

УДК 546.18+54.183

Т.В. Лісничка, Т.Є. Теріковська, О.П. Зикова, Т.А. Ходаковська,
Н.М. Вислогузова, С.О. Кириллов**СОРБЦІЯ ФОСФАТІВ ОКСИГІДРАТАМИ ЗАЛІЗА (III) РІЗНОЇ МОДИФІКАЦІЇ**

By means of precipitation method FeOOH (amorphous ferric oxyhydrate), α -FeOOH (goethite) and γ -FeOOH (lepidocrocite) have been synthesized. Physical-and-chemical parameters of the synthesized compounds have been characterized using X-ray diffraction, porosity studies, pH titration. With the aid of XRD it was found that α -FeOOH and γ -FeOOH have crystalline structure, while FeOOH is amorphous. The sorption affinity of ferric oxyhydrates of various crystalline structure towards phosphate ions has been studied. The synthesized oxyhydrates have a mezoporous structure with the pore size of 2 nm for FeOOH (amorphous), γ -FeOOH and 16 nm for α -FeOOH. pH titration has shown that FeOOH (amorphous) is an ampholyte with the maximal exchange capacity of 3 mmol/g in acidic media and 3,5 mmol/g in alkaline media. The comparison of the sorption affinity of the ferric oxyhydrates with various crystalline structures towards phosphate ions shows that FeOOH (amorphous) has the best parameters, and its sorption capacity reaches 237,5 mg/g in acidic media and 104,5 mg/g in alkaline media.

Keywords: sorption, phosphates, precipitation, iron (III) oxyhydrate.

Вступ

Потрапляючи у водойми з побутовими та промисловими стічними водами, а також унаслідок вимивання добрив із ґрунтів, сполуки фосфору стимулюють ріст синьо-зелених водоростей, гниття яких призводить до появи у воді сірководню, меркаптанів, фенолів та інших токсичних продуктів. Для видалення фосфат-йонів із води запропоновані синтетичні йонообмінні матеріали на основі гідратованих оксидів металів III–IV груп періодичної системи (головним чином титану, заліза, алюмінію) [1–5]. При виборі як сорбентів гідратованих оксидів заліза (III) для вилучення фосфат-йонів спиралися на наявність у достатній кількості дешевої сировини для їх синтезу та задовільні сорбційні характеристики.

Крім того, α -FeOOH (гетит) та γ -FeOOH (лепідокрокіт), що трапляються у природі у вигляді мінералів, є природними сорбентами, які при попаданні до водойм накопичуються в донних відкладеннях. Таким чином, вони беруть участь в очищенні водойм від шкідливих речовин, зокрема фосфатів. Тому результати моделювання такого процесу в лабораторних умовах можуть бути корисними для екологів.

Наявність багатьох різних форм існування гідратованих оксидів заліза (III), залежність їх фізико-хімічних форм від способів синтезу – все це є предметом обговорення, часом протилежних думок, у різних публікаціях [6–9]. Варто зазначити, що структура оксигідратів заліза (III), які синтезуються, може бути аморфною, частково кристалічною та кристалічною [7], і при цьому можлива трансформація однієї форми в іншу.

Постановка задач

Метою роботи є отримання гідроксидів заліза (III) різної модифікації (аморфної, кристалічної), дослідження впливу структури цих сполук на сорбційну активність відносно фосфат-йонів.

Експериментальна частина

Основними факторами, що визначають властивості гідроксидів заліза (III), на основі літературних даних [6–9] треба вважати: рН осадження (відношення OH/Fe у розчинах), природу аніонів вихідної солі та природу гідролізуючого фактора (характер луку, розбавлення, підвищення температури тощо). Саме ці фактори були враховані при створенні методів синтезу FeOOH (аморфний оксигідроксид заліза), α -FeOOH (гетит) і γ -FeOOH (лепідокрокіт) у [6], що і визначило наш вибір методик, згідно з якими отримання FeOOH і α -FeOOH проводили із розчинів нітрату заліза (III) й аміаку, а γ -FeOOH – із розчинів хлориду заліза (II) та уротропіну методом осадження. Одержані матеріали були промиті дистильованою водою до нейтральної реакції та висушені на повітрі за кімнатної температури.

Рентгенівські дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -опромінення.

Розподіл пор по радіусах, а також питому поверхню $S_{\text{пит}}$ (m^2/g) визначали на приладі Quantachrom NOVA 2200e методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Розподіл

пор по радіусах розраховували по десорбційних гілках ізотерм методом ВЈН.

pH-потенціометричні вимірювання проводили на приладі И-160М на фоні 0,1 М розчину нітрату натрію з використанням розчинів NaOH і HNO₃ (при відношенні T:P = 1:100, за умови 4 год струшування та доби статичного контакту).

Сорбцію фосфат-йонів досліджували в статичних умовах у розчинах Na₂HPO₄·2H₂O на фоні 0,1 М NaNO₃, які, за необхідності, підкислювали азотною кислотою. До 20 см³ розчину додавали 200 мг сорбенту і приводили систему до рівноваги струшуванням протягом 4 год. Через 24 год сорбент відфільтровували, а кількість фосфат-йонів у фільтратах визначали фотоколориметричним методом на приладі КФК-2 у вигляді ванадій-фосфатомолібдатного комплексу. Сорбційну ємність *A* (ммоль/г) розраховували за формулою

$$A = 10^{-3}(C_0 - C_{\text{eq}})V/m,$$

де *C*₀ і *C*_{eq} – відповідно концентрації сорбату у вихідному та рівноважному розчинах після сорбції (мг/л), *V* – об'єм розчину (см³), *m* – наважка сорбенту (г).

Результати і їх обговорення

Відповідно до рентгенограм (рис. 1) синтезовані матеріали структурно різні, їх можна умовно розбити на два типи: аморфний FeOOH і кристалічні α-FeOOH і γ-FeOOH.

Порівняльні характеристики поруватої структури оксигідратів заліза (III) були розраховані на основі ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту (рис. 2). Десорбційні гілки не збігаються з адсорбційними, що свідчить про високу міцність утримання адсорбату та низьку швидкість десорбції, яка, відповідно до BDDT [10], асоціюється з капілярною конденсацією в мезопорах, що підтверджується даними розподілу пор по радіусах. Так, всі три одержані зразки гідроксиду заліза (III), відповідно до розподілу пор по радіусах, мають мезопористу структуру з переважними радіусами близько 2 нм для FeOOH і γ-FeOOH та 16 нм для α-FeOOH (рис. 3).

Визначені методом БЕТ по ізотермах адсорбції-десорбції азоту показники питомої поверхні для оксигідратів заліза (III) виявились достатньо високими (таблиця). Особливо це

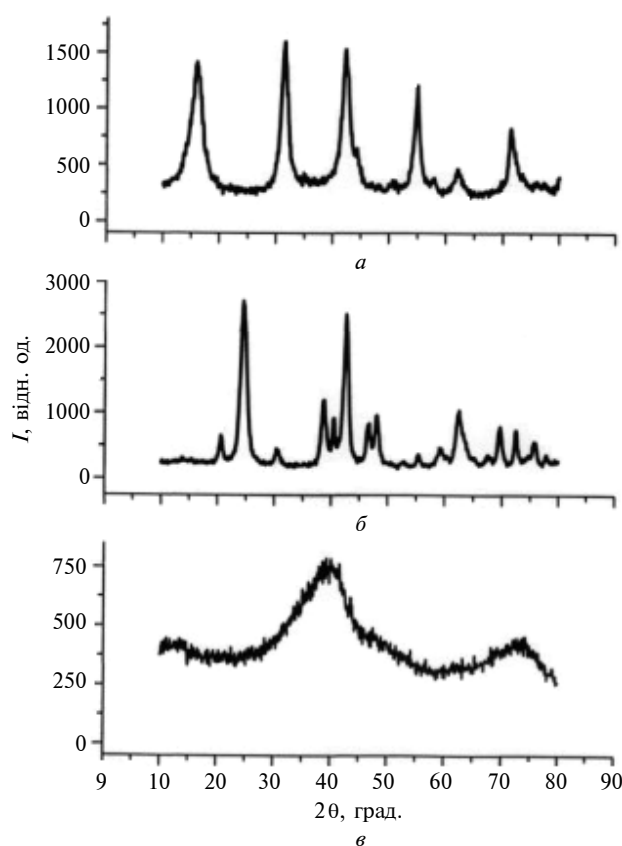


Рис. 1. Рентгенограми оксигідратів заліза (III): γ-FeOOH (а), α-FeOOH (б), FeOOH (в)

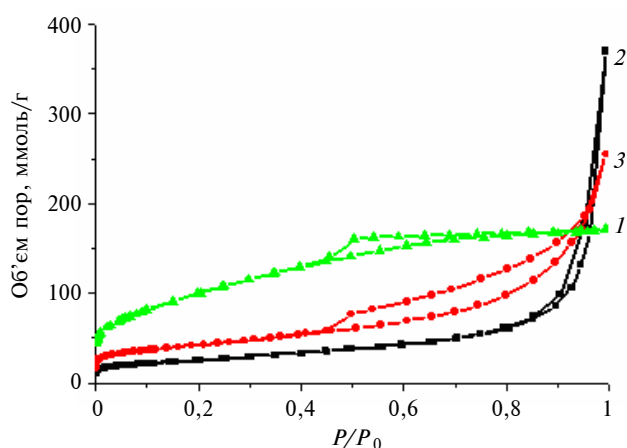


Рис. 2. Ізотерми сорбції-десорбції азоту для FeOOH (1), α-FeOOH (2), γ-FeOOH (3)

стосується аморфного FeOOH, величини питомої поверхні якого досягають 344 м²/г. Цей показник є ознакою перспективи за використання такого зразка як сорбційного матеріалу. Тому необхідно було додатково вивчити йонообмінні властивості FeOOH.

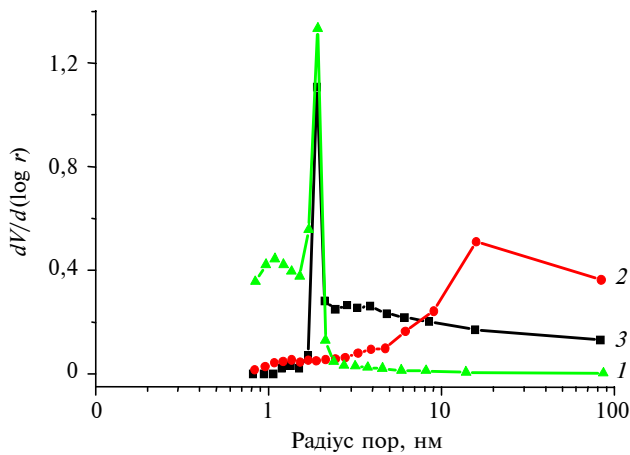


Рис. 3. Розподіл пор по радіусах для FeOOH (1), α -FeOOH (2), γ -FeOOH (3)

Для визначення функціональної залежності обмінної ємності FeOOH від рН розчину проведено рН-метричне титрування (рис. 4).

Було побудовано дві криві титрування за відсутності та за наявності FeOOH і визначено залежність сорбційної ємності від рН розчину. Отримані результати вказують на іонообмінний характер для FeOOH (рис. 4). Було показано, що гідроксид заліза є амфолітом із максимальною обмінною ємністю до 3 ммоль/г у кислому та 3,5 ммоль/г у лужному середовищах, здатних до обміну протонів.

Порівняльні дослідження сорбції фосфат-іонів на трьох зразках гідратованих оксидів заліза (III) проводилися за вихідної концентрації $C_0 = 150 \text{ мг/дм}^3$. Результати наведені в таблиці. Вилучення фосфат-іонів відбувалось у кислому, нейтральному і в лужному середовищах. Як свідчать результати сорбції фосфат-іонів у лужному середовищі, показники сорбційної ємності для α -FeOOH і γ -FeOOH збігаються та дорівнюють 47,5 мг/г, тоді як для аморфного FeOOH удвічі більші – 104,5 мг/г. У нейтраль-

Таблиця. Характеристики поверхні і сорбції фосфат-іонів для оксигідратів заліза

Зразок	Питома поверхня по ВЕТ ($S_{\text{пит}}$), $\text{м}^2/\text{г}$	Переважаючий розмір пор, нм	Середовище сорбції	Сорбційна ємність*	
				A, ммоль/г	A, мг/г
α -FeOOH	90	16	лужне	0,5	47,5
			нейтральне	0,1	9,5
			кисле	0,5	47,5
γ -FeOOH	151	2	лужне	0,5	47,5
			нейтральне	0	0
			кисле	0,6	57
FeOOH	344	2	лужне	1,1	104,5
			нейтральне	0,4	38
			кисле	2,5	237,5

* $C_0 = 150 \text{ мг/дм}^3$.

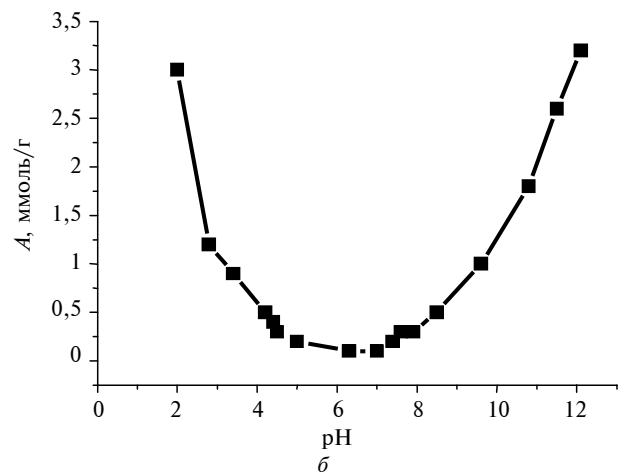
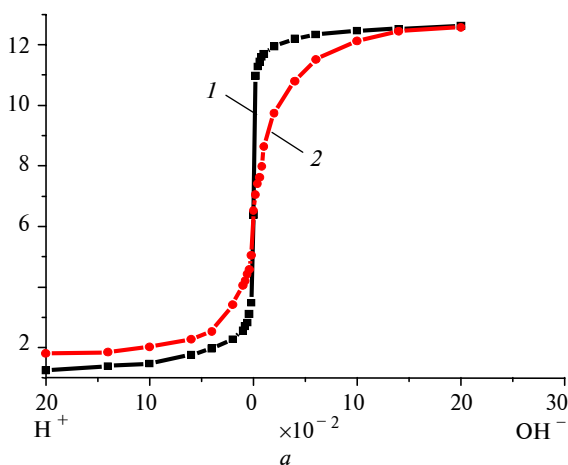


Рис. 4. Результати вимірювання рН розчинів HNO_3 (1) і NaOH (2) на фоні 0,1 М NaNO_3 за відсутності і за наявності FeOOH (а); залежність сорбційної ємності від рН (б)

ному середовищі вилучення фосфат-йонів гідратованими оксидами заліза (III) різко знижується до 38 мг/г для аморфного FeOОН, 9,5 мг/г для α -FeOОН та має нульовий ефект для γ -FeOОН. Найбільш результативними виявились дані сорбційної ємності, отримані в кислому середовищі. Особливо це стосується аморфного FeOОН, показники якого досягли 237,5 мг/г.

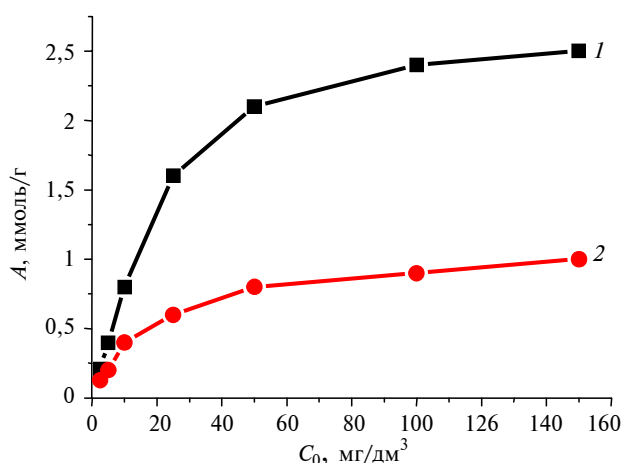


Рис. 5. Ізотерми сорбції фосфат-йонів FeOОН при pH = 3,4–3,6 (1) і pH ~ 10 (2)

Таким чином, аморфний FeOОН можна вважати перспективним матеріалом для очищення водних розчинів від токсичних фосфат-йонів, що і визначило більш детальне вивчення його сорбційних властивостей. Як відомо, ви-

рішальним фактором у сорбційному процесі є pH середовища. На рис. 5 показані ізотерми сорбції фосфат-йонів у кислому (pH = 3,4–3,6) і лужному (pH ~ 10) середовищах для аморфного гідроксиду заліза (III). Як видно з рис. 5, сорбційні показники (A) досягають 237,5 мг/г у кислому середовищі і 104,5 мг/г у лужному. Варто відзначити, що за малих концентрацій фосфат-йонів (1–5 мг/дм³) їх вилучення аморфним FeOОН відбувається повністю.

Висновки

Методом осадження з водних розчинів синтезовані оксигідрати заліза (III) різної модифікації: FeOОН (аморфний), α -FeOОН (гетит), γ -FeOОН (лепідокрокит).

Вивчено процес вилучення фосфат-йонів різними модифікаціями оксигідратів заліза (III). Встановлено, що максимальну сорбційну ємність можна одержати з використанням аморфного зразка FeOОН 237,5 мг/г у кислому та 104,5 мг/г у лужному середовищах, що робить його перспективним матеріалом для очищення води від токсичних фосфат-йонів.

У майбутньому планується детально вивчити механізм вилучення фосфат-йонів оксигідратами заліза (III) з водних розчинів із залученням методу ІЧ-спектроскопії. Крім цього, планується використовувати гідроксиди заліза (III) для вилучення арсенат-аніонів із водних розчинів.

1. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М.: Энергоиздат, 1987. – 120 с.
2. Y. Arai and D. Sparks, "ATR-FTIR spectroscopic investigation of phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface", J. Colloid Interface Sci., vol. 241, pp. 317–326, 2001.
3. P. Persson et al., "Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface", Ibid, vol. 177, pp. 263–275, 1996.
4. Сорбция фосфат- и арсенат-ионов из растворов сорбентами системы TiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃-H₂O / О.П. Зыкова, Т.А. Ходаковская, Э.Я. Маркив и др. // Журн. прикл. химии. – 2007. – 80, № 11. – С. 1811–1814.
5. Смешанные гидроксиды алюминия, лантана и церия для извлечения фосфатов / Т.В. Лесничая, О.П. Зыкова, Т.А. Ходаковская и др. // Химия, физика та технологія поверхні. – 2010. – 1, № 2. – С. 166–169.
6. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – 360 с.
7. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
9. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) // Журн. неорг. химии. – 1985. – 30. – С. 311–317.
10. S. Gregg and K. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. London: Academic Press, 1982, 310 p.