

СОРБЦИЯ шестивалентного хрома ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НАНОРАЗМЕРНЫМ МАГНЕТИТОМ

В данной работе для удаления хрома(VI) из водных растворов использовались наночастицы магнетита (Fe_3O_4), полученные тремя различными методами: (1) методом газофазного синтеза, (2) методом химического осаждения из водных растворов, (3) методом лазерного распыления. Было изучено влияние размера и структуры наночастиц магнетита на удаление токсичного хрома (VI) из водного раствора, моделирующего грунтовые и сточные воды, при разных температурах раствора. Показано, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления хрома (VI) из сточных и загрязнённых природных вод. Обнаружено, что адсорбция хрома (VI) магнетитом имеет необратимый и хемосорбционный характер, и даже небольшое увеличение температуры раствора при адсорбционном процессе резко увеличивает его эффективность.



Введение

Очистка природных и сточных вод от шестивалентного хрома представляет собой чрезвычайно важную задачу в виду его высокой токсичности. Существует целый ряд методов удаления хрома (VI) из водных растворов. Однако почти все они связаны с использованием различных химических реагентов. В результате, после их применения содержание очищенных сточных вод возрастает, и часто они становятся непригодными для сброса в окружающую среду или промканализацию. Особенно это касается сточных вод, в которых содержание хрома (VI) превышает 5-10 мг/л. Одним из перспективных способов удаления Cr (VI) из растворов является сорбционный метод [1-6]. Его главное достоинство заключается в том, что он практически не вносит в очищаемый раствор новых, посторонних, ионов и веществ. Это позволяет использовать данный метод для регенерации ряда технологических растворов (например, в гальванике), а также для очистки загрязнённых природных вод с целью их

О.Д. Линников*,
кандидат химических
наук, ведущий
научный сотрудник,
Институт химии
твёрдого тела
УрО РАН

И.В. Родина,
научный сотрудник,
Институт химии
твёрдого тела
УрО РАН

В.Г. Шевченко,
доктор химических
наук, заведующий
лабораторией,
Институт химии
твёрдого тела
УрО РАН

последующего использования в коммунальном хозяйстве.

Сорбционная ёмкость сорбентов в значительной степени определяется их удельной поверхностью, которая возрастает при уменьшении размера частиц сорбента. Однако при этом, соответственно, усложняются процессы отделения сорбентов от раствора традиционными методами отстаивания и фильтрования. Поэтому важной задачей является получение сорбентов, которые: (1) обладают хорошими сорбционными свойствами и (2) легко отделяются от раствора. Эта задача может быть решена, если в качестве сорбента использовать порошок из малых ферромагнитных частиц, которые после сорбции загрязнителей отделяются от раствора под действием градиентного магнитного поля. Одним из примеров такого ферромагнитного сорбента является магнетит Fe_3O_4 [1-6].

Целью данной работы было исследование возможности применения магнетита в каче-

* Адрес для корреспонденции: linnikov@mail.ru

стве сорбента для удаления шестивалентного хрома из природных и сточных вод. Значительный интерес представлял также вопрос о влиянии размера, структуры и способа синтеза полученных частиц на сорбционные свойства магнетита.

Материалы и методы исследования

Процесс сорбции шестивалентного хрома магнетитом изучался в водном растворе, моделирующем природные и сточные воды, который готовился путём растворения в дистиллированной воде сульфата натрия (Na_2SO_4) и хромата калия (K_2CrO_4). Объём модельного раствора в каждом опыте составлял 50 мл. Концентрация сульфата натрия в модельном растворе была равна 400 мг/л, а шестивалентного хрома – 50 мг/л. Исследования проводились в статических условиях, при разных температурах и при периодическом перемешивании растворов. Общее время выдержки растворов после введения в них порошка магнетита менялось от примерно 24 часов (при проведении процесса сорбции при температурах 30–80 °С) до семи суток (при проведении процесса при комнатной температуре 25 ± 2 °С). Концентрация хрома (VI) в растворе определялась фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом [7]. В качестве сорбента были использованы образцы порошков магнетита, синтезированные тремя способами: (1) методом газофазного синтеза [8], (2) методом химического осаждения из водных растворов [9] и (3) методом лазерного распыления [10].



А.Е. Ермаков,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией,
Институт физики металлов УрО РАН

И.В. Медведева,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

А.А. Мысик,
научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

М.А. Уймин,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

Н.Н. Щеголева,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт физики металлов УрО РАН

В.В. Платонов,
кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник,
Институт электрофизики УрО РАН

В.В. Осипов,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией,
Институт электрофизики УрО РАН

При газофазном синтезе магнетит получали за счёт взаимодействия паров расплавленного железа с потоком газа, состоящего из аргона и кислорода в определённом соотношении [8]. Метод химического осаждения заключался в осаждении гидроксида железа (II) из водного раствора FeSO_4 при pH 10–12 с последующей аэрацией и нагревом суспензии до температуры 60–90 °С [9]. При лазерном распылении магнетит получали путём испарения мишени из порошка Fe_2O_3 импульсно-периодическим лазером [10]. Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполнялся на дифрактометре ДРОН-6 в излучении $\text{K}\alpha\text{-Cr}$. Намагниченность измерялась с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кэ при комнатной температуре. Удельная поверхность и средний размер частиц порошков определялись методом тепловой десорбции аргона на установке ГХ-1 (метод точечной БЭТ), а также из данных рентгенофазового анализа. Для электронно-микроскопического исследования использовался на микроскоп CM30 фирмы Philips.

Результаты и их обсуждение

Некоторые физико-химические свойства синтезированных образцов магнетита приведены в *табл. 1*, а внешний вид и электронно-микрофотографическое изображение одного из них – на *рис. 1*.

Как видно, полученные порошки магнетита имели тёмно-коричневый цвет и состояли из наночастиц размером 16–54 нм. Причём

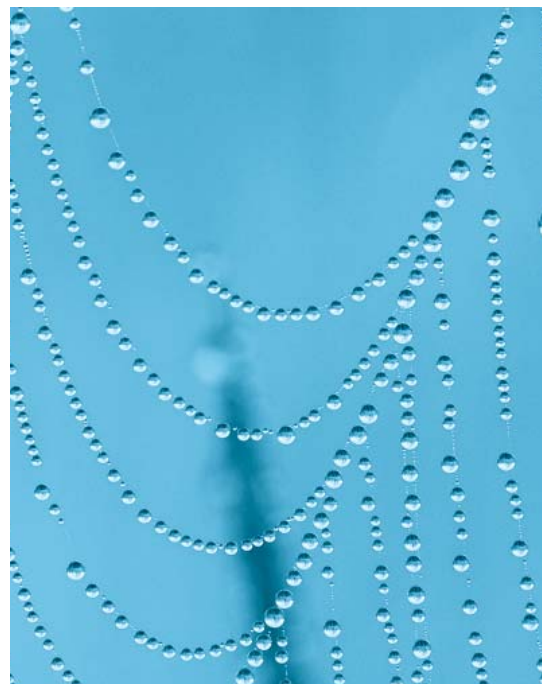


Таблица 1

Физико-химические свойства испытанных образцов магнетита (М – намагниченность, $d_{ср}$ – средний диаметр частиц; $S_{уд}$ – удельная поверхность частиц)

№ образца	Метод получения	Структура	М, А·м ² /кг	$S_{уд}$ (по БЭТ), м ² /г	$d_{ср}$ (БЭТ/рентген), нм
1	Газофазный	Орторомбическая	81	44,3	26/22
2	Газофазный	Орторомбическая	70	71,2	16/21
3	Химическое осаждение из водного раствора	Тетрагональная	82	21,9	53/32
4	Газофазный	Тетрагональная	84	21,4	54/54
5	Лазерное распыление	Кубическая	76	68,8	17/не опред.
6	Лазерное распыление	Кубическая	74	49,9	23/не опред.

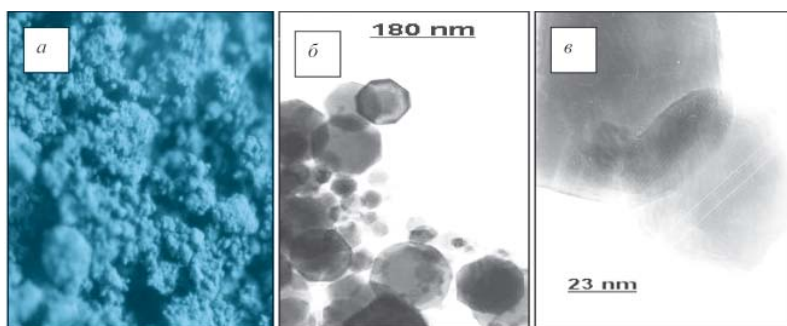


Рис. 1. Внешний вид (а) и электронно-микрофотографическое изображение (б и в) синтезированного образца магнетита № 4.

средний размер частиц, определённый с помощью рентгеновского анализа, оказался близок к результатам его расчёта по данным об удельной поверхности синтезированных порошков (при расчёте было принято, что плотность магнетита равна 5180 кг/м³ [11]). Кроме того, прямые микроскопические измерения размера частиц магнетита также

подтвердили это (рис. 2). Данный факт указывает на то, что все полученные порошки магнетита действительно состояли из отдельных наночастиц указанного размера и не представляли собой пористые агломераты.

При помещении синтезированных порошков в модельный раствор было обнаружено образование крупных агрегатов из наночастиц магнетита, достигавших микронных размеров. Дисперсный состав этих агрегатов был определён по скорости их осаждения в модельном растворе фотоседиментационным методом [12]. Расчётная удельная поверхность этих агрегатов (вычисленная исходя из среднего размера агрегатов) оказалась на три порядка меньше удельной поверхности исходных нанопорошков магнетита. Образовавшиеся агрегаты были очень устойчивы и не разрушались при механическом перемешивании растворов. При воздействии на суспензию ультразвуком наблюдалось частичное разрушение агрегатов (рис. 3), их

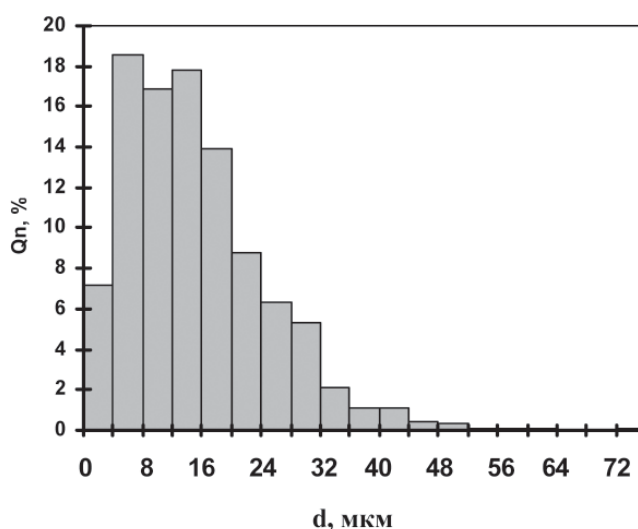


Рис. 2. Распределение по размерам частиц магнетита в образце № 5. Q_n – доля частиц размером (диаметром) d .

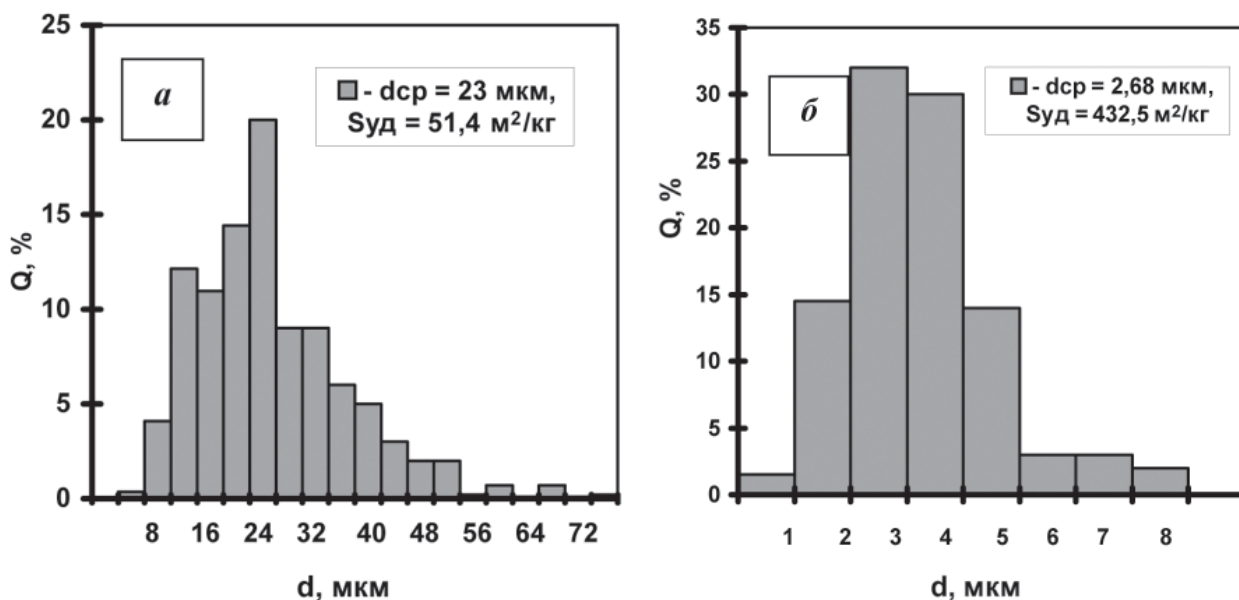


Рис. 3. Влияние ультразвука на дисперсный состав образовавшихся в модельном растворе агрегатов из наночастиц магнетита (образец № 1): *a* – гранулометрический состав агрегатов из наночастиц магнетита в модельном растворе до воздействия на него ультразвука; *б* – то же после воздействия ультразвука. *Q* – массовая доля агрегатов (частиц) диаметра (размера) *d*; *Sуд* – удельная поверхность частиц.

средний размер при этом уменьшался, а расчётная удельная поверхность возрастала почти в 10 раз.

Проведённый химический анализ растворов после их выдержки в течение семи суток при комнатной температуре показал, что с увеличением массы внесённого в них магнетита концентрация шестивалентного хрома в растворах уменьшалась, т.е. наблюдался процесс сорбции хрома (VI). Причём воздействие на раствор ультразвуком, в результате которого расчётная удельная поверхность

образовавшихся агрегатов из наночастиц магнетита возрастала (см. рис. 3), не приводило к последующему снижению остаточной концентрации хрома (VI) в растворе (рис. 4). Это указывает на то, что ультразвук не изменял фактическую поверхность частиц магнетита. Следовательно, несмотря на агрегацию наночастиц магнетита в растворе, вся их поверхность оставалась доступной для сорбции. Это, в свою очередь, позволило сравнить между собой по эффективности сорбции порошки магнетита, полученные разными методами (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что магнетит является довольно эффективным сорбентом для удаления хрома (VI) из растворов. При введении его в модельный раствор достигается значительное снижение остаточной концентрации хрома (VI). Причём все полученные экспериментальные данные могут быть

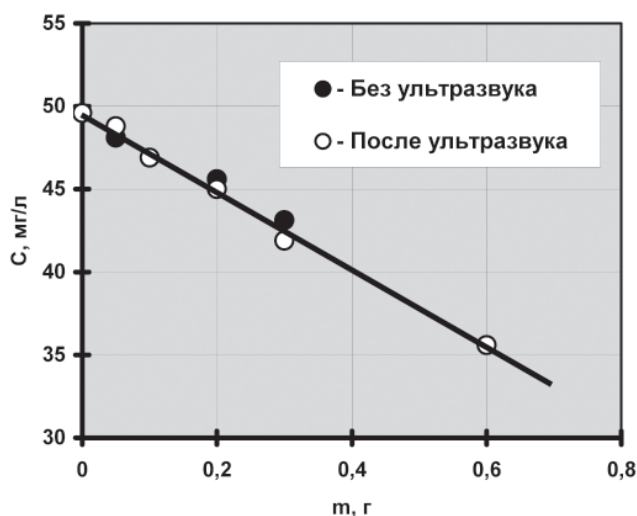


Рис. 4. Влияние ультразвука на сорбцию хрома(VI) магнетитом при температуре 25 ± 2 °С (образец № 3). *C* – концентрация хрома (VI) в модельном растворе после сорбции; *m* – масса магнетита, внесённого в модельный раствор.



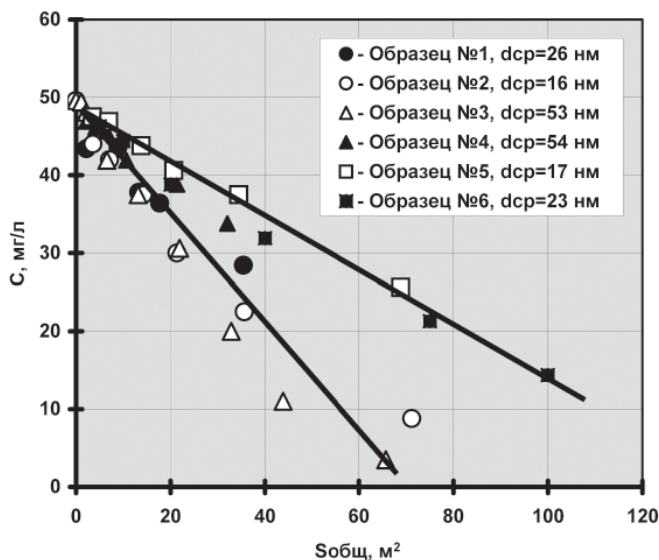


Рис. 5. Изменение концентрации хрома (VI) в модельном растворе после сорбции при температуре 25 ± 2 °С (время выдержки растворов с магнетитом – 7 суток). $S_{общ}$ – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещённых в модельный раствор.

аппроксимированы двумя прямыми. На одну прямую (нижняя прямая на рис. 5) ложатся экспериментальные точки для нанопорошков магнетита, которые были получены методами газофазного синтеза (образцы № 1, 2, 4) и химического осаждения из водных растворов (образец № 3), а на другую (верхняя прямая на рис. 5) – точки для нанопорошков магнетита, полученных методом лазерного распыления (образцы № 5 и 6). Видно, что последние порошки обладают более низкой сорбционной способностью. Однако для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, в изученном диапазоне размеров наблюдается отсутствие влияния структуры и размера частиц на их сорбционную способность. Чтобы выяснить причину пониженной сорбционной способности образцов № 5 и 6 было проведено их дополнительное более тщательное исследование. Так, рентгенофазовый анализ нанопорошков показал, что они однофазны и имеют структуру маггемита с кубической кристаллической решеткой типа P4332. Однако величина параметра решетки этих порошков ($a = 8,357 \pm 0,0015$ Å и $a = 8,3627 \pm 0,0008$ Å) оказалась существенно больше, чем у Fe_2O_3 ($a = 8,34$ Å) и меньше, чем у Fe_3O_4 ($a = 8,396$ Å). Этот факт можно объяснить тем, что полученные нанопорошки по сравнению с Fe_2O_3 имеют некоторый дефицит кислорода и часть ионов железа находится в двухвалентном состоянии. Путем линейной аппроксимации приведенной в [13] зависимости параметра кристал-

лической решетки от степени нестехиометрии δ $Fe_{3-\delta}O_4$ (рис. 6) удалось оценить их химический состав. Так, образец № 5 соответствовал составу $Fe_{2,8}O_4$, а нанопорошок № 6 – $Fe_{2,82}O_4$.

Проведённые эксперименты показали, что эффективность удаления хрома (VI) из раствора при использовании магнетита можно существенно повысить, если проводить процесс сорбции при повышенных температурах (рис. 7а). В результате удаётся достичь полного (в пределах чувствительности метода химического анализа) удаления хрома (VI) из модельного раствора. Кроме того, в этом случае уже не наблюдается значительных отличий в сорбционной способности нанопорошков магнетита, полученных разными методами. Все экспериментальные точки, независимо от структуры, размера частиц магнетита и способа их получения, ложатся примерно на одну прямую (рис. 7б).

Дополнительные эксперименты показали, что сорбция хрома (VI) магнетитом носит необратимый характер. Так, помещение магнетита после проведения процесса сорбции в чистый (без хрома) модельный раствор не приводит к появлению в нём хромсодержащих ионов. Всё это указывает на хемосорбционный характер процесса поглощения хрома (VI) магнетитом. В данном случае под хемосорбцией подразумевается химическое взаимодействие адсорбента с сорбируемым веществом (адсорбатом), приводящее к образованию нового химического соединения. О хемосорбционной природе процесса взаимодействия хрома (VI) с магнетитом свидетельствуют и данные по его кинетике (рис. 8).

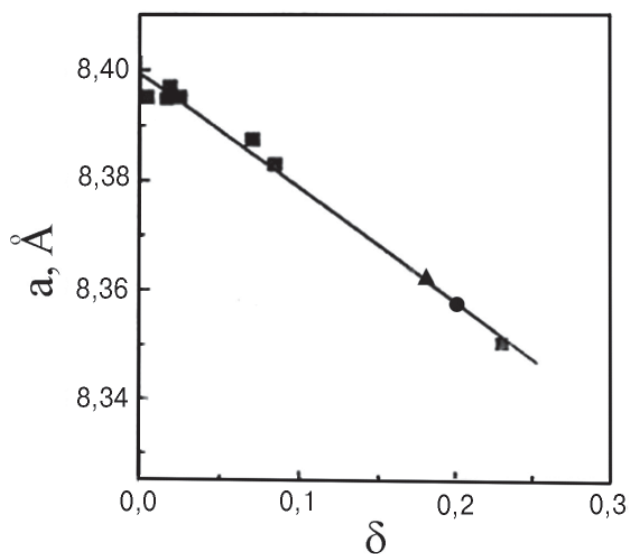


Рис. 6. Влияние величины нестехиометрии δ в $Fe_{3-\delta}O_4$ на параметр кристаллической решетки: ■ – данные работы [13]; ● – образец № 5; ▲ – образец № 6.

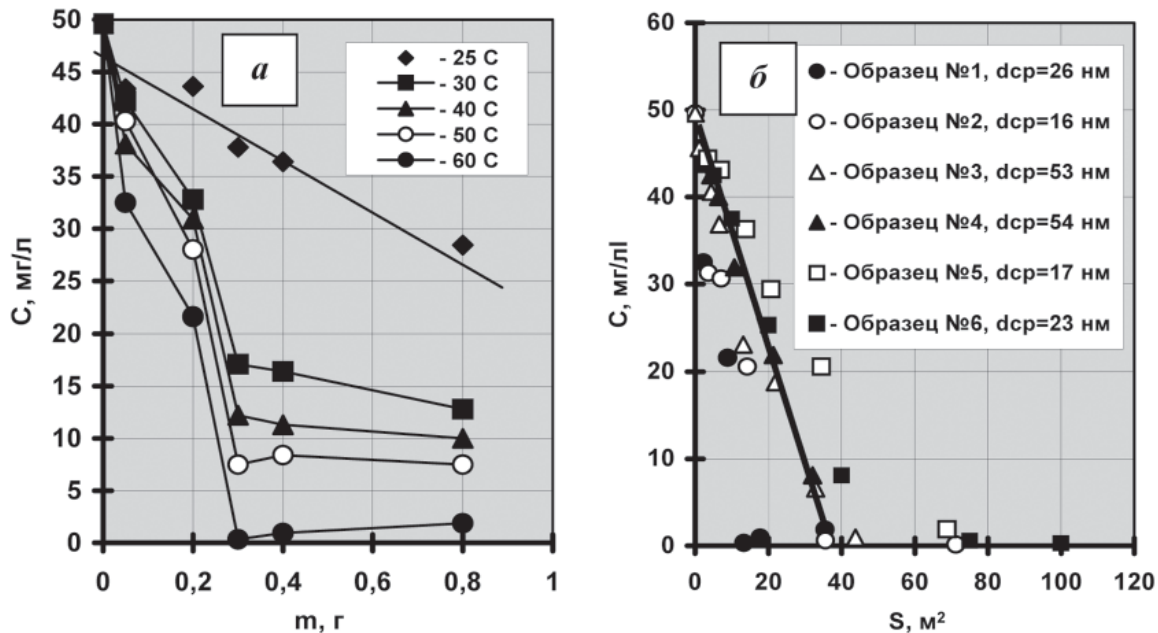


Рис. 7. Влияние температуры на процесс сорбции хрома (VI) наноразмерным магнетитом (время выдержки растворов с магнетитом – 24 часа): *a* – образец №1, сорбция при разных температурах модельного раствора; *б* – сорбция при температурах 60-80 °С.

Как видно из *рис. 8*, сорбция ионов Cr (VI) магнетитом при комнатной температуре протекает очень медленно, и даже спустя 80 суток с начала процесса он не выходит на равновесное состояние. Такое медленное взаимодействие характерно для химических реакций с высокой энергией активации и не свойственно сорбционным процессам, обычно заканчивающимся за 0,5-2 часа. Отсюда же следует, что экспериментальные данные

на *рис. 5* не являются равновесными, т. е. представляют собой не изотермы сорбции, а отражают какое-то промежуточное состояние системы. Вполне естественно далее, что повышение температуры проведения химической реакции взаимодействия хрома (VI) с магнетитом приводит к её резкому ускорению (*рис. 7*). Кроме того, простая физическая адсорбция предполагает наличие динамического равновесия между адсорбентом и адсорбатом, и должна уменьшаться с повышением температуры процесса [14, 15]. Проведённые эксперименты свидетельствуют о том, что сорбция хрома (VI) магнетитом, наоборот, возрастает при повышении температуры (*рис. 7*).



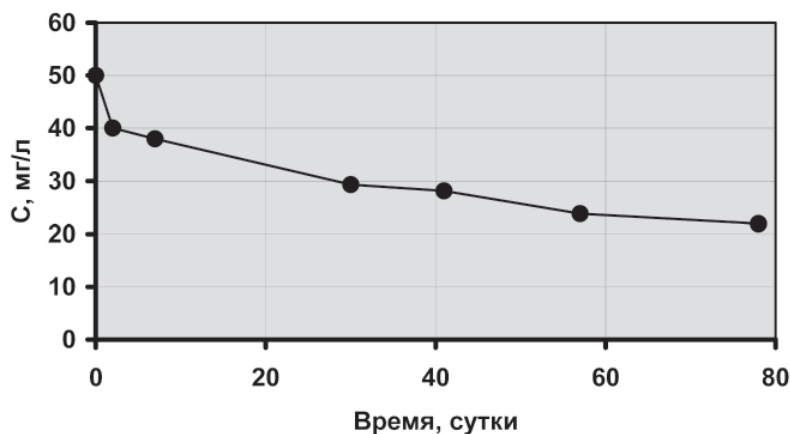


Рис. 8. Кинетика сорбции хрома (VI) магнетитом при температуре 25 ± 2 °С, образец № 2.

Можно предположить, что при взаимодействии хрома (VI) с магнетитом протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой хром (VI) восстанавливается до трёхвалентного состояния, а железо (II) в магнетите окисляется до железа (III). Если это предположение верно, то становится понятно, что пониженная сорбционная способность образцов № 5 и 6 связана с более низким (по сравнению с магнетитом) содержанием в них железа (II). Данное предположение, однако, нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Возможность протекания хемосорбции при сорбции хрома (VI) магнетитом отмечена также в работах [1-5]. Так, в [1] в осадке после сорбции наблюдались следы дополнительных фаз, которые не удалось расшифровать, а в работе [2] установлено, что процесс десорбции хрома (VI) протекает не полностью. По данным очень тщательного исследования [5] при сорбции магнетитом хрома (VI) последний восстанавливается до трёхвалентного состояния и, возможно, даже замещает Fe (III) в решётке магнетита.

Заключение

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы. Магнетит является высокоэффективным сорбентом для удаления шестивалентного хрома из загрязнённых природных и сточных вод.

Даже небольшое повышение температуры при проведении процесса сорбции резко увеличивает его эффективность.

Процесс сорбции шестивалентного хрома магнетитом носит необратимый и хемосорбционный характер.

Для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, в



изученном диапазоне размеров наблюдается отсутствие влияния структуры и размера частиц на их сорбционную способность.

В водных растворах наночастицы магнетита образуют крупные агрегаты микронных размеров. Однако это не оказывает влияния на процесс сорбции и вся поверхность наночастиц магнетита, образующих агрегаты, доступна для сорбции.

Благодаря образованию крупных агрегатов из наночастиц магнетит после проведения процесса сорбции может быть легко отделён от раствора обычными методами, используемыми в промышленности (отстаивание, фильтрование).

Механизм взаимодействия хрома (VI) с магнетитом пока не ясен и исследования в этом направлении будут продолжены.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН «Разработка новых сорбентов на основе нанокристаллических ферромагнетиков для очистки природных и сточных вод от ионов тяжёлых металлов».

Литература

1. Топкин Ю.В. Удаление ионов тяжёлых металлов из раствора ферритным методом / Ю.В. Топкин, И.Г. Рода, Н.В. Анфиногенов, Н.Н. Прищеп // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 12. С. 895-897.
2. Лесникович А.И. Адсорбция Cr(VI) из водных растворов ферритами кобальта, марганца и железа / А.И. Лесникович, С.А. Воробьёва, Н.В. Карпенко // ЖПХ. 1994. Т. 67. В. 3. С. 500-502.
3. Banerjee S.S. Removal of Cr(VI) and Hg(II) from aqueous solutions using fly ash and impregnated fly ash / Banerjee S.S., Joshi M.V., and Jayaram R.V // Separation Sci. and Technology. 2004. V. 39. № 7. P. 1611-1629.

4. Zhao J. Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles and their application to composite biosorbent / Zhao J., Guan X. and Unuma H. // J. of the Ceramic Society of Japan. 2007. V. 115. № 8. P. 475-478.
5. Sheha R.R. Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions / Sheha R.R., Ei-Zahhar A.A. // J. of Hazardous Materials. – 2008. V. 150. № 2-3. P. 795-803.
6. Yuan P., et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 166. № 2-3. P. 821-829.
7. Унифицированные методы анализа сточных вод. / Изд. 2-е, исправл. Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973. 376 с.
8. Кортов В.С Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 916-920.
9. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. / Вайнштейн И.А. М.: Металлургия, 1986, С. 82-83.
10. Котов Ю.А. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при

Ключевые слова:

сорбция,
очистка воды,
шестивалентный
хром,
магнетит,
наночастицы

- испарении мишени импульсно-периодическим СО₂-лазером. / Ю.А. Котов, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, О.М. Саматов, Е.И. Азаркевич, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев, Платонов В.В // ЖТФ. 2002. Т. 72. С. 76-82.
11. Краткий справочник химика / Изд. 4-е, исправл. Под ред. О.Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1974. 992 с.
12. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельчённых материалов. / Коузов П.А. Л.: Химия, 1971. 279 с.
13. Yang J.B.. Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe_{3-δ} O₄ nanoparticles / Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B., James W.J., Cai Q., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Sun X.C. and Nikles D.E. // Journal of applied physics. 2004. V. 95. № 11. P. 7540-7542.
14. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд. иностр. лит. 1962. 292 с.
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Изд. 2-е исправл. и допол. М.: Химия, 1988. 464 с.



O.D. Linnikov, I.V. Rodina, V.G. Shevchenko, A.E. Ermakov, I.V. Medvedeva, A.A. Mysik, M.A. Uymin, N.N. Shchegoleva, V.V. Platonov, V.V. Osipov

CHROMIUM VI ADSORPTION FROM WATER SOLUTION BY NANOSIZED MAGNETITE

In current work magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) were used for chromium VI removal from water solutions. The particles were obtained by 3 different methods: (1) by gas phase synthesis, (2) by chemical deposition from water solutions, (3) by laser sputtering method. The size and

structure influence of magnetite on toxic chromium (VI) removal from water solutions under different temperatures has been investigated. Magnetite was shown to be high-effective adsorbent for chromium VI removal from waste waters. Chromium (VI) adsorption by magnetite was shown to have

irreversible chemisorptive type, and even small temperature solution increase sharply raises efficiency of the adsorption process.

Key words: adsorption, water purification, chromium VI, magnetite, nanoparticles