

УДК 546.18+54-184

СОРБЦИЯ ФОСФАТ- И АРСЕНАТ-ИОНОВ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕШАННЫМИ ГИДРОКСИДАМИ ТИТАНА И ЛАНТАНА

Т.В. Лесничая¹, О.П. Зыкова¹, Т.А. Ходаковская¹,
В.С. Александрова¹, Н.М. Вислогозова¹, С.А. Кириллов^{1,2}

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, khain@ispe.kiev.ua

²Межведомственное отделение электрохимической энергетики
Национальной академии наук Украины
бул. акад. Вернадского, 38а, Киев, 03142, Украина, kir@i.kiev.ua

Осаждением из водных растворов синтезированы бинарные смеси гидроксидов титана и лантана в соотношении 9:1 и 4:1. Охарактеризована пористая структура полученных материалов и их способность поглощать фосфат- и арсенат-ионы.

Введение

В последнее время активно обсуждается возможность использования гидроксида лантана для сорбционного лечения гиперфосфатемии [1, 2]. В наших предыдущих работах [3, 4] было показано, что смесь гидроксидов лантана и титана в соотношении 1:1 характеризуется высокими сорбционными показателями при извлечении фосфат-анионов, не уступающими индивидуальному гидроксиду лантана.

Синтез смешанных гидроксидов позволяет не только оптимизировать сорбционно-селективные свойства ионообменников, но и уменьшить их коммерческую стоимость за счет сокращения количества дорогостоящего сырья. Поскольку $\text{La}(\text{OH})_3$ является активной составляющей бинарной смеси, его количество напрямую влияет на эффективность извлечения фосфат- и арсенат-ионов. Учитывая, что осаждение гидратированного оксида титана происходит при pH ~1,5–2,5 [5], а гидроксида лантана при pH ~8,5–10 [6], можно полагать, что в композитном материале поверхность частицы, на которой происходят ионообменные процессы, обогащена гидроксидом лантана. Поэтому одной из задач настоящей работы было сведение к минимуму содержания $\text{La}(\text{OH})_3$ в смеси без потери сорбционной активности материала.

В связи с близостью радиусов фосфат- и арсенат-ионов (2,38 и 2,48 Å), их способность адсорбироваться на различных поглотителях отличается мало. Поскольку сродство арсенат-ионов к сорбентам, содержащим гидроксид лантана, неизвестно [7], еще одной из задач работы было исследование сорбции арсенат-ионов на смешанных гидроксидах лантана и титана.

Экспериментальная часть

Бинарные смеси гидроксидов лантана и титана в соотношении 1:9 (образец I) и 1:4 (образец II) были получены соосаждением из 1 М растворов нитратов и хлоридов одноименных металлов 3М раствором аммиака. Полученные материалы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при комнатной температуре. Распределение пор по радиусам и удельные поверхности $S_{уд}$ определяли методом БЭТ по изотермам адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrom NOVA 2200e. Распределение пор по радиусам рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм

по методу В.Н. рН-Потенциометрические измерения проводили на приборе И-160М с использованием растворов NaOH и HNO₃ на фоне 0,1 М раствора нитрата натрия. Сорбцию арсенат- и фосфат-ионов исследовали в статических условиях в растворах Na₂HAsO₄·7H₂O и Na₂HPO₄·2H₂O на фоне 0,1 М раствора NaNO₃ при рН~2,5 и 9, что соответствует кислотности различных отделов желудочно-кишечного тракта. 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, и остаточное количество фосфат- и арсенат-ионов находили фотоколориметрическим методом на приборе КФК-2 [7, 8]. 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 и равновесном растворах после сорбции (ммоль·л⁻¹), V - объем раствора (мл), m - масса сорбента (г).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов I и II, а также дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам, полученные исходя из изотерм десорбции. Для обоих образцов наблюдается преобладание пор с размером ~1 нм, т.е. они являются мезопористыми. Удельные поверхности $S_{уд}$ составляют 474 м²·г⁻¹ для образца I и 432 м²·г⁻¹ для образца II.

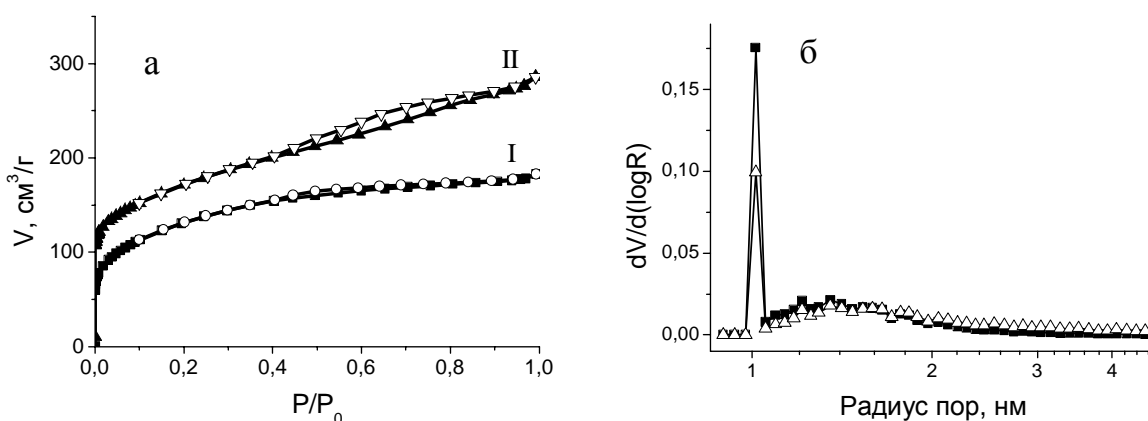


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и дифференциальные кривые распределения пор по радиусам (б) для смесей гидроксидов лантана и титана (образцы I и II).

Данные потенциометрического титрования (рис. 2) показывают, что обе исследованные смеси являются амфолитами (рис. 2, а). Образец II обладает большей по сравнению с I обменной емкостью, а количество способных к обмену протонов для него составляет 5,5 ммоль·г⁻¹ в кислой и 5 ммоль·г⁻¹ в щелочной среде. Обменная емкость образца I в кислой и щелочной среде не превышает 4 и 3 ммоль·г⁻¹ (рис. 2, б). Это указывает на то, что ионообменные свойства материала зависят от содержания гидроксида лантана в смеси.

Изотермы сорбции фосфат-ионов для образцов I и II, полученные в кислой (рН~2,5) и щелочной (рН~9) среде, представлены на рис. 3, а. Образец II с содержанием La(OH)₃ 20% мол. обладает лучшими сорбционными характеристиками. Это касается как кислой (~5 ммоль·г⁻¹), так и щелочной (~2,6 ммоль·г⁻¹) среды. В области низких

исходных концентраций ($5\text{--}10 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$) извлечение фосфат-ионов образцами I и II происходит нацело.

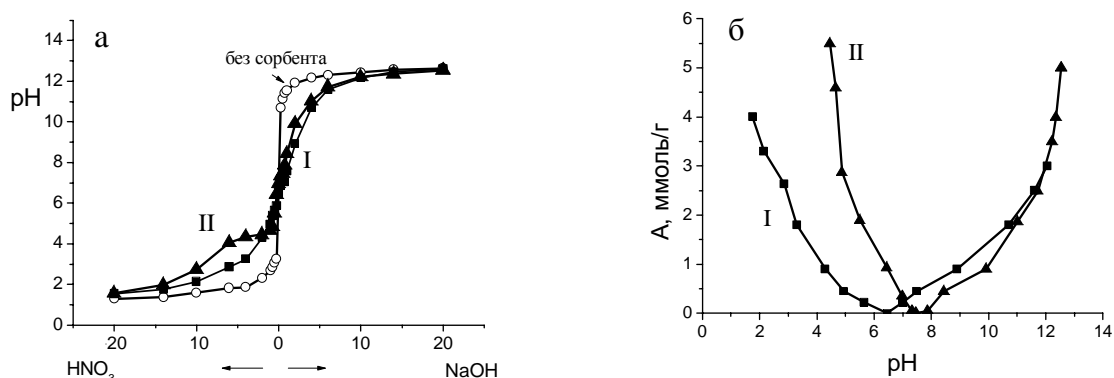


Рис. 2. Измерения pH растворов HNO_3 и NaOH на фоне $0,1 \text{ М}$ раствора NaNO_3 в присутствии сорбентов (а), и зависимость сорбционной емкости A от pH (б) для смесей гидроксидов лантана и титана (образцы I и II).

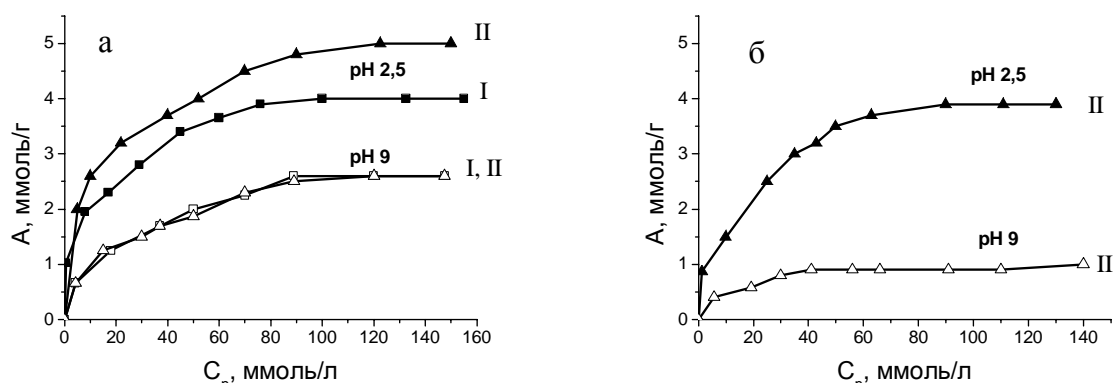


Рис. 3. Изотермы сорбции фосфат- (а) и арсенат-ионов (б) смешанными гидроксидами лантана и титана (образцы I и II) в кислой и щелочной среде.

Сорбция арсенат-ионов была проведена на образце II в кислой ($\text{pH}\sim 2,5$) и щелочной ($\text{pH}\sim 9$) среде, (рис.3, б). Максимальные сорбционные емкости, полученные при извлечении арсенат-ионов, несколько ниже, чем при извлечении фосфат-ионов, и составляют $\sim 4 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ в кислой и $\sim 1 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ в щелочной среде.

Таким образом, сравнивая результаты, полученные при извлечении фосфатов материалами, содержащими гидроксид лантана, можно отметить практическое совпадение сорбционных емкостей для смесей, содержащими 50 % мол. (данные работы [3]) и 20 % мол. (образец II) $\text{La}(\text{OH})_3$: $5,30$ и $5,15 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ (при $C_{\text{равн.}}=150 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$). Это указывает на то, что 20% содержания $\text{La}(\text{OH})_3$ в бинарной смеси достаточно для эффективной сорбции фосфат- и арсенат-ионов даже в области высоких концентраций.

Выводы

1. Методом осаждения из растворов синтезированы бинарные системы, содержащие гидроксиды лантана и титана в соотношении 1:9 и 1:4. Полученные материалы являются мезопористыми амфолитами с преобладающим размером пор 1 нм.
2. Бинарные смеси гидроксидов лантана и титана имеют максимальные сорбционные емкости по отношению к фосфат- и арсенат- ионам в кислой среде, равные $\sim 5,3$ и $\sim 4 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, соответственно, что делает эти материалы перспективными для извлечения токсичных анионов.

Литература

1. Persy V.P., Behets G.J., Bervoets A.R., De Broe M.E., D'Haese P.C. Lanthanum: A safe phosphate binder // *Seminars in Dialysis*. – 2006. – V. 19, N 3. – P. 195–199.
2. Hyperphosphatemia in domestic animals: Compositions and method of treatment. Pat.20080069860 US, МКИ А61К 47/00;
3. Лесничая Т.В., Александрова В.С., Зыкова О.П. Сорбция фосфат-ионов материалами на основе гидроксидов титана и лантана // *Журн. прикл. химии*. – 2009. – Т. 82, Вып. 6. – С. 897–900.
4. Лесничая Т.В., Зыкова О.П., Ходаковская Т.А. Смешанные гидроксиды алюминия, лантана и церия для извлечения фосфатов. // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 166–169.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наук. думка, 1974. – 352 с.
6. Аксельруд Н.В. Основные хлориды и гидроокиси элементов подгруппы скандия и лантаноидов // *Успехи химии*. – 1963. – Т. 32, Вып. 6. – С. 800–822.
7. Mohan D., Pittman Jr. C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review // *J. Hazard. Mat.* – 2007. – V. 142, N 1. – P. 1–53.
8. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов.
9. ГОСТ 4152-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка.

СОРБЦІЯ ФОСФАТ- І АРСЕНАТ-ІОНІВ З РОЗЧИНІВ МІШАНИМИ ГІДРОКСИДАМИ ТИТАНУ ТА ЛАНТАНУ

**Т.В. Лісничая¹, О.П. Зикова¹, Т.А. Ходаковська¹, В.С. Александрова¹,
Н.М. Вислогузова¹, С.О. Кириллов^{1,2}**

¹*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, khain@ispe.kiev.ua*

²*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук України
бул. акад. Вернадського, 38-а, Київ, 03142, Україна, kir@i.kiev.ua*

Осадженням з водних розчинів синтезовано бінарні суміші гідроксидів титану та лантану в співвідношенні 9:1 та 4:1. Охарактеризовано порувану структуру одержаних гідроксидів та їхню здатність поглинати фосфат- та арсенат-іони.

SORPTION OF PHOSPHATE- AND ARSENATE-IONS FROM SOLUTIONS BY MIXED TITANIUM AND LANTHANUM HYDROXIDES

**T.V. Lesnichaya¹, O.P. Zykova¹, T.A. Khodakovskaya¹, V.S. Aleksandrova¹,
N.M. Visloguzova¹, S.A. Kirillov^{1,2}**

¹*Institute for Sorption and Problem of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, khain@ispe.kiev.ua*

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine
38-a Vernadsky Ave., Kyiv, 03142, Ukraine, kir@i.kiev.ua*

Binary mixtures of titanium and lanthanum hydroxides of 9:1 and 4:1 molar ratio have been synthesized by precipitation from aqueous solutions. Porous structure of the hydroxides obtained and their capability to absorb phosphate- and arsenate-ions has been characterized.