

УДК 544.58:544.344:544.723

СТАТИКА СОРБЦИИ КИСЛОРОДНЫХ АНИОНОВ Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ КОМПОЗИТОМ $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$

© 2024 г. Е. В. Поляков*, В. Н. Красильников, И. В. Волков, А. А. Йошин

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

*e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Получена 20.06.2024, после доработки 20.06.2024, принята к публикации 12.08.2024

Методами термодинамического моделирования, сорбционной диагностики, анализа зета-потенциала частиц и спектрофотометрии раствора проанализированы равновесные условия сорбционного взаимодействия группы кислородных анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} в области химической устойчивости композита $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$. Показано, что изотермы сорбции анионов соответствуют модели Ленгмюра для моноэнергетического сорбента. Область Генри наблюдается при концентрациях менее 1 мкмоль/л. Согласно установленному механизму поверхностного комплексообразования, величина константы протонирования (K_1) анионов в исследованном диапазоне pH определяет сорбционную активность композита к этим анионам. Это объясняет найденную корреляцию между соотношением параметров кислотно-основных центров $\{\text{Al}-\text{O}^-\}$, $\{\text{Al}-\text{HO}^0\}$ и $\{\text{Al}-\text{OH}_2^+\}$ композита $K_M(1,2)$ и константой протонирования аниона K_1 . Показано, что композит $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ проявляет свойства сорбента коллективного действия, концентрируя из разбавленных растворов как катионы d -, f -элементов, так и кислородные анионы d -элементов с величиной $\lg K_d$ [мл/г] > 4.

Ключевые слова: $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$, композит, анионы CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , сорбция, статика, кислотно-основные свойства, поверхностное комплексообразование.

DOI: 10.31857/S0033831124050081

ВВЕДЕНИЕ

Анионные формы радионуклидов, возникая в качестве химических продуктов деления и активации, существенно влияют на радиационную обстановку действующих АЭС. В растворах теплоносителя фиксируются анионные формы радионуклидов $^{93,99m}\text{Mo}$, ^{187}W , ^{99m}Tc . В газовой-аэрозольных выбросах АЭС присутствуют анион-образующие формы таких радиотоксичных элементов, как $^{129,131}\text{I}$, ^{95}Nb , ^{99}Mo [1]. Радионуклиды ^{99}Tc и ^{79}Se , обнаруженные в высокоактивных радиоактивных отходах в качестве продуктов деления ^{235}U , обладают высокой радиоактивностью, большим периодом полураспада, слабой адсорбцией и повышенной миграцией в минеральных средах. Радионуклиды Mo представляют особый интерес в связи с тем, что ^{99}Mo используется в качестве прекурсора ^{99m}Tc , а ^{93}Mo является продуктом активации отработавшего ядерного топлива [1, 2]. На выделение этих радионуклидов обращают внимание при оценке безопасности геологического захоронения высокоактивных радиоактивных отходов [3]. Среди радионуклидов, рекомендованных МАГАТЭ для применения в качестве радиофармпрепаратов, значительное место занимают анион-образующие радионуклиды — ^{71}As (^{71}Ge), ^{71}Ge , ^{77}Br , ^{80m}Br , ^{103}Ru (^{103m}Rh), ^{119}Sb , ^{119m}Te (^{119}Sb) [4]. Некоторые элементы, такие как вольфрам в форме вольфрамат-ионов, обладают высокой токсичностью при попадании в почву и воду на уровне

микроразбавлений [5]. Извлечение этих элементов из водных растворов в форме анионов и их иммобилизация требуют использования сорбентов с высокой специфичностью к анионам в реакциях соосаждения, ионного обмена, поверхностного комплексообразования, экстракции [6].

К сорбентам широкого спектра действия, способным извлекать группы радионуклидов-анионов, относят активированные угли [7]. Созданные в качестве универсальных адсорбентов газов, активированные угли используют в качестве структурного мотива во многих нанодисперсных сорбентах очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов: Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Eu(III), Cm(III), U(VI) и др. [8–13]. Специальные сорта активированного угля обнаруживают сильное сродство к анионам ^{75}Se , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{79}Se , ^{36}Cl , ^{93}Mo , причем наибольшим сродством обладают анионы Cr(VI) [14]. Эффективными сорбентами для анионов SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} являются оксигидраты $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [15], а ионы Cr(VI), Mo(VI), W(VI), IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с высоким коэффициентом распределения сорбируются оксидами марганца(IV) [16]. Отмечается селективность в сорбции анионов разной валентности. Так, анионы SeO_3^{2-} адсорбируются многими оксидами d -, f -металлов сильнее, чем SeO_4^{2-} . Анионы As(III) адсорбируются на оксиде железа слабее, чем As(V) [17]. Алумосиликаты способны реагировать как с катионами, так и с анионами микроэлементов в растворах.

Их сорбционные свойства по отношению к анионным формам на порядки слабее в сравнении с катионами [18]. Тем не менее, алюмосиликаты и природные глины способны быть естественными сорбционными барьерами и регуляторами миграции анионных форм радионуклидов в водных растворах [19].

Большой интерес в ряду неорганических сорбционных материалов представляют оксиды алюминия благодаря своей высокой сорбционной специфичности (высоким коэффициентам распределения, K_d) к многозарядным ионам в растворах и своим амфотерным свойствам. Сорбенты на основе оксида алюминия применяют для выделения из растворов как катионов, так и анионов. Высокая удельная поверхность и сродство к анионам As(III,V), P(V), Se(IV,VI), F^- , низкая себестоимость и простота применения делает оксид алюминия одним из привлекательных сорбентов в своем классе для выделения токсичных микроэлементов из водных сред [20], иммобилизации делящихся и радиоактивных материалов для последующей долговременной выдержки [21]. В обзоре [22] изложены результаты исследования сорбентов на основе нанодисперсных форм оксида алюминия, оценен потенциал и перспективы их использования для очистки воды от различных загрязнителей, приводятся сведения о составе, условиях синтеза сорбентов и механизмах сорбции катионов и анионов. Авторы работы [22] подчеркивают отсутствие в настоящее время обобщающих представлений о реакционной способности оксида алюминия в нанодисперсном состоянии. Примеры использования ультрадисперсного оксида алюминия в качестве сорбента можно найти в работах [23–26].

Переход к созданию ультрадисперсных сорбционных материалов позволяет объединять сорбционные свойства графеноподобного углерода и оксида алюминия в одном композите [27–29]. Этот подход реализован в работах [30, 31], где представлен новый способ синтеза композитного материалов $Al_2O_3||C$, обладающий преимуществами технологической простоты, экономичности и возможностью масштабирования. Сорбционные характеристики такого композита по отношению к катионам лантанидов и актинидов показали существенные преимущества в сравнении с известными оксидными и углеродными сорбентами по величине K_d и диапазону pH использования композита при сорбции катионов [27–33]. С учетом литературных данных по анионной сорбционной функции оксидов алюминия и экономического интереса к сорбентам коллективного действия, способным извлекать как катионы, так и анионы радионуклидов/микроэлементов из технологических и природных водных растворов, интересно оценить характеристики композита $Al_2O_3||C$ в качестве сорбента анионных форм микроэлементов/радионуклидов. Цель исследования состояла в установлении метода статистики сорбции равновесных сорбционных характеристик композита $Al_2O_3||C$ по отношению к представительной группе

кислородных анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) в области химической устойчивости композита, оценке механизма сорбции анионов и перспектив применения данного композита в качестве сорбента коллективного действия для дезактивации водных сред от токсичных микроэлементов/радионуклидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композита $Al_2O_3||C$ осуществляли термическим разложением прекурсора — продукта термообработки раствора нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в этиленгликоле [30, 31]. Полученный раствор нагревали при 120°C до образования сначала вязкой массы, а затем белого порошка прекурсора. Композит общего состава $Al_2O_3||C$ получали нагревом прекурсора в атмосфере гелия при 700°C в течение часа. Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа, полученный композит содержит 23.6 мас% свободного углерода. По данным сканирующей электронной микроскопии, продукт состоял из сферических агрегатов с размером 100–150 нм. Агрегаты собраны из однородных частиц без выраженных границ раздела фаз [32]. Удельная поверхность синтезированного композита составляла 40.0 м²/г (БЭТ), кумулятивный объем пор с диаметром от 17.0 до 3000.0 Å — 0.37 см³/г, средний размер пор по данным БЭТ — 401 Å, что характерно для мезопористых сорбентов.

Статику и кинетику сорбции анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) изучали на образцах рентгеноаморфного композита, нагретого в атмосфере гелия до 700°C в течение часа. В экспериментах варьировали pH и равновесную концентрацию аниона в растворе. Зета-потенциал композита в суспензии раствора при различных значениях pH измеряли методом лазерного доплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd.).

Сорбционную активность синтезированного материала исследовали методом ограниченного объема по отношению к выбранной группе анионов, химические свойства которых позволяли моделировать условия выделения микроколичеств ионов в радиоактивных технологических и природных растворах низкой активности. Использовали деионизированную воду, полученную на установке Millipore Simplicity. Электролитом служил раствор 0.01 моль/л аналитически чистого NaCl. Выбор рабочего диапазона pH при исследовании сорбции полностью определялся данными по растворимости сорбента [30, 32]. Рабочие растворы с концентрацией элемента 100 мг/л из ГСО готовили внесением в мерную колбу объемом 50 мл аликвоты 5 мл ГСО 7340-96 для Se(IV), ГСО 7834-2000 для Cr(VI), ГСО 9117-2008 для W(VI) и ГСО 7768-2000 для Mo(VI). Затем доводили раствор до метки дистиллированной водой при перемешивании. В стеклянный стакан объемом 200 мл вносили

67 мл 0.01 моль/л NaCl, 3 мл рабочего раствора с концентрацией определяемого элемента 100 мг/л. При скорости перемешивания на магнитной мешалке 500 1/мин в исследуемых растворах устанавливали pH добавлением раствора 0.1 моль/л HCl или 1.9%-ного аммиака с помощью pH-метра И-150 МИ. Отбирали 60 мл раствора для эксперимента. Остальной объем раствора использовали для определения начальной концентрации исследуемого аниона в растворе.

В экспериментах по статике сорбции в серию пластиковых герметичных контейнеров с винтовой пробкой вносили навески 50 мг $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$ и аликвоты 60 мл исследуемого раствора. После перемешивания растворы с сорбентом выдерживали 21 сут для достижения равновесных значений сорбции. Затем растворы фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента”, в фильтрате определили массовую концентрацию одного из определяемых микроэлементов [Cr(VI), W(VI), Se(IV), Mo(VI)] методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ИСП–АЭС) на спектрометре Optima 8000 (Perkin Elmer). Затем измеряли равновесное значение pH исследуемых растворов.

Контроль стабильности физико-химического состояния анионов в растворе вели с помощью записи спектров поглощения и определения оптической плотности исследуемых растворов в области поглощения анионов на спектрофотометре UV-1900i (Shimadzu). Было экспериментально отмечено, что длительная выдержка рабочих растворов в пластиковых контейнерах на свету приводила к слабому изменению спектров поглощения анионов Cr(VI), W(VI). На рис. 1 показан пример спектров поглощения раствора вольфрамата натрия измеренных при разном времени экспозиции (t) в условиях естественного лабораторного освещения. Полосу поглощения при 300–325 нм относят к переносу заряда в цепочках W–O–W изополивольфрамат-иона(VI) и вместе с полосами при 220 и 264 нм отмечают в растворах как свидетельство образования декавольфрамат-аниона [34–36]. Низкая интенсивность этих полос поглощения при общей концентрации вольфрама в диапазоне 1–10 мкмоль/л говорит об отсутствии заметной доли изополивольфрамат-анионов в исследуемых рабочих растворах в диапазоне pH 6–11 [35–37]. Это согласуется с выводами работы [37] о том, что в водных растворах с концентрацией вольфрамата менее 30 мкмоль/л возможно присутствие только частиц состава HWO_4^- , H_2WO_4 , $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{4-}$. Учитывая полученные данные и сведения о влиянии внешнего светового облучения растворов вольфраматов на его химическое состояние, мы провели сорбционные эксперименты в двух сериях – при лабораторном освещении (на свету) и без доступа видимого света (в темноте). В случае незначимых (менее 10% измеряемой величины) различий в спектрах поглощения данные двух серий результаты измерения аналитической концентрации металла аниона объединяли в общую статистическую выборку.

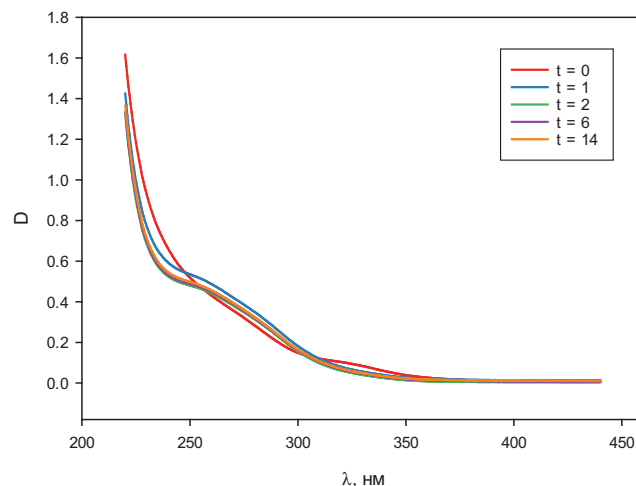


Рис. 1. Спектры поглощения раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl}$, полученные в процессе хранения раствора на свету в воздушно-сухой атмосфере при разном времени экспозиции t (сут). pH 6.02, начальная концентрация W(VI) 1.0 ммоль/л, NaCl – 0.01 моль/л, температура 23°C, спектры сняты относительно дистиллированной воды.

Для установления закона распределения в экспериментах с переменной концентрацией аниона в растворе в серию пластиковых герметичных контейнеров с пробкой вносили объем $V = 60$ мл исследуемого раствора, содержащего отдельно анионы Cr(VI), W(VI), Se(IV), Mo(VI) с различной концентрацией при начальном pH раствора 5.0. Затем в контейнеры вносили навески $m = 50.0$ мг сорбента. Полученные суспензии раствора с сорбента выдерживали на свету/в темноте в течение 21 сут. Затем контейнеры вскрывали, растворы фильтровали через бумажный фильтр, определяли pH раствора и массовую концентрацию элемента аниона методом ИСП–АЭС. По результатам экспериментов вычисляли равновесную концентрацию аниона в растворе (C_{aq} , ммоль/л) и в сорбенте (C_s , ммоль/г), находили их отношение, соответствующее коэффициенту распределения K_d (мл/г) в условиях выполнения закона Генри (степень реализации сорбционной емкости близка к нулю):

$$K_d = C_s / C_{aq} \quad (1)$$

На рис. 2 приведены изотермы сорбции анионов в исследуемых растворах. В связи с сильным влиянием химической растворимости композитов в кислых средах мы ограничили диапазон изменения кислотности равновесными pH 6.5–7.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы использовали уравнение изотермы Лэнгмюра для монофункционального сорбента в виде

$$C_s = K_d \cdot C_{aq} / (1 + B \cdot C_{aq});$$

$$C_s / C_{aq} = K_d / (1 + B \cdot C_{aq}), \quad Q = K_d / B, \quad (2)$$

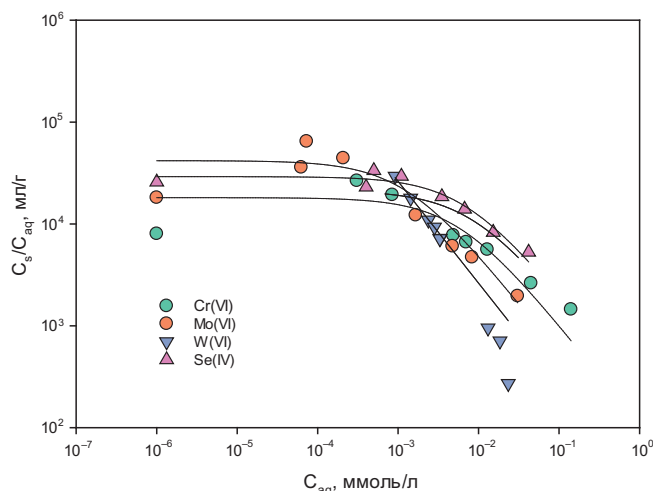


Рис. 2. Изотермы сорбции анионов композитом $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$, полученные при переменной концентрации аниона в растворе, уравнения (1), (2). Время экспозиции $t = 21$ сут. pH 6.5–9.05. 23°C. Посуда – стеклянные стаканы из темного стекла.

где B – параметр сорбционной специфичности (л/ммоль), связанный с сорбционной емкостью композита (Q , ммоль/г). Логарифмическая форма уравнения (2) позволяла оценить область концентрации отдельных анионов, отвечающих закону Генри (1) в условиях эксперимента. Как следует из данных рис. 2, эти условия выполняются, когда концентрация анионов в равновесном растворе менее 1–10 ммоль/л, справедлива гипотеза о неизменной емкости сорбента в процессе эксперимента и можно вести речь о поверхностном комплексобразовании с участием оксида алюминия без учета его растворимости [38–40].

Влияние химического состава раствора на изменение равновесного состояния ионных и коллоидных частиц из анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} мы оценивали с помощью программы HSC Chemistry 8. Из рассчитанных диаграмм ионных равновесий (рис. 4) следует, что в области химической устойчивости аморфного оксида алюминия

композита (pH > 5 [32]) основное участие в сорбции анионов и формировании общего коэффициента распределения (K_d) принимают частицы простого и протонированного анионов. Для W(VI) вклад в общий набор анионов вносят изополианионы состава $\text{HW}_{10}\text{O}_{21}^{5-}$, доминирующие в узком диапазоне pH 4.5–5.5. По другим данным, в выбранной области pH возможно присутствие частиц HWO_4^- , H_2WO_4 , $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{4-}$ [37].

Для моделирования сорбционных процессов мы использовали 2-рК модели поверхностного комплексобразования анионов. Это позволяло учесть весь состав сорбционных центров $\text{Al}-\text{O}^-$, $\text{Al}-\text{HO}^0$ и $\text{Al}-\text{OH}_2^+$ с участием молекул химически сорбированной воды [39–47] в предположении нерастворимого сорбента, неизменной структуры, степени заполнения и состава двойного электрического слоя поверхности композита. Изотермы сорбции аниона MO_n^{2-} (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-}) с переменным pH формировали, используя следующие гетерогенные равновесия с образованием внешнесферного комплекса аниона:

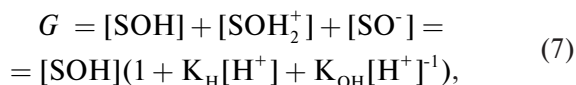
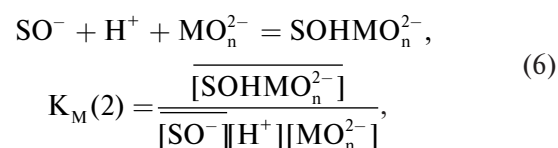
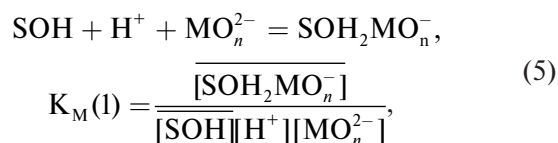
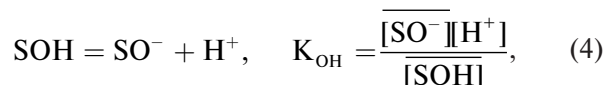
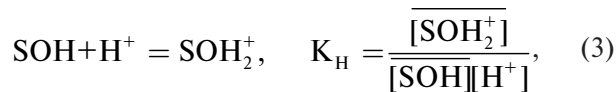


Таблица 1. Параметры модели (9) сорбции анионов композитом $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ по механизму поверхностного комплексобразования. Абсолютная погрешность коэффициентов <45% логарифмической величины. SEE – стандартная погрешность определения, F – отношение дисперсий. $\lg(K_H) = 6.9$, $\lg(K_{OH}) = -9.7$ [48, 49]

Анион	G^* , ммоль/г	$\lg K_M(1)$ [л/моль]	$\lg K_M(2)$ [л/моль]	$\lg K_H$	$\lg K_{OH}$	F^*	$\lg K_1$ [л/моль]	$\lg K_{1,T}$ [л/моль]	SEE*
CrO_4^{2-}	0.355	11.8	14.8	7.9	-12.0	5	6.9	6.50	0.31
MoO_4^{2-}	0.099	12.3	16.9	7.3	-13.8	40	4.5	3.70	0.13
WO_4^{2-}	0.077	11.5	14.5	6.0	-9.5	93	0.8	4.60	0.24
SeO_3^{2-}	0.290	15.5	13.3	9.9	-5.8	22	7.90	8.50	0.34
Уравнение регрессии $Y = b[0] + b[1]X$		$b[0] = 0.88 \pm 1.10$			$b[1] = 0.94 \pm 0.20$				1.28

Значком (*) отмечены абсолютные значения величин.

$$M^{tot} = [MO_n^{2-}] + [HMO_n^-] + [H_2MO_n^0];$$

$$[MO_n^{2-}](1 + K_1[H^+])$$

$$f_{MO4} = 1/(1 + K_1[H^+]),$$

$$f_{HM4} = K_1[H^+]/(1 + K_1[H^+]),$$

$$K_d = \frac{[SOH_2MO_4^-] + [SOHMO_4^{2-}]}{[MO_4^{2-}] + [HMO_4^-] + [H_2MO_4^0]} \approx$$

$$\approx \frac{[SOH_2MO_n^-] + [SOHMO_n^{2-}]}{[MO_n^{2-}] + [HMO_n^-]} =$$

$$= \frac{K_M(1)G[H^+] + K_M(2)K_{OH}G}{(1 + K_1[H^+])(1 + K_n[H^+] + K_{OH}[H^+]^{-1})}.$$

Здесь в квадратных скобках указаны молярные концентрации химических компонентов в растворе и в композите (черта сверху), $K_{H,OH}$ – константы протонирования и протолиза функциональных групп композита, $K_M(1,2)$ – константы поверхностного комплексообразования анионов, G – сорбционная емкость композита по аниону, K_1 – первая константа протонирования аниона в растворе электролита, M^{tot} – общая концентрация аниона в сорбционной системе, H^+ – концентрация водородных ионов в растворе, символы MO_n^{2-} , HMO_n^- означают состав анионов в растворе, $n = 4$ (Cr, Mo, W) или 3 (Se). Используя логарифмическую форму уравнения (9), мы оценили параметры модели сорбционного взаимодействия анионов с учетом реакции протонирования. Результаты оценки по методу наименьших квадратов приведены в табл. 1. Линии на рис. 3 у точек представляют собой регрессионные кривые, построенные по результатам моделирования.

Подтверждением правильности выбранной модели можно считать совпадение найденных

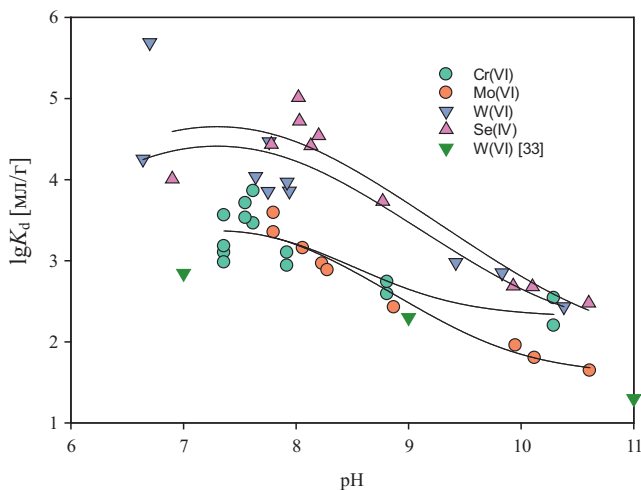


Рис. 3. Изотермы сорбции анионов композитом $Al_2O_3||C$, полученные на свету и в темноте при переменной концентрации ионов водорода в растворе. Время экспозиции $t = 21$ сут. $23^\circ C$. Посуда – пластиковые герметичные контейнеры.

из эксперимента (Y) и термодинамических (X) величин первой константы протонирования аниона K_1 по уравнениям (8), (9), рис. 5 и табл. 1.

Из данных табл. 1, 2 мы видим, что константы протонирования и протолиза функциональных групп композита с учетом статистической погрешности оценивания не одинаковы для сорбционных систем с разными по своей природе кислородными анионами. Как отмечено в работе [50], причиной этого может быть присутствие в сорбционной системе фонового электролита, конкурентная сорбция которого изменяет поверхностный потенциал сорбента. Вследствие этого адсорбция противоиона способна влиять на адсорбцию коионов, увеличивая адсорбцию за счет образования ионных пар [50]. При этом вычисленные средние значения констант протонирования и протолиза для анионов с литературными данными для кристаллической $\gamma-Al_2O_3$ различаются в значительно меньшей степени (табл. 2).

Таблица 2. Сравнение кислотно-основных параметров модели (9) сорбции анионов композитом $Al_2O_3||C$ по механизму поверхностного комплексообразования. SEE – стандартная погрешность определения

Оценка по (9)	Среднее	SEE	$\gamma-Al_2O_3$ [48, 49]
$lg(K_H)$	8.0	1.3	6.9
$lg(K_{OH})$	–10.7	3.9	–9.7

Приведенные выше результаты позволяют заключить, что выбранное в экспериментах время экспозиции обеспечивает установление сорбционного равновесия в системе и модель (9) адекватна полученным экспериментальным данным. Влияние степени освещенности раствора на состояние ионов в первом приближении можно не учитывать. Результаты моделирования говорят о том, что механизм сорбционного взаимодействия анионов с сорбционными центрами композита осуществляется при участии протона в виде протонированного аниона (рис. 6). Это взаимодействие определяется соотношением кислотно-основных свойств центра и аниона (рис. 6, 7). На нейтральных центрах $\{-SOH^0\}$ константы поверхностного комплексообразования анионов возрастают по мере ослабления силы кислоты сорбируемого аниона и увеличения константы протонирования аниона K_1 (рис. 6). На основных центрах $\{-SO^-\}$ наблюдается противоположная картина: наибольшее сродство к центру проявляют анионы с наименьшей константой протонирования аниона K_1 , т.е. анионы более сильных кислот: MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} .

Одним из показателей коллоидно-химической активности частиц композита, характеризующих его кислотно-основные свойства, служит величина поверхностного заряда частиц и ее изменение с pH. Поверхностный заряд для всех кристаллических форм оксида алюминия изменяется с pH единообразно [44, 46]: ниже pH изоэлектрической точки ($\alpha-Al_2O_3$ 8.4–9.4, $\gamma-Al_2O_3$ 7.8–9.7) наблюдается компенсация

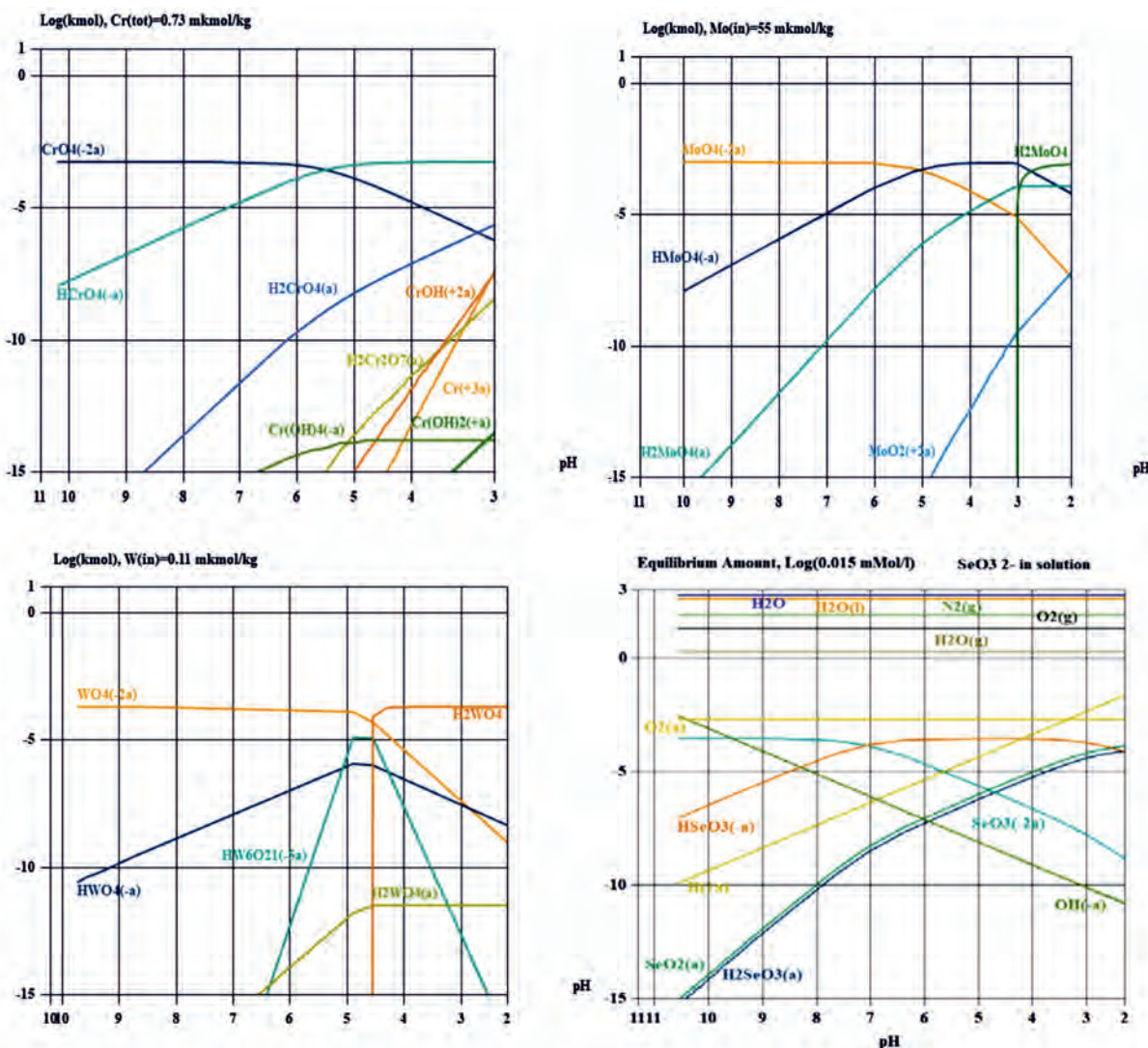


Рис. 4. Результаты моделирования термодинамических равновесий в исследуемых растворах анионов (программа HSC Chemistry 8). Оси абсцисс – pH, ось ординат – $\lg(A)$, где A – равновесная концентрация простых кислородных анионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) в растворе, мкмоль/кг. Равновесные концентрации в сорбционных экспериментах составляли (мкмоль/л): Cr(VI) 0.1–10, Mo(VI) 10–60, W(VI) 0.1–10, Se(IV) 0.01–1.0. Температура 23°C.

поверхностного заряда за счет адсорбции протонов, и эти процессы сопровождаются началом растворения поверхности оксида алюминия [30, 39, 40]. На рис. 7 приведены изотермы зависимости ζ -потенциала частиц композита от pH раствора электролита, полученные для различного времени экспозиции суспензии. Видно, что время контакта раствор–сорбент играет существенную роль как в величине электрокинетического потенциала, так и зависимости его от pH. Из данных рис. 7 следует, что процессы установления гетерогенных равновесий с участием поверхности композита завершаются на 21-е сутки, и ζ -потенциал приближается к нулю в области pH преобладания нейтральных сорбционных центров $\text{Al}-\text{OH}^0$.

В целом полученные результаты показывают высокое сорбционное сродство композита ко всей группе исследуемых анионов. Наибольшее значение K_d

обнаружено для анионов Se(IV) и W(VI) (рис. 2, 3). Область сорбции Генри для этих анионов находится при концентрациях менее 1 мкмоль/л. Особое поведение W(VI) проявляется в стремлении к образованию анионов изополикислот даже при предельно низких концентрациях. Это способствует увеличению коэффициента распределения W(VI) в области pH 5–6 (рис. 2), а также росту времени, необходимого для установления зарядового и сорбционного равновесия в системе. При сравнении величины K_d для сорбции W(VI) исследуемым композитом с данными для кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33] видно, что композит проявляет на порядок большее сорбционное сродство к анионам MO_n^{2-} (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-}). Таким образом, данный композит можно отнести к сорбентам коллективного действия, способным эффективно концентрировать из разбавленных растворов как катионы d -, f -элементов [13, 32], так и кислородные анионы d -элементов.

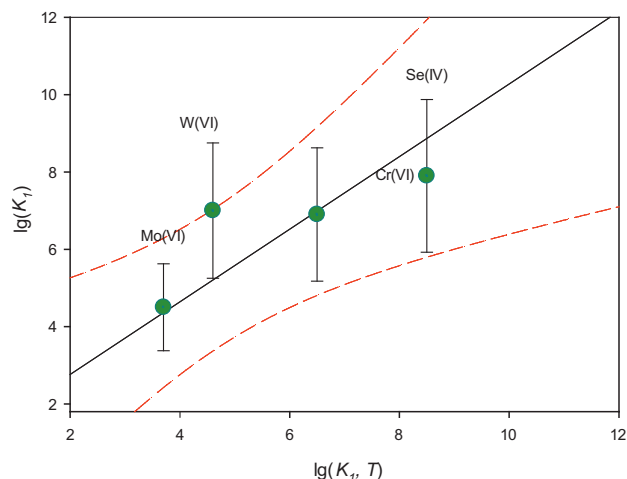


Рис. 5. Сравнение найденных по уравнению (9) констант протонирования (8) кислородных анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} K_1 с термодинамическими величинами первой константы протонирования аниона $K_{1,T}$ [51]. Темная линия — уравнение регрессии, пунктир — границы 90%-ного доверительного интервала.

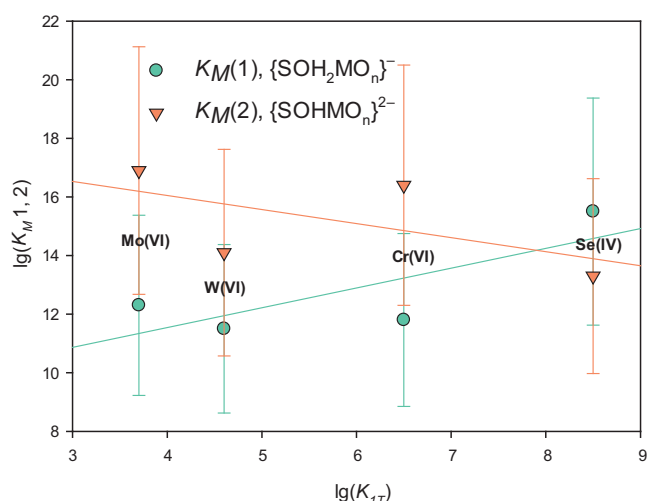


Рис. 6. Соотношение кислотно-основных свойств сорбционных центров ($-\text{SOH}^0$), ($-\text{SO}^-$) композита $K_M(1,2)$ и константы протонирования аниона K_1 .

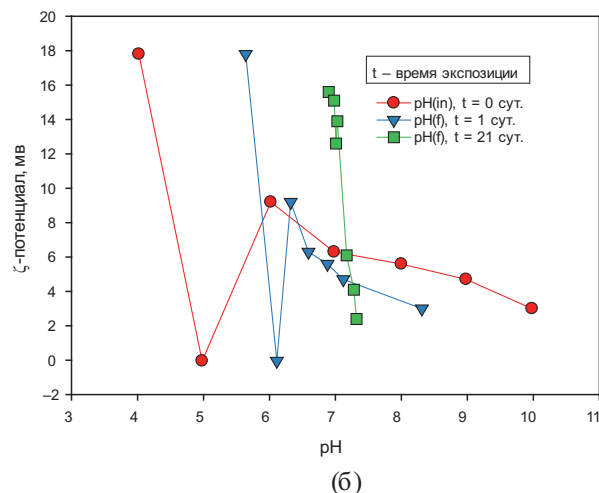
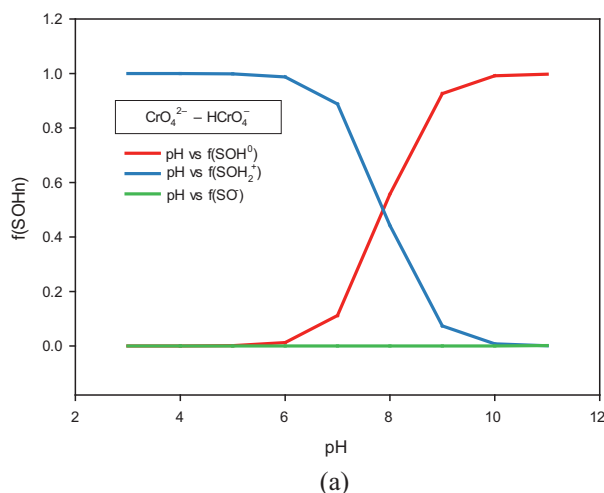


Рис. 7. а — Пример соотношения кислотно-основных центров ($-\text{SOHn}$) композита $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ в зависимости от pH по результатам моделирования сорбции анионов CrO_4^{2-} с концентрацией 0.1–10 ммоль/л, $t = 21$ сут. б — Зависимость ζ -потенциала суспензии композит $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ —раствор NaCl от pH при 23°C. pH(in) — начальный pH раствора, pH(f) — pH раствора к времени t.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по планам бюджетных тем 124020600007-8 и FUWF-2024-0012.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Ефимов А.А., Краснопетров В.М., Леонтьев Г.Г., Мельников В.А. // Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. Сб. статей / Под ред. Л.Н. Москвина. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 264.
2. Marty N.C.M., Grangeon S., Elkaïm E., Tournassat Ch., Fauchet C., Claret F. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. P. 7943.
3. Zhang H., Wang J., Wu W., Luo M., Hua R., Zhou Zh., Ling H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2024. Vol. 333. P. 2273.
4. Tárkányi F., Hermanne A., Ignatyuk A.V., Ditrói F., Takács S., Capote Noy R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2024. Vol. 333. P. 717.
5. Koutsospyros A., Braidia W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N. // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 136. P. 1.

6. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеев Г.Н. // Неорганические сорбенты: Сб. статей / Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. 271 с.
7. Зелинский Н.Д., Садилов В.С. Уголь, как средство борьбы с удушающими и ядовитыми газами: Экспериментальное исследование 1915–1916 гг. М.: АН СССР, 1941. 131 с.
8. Wei X., Huang T., Yang J.H., Zhang N., Wang Y., Zhou Z.W. // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 335. P. 28.
9. Erto A., Giraldo L., Lancia A., Moreno-Pirajan J.C. // Water Air Soil Pollut. 2013. Vol. 224. P. 1531.
10. Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M. // J. Adv. Res. 2011. Vol. 2. P. 297.
11. Salam M.A. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 10. P. 677–688.
12. Yamaguchi D., Furukawa K., Takasuga M., Watanabe K. // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. P. 6053.
13. Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. // Solid State Sci. 2020. Vol. 108. ID 106429.
14. Elgazzar A.H., Mahmoud M.S.A., El Sayed A.A., Saad E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326. P. 1733–1748.
15. Benjamin M.M., Bloom N.S. // Adsorption from Aqueous Solutions / Ed. P.H. Tewari. New York: Plenum, 1981. P. 41.
16. Bhutani M.M., Mitra A.K., Kumari R. // Microchim. Acta. 1992. Vol. 107. P. 19.
17. Yu T., Liu B., Liu J. // J. Anal. Test. 2017. Vol. 1. P. 2.
18. Hou Z., Shi K., Wang X., Ye Y., Guo Zh., Wangsu W. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 25.
19. Fan Q., Li P., Pan D. // Interface Sci. Technol. 2020. Vol. 29. P. 1.
20. Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 241. P. 443.
21. Кулемин В.В., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Румер И.А., Бессонов А.А., Крапунин В.Б., Кулюхин С.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 484.
22. Islam M.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Mainali B., Angove M.J. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 6853.
23. Poursani A.S., Nilchi A., Hassani A.H., Shariat M., Nouri J. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 12. P. 2003.
24. Tabesh S., Davar F., Loghman-Estarki M.R. // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 730. P. 441.
25. Yu J., Bai H., Wang J., Li Z., Jiao C., Liu Q., Zhanga M., Liu L. // New J. Chem. 2013. Vol. 37. P. 366.
26. Huang S., Pang H., Li L., Jiang S., Wen T., Zhuang L., Hu B., Wang X. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 157.
27. Yang W., Tang Q., Wei J., Ran Y., Chai L., Wang H. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 396. P. 215.
28. Chen H., Luo J., Wang X., Liang X., Zhao Y., Yang C., Baikenov M.I., Su X. // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. Vol. 255. P. 69.
29. Yao W., Wang X., Liang Y., Yu S., Gu P., Sun Y., Xu C., Chen J., Hayat T., Alsaedi A., Wang X. // Chem. Eng. 2018. Vol. 332. P. 775–786.
30. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Volkov I.V., Khlebnikov A.N., Tyutyunnik A.P., Tarakina N.V. // Inorg. Chem. Commun. 2022. Vol. 138. ID 109313.
31. Поляков Е.В., Красильников В.Н., Волков И.В. Патент RU 2774876 C1, приоритет от 12.08.2021. Оpubл. 23.06.2022 // Б.И. 2022. № 18.
32. Поляков Е.В., Волков И.В., Красильников В.Н., Иошин А.А. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 1. С. 70.
33. Khalid M., Mushtaq A., Iqbal M.Z. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 2. P. 283.
34. Kantcheva M., Koz C. // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 6074.
35. Chemseddine A., Sanchez C., Livage J., Launay J.P., Fournieric M. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23. N 17. P. 2609.
36. Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М., Белоусова Е.Е., Чунтук Е.С. // Вісн. Донецьк. нац. унів. Сер. А: Природн. науки. 2014. Т. 2. С. 126.
37. Загальская Е.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В. // Наук. праці ДонНТУ. Сер.: Хімія і хім. технологія. 2010. Т. 14. С. 40.
38. Goldberg S. // Soil Sci. 2010. Vol. 175. № 3. P. 105.
39. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63. № 3. P. 480.
40. Davis J.A., Leckie J.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 67. N 1. P. 90.
41. Zhang L., Li Y., Guo H., Zhang H., Zhang N., Hayat T., Sun Y. // Environ. Pollut. 2019. Vol. 248. P. 332.
42. Bolt G.H., De Beodt M.F., Hayes M.H.B., McBride M.B. Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface. Ghent: Springer Science + Business Media, 1991. 602 p.
43. Marmier N., Dumonceau J., Fromage F. // J. Contam. Hydrol. 1997. Vol. 26. P. 159–167.
44. Huang Sh., Pang H., Li L., Jiang Sh., Wang X. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 157.
45. Tan X., Ren X., Li J., Wang X. // Surfaces. RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19551.
46. Kasprzyk-Hordern B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 110. P. 19.
47. Yiaccoumi S., Tien Ch. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions. Models, Algorithms, and Applications. New York: Springer Science + Business Media, 1995. 221 p.
48. Missana T., Garcia-Gutierrez M. // Phys. Chem. Earth. 2007. Vol. 32. P. 559.
49. Mayordomo N., Alonso U., Missana T. // Appl. Geochem. 2019. Vol. 100. P. 121.

50. *Tewari P.H.* Proc. Symp. on Adsorption from Aqueous Solutions. Meet. of the Am. Chem. Soc., Division of Colloid and Surface Chemistry (Houston, Texas). New York: Plenum, 1980. 248 p.
51. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester: Horwood, 1985. 252 p.

Sorption Statics of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Se(IV) Oxygen Anions by Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ Composite

E. V. Polyakov*, V. N. Krasilnikov, I. V. Volkov, and A. A. Ioshin

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620108, 91 Pervomayskaya st., Ekaterinburg, Russia.*

**e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Received June 20, 2024; revised June 20, 2024; accepted August 12, 2024

By the methods of thermodynamic modeling, sorption diagnostics, analysis of particle zeta-potential, and UV-Vis spectrometry the equilibrium conditions of sorption interaction of CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} oxygen anions in the region of chemical stability of $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ composite have been analyzed. The anion sorption isotherms are shown to follow the Langmuir model for a monoenergetic sorbent. The Henry region is observed at concentrations less than 1 $\mu\text{mol/L}$. According to the established mechanism of surface complexation, the value of anions protonation constant (K_1) in the investigated pH range determines the sorption activity of the composite to these anions. This explains the correlation found between the ratio of parameters of acid–base sites $\{\text{Al}-\text{O}^-\}$, $\{\text{Al}-\text{HO}^0\}$, and $\{\text{Al}-\text{OH}_2^+\}$ of composite $K_M(1,2)$ and the protonation constant of anion K_1 . It is shown that the $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ composite exhibits the properties of collective action sorbent, concentrating from dilute solutions both cations of d -, f -elements and oxygen anions of d -elements with the value of $\log K_d [\text{mL/g}] > 4$.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$, composite, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SeO_3^{2-} anions, sorption statics, acid–base properties, surface complexation