.

9. *Тимофеев К.Л., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф.* Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод // Металлургия цветных металлов. 2012. № 6. С. 7–10.

10. *Тростянская Е.Б.* Ионообменные смолы (иониты) // Ионный обмен и его применение. М. 1959. С. 11–83.

11. *Ярославцев А.Б.* Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 641–660.

12. *Бобкова Л.А., Козик В.В., Одностронцева Т.В., Петрова В.В.* Избирательность сорбции ионов кобальта(II), никеля(II), меди(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 7. С. 1084–1089.

13. *Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Иваненко В.И., Локшин Э.П.* Устойчивость оксогидрофосфатов титана(IV) в водных средах // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 727–732. https://doi.org/10.7868/S0002337X18070126

14. *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

15. *Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.* Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2. С. 140–146.

16. Краткий справочник по химии / Под ред. Куриленко О.Д. Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.

17. *Корнейков Р.И.* Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2009. 23 с.