

УДК 546.18:54-183

СМЕШАННЫЕ ГИДРОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ, ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТОВ

Т.В. Лесничая¹, О.П. Зыкова¹, Т.А. Ходаковская¹, Н.М. Вислогузова¹,
В.С. Александрова¹, Т.Е. Териковская¹, С.А. Кириллов^{1,2*}

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина

²Межведомственное отделение электрохимической энергетики
Национальной академии наук Украины
бул. акад. Вернадского 38-а, Киев 03142, Украина

Осаждением из водных растворов синтезированы гидроксид алюминия и его смеси с гидроксидами лантана и церия (IV) в соотношении 4:1. Охарактеризована пористая структура полученных гидроксидов и их способность поглощать фосфат-ионы

ВВЕДЕНИЕ

Попадая в водоемы с промышленными и бытовыми отходами, соединения фосфора стимулируют рост водорослей, а также способствуют их гниению и появлению в воде токсических веществ. Избыток фосфора в организме животных и человека вызывает гиперфосфатемию. Для извлечения фосфат-ионов из водных растворов предложены гидратированные оксиды титана, железа, магния, алюминия и др. [1–4], а для выведения фосфатов из желудочно-кишечного тракта – материалы, содержащие оксид лантана [5–7].

В нашей предыдущей работе для поглощения фосфатов из водных растворов использовались смеси гидратированных оксидов лантана и титана [6]. Целью данной статьи является изучение сорбции фосфат-ионов системами на основе гидратированных оксидов алюминия, лантана и церия. Известно [8], что осаждение гидроксида алюминия происходит в интервале $\text{pH} \approx 3,3\text{--}5,2$, тогда как осаждение гидроксидов лантана и церия происходит в более щелочной среде: при $\text{pH} \approx 8,5\text{--}10$ и при $\text{pH} \approx 8,3\text{--}9,8$, соответственно [9]. Учитывая это, следует ожидать, что при соосаждении бинарных смесей гидроксид алюминия будет играть роль носителя, тогда как гидроксиды лантана (III) и церия (IV) будут покрывать его поверхность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксид алюминия и его смеси с гидроксидами лантана или церия (IV) в соотношении 4:1 осаждали из 1 М растворов нитратов одноименных металлов 3 М раствором аммиака. Синтезированные материалы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при комнатной температуре. Распределение пор по радиусам и удельные поверхности $S_{\text{уд}}$ определяли методом БЭТ по изотермам адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 2200e. Распределение пор по радиусам рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм методом ВЖ. рН-потенциометрические измерения проводили на приборе И-160М с использованием растворов NaOH и HNO₃ на фоне 0,1 М раствора нитрата натрия. Сорбцию фосфат-ионов исследовали в статических условиях в растворах Na₂HPO₄·2H₂O на фоне 0,1 М NaNO₃. Растворы при необходимости подкисляли азотной кислотой. Сорбционный эксперимент проводили при комнатной температуре по следующей методике. К 200 мг сорбента добавляли 20 мл раствора и при встряхивании в течение 4 ч приводили систему в равновесие. После 48 ч отстаивания осадок отфильтровывали, остаточное количество фосфат-ионов в фильтрате находили фотоколориметрическим методом на приборе КФК-2 в виде

* "Контактный" автор kir@i.kiev.ua

ванадий-фосформолибдатного комплекса. Величины сорбционной емкости A (ммоль·г⁻¹) рассчитывали по формуле

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

где C_0 и C_{eq} – концентрации сорбата в исходном растворе и в равновесном растворе после сорбции (ммоль·л⁻¹), V – объем раствора (мл), m – масса сорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на индивидуальном Al(OH)₃ и его бинарных смесях, а также дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам, полученные исходя из изотермы десорбции.

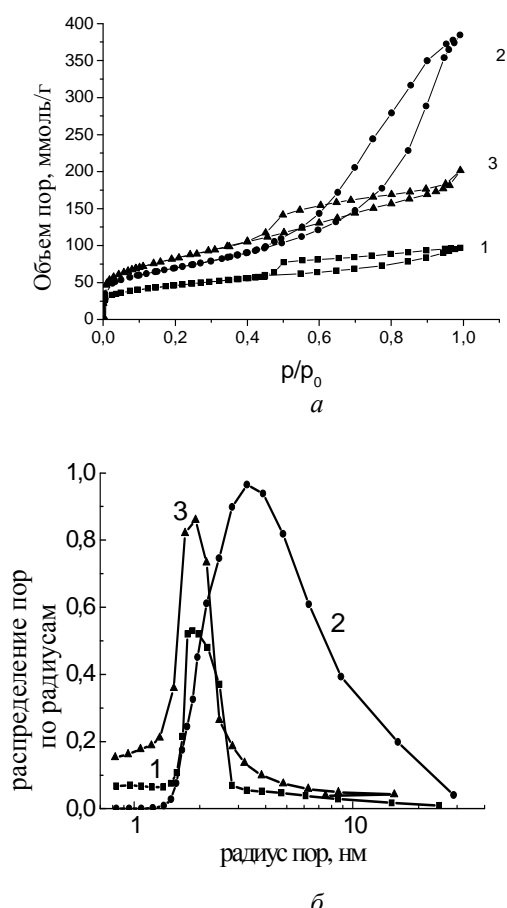


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и дифференциальные кривые распределения пор по радиусам (б) для гидроксида алюминия (1), смеси гидроксидов алюминия и лантана (2) и гидроксидов алюминия и церия (3)

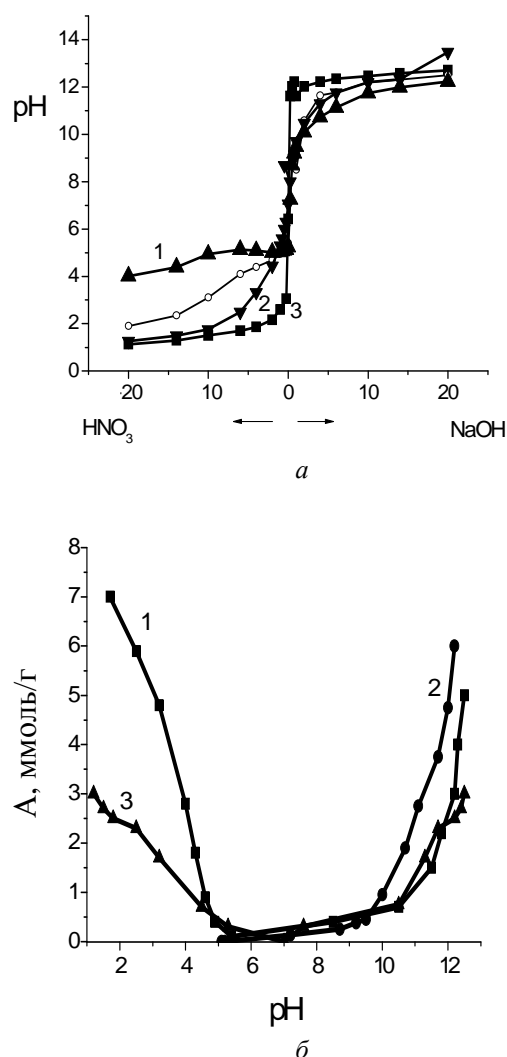


Рис. 2. Измерение pH-растворов HNO₃ и NaOH на фоне 0,1 М раствора NaNO₃ в отсутствии и в присутствии сорбентов (а) и зависимость сорбционной емкости A от pH (б). (1) – Al(OH)₃, (2) – Al(OH)₃-La(OH)₃, (3) – Al(OH)₃-Ce(OH)₄

Для всех образцов наблюдается преобладание мезопор, размер которых для гидроксида алюминия составляет 1,8 нм, для Al(OH)₃-Ce(OH)₄ – 1,9 нм, а для Al(OH)₃-La(OH)₃ – 3,2 нм.

Данные потенциометрического титрования (рис. 2) показывают, что все исследованные материалы являются амфолитами. Наибольшую обменную емкость имеет Al(OH)₃-La(OH)₃: количество способных к обмену протонов составляет около 9 ммоль·г⁻¹ в кислой и 6 ммоль·г⁻¹ в щелочной среде. Обменная емкость гидроксида алюминия и его

бинарной смеси с $\text{Ce}(\text{OH})_4$ в кислой и щелочной среде меньше и не превышает 5 и 3 ммоль·г⁻¹.

Изотермы сорбции фосфат-ионов на трех синтезированных образцах, полученные в статических условиях в кислой ($\text{pH}_{\text{исх.}} \sim 2,5$) и щелочной среде ($\text{pH}_{\text{исх.}} \sim 9$), представлены на рис. 3. Значения сорбционной емкости при равновесной концентрации фосфат-ионов, равной 100 ммоль·л⁻¹, приведены в табл. 1. В кислой области наилучшими показателями обладает смесь гидроксидов алюминия и лантана (~5,7 ммоль·г⁻¹). В щелочной среде величины сорбционной емкости оказываются несколько меньшими, достигая ~3,75 ммоль·г⁻¹ для смеси гидроксидов алюминия и церия. Для случаев, когда исходная концентрация фосфат-ионов незначительна (5–10 ммоль·л⁻¹), извлечение фосфат-ионов происходит нацело.

В табл. 1 сопоставлены характеристики поверхности и сорбционные показатели для смесей $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$, а также для исследованной нами ранее смеси гидратированного оксида титана и гидроксида лантана [6]. Наибольшим сродством к фосфат-ионам в кислой среде обладает смесь гидроксидов алюминия и лантана, а в щелочной среде – смесь гидроксидов алюминия и церия. Заметим также, что в этих сорбентах содержание дорогостоящих компонентов – гидроксидов лантана и церия составляет лишь 20%, тогда как в $\text{TiO}(\text{OH})_2\text{-La}(\text{OH})_3$ – 50% [6].

ВЫВОДЫ

Методом осаждения из растворов синтезирован гидроксид алюминия и его бинарные смеси с $\text{La}(\text{OH})_3$ или $\text{Ce}(\text{OH})_4$ в соотношении 4:1. Полученные материалы являются мезопористыми амфолитами с преобладающим размером пор 1,8–3,2 нм.

Смешанные гидроксиды на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержащие $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$, имея

максимальную сорбционную ёмкость ~ 5,7 ммоль·г⁻¹ в кислой и 3,75 ммоль·г⁻¹ в щелочной среде, являются перспективными материалами для извлечения фосфатов из водных растворов.

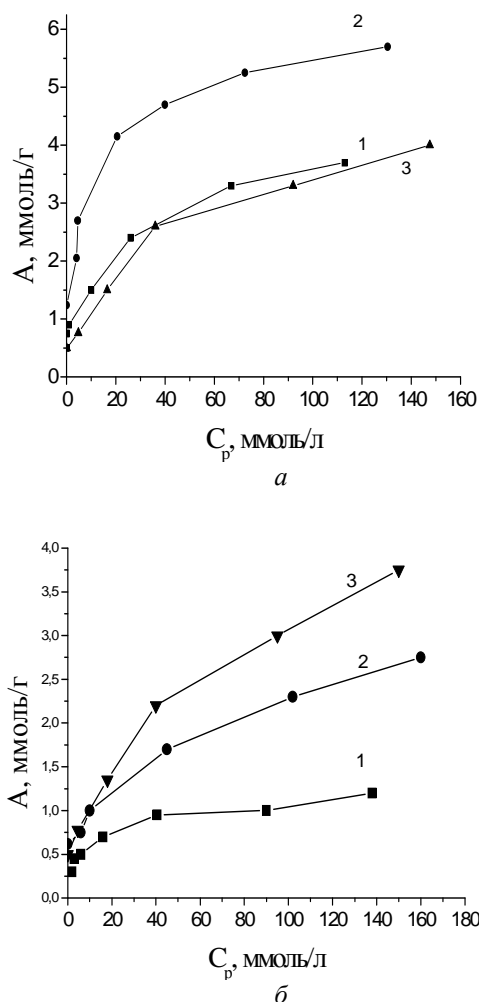


Рис. 3. Изотермы сорбции фосфат-ионов гидроксидом алюминия (1) и смесями $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ (2), $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$ (3) при $\text{pH}=2,4\div 2,6$ (а) и $8,9\div 9,1$ (б)

Таблица 1. Свойства гидратированных оксидов алюминия, титана, лантана и церия

Образец	$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$	$\text{TiO}(\text{OH})_2\text{-La}(\text{OH})_3$
Соотношение компонентов	4:1	4:1	1:1
Удельная поверхность по БЭТ, м ² ·г ⁻¹	242	295	289
Общий объем пор, см ³ ·г ⁻¹	0,60	0,31	0,46
Сорбционная емкость, A , ммоль·г ⁻¹ при $\text{pH}\sim 2,5$	5,5	3,5	4,9
Сорбционная емкость, A , ммоль·г ⁻¹ при $\text{pH}\sim 9$	2,5	3,1	2,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов.– Ленинград: Химия, 1983.– 295 с.
2. Романова И.В., Лозовский А.В., Стрелко В.В. Особенности синтеза и сорбционные свойства композитных материалов на основе гидроксидов алюминия и магния // Химия и технология воды. – 2005.– Т. 27, № 4. – С. 313–319.
3. Зыкова О.П., Ходаковская Т.А., Маркив Э.Я. и др. Сорбция фосфат- и арсенат-ионов из растворов сорбентами системы $TiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3-H_2O$ // Журн. прикл. химии. – 2007.– Т. 80, № 11. – С. 1811–1814.
4. Евдокимова Л.И., Бойчинова Е.С., Тимофеева В.Н., Брынзова Е.Д. О механизме сорбции фосфат- и сульфат-ионов на гидратированной двуокиси титана // Журн. прикл. химии.– 1979. – Т. 52, № 6. – С. 1409–1414.
5. Persy V.P., Behets G.J., Bervoets A.R. et al. Lanthanum: a Safe Phosphate Binder // Semin. Dialysis – 2006. – V. 19, N 3. – P. 195–199.
6. Леснича Т.В., Александрова В.С., Зыкова О.П. и др. Сорбция фосфат-ионов материалами на основе гидроксидов титана и лантана / Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 6. – С. 897–900.
7. Pat. 20080069860 United States, Int. Cl. A61K 47/00. Hyperphosphatemia in domestic animals: compositions and method of treatment / A. Wren, R. Graham, R. Mcelreath, M. Molnar. – Appl. No 11/465445, Publ. Mar. 20, 2008. – 9 p.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 352 с.
9. Аксельруд Н.В. Основные хлориды и гидроксиды элементов подгруппы скандия и лантаноидов // Успехи химии. – 1963. – Т. 32, № 6 – С. 800–822.
10. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. – 2nd ed. – London: Academic Press, 1982. – 310 p.
11. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity// Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.

Поступила 14.05.2010, принята 24.05.2010

Змішані гідроксиди алюмінію, лантану та церію для вилучення фосфатів

Т.В. Лісничка, О.П. Зикова, Т.А. Ходаковська, Н.М. Вислогузова, В.С. Александрова, Т.Є. Териковська, С.О. Кириллов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна, khain@ispe.kiev.ua
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук України
бул. акад. Вернадського 38а, Київ 03142, Україна, kir@i.kiev.ua*

Осаждением з водних розчинів синтезовано гідроксид алюмінію та його суміші з гідроксидами лантану та церію (IV) у співвідношенні 4:1. Охарактеризовано порувану структуру одержаних гідроксидів та їхню здатність поглинати фосфат-іони.

Mixed Aluminum, Lanthanum, and Cerium Hydroxides for Removal of Phosphates

**T.V. Lesnichaya, O.P. Zyкова, T.A. Khodakovskaya, N.M. Visloguzova, V.S. Aleksandrova
T.E. Terikovskaya, S.A. Kirillov**

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, khain@ispe.kiev.ua
Joint Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine
38-a Vernadsky Ave., Kyiv 03142, Ukraine, kir@i.kiev.ua*

Aluminum hydroxide and its mixtures with lanthanum and cerium hydroxides with the ratio of 4:1 have been synthesized by deposition from aqueous solutions. Porous structure of the hydroxides obtained has been characterized as well as their ability to absorb phosphate-ions.