

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 546.18+54.183

Т.В. Ліснич, Т.Є. Теріковська, Н.М. Вислогузова, С.О. Кириллов

ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ФОСФАТІВ ГІДРАТОВАНИМИ ОКСИДАМИ ЕЛЕМЕНТІВ ІІІ Й ІV ГРУП

Binary mixtures containing hydrous oxides of titanium, aluminum, lanthanum, and cerium with various ratio of ingredients have been synthesized by means of co-precipitation method from water solutions. The physical and chemical properties of the target materials have been characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, porosity studies and pH titration. The sorption affinity of binary mixtures towards phosphate ions has been studied. The synthesized binary mixtures have a mezoporous structure with the pore size of 1–3,2 nm and the specific surface area of 242–432 m²/g. IR spectroscopy has shown that a mechanism of removal of phosphates with water solution by lanthanum containing materials is caused by the anion exchange process with participation of hydroxyl groups. pH titration has shown that binary mixtures are ampholytes. The mixture of Al(OH)₃–La(OH)₃ has the maximal exchange capacity of 9 mmol/g in acidic media and 6 mmol/g in alkaline media. Maximal exchange capacities towards phosphate ions are 522,5 mg/g (pH ≈ 2,5) for Al(OH)₃–La(OH)₃ and 294,5 mg/g (pH ≈ 9) for Al(OH)₃–Ce(OH)₄.

Keywords: sorption, phosphates, titanium (IV) hydroxide, lanthanum (III) hydroxide, aluminum (III) hydroxide, cerium (IV) hydroxide.

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. Накопичення в організмі людей і тварин фосфатів викликає гіперфосфатемію. Для видалення фосфат-йонів із води запропоновані синтетичні йонообмінні матеріали на основі гідратованих оксидів металів ІІІ–ІV груп періодичної системи (переважно титану, заліза, алюмінію) [1–5]. Для виведення фосфатів із гастроентерологічного тракту найбільш перспективними можна вважати карбонати і оксикарбонати лантану, синтезовані мокрим шляхом, а також системи на основі оксидів титану і лантану, отримані методом розпорошувального сушіння [6].

Синтез змішаних гідроксидів дає змогу не тільки оптимізувати сорбційно-селективні властивості йонообмінників, але й зменшити їх комерційну вартість за рахунок зменшення дорогої сировини.

Постановка задачі

Метою роботи є пошук складу сумішей, що містять гідроксиди титану, алюмінію, лантану та церію, при якому кількість складників, які мають достатньо високу грошову вартість – La(OH)₃ та Ce(OH)₄, – було б зведено до мінімуму без втрати сорбційної активності системи.

Експериментальна частина

Гідроксид титану та його бінарні суміші гідроксидів лантану і титану у співвідношенні 1:9 (зразок 1), 1:4 (зразок 2) і 1:1 (зразок 3) були осаджені із 1 моль/дм³ розчинів нітратів і хлоридів однойменних металів 3 моль/дм³ розчином аміаку. За аналогічною схемою з використанням 1 моль/дм³ розчинів нітратів були синтезовані гідроксид алюмінію і його суміші з гідроксидами лантану і церію (IV) [3]. Одержані матеріали промивали дистильованою водою до нейтральної реакції та сушили на повітрі за кімнатної температури.

Рентгенофазові дослідження здійснювали на дифрактометрі Philips X'Pert Pro PW 3040 з використанням CuK_α-випромінювання (λ = 1,5418 нм). Мікрофотографії зразків отримували на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-35SF.

Розподіл пор по радіусах, а також питому поверхню S_{пит.} (м²/г) визначали на приладі Quantachrom NOVA 2200e методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту [7, 8]. Розподіл пор по радіусах розраховували за десорбційними гілками ізотерм методом ВДН.

ІЧ-спектри вивчали на спектрофотометрі Spereord M-80 у вигляді таблеток KBr. pH-потенціометричні вимірювання проводили на приладі И-160М з використанням розчинів NaOH і HNO₃ на фоні 0,1 моль/дм³ розчину нітрату натрію.

Сорбцію фосфат-іонів досліджували в статичних умовах у розчинах Na₂HPO₄·2H₂O на фоні 0,1 моль/дм³ 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 72 год сорбент відфільтровували, а кількість фосфат-іонів у фільтратах визначали фотоколориметричним методом на приладі КФК-2 у вигляді ванадій-фосфатно-молібдатного комплексу. Величини сорбційної ємності A (ммоль/г) розраховували за формулою

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

де C_0 і C_{eq} – концентрації сорбату у вихідному та рівноважному розчинах після сорбції (мг/дм³), V – об'єм розчину (см³), m – наважка сорбенту (г).

Результати і їх обговорення

Відомо, що осадження гідроксидів титану і алюмінію відбувається за рН = 1,5–2,5 і 3,3–5,2, а осадження гідроксидів лантану та церію – у лужному середовищі за рН = 8,5–10 і 8,3–9,8 відповідно [9, 10], тому при співосадженні двох сполук одночасно роль носія будуть виконувати гідроксиди титану та алюмінію, а роль покриття – гідроксиди лантану і церію.

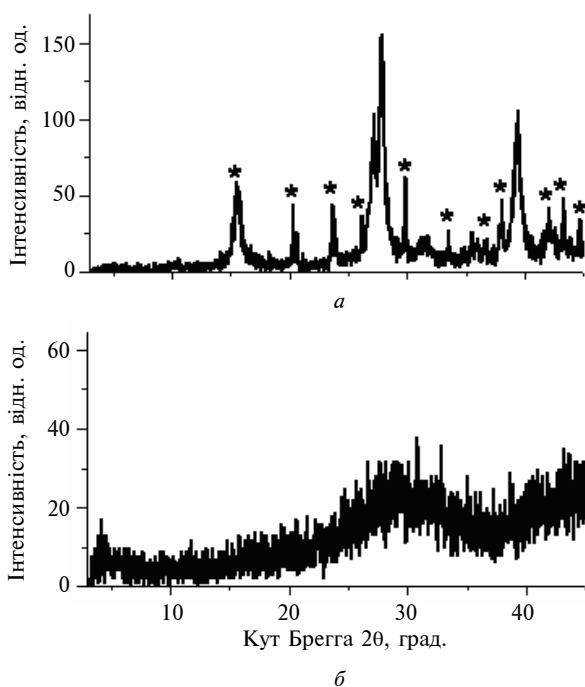


Рис. 1. Рентгенограми гідроксиду лантану (а) та суміші гідроксидів титану і лантану (б). Зірочками позначено піки, які належать $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 28-0512), піки без позначень належать $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 36-1481)

Рентгенівські дослідження показали, що гідроксид лантану має кристалічну структуру (рис. 1, а). Зірочками на дифрактограмі позначено домішки $\text{LaO}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На відміну від гідроксиду лантану, суміші гідроксидів титану й лантану аморфні. На рис. 1, б як приклад наведено дифрактограму для зразка 3.

За даними скануючої електронної мікроскопії розміри частинок індивідуального гідроксиду лантану варіюють у широких межах (рис. 2, а), тоді як суміш складається з майже сферичних агрегатів діаметром менше 100 нм (рис. 2, б).

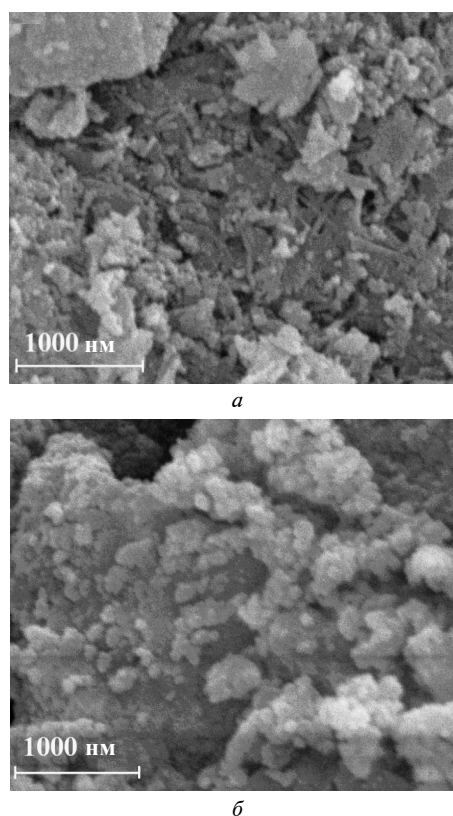


Рис. 2. Електронні мікрофотографії гідроксиду лантану (а) та суміші гідроксидів титану і лантану (зразок 3) (б), $\times 30000$

Порометричні дослідження гідроксиду лантану та його трьох сумішей з гідроксидом титану наведені на рис. 3. Відповідно до отриманих результатів, індивідуальний гідроксид лантану має макропори, а його суміші характеризуються мезопоруватою структурою з переважним радіусом пор приблизно 1 і 3 нм для зразка 1 та ~1,5 нм для зразків 2 і 3.

Для визначення йонообмінних характеристик бінарних сумішей були проведені рН-потенціометричні дослідження, відповідно до ре-

зультатів яких суміші є амфолітами (рис. 4). Максимальна об'ємна ємність – 6 ммоль/г у кислому та 5 ммоль/г у лужному середовищі – відповідає зразкам 2 і 3.

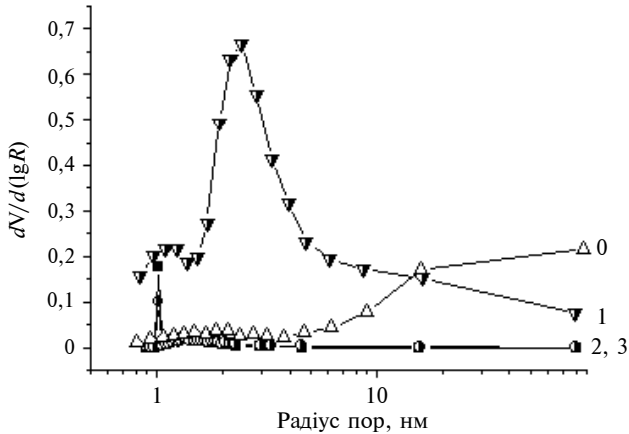


Рис. 3. Розподіл пор по радіусах $dV/d(\lg R)$ для гідроксиду лантану і суміші гідроксиду лантану (0) та суміші гідроксиду лантану і гідратованого оксиду титану (зразки 1–3)

Тестування гідроксидів як сорбентів для вилучення фосфат-йонів із водних розчинів проводили за кислотностей, що відповідають умовам шлунку ($pH \approx 2-3$) та кишкового тракту ($pH \approx 8,5-9$).

Ізотерми сорбції фосфат-йонів із кислого ($pH \approx 2,5$) та лужного ($pH \approx 9$) середовищ для зразків 1–3 наведено на рис. 5. Порівнюючи результати, одержані при вилученні фосфатів матеріалами, що містять гідроксид лантану, можна відзначити практичний збіг сорбційних ємностей для сумішей, що містять 50 мол. (зразок 3) і 20 % мол. (зразок 2) $La(OH)_3$: 5,30 і 5,15 ммоль/г (за $C_{ривн.} = 150$ ммоль/дм³). Це вказує на те, що 20 % $La(OH)_3$ у бінарній суміші достатньо для ефективно сорбції фосфат-йонів навіть в області високих концентрацій.

Аналогічні дослідження було проведено для систем, що містять гідроксиди алюмінію, лантану та церію (IV). У цьому випадку роль носія виконував гідроксид алюмінію, вміст якого у бінарних системах становив 80 %.

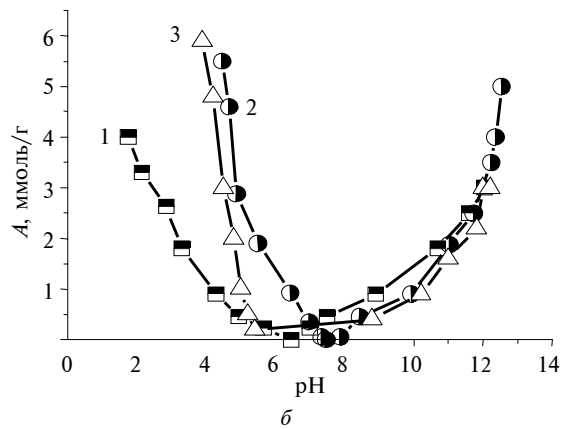
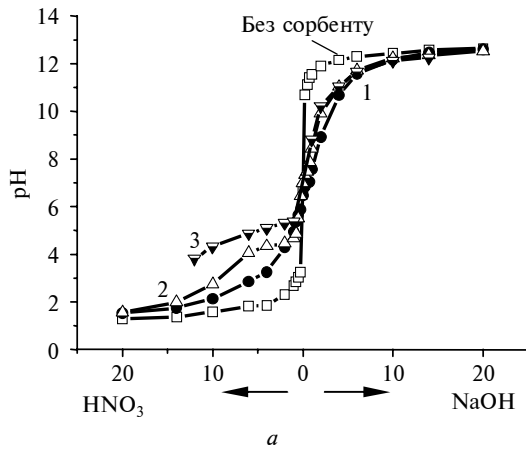


Рис. 4. pH розчинів HNO_3 і $NaOH$ на фоні 0,1 М розчину $NaNO_3$ за наявності сорбентів (а) та залежність сорбційної ємності A від pH (б) для сумішей гідроксидів лантану і титану (зразки 1–3)

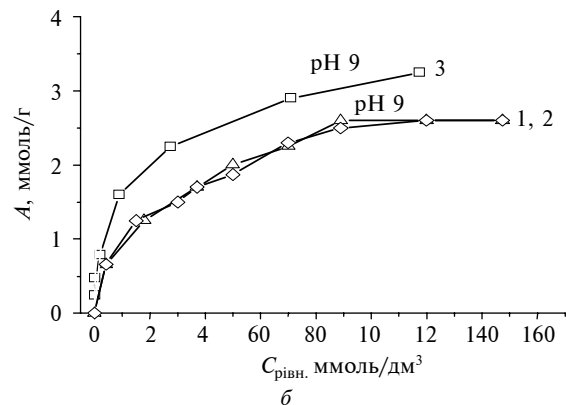
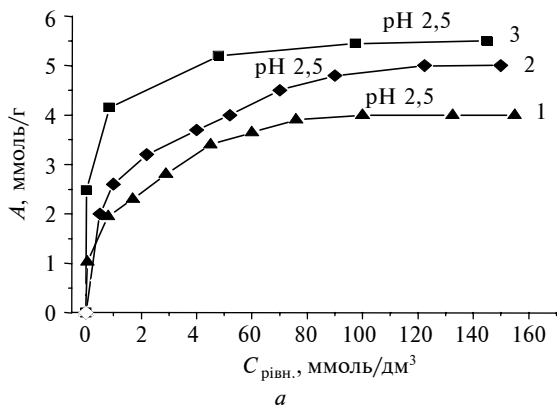


Рис. 5. Ізотерми сорбції фосфат-йонів змішаними гідроксидами лантану і титану (зразки 1–3) у кислому (а) та лужному (б) середовищах

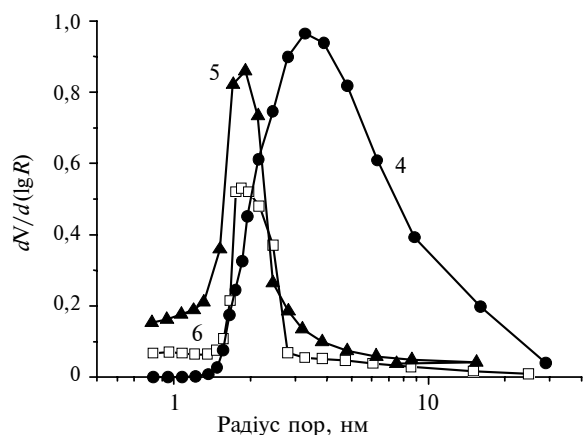


Рис. 6. Криві розподілу пор по радіусах для суміші гідроксидів алюмінію і лантану (зразок 4), гідроксидів алюмінію і церію (зразок 5) та гідроксиду алюмінію (зразок 6)

Дані порометричних досліджень для систем $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ (зразок 4) та $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$ (зразок 5), а також для індивідуально-

го гідроксиду алюмінію (зразок 6), наведено на рис. 6. Відповідно до цих даних, у зразках 4–6 переважають мезопори, величина яких становить 1,9 нм для $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$, 3,2 нм для $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ та 1,8 нм для гідроксиду алюмінію.

Дані потенціометричного титрування (рис. 7) вказують, що всі досліджувані матеріали є амфолітами. Найбільшу ємність має $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ – кількість здатних до обміну протонів становить близько 9 ммоль/г у кислому та 6 ммоль/г у лужному середовищах. Ємність гідроксиду алюмінію і його бінарної суміші з $\text{Ce}(\text{OH})_4$ у кислому та лужному середовищах менша і не перевищує 5 і 3 ммоль/г.

Ізотерми сорбції фосфат-йонів на цих зразках, одержані у статичних умовах у кислому ($\text{pH}_{\text{вих.}} \approx 2,5$) та лужному ($\text{pH}_{\text{вих.}} \approx 9$) середовищах, наведено на рис. 8. У кислому середовищі сорбції фосфат-йони найкраще адсорбуються сумішшю гідроксидів алюмінію та лантану:

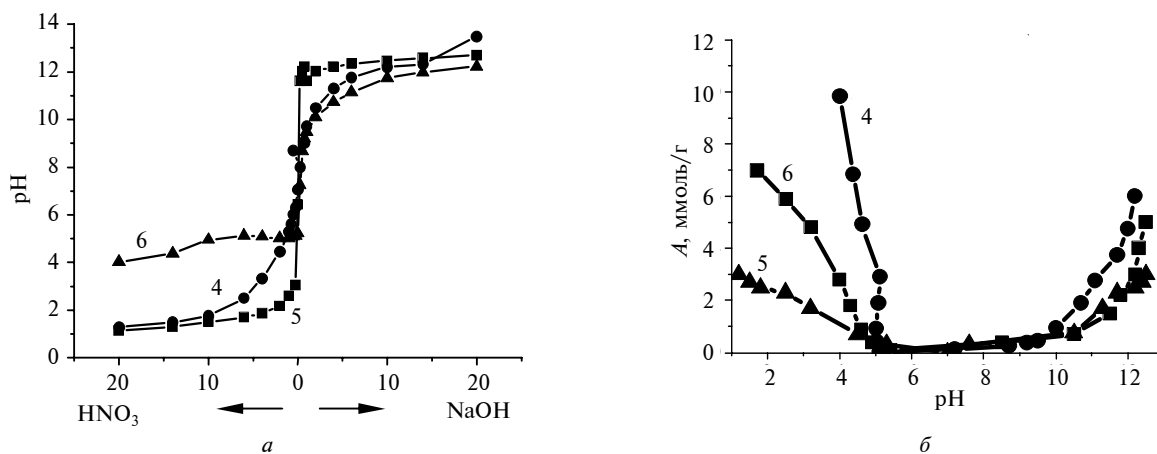


Рис. 7. Вимірювання pH розчинів HNO_3 і NaOH на фоні 0,1 М розчину NaNO_3 за відсутності та за наявності сорбентів (а) та залежність сорбційної ємності A від pH (б); 4 – $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$, 5 – $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$, 6 – $\text{Al}(\text{OH})_3$

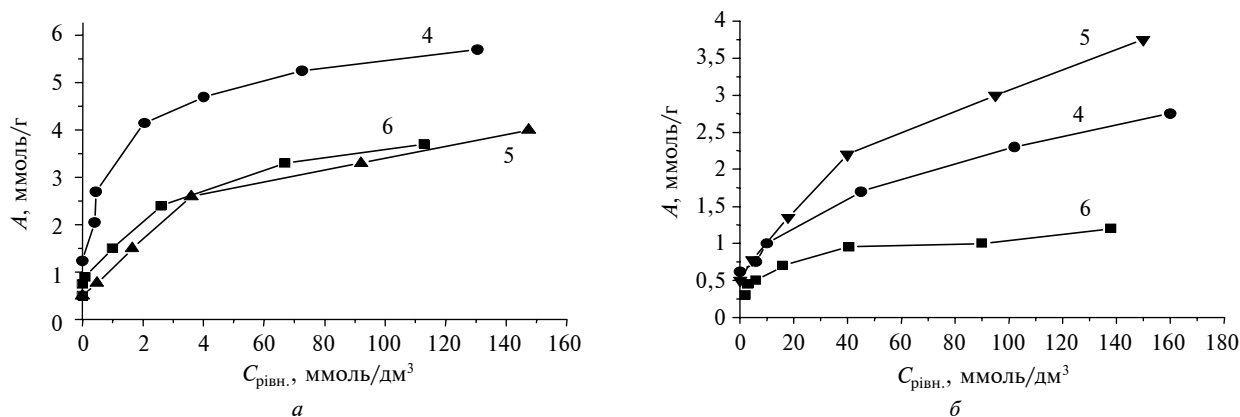


Рис. 8. Ізотерми сорбції фосфат-йонів сумішами $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ (4), $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$ (5) і гідроксидом алюмінію (6) при pH = 2,4–2,6 (а) та pH = 8,9–9,1 (б)

Таблиця. Характеристики поверхні і сорбції фосфат-іонів для бінарних систем, що містять 20 % гідроксидів лантану та церію

Системи гідроксидів	$V_{\text{заг.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	R , нм	A (рН = 2,5)		A (рН = 9)	
				ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
$\text{TiO}(\text{OH})_2\text{-La}(\text{OH})_3$	0,46	432	1	4,8	456	2,4	228
$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$	0,60	242	3,2	5,5	522,5	2,5	237,5
$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$	0,31	295	1,9	3,5	332,5	3,1	294,5

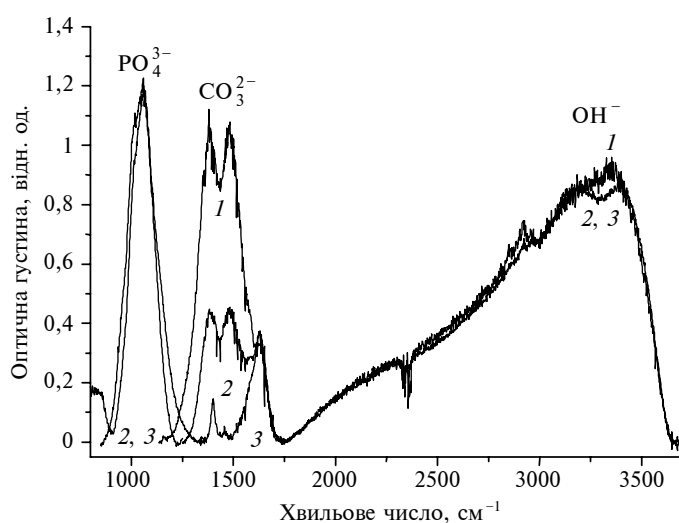


Рис. 9. Спектри ІЧ-поглинання для суміші $\text{TiO}(\text{OH})_2\text{-La}(\text{OH})_3$ до (1) і після сорбції фосфат-іонів з розчинів із рН = 9,1–9,3 (2) та рН = 2,3–2,5 (3)

~5,7 ммоль/г або ~541,5 мг/г, у лужному середовищі величини сорбційної ємності є ненабагато меншими, досягаючи ~3,75 ммоль/г або ~356,2 мг/г для суміші гідроксидів алюмінію та церію. Для випадків, коли вихідна концентрація фосфат-іонів невелика (5–10 ммоль/дм³), відбувалося їх повне вилучення.

Характеристики поверхні (загальний об'єм пор $V_{\text{заг.}}$, питома поверхня $S_{\text{пит.}}$ і радіус пор R) та сорбційні властивості систем, які містять гідроксиди титану, алюмінію та церію, узагальнено в таблиці. Дані наведено для систем з оптимальним співвідношенням компонентів 4:1 за концентрації фосфат-іонів $C_{\text{ривн.}} = 100$ ммоль/дм³.

Відповідно до даних, наведених у таблиці, найбільшу спорідненість до фосфат-іонів у кислому середовищі має суміш гідроксидів алюмінію і лантану (522,5 мг/г), а в лужному середовищі – суміш гідроксидів алюмінію і церію (294,5 мг/г).

Для оцінки механізму вилучення фосфат-іонів був застосований метод ІЧ-спектроскопії. На рис. 9 як приклад наведено ІЧ-спектри поглинання системи $\text{TiO}(\text{OH})_2\text{-La}(\text{OH})_3$ в області коливань фосфат-іонів (800–1300 см^{-1}), карбонат-іонів (1200–1800 см^{-1}) та гідроксильних груп (1700–4000 см^{-1}) до і після сорбції. Виявляється, що під час вилучення фосфатів сумішшю $\text{TiO}(\text{OH})_2\text{-La}(\text{OH})_3$ інтенсивність смуги поглинання гідроксильних груп в області 3250 см^{-1} не залежить від рН розчину (див. рис. 9). Це свідчить, що аніонний обмін відбувається за участі гідроксильних груп.

Висновки

Методом співосадження у розчинах синтезовані бінарні системи, які містять гідроксиди титану, алюмінію, лантану та церію. Синтезовані суміші рентгеноаморфні та нанорозмірні (розмір частинок менше 100 нм), а також є амфолітами з мезопористою структурою (домінуючий розмір пор 1–3,2 нм).

Максимальні значення сорбційної ємності (541,5 мг/г при рН ≈ 2,5 і 294,5 мг/г при рН ≈ 9) мають системи $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ і $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ce}(\text{OH})_4$ відповідно.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії, вилучення фосфатів із водних розчинів лантанта церійвмісними матеріалами відбувається за йонообмінним механізмом за участі гідроксильних груп.

Надалі планується більш ґрунтовно вивчити механізм вилучення фосфат-іонів із залученням інших фізико-хімічних методів.

Список літератури

1. *V.P. Persy et al.*, “Lanthanum: A safe phosphate binder”, *Seminars in Dialysis*, vol. 19, no. 3, pp. 195–199, 2006.
2. Сорбция фосфат- и арсенат-ионов из растворов смешанными гидроксидами титана и лантана / Т.В. Лесничая, О.П. Зыкова, Т.А. Ходаковская и др. // *Поверхность*. – 2011. – **18**, вып. 3. – С. 103–106.
3. Сорбция фосфат-ионов материалами на основе гидроксидов титана и лантана / Т.В. Лесничая, В.С. Александрова, О.П. Зыкова и др. // *Журн. прикл. химии*. – 2009. – **82**, вып. 6. – С. 897–900.
4. *A. Wren et al.*, “Hyperphosphatemia in domestic animals: composition and method of treatment”, U.S. Patent 20080069860, Int. Cl. A61K 47/00, appl. № 11/465445, March 20, 2008, 9 p.
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. *Jan Prochazka et al.*, “Method for producing mixed, metal oxides and metal oxide compounds”, Eur. Patent 1328468, July 23, 2003.
7. *S.J. Gregg and K.S.W. Sing*, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. London: Academic Press, 1982, 310 p.
8. *K.S.W. Sing et al.*, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
9. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. – К.: Наук. думка, 1974. – 352 с.
10. *Аксельруд Н.В.* Основные хлориды и гидроокиси элементов подгруппы скандия и лантаноидов // *Успехи химии*. – 1963. – **32**, вып. 6. – С. 800–822.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
29 липня 2014 року