

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081:546.[73+47/.49]:546.185:546.82

КИНЕТИКА СОРБЦИИ КАТИОНОВ КАДМИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

© 2022 г. М. В. Маслова¹, *, **, П. Е. Евстропова¹, Л. Г. Герасимова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Мурманская обл., Россия

*e-mail: m.maslova@ksc.ru

**e-mail: marmaslova@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Подробно исследованы кинетические свойства сорбента по отношению к ионам кадмия и кобальта из разбавленных растворов. Для определения лимитирующей стадии в общем механизме сорбции применялись модели внешней и внутренней диффузии, а также модели реакций псевдо-первого, псевдо-второго порядка. Показано, что в начальный период времени сорбции общая скорость контролируется механизмом пленочной диффузии. Установлено, что при насыщении сорбента 99% внутренняя диффузия в порах является лимитирующей стадией. Показано, что химическое взаимодействие между растворенными веществами и поверхностью сорбента наиболее адекватно описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. Эффективность работы сорбента подтверждена при сорбции ионов кадмия и кобальта в присутствии высокой концентрации ионов кальция.

Ключевые слова: сорбенты, фосфат титана, катионы тяжелых металлов, кинетика сорбции

DOI: 10.31857/S0044185622030147

ВВЕДЕНИЕ

Очистка сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами, является приоритетной экологической задачей промышленных производств, что обусловлено существующими требованиями по снижению негативного техногенного воздействия на водные объекты. Однако на практике ионы металлов попадают в открытые водные источники в гораздо более высоких концентрациях, чем предельно допустимые уровни, вызывая опасность для биологических объектов, поскольку могут легко абсорбироваться морскими организмами и растениями благодаря их растворимости в воде, и накапливаться в организме человека через пищевую цепочку. Среди тяжелых металлов кадмий и кобальт часто совместно присутствуют в сточных водах многих отраслей промышленности, таких как гальваника, текстильные заводы, производство краски, вискозного волокна, химических производствах, в концентрациях более высоких, чем предельно-допустимые концентрации (ПДК).

В настоящее время наиболее распространенным методом удаления ионов кобальта и кадмия из сточных вод является химическое осаждение [1, 2]. Технология этого процесса проста, но зависит от таких факторов, как концентрация ионов металлов, температура и наличие примесей, препятствующих осаждению токсичных катионов. Катион кадмия, как один из главных канцерогенов для человека имеет и очень низкое ПДК в воде – 0.01 мг л⁻¹, для катионов кобальта это значение составляет 1 мг л⁻¹. Как правило, химическим осаждением не удается достигнуть требуемых норм ПДК, необходимых для безопасного сброса сточных вод в открытые водоемы. Введение реагента-осадителя приводит к изменению состава раствора, который не может быть непосредственно сброшен в окружающую среду без дополнительной обработки [3], кроме того, в процессе осаждения образуется большое количество вторичных отходов – шлама.

В последнее время для очистки природных и сточных вод широко используется сорбционный метод [4, 5]. Сорбция является хорошо управляе-

мым процессом, приводит к гораздо более низким уровням загрязнений и, что более важно, не производит никаких вторичных загрязнений. Поэтому внимание исследователей сосредоточено на поиске экономически эффективных сорбентов для удаления токсичных ионов тяжелых металлов из водных сред.

В данной работе представлен сорбент на основе фосфата титана состава $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный гетерогенным взаимодействием кристаллической соли титана(IV) – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА с фосфорной кислотой [6]. СТА является полупродуктом переработки практически любого титансодержащего сырья, в данной работе кристаллическая соль получена при переработке сфенового концентрата – CaTiSiO_5 [7]. Предлагаемый сорбент содержит в своем составе дигидрофосфатные (H_2PO_4^-) группы и позволяет проводить извлечение катионов металлов из растворов с более низким значением pH, характерных для многих химических производств. В отличие от известных способов получения дигидрофосфатов титана [8–10], характеризующихся сложностью и многоступенчатостью процессов, низкими скоростями практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков, получение $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с использованием СТА – продукта переработки титанового сырья является экологически привлекательным и более дешевым способом синтеза.

В рамках данной работы изучена возможность использования нового материала для удаления малых концентраций ионов Cd^{2+} и Co^{2+} из водных растворов. При использовании сорбционного процесса на практике следует учитывать кинетические особенности сорбента для определения степени очистки в зависимости от времени контакта жидкой и твердой фаз. Знание скорости определяющей стадии дает важную информацию для проектирования и выбора оптимальных условий организации полномасштабного процесса сорбции. Однако, несмотря на большой интерес к сорбционным материалам на основе фосфатов титана, кинетика и механизм сорбции из разбавленных растворов на титанофосфатных сорбентах изучены недостаточно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфата титана (ФТ) получали согласно разработанной методике [6]. Грануляцию ФТ осуществляли обработкой полученного прекурсора раствором силиката натрия (50 г/л SiO_2) при весовом отношении прекурсора к раствору $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1 : 3$ с последующим формованием методом экструзии материала в виде гранул [11]. Для

перевода в натриевую форму сорбент обрабатывали 0.1 моль л^{-1} раствором карбоната натрия в течение 8 ч. Na-замещенный гранулированный фосфат титана был использован в настоящем исследовании.

Концентрацию катионов металла в фильтрате после сорбционных экспериментов определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрометре AAS 300 Perkin–Elmer. Поровые характеристики гранулированного продукта получены с помощью прибора Tristar 3200.

Кинетику сорбции катионов кадмия и кобальта изучали при температуре 25, 45 и 65°C методом ограниченного объема из водных растворов солей нитратов металлов. Концентрация металла в растворе составляла приблизительно 1 ммоль л^{-1} , объем раствора – 40 мл, навеска сорбента – 0.2 г. Сорбцию проводили при pH 6.5 исходные растворы термостатировали при заданной температуре с точностью $\pm 1^\circ$ в течение 40 мин, затем вводили сорбент. Процесс сорбции вели при интенсивном перемешивании, скорость вращения мешалки составляла 300 об. мин^{-1} . Методом отдельных навесок через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с сорбентом до установления равновесия. Концентрацию сорбата во всех точках объема раствора и непосредственно у поверхности сорбента при данных скоростях считали постоянной, т.е. рассматривали диффузию из хорошо перемешиваемого раствора.

Сорбционную емкость сорбента q , мг г^{-1} рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{m} V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг л^{-1} ; V – объем раствора, мл; m – навеска сорбента, г.

Степень достижения равновесия в системе F рассчитывали, как

$$F = \frac{C_t}{C_e}, \quad (2)$$

где C_t – количество сорбированного вещества в момент времени t , мг г^{-1} ; C_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, мг г^{-1} .

Для моделирования кинетики сорбции катионов кобальта и кадмия на ФТ использовали диффузионные модели Бойда и Морриса–Вебера [12], модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [13].

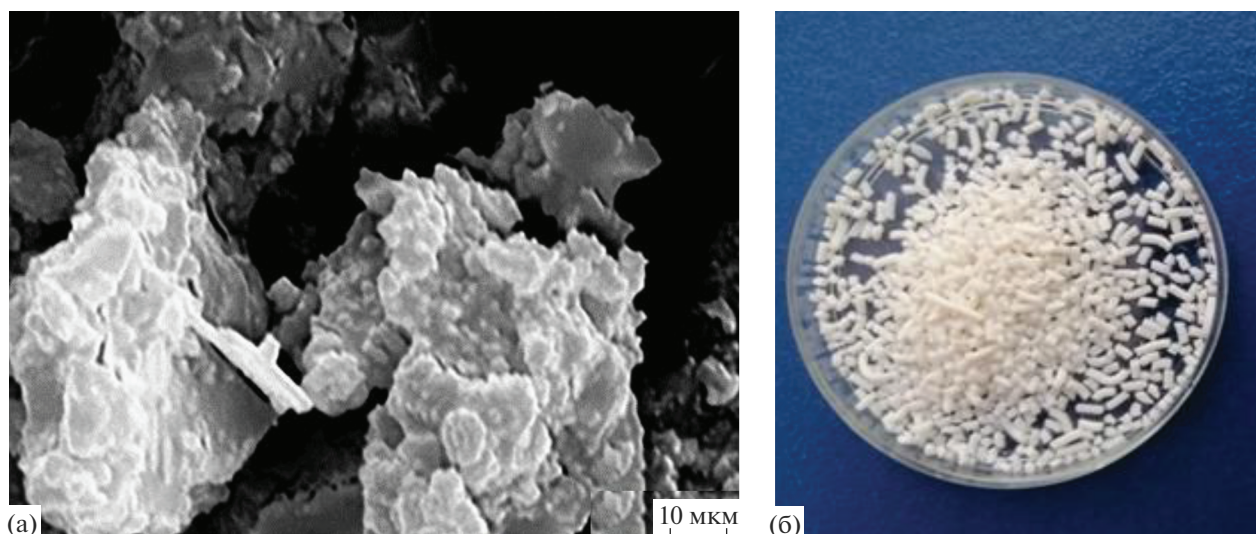


Рис. 1. СЭМ изображение частиц сорбента (а), фотография гранулированного сорбента — размер гранул 0.6–0.8 мм (б).

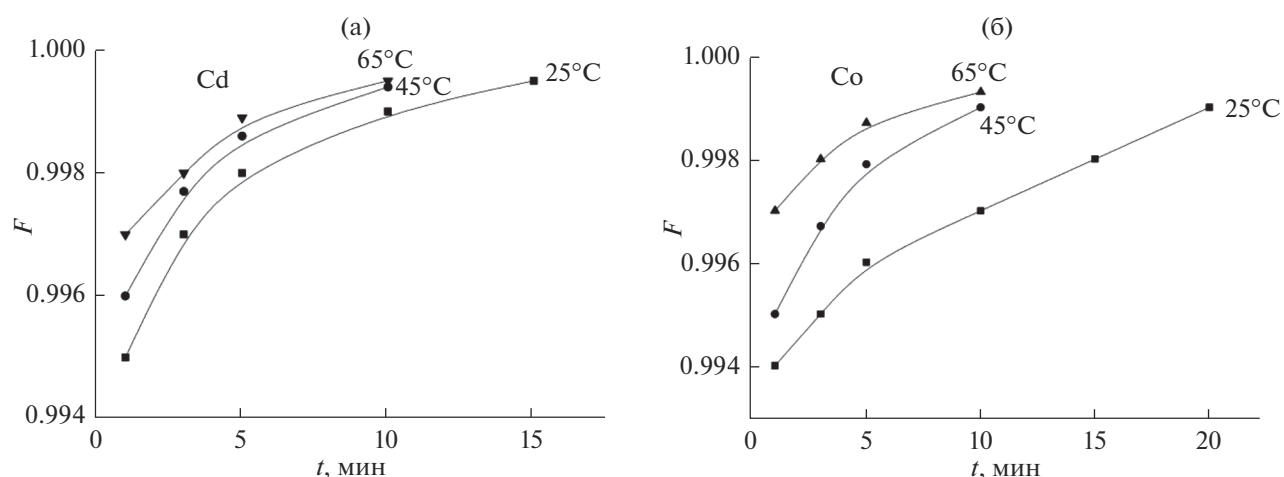


Рис. 2. Кинетика катионов Cd^{2+} и Co^{2+} на фосфате титана в зависимости от температуры внешнего раствора. Концентрация Cd^{2+} — 103.2 мг л⁻¹, Co^{2+} — 59.4 мг л⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным химического анализа синтезированный ФТ после гранулирования, перевода в солевую форму и сушки при 60°C имеет состав: 34.2% TiO_2 , 30.45% P_2O_5 , 14.89 Na_2O и 2.21% SiO_2 что соответствует соединению $\text{TiO}(\text{OH})\text{Na}_{1.12} \cdot \text{H}_{0.88}\text{PO}_4 \cdot 0.1\text{SiO}_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$. Поровые характеристики гранулированного образца: площадь поверхности 44.2 м² г⁻¹, общий объем пор 0.16 см³ г⁻¹ и средний диаметр пор 12.3 нм. Морфология исходных частиц сорбента (а) и фотография частиц гранулированного сорбента (б) представлены на рис. 1.

Для выяснения механизма взаимодействия катионов металлов с фосфатом титана были получены кинетические кривые сорбции (рис. 2). Экспериментальные кинетические кривые сорбции исследуемых ионов на фосфате титана указывают на быстрое протекание процесса. Удаление ионов металла из раствора концентрации 1 ммоль л⁻¹ через 3 мин достигает 99%. Согласно полученным результатам, равновесие сорбции достигается в течение 5–20 мин ($F = 1$). Большая скорость сорбции может указывать как на быстрый массоперенос ионов металлов из раствора к активным центрам сорбента, так и на быстрое их химическое связывание с ионогенными группами на поверх-

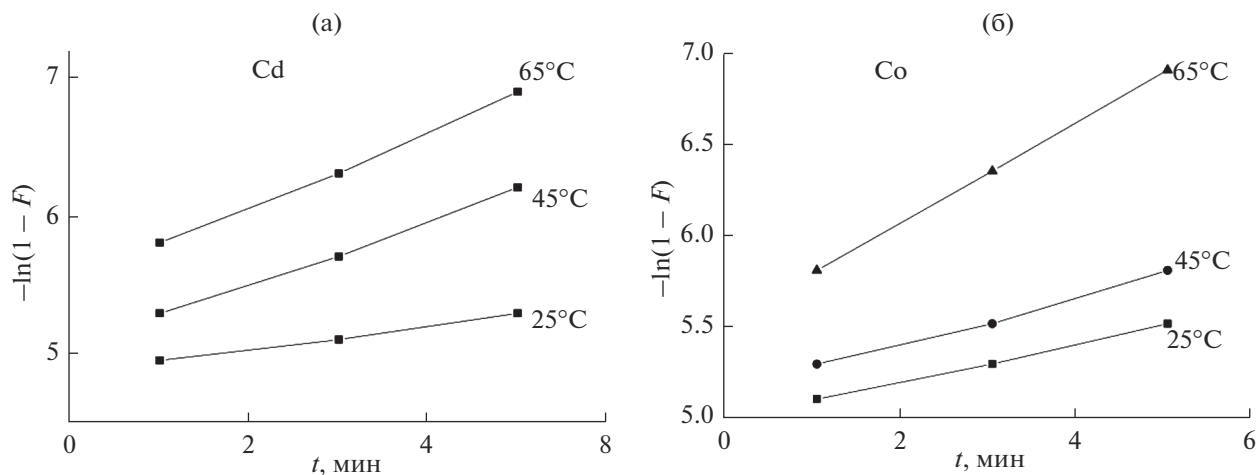


Рис. 3. Анализ кинетических кривых сорбции кадмия и кобальта в координатах уравнения пленочной диффузии.

ности ионита из большой разницы между концентрацией активных участков сорбента и растворенных веществ в пограничном слое.

В рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса–Вебера использовали количественный подход для разграничения внешне- и внутри-диффузионного лимитирования адсорбции, предполагающий анализ кинетических данных в координатах $-\ln(1-F) - t$ и $q_t - t^{1/2}$ соответственно. Установлено, что для экспериментальных данных, соответствующих сорбции в течение первых 5 мин зависимость, построенная в координатах $-\ln(1-F)$ от t , линейна (рис. 3). Высокие значения коэффициента корреляции R^2 (0.991–0.999) указывают на то, что диффузия в пленке может являться стадией, влияющей на скорость процесса в начальный период времени. Константа скорости по модели внешней диффузии k может быть определена по наклону линейной зависимости (табл. 1). Близкие значения k для исследуемых катионов указывают на отсутствие существенных препятствий при переносе ионов для пленочной диффузии, а разница в ионных радиусах кадмия и кобальта не влияет на процесс внешней диффузии.

Поскольку внешняя диффузия для исследуемых катионов происходит в течение первых 5 мин, по-

этому принимается, что стадия внутренней диффузии длится все остальное время. Зависимости $q_t - t^{1/2}$ в координатах уравнения Морриса–Вебера для сорбции кадмия и кобальта (рис. 4) являются линейными ($R^2 = 0.985-0.999$), что говорит о смешанно-диффузионном механизме кинетики адсорбции, когда диффузия в пленке и диффузия в порах частиц сорбента оказывают влияние на скорость сорбции. Рассчитанные константы скорости стадии внутренней диффузии приведены в табл. 2.

Более низкая скорость внутренней диффузии Co^{2+} по сравнению с Cd^{2+} обусловлена меньшим размером гидратированного иона последнего.

Для того, чтобы определить вклад химического взаимодействия в общую скорость процесса, были применены модели реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Уравнение псевдо-первого порядка адекватно описывает сорбционные характеристики, если существенное влияние оказывает диффузия в пленке. Уравнение псевдо-второго порядка позволяет учитывать взаимодействия сорбат–сорбент, а также межмолекулярные взаимодействия адсорбированных частиц.

Таблица 1. Кинетические параметры пленочной диффузионной модели сорбции Cd^{2+} и Co^{2+} на фосфате титана при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Cd^{2+}			Co^{2+}		
	25	45	65	25	45	65
$k, \text{мин}^{-1}$	0.09	0.227	0.272	0.102	0.127	0.272
R^2	0.991	0.994	0.997	0.998	0.994	0.999

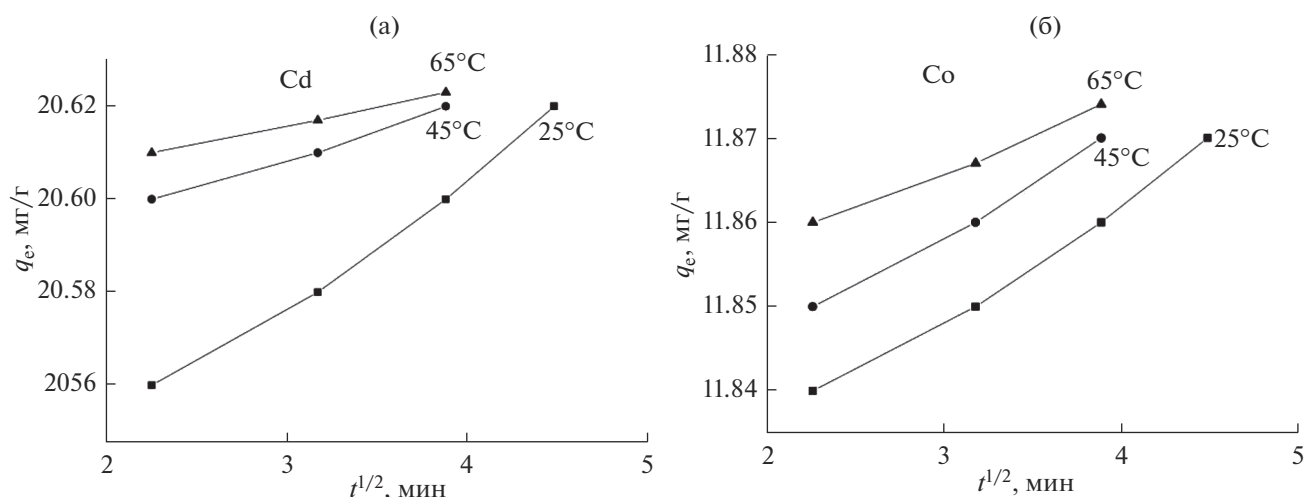


Рис. 4. Анализ кинетических кривых сорбции кадмия и кобальта в координатах уравнения Морриса–Вебера.

Результаты анализа выбранных моделей приведены в табл. 3. Очевидно, что для модели псевдо-первого порядка значения сорбционной емкости q_e , найденные из уравнения зависимости $\lg(q_e - q_t)$ от t , не согласуются с данными, полученными из экспериментальных точек (q_{exp}). На основании этого можно сделать заключение, что реакция псевдо-первого порядка не является адекватной для описания изучаемого процесса. Наблюдаемая линейность зависимости по модели реакции псевдо-первого порядка обусловлена идентичностью математического описания с уравнением для пленочной диффузии.

В то же время, экспериментальные данные хорошо коррелируют с линейной зависимостью t/q_t от t для модели реакции псевдо-второго порядка. Значения сорбционной емкости при достижении равновесия q_e , вычисленные по этой модели, совпадают с экспериментально полученными значениями q_{exp} . Высокие значения константы скорости реакции могут указывать на неосложненный обмен ионов, связанный с частичной реорганизацией гидратной оболочки сорбируемого иона.

Исходя из проанализированных кинетических данных, механизм сорбции исследуемых катионов на фосфате титана имеет сложный характер, при этом влияние может оказывать как структура сорбента, так и взаимодействие в системе сорбент–сорбат. Благодаря мезопористой структуре обеспечивается высокая скорость массопереноса катионов Cd^{2+} и Co^{2+} . Равновесие в системе раствор–сорбент устанавливается в течение 10–15 мин, в скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внешне- и внутридиффузионное), так и скорость химической стадии адсорбции, что показано применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Благодаря быстрой кинетике фосфата титана по отношению к двухвалентным ионам и возможности удалять низкие концентрации токсичных металлов из растворов, этот материал можно рассматривать как перспективный для концентрирования тяжелых металлов в фосфатной матрице. Вместе с тем, традиционные схемы очистки промышленных сточных вод основаны на методах осаждения. Наиболее часто в качестве реагента используют известь, которая осаждает ионы ме-

Таблица 2. Кинетические параметры модели внутренней диффузии при сорбции Cd^{2+} и Co^{2+} на фосфате титана при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Cd^{2+}			Co^{2+}		
	25	45	65	25	45	65
$k, \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	0.022	0.027	0.061	0.012	0.013	0.025
R^2	0.991	0.994	0.991	0.998	0.994	0.991

Таблица 3. Кинетические параметры сорбции Cd^{2+} и Co^{2+} на фосфате титана в зависимости от температуры внешнего раствора

Модель	Параметры	Cd^{2+}			Co^{2+}		
		температура, °С					
		25	45	65	25	45	65
Псевдо-первого порядка	q_{exp} , мг г ⁻¹	20.63	20.63	20.63	11.87	11.88	11.88
	k_1 , мин ⁻¹	0.034	0.038	0.098	0.022	0.043	0.065
	q_{cal} , мг г ⁻¹	5.21	10.10	15.43	17.35	20.46	35.48
	R^2	0.998	0.999	0.994	0.992	0.999	0.999
Псевдо-второго порядка	k_2 , г мг ⁻¹ мин ⁻¹	1.953	2.217	2.258	1.672	1.735	1.769
	q_e , мг г ⁻¹	20.48	20.59	20.63	11.86	11.87	11.88
	R^2	0.999	0.999	0.999	1.00	0.998	0.998

Таблица 4. Селективность фосфата титана по ионам кадмия и кобальта при высокой концентрации ионов Ca^{2+} (500 мг л⁻¹)

Катион	Исходная концентрация в растворе, мг л ⁻¹	q_{Me}^* , мг г ⁻¹	q_{mix}^{**} , мг г ⁻¹	K_d , $\times 10^5$ мл г ⁻¹
Cd^{2+}	5.2	1.040		10.4
	10.4	2.075		20.8
Co^{2+}	5.4	1.075		10.8
	10.8	2.155		21.6
$\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+}$	5.2 + 5.4		2.155	10.6
$\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+}$	10.4 + 10.8		4.230	21.2

* q_{Me} — емкость сорбента по отношению к металлу, мг г⁻¹;

** q_{mix} — емкость сорбента по отношению к смеси металлов, мг г⁻¹.

таллов в виде малорастворимых в воде гидроксидов. В случае удаления токсичных металлов не удается достигнуть требуемых значений ПДК за одну ступень, и необходима дополнительная, более глубокая очистка — например, сульфидом натрия. Это связано с тем, что растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно меньше растворимости гидроксидов и карбонатов. Однако осадки сульфидов тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, поэтому в технологическую цепочку вводят дополнительно коагулянты и флокулянты. Очевидно, что существующие методы очистки от ионов тяжелых металлов отличаются низкой эффективностью, требуют больших расходов реагентов и приводят к образованию больших объемов вторичных отходов.

В рамках данных исследований на модельных растворах была проверена возможность очистки сточных вод, содержащих катионы исследуемых металлов после известкования синтезированным фосфатом титана. Возможность доочистки сточных вод сорбционными методами определяет перспективность использования фосфата титана в качестве загрузки фильтра-гарантера.

После химической обработки известью, концентрации металлов в сточной воде обычно составляет 5–10 мг л⁻¹ при концентрации ионов кальция около 0.5 г л⁻¹. Поэтому был приготовлен модельные растворы содержащие указанные значения Cd^{2+} и Co^{2+} и 500 мг л⁻¹ Ca^{2+} . Согласно полученным экспериментальным данным, сорбционное удаление ионов кадмия и кобальта составило 99.99% через 20 мин сорбции. При этом, процент удаления кальция составлял 2.4–4.3%.

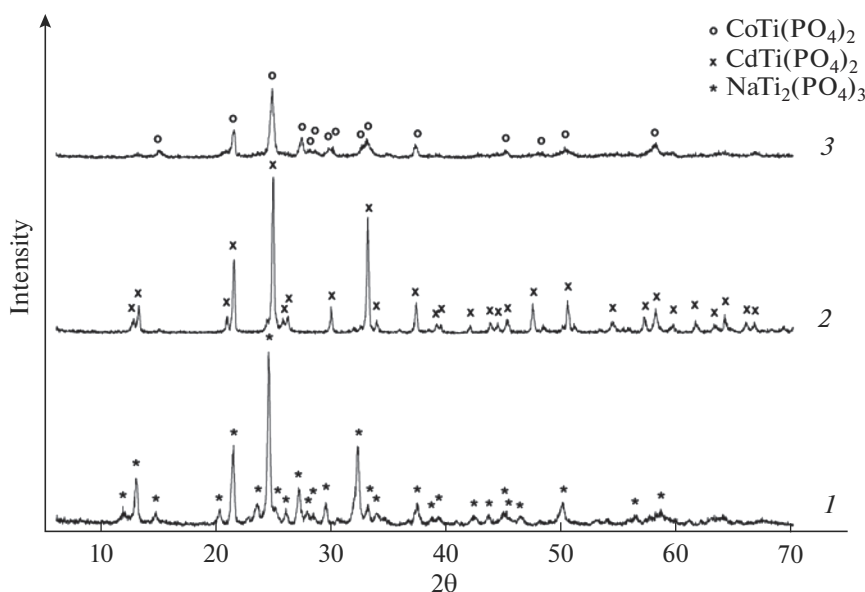


Рис. 5. Дифрактограмма отработанного фосфата титана, прокаленного при 750°C. 1 – $\text{Na}_2\text{Ti}_4(\text{PO}_4)_6$, 2 – $\text{CdTi}_4(\text{PO}_4)_6$, 3 – $\text{CoTi}_4(\text{PO}_4)_6$.

Для исследования селективности сорбента по отношению к ионам Cd^{2+} и Co^{2+} определяли коэффициент распределения K_d (табл. 4) согласно уравнению:

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация иона металла в растворе, мг л^{-1} ; C_e – концентрация иона металла в равновесии, мг л^{-1} ; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, используемого в сорбционных экспериментах, г.

Из табл. 4 видно, что коэффициент распределения при pH 6.5 в присутствии кальция составляет более 10^5 мл г^{-1} для всех выбранных концентраций. Значения K_d для Ca^{2+} в присутствии тяжелых металлов не превышают 9 мл г^{-1} . Коэффициент распределения $\beta = K_d(\text{Cd, Co})/K_d(\text{Ca})$ для исследуемых условий имеет значение в диапазоне $(1.1\text{--}2.3) \times 10^5$ для $K_d(\text{Cd})/K_d(\text{Ca})$ и $(1.2\text{--}2.4) \times 10^5$ для $K_d(\text{Co})/K_d(\text{Ca})$. Остаточные концентрации токсичных металлов в растворе не превышают 0.01 мг л^{-1} . Полученные результаты подтверждают применимость использования гранулированного фосфата титана в качестве фильтра-гарантера для удаления токсичных ионов металлов из сточных вод после известкования при высокой концентрации ионов Ca^{2+} .

Прокаливание отработанного материала при 750°C ведет к образованию нерастворимых кристаллических форм фосфатов металлов, которые

обеспечивают надежную иммобилизацию ионов токсичных металлов в структуре материала (рис. 5).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen C. et al. Global profile of heavy metals and semi-metals adsorption using drinking water treatment residual // Chem. Eng. J. 2019. V. 372. P. 1019–1027.
2. Malik L.A. et al. Detection and removal of heavy metal ions: a review // Environ. Chem. Lett. Springer International Publishing. 2019. V. 17. № 4. P. 1495–1521.
3. Долина Л.Ф. Современная техника и технология очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
4. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. № 3. P. 407–418.
5. Taylor-Pashow K.M.L., Shehee T.C., Hobbs D.T. Advances in inorganic and hybrid ion exchangers // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. V. 31. № 2. P. 122–170.
6. Маслова М.В. et al. Влияние способа синтеза на фазовый состав и ионообменные свойства фосфата титана // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1114–1122.
7. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей // Химическая технология. 2008. Т. 6. С. 241–246.
8. Maheria K., Chudasama U. Synthesis and characterization of a new phases of titanium phosphate and its ap-

- plication in separation of metal ions // *Ind. J. Chem. Tech.* 2007. V. 14. P. 423–426.
9. *Li Y., Whittingham M.* Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate // *Solid State Ionics.* 1993. V. 63–65. P. 391–395.
 10. *Trublet M. et al.* Mild syntheses and surface characterization of amorphous $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ion-exchanger // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 183. P. 467–475.
 11. *Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.* Получение гранулированного сорбента на основе фосфата титана // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2019. Т. 7. С. 112–117.
 12. *Тимофеев К.Л. и др.* Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15. № 5. С. 720–729.
 13. *Kapnisti M. et al.* Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 184–195.