

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

В.И. Зеленцов, Т.Я. Дацко, Е.Е. Дворникова

### АДСОРБЦИЯ ФТОРА ТЕРМООБРАБОТАННЫМИ ОКСИГИДРАТАМИ АЛЮМИНИЯ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [vzelen@yandex.ru](mailto:vzelen@yandex.ru)*

#### Введение

Несмотря на то что явление адсорбции из растворов на поверхности твердых тел лежит в основе многих химических и технологических процессов, теория адсорбции ионных соединений разработана недостаточно полно. И если адсорбции молекул в литературе уделено определенное внимание, то адсорбции ионов малых размеров оксигидроксидными адсорбентами – значительно меньшее [1, 2]. Авторы на примере исследования адсорбции фторид-ионов оксигидроксидом алюминия хотели показать возможность применения моделей адсорбции, используемых для описания молекулярной адсорбции, для адсорбции ионов из раствора.

Адсорбентами в работе служили продукты электрохимической размерной обработки (ЭХРО) алюминиевого сплава АМГ-6 [3]. Полученные в процессе обработки осадки отмывали от ионов электролита, обезвоживали и сушили на воздухе при комнатной температуре, подвергали последующей термообработке при 100, 200, 400 и 600°C (далее АМГ-100, АМГ-200, АМГ-400 и АМГ-600). Обработанные образцы были изучены с точки зрения их адсорбционно-структурных свойств, а также химического и фазового состава (табл. 1).

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики и состав термообработанных (ТО) продуктов ЭХРО сплава АМГ-6

Условия ТО (T°C)	Удельная поверхность S, м <sup>2</sup> /г	Сорбционный объем пор V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	Эффективный радиус пор r <sub>эф</sub> , Å	Число моль H <sub>2</sub> O/ моль Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Фазовый состав
Исходный	163	0,282	35	3,24	Байерит, следы псевдобемита, аморфная фаза
100	170	0,294	34	2,85	Окристиллизованный байерит
200	358	0,457	26	2,00	Остатки байерита, аморфная фаза
400	317	0,467	29	0,35	γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , аморфная фаза
600	251	0,485	39	0,089	Хорошо окристиллизованная γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Исходный образец представлял собой пористый материал с удельной поверхностью 163 м<sup>2</sup>/г и сорбционным объемом пор 0,282 см<sup>3</sup>/г [4]. Состав исходного шлама: Al–26,9%, Mg–1,34%, Fe–0,15%. Химический состав соответствует формуле Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3,24H<sub>2</sub>O. По данным рентгенографического анализа исходный образец представлен тригидратом алюминия (байерит) с отражениями 4,777 и 4,341 Å с примесью псевдобемита (10,811 Å) [5]. Сами рентгенограммы у основания имеют уширения, что свидетельствует об аморфности части тригидрата и псевдобемита. В работе [4] авторами показано принципиальное использование продуктов ЭХРО сплава АМГ-6, подвергнутых термообработке, в качестве адсорбентов для удаления фтора из природной подземной воды (с исходным содержанием фторид-ионов около 1 ммоль/л).

Однако для того чтобы сознательно подходить к выбору условий и объектов очистки при решении подобных задач, необходимо знать закономерности процесса адсорбции фтора в широких пределах исходных концентраций на поверхности частиц сорбента и механизм закрепления его ионов.

С этой целью было предпринято систематическое исследование адсорбции фторид-ионов образцами АМГ-100, АМГ-200, АМГ-400 и АМГ-600.

#### Экспериментальная часть

Вопросам очистки вод от фторид-ионов посвящено довольно много работ [6–8], но все они касаются удаления фтора из малоцентрированных растворов – до 1 ммоль/л. В данной работе использованы растворы NaF с концентрацией от  $10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Адсорбцию проводили при постоянном pH раствора 5,6–6,2. Предварительные опыты по адсорбции фтора из водных растворов NaF образцами АМГ показали, что уже через 10 минут адсорбции pH среды отклоняется от исходного и возрастает до 9,5 (табл. 2). Это может служить косвенным указанием на ионообменный характер происходящих в изучаемой системе процессов.

Таблица 2. Изменение pH воды и раствора NaF (0,01M) с образцами АМГ

Образец	pH суспензии через 10 мин адсорбции	
	Вода, pH ~6	P-p NaF, pH ~7
АМГ <sub>исх</sub>	5,70	9,05
АМГ-200	5,90	8,80
АМГ-400	8,25	9,25
АМГ-600	8,25	9,35

Для того чтобы исключить влияние pH среды на адсорбцию фтора, опыты проводили в ацетатном буфере (1M  $\text{CH}_3\text{COONa} + 0,5\text{MCH}_3\text{COOH}$ ) [9]. Для поддержания ионной силы раствора при адсорбции в него добавляли 0,5M раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Для адсорбции были выбраны фракции образцов 0,5 мм. Соотношение Т:Ж=1:250. Адсорбцию проводили при постоянном перемешивании и непрерывном контроле изменения концентрации фтора до установления равновесия. В качестве регистрирующего прибора использовали иономер марки pH-121, оснащенный фторселективным электродом марки ЭЛИС-131F. Погрешность определения pH составляла 0,05%, а содержание фторид-ионов  $\pm 0,1$  ммоль/л. Содержание фтора в растворе определяли из калибровочного графика.

Для определения времени достижения равновесия проведены кинетические опыты: активность ионов фтора (эдс, мВ, F-селективного электрода по показаниям иономера) регистрировалась каждые 30 секунд в течение 180 минут адсорбции. Концентрацию фтора при различных временах адсорбции определяли с использованием калибровочного графика  $E = f(-\lg C_F)$ . Были построены кинетические кривые в координатах  $C_F$  (при исходном содержании фтора – 0,03 моль/л) от времени, и по ним определено время достижения равновесия для каждого образца (рис. 1). Как видно из рисунка, основное количество фтора (до 80%) адсорбируется за 60 минут адсорбции. Время, необходимое для достижения равновесия, для всех образцов составляло 180 минут, дальнейшее пребывание раствора в контакте с адсорбентом не приводило к какому-либо существенному приращению адсорбции.

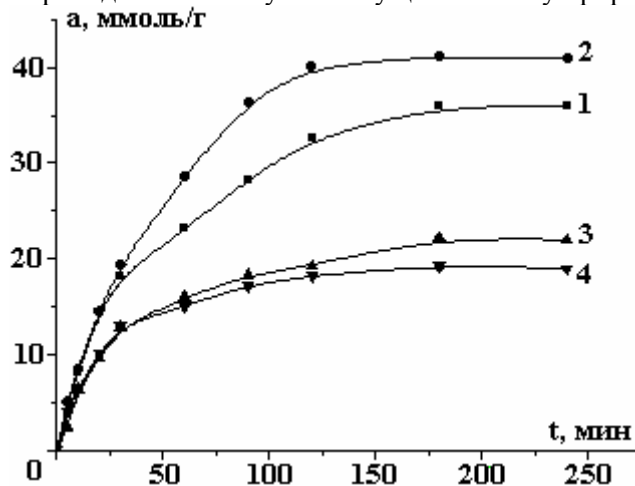


Рис. 1. Кинетика адсорбции фтора при 20 °С образцами АМГ, обработанными при температурах, °С: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 600

Методика проведения опытов по адсорбции состояла в следующем: к определенному объему исследуемого раствора добавляли буферный раствор и столько воды, чтобы получить заданную концентрацию ионов фтора в растворе. Объем буферного раствора всегда составлял 50% от общего объема раствора. Далее в раствор с известной концентрацией фторид-ионов вносили навеску сорбента, высушенного при 105 °С и хранящегося до взвешивания в эксикаторе, и выдерживали при постоянном перемешивании до установления равновесия. По окончании опыта определяли величину эдс фтор-селективного электрода ( $E$ , мВ) и по калибровочному графику находили равновесное содержание ионов фтора в растворе. По разности исходной и конечной концентраций фтора определяли количество фтора, адсорбированного образцом сорбента. В расчетах использовали фактическую концентрацию ионов фтора, то есть с поправкой на коэффициент активности ионов фтора при соответствующей ионной силе раствора [10, 11].

Для получения кинетических и термодинамических параметров процесса адсорбции кинетические кривые и изотермы адсорбции снимали при температурах раствора 293, 303 и 313 К. Термостатирование проводили с точностью  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Проведены также опыты по десорбции фтора с поверхности образцов. Образцы АМГ после адсорбции фтора и отделения жидкой фазы дважды промывали дистиллированной водой, после чего заливали исходным буферным раствором с  $\text{pH} = 5,7$  и при постоянном перемешивании десорбировали фтор при температурах раствора 20, 30, 40 °С. Раствор отделяли центрифугированием и в нем определяли количество фторид-ионов.

### Результаты и их обсуждение

Изотермы адсорбции фтора при разных температурах образцами АМГ-6 представлены на рис. 2–5. Как видно, изотермы всех образцов соответствуют мономолекулярной адсорбции Ленгмюра согласно классификации Гильса [12]. Обращают на себя внимание чрезвычайно большие величины адсорбции фтора при низких равновесных концентрациях фторид-ионов, что характерно для высокого сродства адсорбата к адсорбенту и является косвенным указанием на химический характер адсорбции. Повышение температуры раствора при адсорбции по-разному влияет на адсорбционную способность образцов по отношению к фторид-ионам. Адсорбционная емкость образца АМГ-100 с изменением температуры практически не меняется (рис. 2), что связано со стабильностью его кристаллической структуры. Повышение температуры раствора для образцов АМГ-200 и АМГ-400 (рис. 3, 4) приводит к повышению их адсорбционной активности:  $a_m$  растет до 40 ммоль/г для первого и превышает адсорбционную емкость образца АМГ-100, а адсорбционная емкость образца АМГ-400 при температуре раствора 40 °С приближается к ней. Подобное поведение образцов обусловлено, вероятно, гидротермальным превращением высокодисперсного рентгеноаморфного моногидроксида и оксида алюминия в продукты с большим содержанием гидроксильной обменной воды [13].

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра для процесса адсорбции фтора образцами АМГ

Образец	$C_p$ , моль/л	Температура раствора К	$a_m$ эксп., ммоль/г	$a_m$ расчет., ммоль/г	$K_p$
АМГ–100	0,107	293	35,60	33,50	0,330
	0,095	303	36,40	37,89	0,337
	0,058	313	36,40	37,41	0,668
АМГ– 200	0,295	293	36,20	39,11	0,056
	0,029	303	40,60	42,86	0,115
	0,060	313	39,80	40,65	0,351
АМГ – 400	0,162	293	22,20	21,32	0,095
	0,089	303	26,90	30,40	0,066
	0,140	313	34,20	35,97	0,132
АМГ – 600	0,174	293	19,60	19,06	0,087
	0,117	303	18,80	19,52	0,171
	0,153	313	28,40	27,42	0,608

Изотермы адсорбции NaF на всех исследованных образцах удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра в основном до равновесных концентраций фтора 100–150 ммоль/л. Это дает возможность достаточно точно находить величину  $a_m$  как тангенс угла наклона прямой в координатах  $C_p/a$  от  $C_p$  в соответствии с уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра в линейной форме. На рис. 6 представлены изотермы адсорбции NaF при 20 °С для образцов АМГ–100, АМГ–200, АМГ–400, АМГ–600, построенные в координатах этого уравнения, а в табл. 3 даны значения пара-

метров, определенные экспериментально и вычисленные по уравнению Ленгмюра для исследуемых образцов.

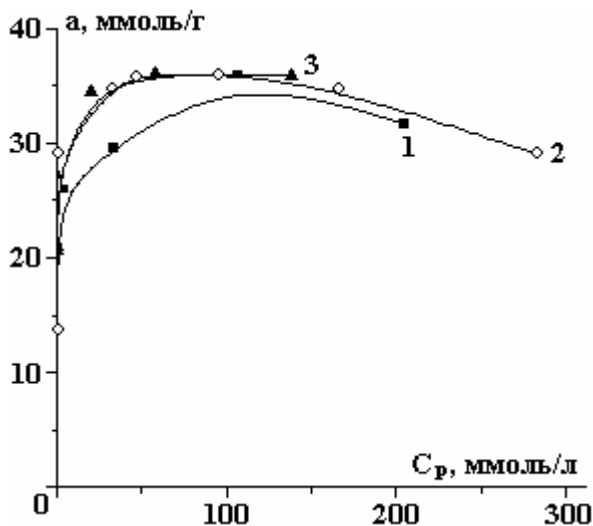


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-100 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

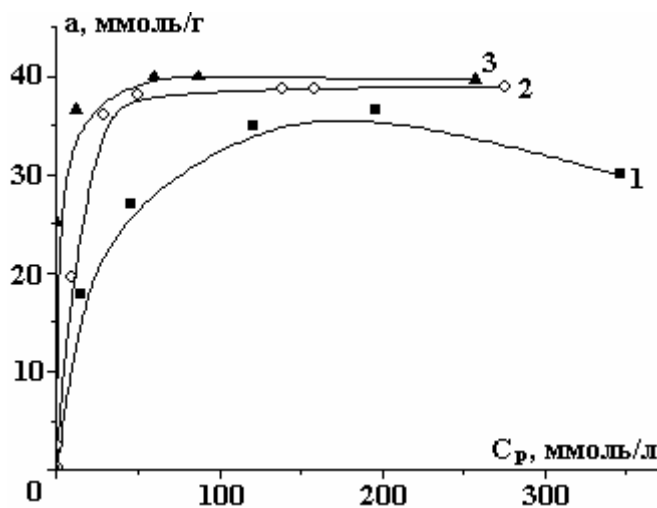


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-200 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

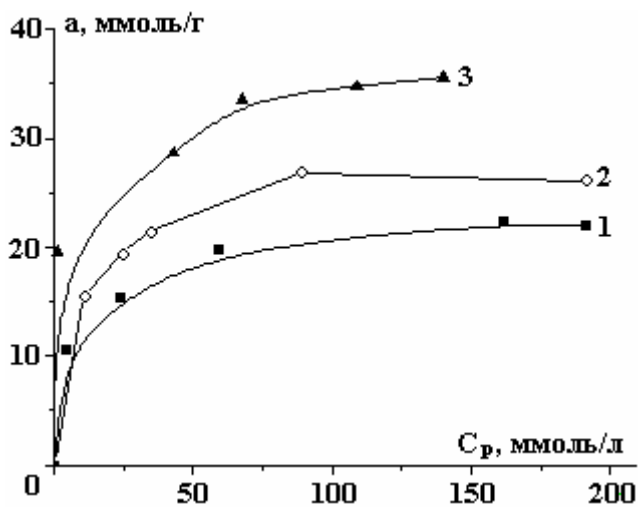


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-400 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

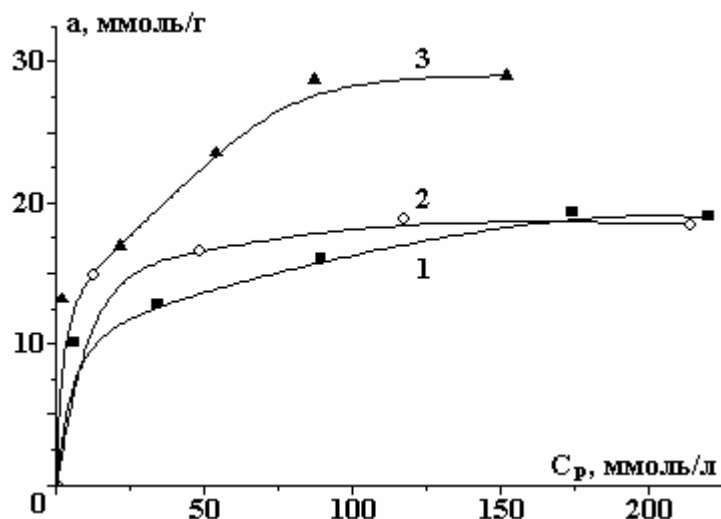


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов фтора образцами АМГ-600 при температурах раствора, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

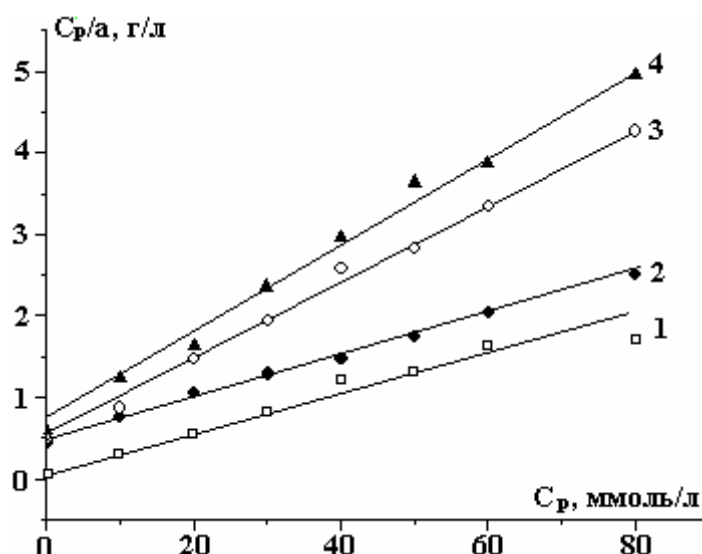
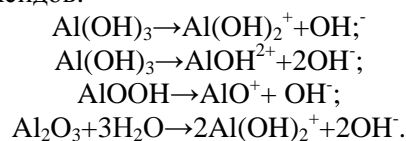


Рис. 6. Изотерма адсорбции фтора образцами АМГ в координатах уравнения Ленгмюра в линейной форме: 1 – АМГ-100, 2 – АМГ-200, 3 – АМГ-400, 4 – АМГ-600

Как видно, совпадение расчетных и экспериментально полученных величин  $a_m$  достаточно точное. Различия в самих этих значениях связаны, по-видимому, с разной природой поверхности исследуемых образцов. Образец АМГ-100, представляющий собой по существу тригидрат алюминия (хорошо окристаллизованный байерит) и содержащий большое количество гидроксильной воды, характеризуется максимальной адсорбционной емкостью. Как было показано [4], термообработка образцов АМГ при 200°С сопровождается фазовыми переходами и аморфизацией структуры, приводящих к развитию максимальной удельной поверхности. Поэтому, хотя количество воды у образца АМГ-200 значительно ниже, чем у образца АМГ-100, адсорбционная емкость его по фтору находится на том же уровне (~36мм/г). Образец АМГ-600, представляющий собой хорошо окристаллизованную  $\gamma$ - $Al_2O_3$  с минимальным количеством воды в своем составе, имеет и минимальную адсорбционную емкость по фтору. Образец АМГ-400 занимает промежуточное положение.

В условиях адсорбции фтора из слабокислой среды (рН ~ 6) происходит ионизация молекул на поверхности частиц оксигидроксидов:



В результате поверхностные группы оказываются положительно заряженными, что приводит к сильному электростатическому взаимодействию с ними фторид-ионов из раствора с образованием соединений  $Al(OH)_2^+F^-$ ,  $AlOH^{2+}2F^-$ ,  $AlO^+F^-$ ,  $AlF_3$ .

Таким образом, механизм адсорбции фторид-ионов оксигидроксидами алюминия включает в себя несколько параллельно идущих процессов: ионный обмен  $F^-$  на  $OH^-$  (что подтверждается данными табл.2 – повышение pH раствора от 7 до 9,5 в отсутствие буфера), кулоновское притяжение фторидных ионов положительно заряженными центрами поверхности и образование химической связи. Во время экспериментов по адсорбции фторид-ионов из растворов с высокой исходной концентрацией  $>0,3$  М (рис. 2–5) наблюдается интересный феномен: после достижения максимальной адсорбции (образования монослоя) происходит спад кривой при одновременном росте равновесной концентрации ионов фтора в объеме раствора. Такое явление уменьшения адсорбции фтора можно объяснить, по-видимому, увеличением кулоновского отталкивания одноименно заряженных фторид-ионов от занятой поверхности и образованием в растворе ассоциатов молекул фторида натрия, неспособных адсорбироваться на поверхности.

#### **Выводы**

Изучена адсорбция фторидных ионов из водных растворов продуктами электрохимической размерной обработки (ЭХРО) алюминиевого сплава АМГ–6, подвергнутых термообработке при температурах 100–600 °С. Все образцы являются эффективными адсорбентами для удаления ионов фтора из водных растворов. Адсорбционная емкость образцов достигает 40 ммоль/г. Сняты изотермы адсорбции фтора этими образцами при температурах раствора 20, 30, 40 °С. Изотермы на всех изученных образцах хорошо описываются уравнением монослойной адсорбции Ленгмюра в линейной форме. Показана хорошая сходимость величин адсорбционной емкости образцов по фтору, рассчитанных по уравнению Ленгмюра и найденных экспериментально. Установлено, что закрепление ионов фтора на поверхности образцов происходит за счет ионного обмена фторидных ионов с гидроксильными группами, электростатического взаимодействия  $F^-$ -ионов с положительными центрами поверхности и последующим образованием химических соединений.

Авторы выражают благодарность член. корр. АН РМ А.И. Дикусару за проявленный интерес к работе.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова Думка, 1977.
2. Джэйлс Ч., Инграм Б., Клюни Дж. Адсорбция из растворов на твердых поверхностях. М.: Мир, 1986.
3. Давыдов А., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
4. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Пористая структура продуктов ЭХРО алюминиевого сплава, подвергнутого термообработке // Электронная обработка материалов. 1999. № 4. С. 59–65.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматлит, 1961.
6. Клячко В.А., Апелъцын И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
7. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Высшая школа, 1986.
8. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. и др. Очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами. Кишинев: Штиинца, 1988.
9. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.
11. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
13. Чертов В.М., Зеленцов В.И. Гидротермальное модифицирование активной окиси алюминия // Коллоидный журнал. 1973. Т. 35. № 4. С. 805–807.

*Поступила 27.10.07*

#### **Summary**

Adsorption behavior of fluorine-ions on thermotreated products of electrochemical machining of aluminum alloy AMG-6 treated at temperatures 100, 200, 400, and 600 °C has been examined. The analysis of the conditions determining equilibrium distribution of fluorine between the bulk solution and the solid surface has been done. All the samples have been shown to be good adsorbents for fluorine removing; AMG-200 appears to be the best one. Kinetic curves and adsorption isotherms have been constructed. It has been shown that the growth of the solution temperature leads to increase of adsorption capacity for all the samples, what can be evidence of chemical nature of the process under examination. The mechanism of fluorine fixation on the modified surface of aluminum oxyhydrates has been proposed: anion exchange of  $F^-$  ions with surface  $OH^-$  groups with formation of covalent bond and its further conversion into ionic one.