

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.766:544.723.2

АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ХРОМА(VI) НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. В. И. Дударев^{a, *}, А. В. Житов^a, Г. А. Петухова^{b, **}

^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vdudarev@mail.ru

**e-mail: petukhova@phycha.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Выполнено обзорно-аналитическое исследование адсорбционной активности хрома(VI) с поверхностью разных углеродных сорбентов. В работе использовали результаты физико-химических методов изучения и анализа, моделирования с помощью квантово-химических расчетов по стандартным программам Gaussian-98 и Firefly801. Представлены особенности возможного механизма адсорбционных процессов с участием ионов хрома(VI) и углеродной поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, углеродная поверхность, ионы хрома(VI)

DOI: 10.31857/S0044185623700717, **EDN:** HVRPEO

ВВЕДЕНИЕ

Хром проявляет разнообразные химические и физические свойства, связанные со способностью существовать и образовывать соединения разной степени устойчивости в степенях окисления от +2 до +6 [1]. Ионы хрома(VI) относятся к числу наиболее агрессивных соединений, широко применяемых в окислительно-восстановительных химических методах анализа различных веществ, материалов и растворов [2]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал ионов хрома в водном растворе $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}^{2-}}$ составляет 1.36 В [2]. Высокое значение потенциала, предопределяет его окислительные свойства и, соответственно, широкий круг применения в различных химических и технологических процессах [3, 4]. Способность хрома создавать устойчивые в окружающей среде декоративные защитные покрытия находит постоянное применение в гальваническом производстве [5, 6]. В технологических процессах хромирования, хроматирования или специальной обработки поверхностей изделий перед нанесением покрытий вопрос утилизации отработанных растворов, представляется одной из значимых экологических проблем [7]. Серьезной проблемой выступают и сточные воды, содержащие обычно значительные концентрации ионов хрома(VI) [8]. Углеродные сорбенты и

активированные угли в решении таких проблем зарекомендовали себя как весьма эффективные материалы [9]. Целесообразность и эффективность применения углеродных материалов для сорбции ионов хрома(VI) может быть повышена при установлении и детализации механизма их взаимодействия. Авторы классической работы [10] указывают на значимость в таких случаях сведений о сорбирующей поверхности и самом химизме протекающих процессов. Однако, получить образцы с полностью воспроизводимой поверхностью возможно только для ограниченного количества веществ. Таковой является, например, графитированная сажа [10], но как показали наши исследования [11], такие материалы практически не сорбируют ионы хрома(VI). Наибольшую сорбционную активность проявляют неоднородные сорбенты с разнообразными сорбционными центрами [12]. Безусловно, следует учитывать, что в таких сорбентах существует внешняя и внутренняя поверхности, доступность которых зависит от формы и размеров имеющихся пор и параметров сорбируемых ионов [13]. При этом сорбционное взаимодействие может существенно изменяться за счет капиллярных или структурных эффектов, обнаруженных в сорбентах [14]. Длительная история применения углеродных поверхностей, от первых работ Т.Е. Ловица [15] до настоящего времени [16, 17], доказывает их

существенную целесообразность в научном плане и практическом использовании. Обзорно-аналитическое исследование, представленное в работе, возможно расширит представления о свойствах углеродных поверхностей относительно ионов хрома(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение адсорбционного взаимодействия ионов хрома(VI) и углеродной поверхности проводили на различных углеродсодержащих материалах в виде ископаемых углей, продуктах их механохимической активации, а также продуктах термокарбонизации при температурах до 650°C и парогазовой активации при температурах до 950°C. Углеродные материалы представляют собой неоднородно пористые структуры, различающиеся как составом, так и формой активной поверхности [13, 18]. Это предопределяет наличие на поверхности множества сложных соединений органической и неорганической природы [19, 20], так или иначе участвующих во взаимодействии с сорбируемыми ионами металла [21, 22]. Растворы, содержащие ионы хрома, получали растворением солей K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$ квалификации "х. ч." в бидистиллированной воде. Концентрацию ионов хрома(VI) контролировали атомно-адсорбционным и фотометрическим методами количественного анализа [2]. Методика изучения адсорбционной активности, способы приготовления и анализа растворов отражены в работе [23]. Информацию о проявлении взаимодействия получали из результатов физико-химических исследований методами видимой, УФ-, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектрофотометрических, ААС- и ИСП-анализов. Моделирование структурных форм образующихся соединений выполняли с помощью программных комплексов Gaussian-98 и Firefle 801 [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [25], нами было показано, что вероятный механизм адсорбционного взаимодействия ионов хрома(VI) с активированной окислителями углеродной поверхностью представляет собой сумму последовательных процессов, протекающих по схеме:

- электростатическое взаимодействие поверхности адсорбента и иона металла, которое сопровождается внешней диффузией ионов металла к поверхности гранул адсорбента;
- внутренняя диффузия ионов металла в поры адсорбента;
- закрепление ионов хрома(VI) на сорбирующей углеродной поверхности.

Вариант двухстадийного взаимодействия ионов хрома(VI) с сорбционно активными оксидами железа, подробно рассмотренный в обзоре [26], ориентирован на более сложное рассмотрение процесса. На первой стадии происходит физическая или ионообменная сорбция, а затем хемосорбционное взаимодействие с протеканием окислительно-восстановительных реакций и образование устойчивых поверхностных соединений хрома и железа. Возможно и такой механизм взаимодействия достаточно объективен и объясним высокими окислительными свойствами ионов хрома(VI).

В то же время, одной из характерных особенностей хрома является способность образовывать многочисленные комплексные соединения [3]. В водных растворах существуют анионы хромовой CrO_4^{2-} и дихромовой $Cr_2O_7^{2-}$ кислот, которые сравнительно легко пререходят в друг друга при изменении кислотности среды, соответственно из щелочной в кислую по схеме: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow \leftrightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$. Автор работы [26], указывает на преобладающее в разбавленных слабокислых растворах при pH 1.0–6.5 ионное состояние хрома(VI) в виде $HCrO_4^-$. При этом, в зависимости от концентрации ионов хрома (VI) возможно равновесие в системе: $2HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. Для ионов хрома(VI) в концентрированных растворах возможно образование комплексных изополикислот состава $H_2(CrO_n(CrO_4)_m)$, где $n = 1-4$; $m = 0-3$; $n + m = 4$. В сильно кислой среде ионы хрома(VI) находятся в виде димера $Cr_2O_7^{2-}$ [1]. В сорбционном процессе может участвовать каждая из этих частиц, однако, как правило, сорбируемым ионом является анион $Cr_2O_7^{2-}$ [2]. Квантово-химический расчет энергетических характеристик возможных структур аква-, гидроксо- и комбинированных структур комплексов хрома показал, что минимальной энергией характеризуется комплекс $[Cr_2O_7(H_2O)_2(H^+)_2]^0$ (рис. 1).

Наиболее близкой к нему по энергии является структура $[Cr_2O_7(H_2O)_2]^{2-}$, энергия которого выше на 2.43 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что подобные структуры участвуют в обменном взаимодействии при сорбции на исследованных углеродных сорбентах [25]. Устойчивость аквакомплексов хрома, частично объясняет факт возрастания сорбционной емкости по ионам хрома(VI) при том, что сорбция относится к экзотермическим процессам [27]. На их разрушение перед сорбцией требуется дополнительная энергия, которую можно получить повышением температуры. После разрушения аквакомплекса ионы хрома диффундируют к поверхности, а затем в поры адсорбента.

Роль функционально-активной углеродной поверхности является определяющей при оценке сорбционной способности углеродных материалов [28, 29]. Авторы обзора сорбционных свойств активированных углей [29] отмечают, что обладая большой площадью поверхности, угли находят широкое применение для извлечения тяжелых металлов из водных сред. Отмечается, что такую поверхность можно легко модифицировать и она проявляет заметную склонность к эффектам ионного обмена, адсорбции и хелатообразования. В зависимости от природы сорбтива, pH раствора и структуры самого адсорбента варьируется суммарный механизм адсорбционной активности, включающий электростатическое взаимодействие [30], ионный обмен [31], комплексообразование [32] или осаждение [33]. Тщательный анализ результатов исследований с использованием ИК-спектроскопии [34], например, показал что поверхность углеродного криогеля на основе резорцина и формальдегида, модифицированная окислением, проявляет адсорбционную активность за счет хемосорбции и участия в процессе карбоксильных C=O, углерод-углеродных C=C в ароматическом ядре и углерод-азотных C=N в структуре пиролов фрагментов поверхностных соединений.

Ископаемый природный уголь, использованный нами для получения углеродных сорбентов, является носителем сложной органо-минеральной структуры, содержащей в том числе функциональные группировки атомов активные к ионам металлов [20]. Исследование исходных и механически активированных углей выполнено методом ЭПР-спектроскопии [21]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ELEXSYS E580 Bruker в X-диапазоне в непрерывном режиме при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали методом двойного интегрирования с использованием калиброванных стандартов дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Точность определения g-фактора узких сигналов составляла ± 0.0002 , широких линий ± 0.002 . Анализ результатов показал, что угли обладают значительной концентрацией неспаренных электронов — от 10^{17} до 10^{18} спин/г. Ширина сигналов 5–8 Гс свидетельствует, что парамагнетизм обусловлен наличием свободных радикалов, стабилизированных делокализацией электронов по системе сопряжения ароматического характера. В случае системы сопряжения полиенового типа ширина сигнала обычно находится в диапазоне 26–30 Гс [35]. Близкие значения g-фактора и ΔH для изученных образцов углей служат доказательством одинаковой природы парамагнетизма в углях. При нагревании углей, или карбонизации, до температур 600–900°C происходят процессы дегазации, деалкилирования, декарбоксилирования, ароматизации, кото-

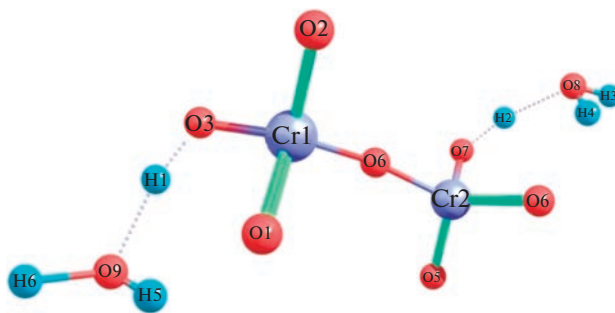


Рис. 1. Молекулярная структура аквакомплекса хрома(VI).

рые в основном протекают по радикальному механизму, о чем свидетельствует рост концентрации парамагнитных центров до 5.0×10^{19} спин/г. При парогазовой активации поверхности и в контакте с кислородом воздуха в точках, пространственно доступных для взаимодействия с активными молекулами углеродных радикалов образуются поверхностные функциональные группировки [36]. Амфотерность сорбирующей поверхности, установленную кислотно-основным титрованием [11], обеспечивает делокализацией неспаренного электрона радикалов и зарядов по полисопряженной углеродной системе, возникающей при термообработке материалов. Описание вероятной трансформации радикалов схемами классических свободно-радикальных реакций органических соединений в водной среде, показывает возможность таких превращений. При этом, в зависимости от размеров полисопряженной системы и наличия гетероатомных функциональных групп, заряд распределяется по всей поверхности сорбента, которая приобретает некоторый положительный заряд [21]. Сравнительное изучение углеродных поверхностей разных по своей природе сорбентов [12] позволило установить, что у образцов, полученные из ископаемых углей проявляется стабильная сорбционная активность, которая претерпевает изменения при термообработке. Сорбент, полученный активированием образца водяным паром с углекислым газом, дает в спектре ЭПР широкую линию поглощения с g-фактором, сдвинутым в сторону низких полей, представляющую собой наложение двух широких сигналов. Изменение узкого сигнала в этом случае может быть связано как с межмолекулярной сшивкой, так и с нейтрализацией свободных радикалов при взаимодействии их с активирующими агентами. Дальнейшая конденсация с образованием большого количества графитоподобных (950°) структур приводит к уменьшению времени спин-решеточной релаксации и еще большему уширению сигнала. Наногуглеродный сорбент, полученный послойной компоновкой пиролитического углерода [37]

представляющий собой упорядоченные образования плоских полиароматических молекул с двумерной упорядоченностью атомов углерода, образующих блоки-графены с повышенной химической активностью периферийных структур [38] использован нами для сравнения. На его поверхности наличие большого числа функционально-активных группировок маловероятно. Однако, допустимо образование на воздухе кислородсодержащих группировок за счет окисления ненасыщенных атомов углерода в углеродных кластерах. Возможно и существование в структуре конденсированных ароматических фрагментов разного размера, где π -электроны делокализованы по единой полисопряженной системе (ПСС), от размеров которой во многом зависит концентрация и стабильность свободных радикалов. Исследование [12] показало, что в спектрах образцов таких сорбентов ЭПР – сигналы отсутствуют. Это указывает на то, что в составе его регулярной полиароматической структуры нет функциональных групп и свободных радикалов, которые могли бы образоваться по месту возникновения структурных дефектов и проявлять парамагнетизм. Незначительная сорбция ионов металлов может быть объяснена донорно-акцепторным взаимодействием π -электронов полисопряженной системы сорбента и d -электронов атомов металла. Таким образом, можно заключить, что одним из механизмов сорбционной активности углеродными материалами по отношению к ионам хрома(VI) может быть донорно-акцепторное взаимодействие. При этом, на первом этапе сорбционного процесса работает электростатическое притяжение положительно заряженной углеродной поверхности и анионов металла.

Изучение взаимодействия ионов хрома(VI) с углеродными сорбентами методами ИК-спектроскопии [25] показало, что фиксируемые результаты процесса происходят с участием двойных связей ароматических фрагментов соединений, расположенных на углеродной поверхности [39]. При этом наблюдаются изменения в обортонах

связей $=CH_2$, $=C-OH$ и $=C-NH_2$, а также, сопряженных фрагментах связей $-C=C-C=C-$ и $R-C=O$, $R-OH$ [25]. Это позволяет заключить, что участниками фиксации ионов металлов являются π -электроны перечисленных фрагментов молекул или их обменные части. При этом они могут выступать донорами электронных пар, а свободные d -орбитали сорбируемого металла – акцепторами в комплексах соответствующих соединений. Этот вывод подтверждает характер взаимодействия ионов металла с поверхностью адсорбента. Появление полос в спектре адсорбента после сорбции ионов металла при 574, 604, 836 cm^{-1} [25], однозначно соотносимых с характеристическими полосами деформационных колебаний связей $Cr-O-C$ и $Cr-O-Cr$, свидетельствует о наличии соответствующих связей в исследуемых соединениях. Помимо фиксации образования координационных связей с поверхностью адсорбента ($\pi-d$ взаимодействия) наблюдается еще проявление ионообменного взаимодействия при сорбции ионов хрома(VI).

Известно [40], что эффективность адсорбции во многом зависит и от природы функциональных групп на поверхности сорбента и от pH раствора. В зависимости от кислотности среды функциональные группы на поверхности сорбента могут протонироваться или депротонироваться, образуя комплексные соединения с ионами металла путем реакций ионного обмена. Свидетельством тому является изменение после сорбции ионов хрома(VI) углеродными сорбентами в большую сторону показателя кислотности среды на 0.1–0.5 единиц [11]. Опираясь на численное значение этого параметра, можно констатировать, что выделяющееся количество гидроксил-ионов практически адекватно количеству ионов металла соответствующего установленному значению сорбционной емкости [9]. Подтверждением результатов взаимодействия ионов металла и соединений на углеродной поверхности послужили квантово-химические расчеты, выполненные в допустимых приближениях соответствую-

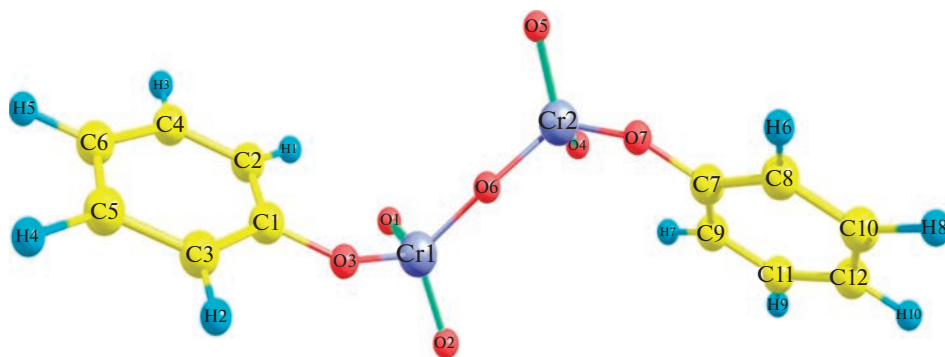


Рис. 2. Структура возможного молекулярного комплекса хрома на углеродной поверхности.

щих программ Gaussian-98 и Firefle 801. Эти расчеты показали, что исходное предположение об образовании детализированного фрагмента комплексной молекулярной структуры [25] практически полностью совпадает с наиболее оптимальной по энергетическому состоянию структурой (рис. 2).

Ион металла, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, заряженный отрицательно, за счет электростатических сил, сорбируется на поверхности по месту локализации положительного заряда и, в дальнейшем, образует химическую связь ионного типа. Компенсационным результатом такого взаимодействия послужило реальное изменение в изучаемых системах, которое и зафиксировано в изменении ионного состояния рассмотренных систем [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическое исследование адсорбционной активности хрома(VI) с углеродной поверхностью разных по природе материалов показало, что способность ионов хрома(VI) образовывать комплексные соединения, активно участвовать в реакциях ионного и окислительно-восстановительного типа приводит к неоднозначным выводам о химизме и механизме сорбционных процессов. Целесообразно, с нашей точки зрения, использовать комплекс физико-химических исследований для адекватной оценки результатов сорбционных процессов. Применение такого подхода позволяет заключить, что при использовании для сорбции ионов хрома(VI) углеродных материалов можно с достаточной вероятностью утверждать о наличии ступенчатого протекания процесса. На каждом этапе сорбции можно выявить определяющие факторы положительно воздействующие на результат сорбции и использовать их при практической реализации. В нашем случае механизм складывается из трех последовательных стадий. Электростатического взаимодействия поверхности сорбента и иона металла, которое определяется внешней диффузией ионов металла к поверхности гранул адсорбента. Внутренней диффузией ионов металла в поры адсорбента (гелевой кинетикой). На заключительной стадии сорбции возможно закрепление ионов хрома(VI) за счет взаимодействия π -электронов полисопряженной системы углеродного адсорбента и d -орбиталей ионов хрома (частный случай донорно-акцепторного взаимодействия). И химической реакции ионного обмена на углеродной поверхности с участием аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и функциональных групп, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябин В.А., Киреева М.В., Берг Н.А. Неорганические соединения хрома. Л.: Химия, 1981. 208 с.
2. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 220 с.
3. Дударева Г.Н., Филатова Е.Г., Дударев В.И. Химия металлов. Иркутск: изд-во ИРНИТУ, 2018. 100 с.
4. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Металлургия хрома. М.: Металлургия, 1965. 184 с.
5. Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1984. 97 с.
6. Баканов В.И., Нестерова Н.В., Якунов А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 270–277.
7. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
8. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электрохимическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
9. Рыбарчук О.В., Дударев В.И., Дударева Г.Н. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. № 1. С. 133–139.
10. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Парфита Г., Рочестера К. М.: Мир, 1986. 488 с.
11. Климова О.В., Дударев В.И., Филатова Е.Г. // Водочистка. 2013. № 10. С. 6–14.
12. Dudareva G.N., Randin O.I., Petukhova G.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 6. P. 939–943.
13. Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск : ИРГТУ, 2000. 243 с.
14. Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Shkolin A.V. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 6. P. 689–693.
15. Фигуровский Н.А., Ушакова Н.Н. Товий Егорович Ловиц, М.: Наука, 1988. 192 с.
16. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 301 с.
17. Синтез, свойства и применение углеродных адсорбентов. М.: Граница, 2021. 312 с.
18. Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др. Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов. Иркутск : ИРГТУ, 1997. 119 с.
19. Dudarev V.I., Domracheva V.A., Kovalskaya L.V. et al. // Solid Fuel Chemistry. 1999. V. 33. № 1. P. 43–46.
20. Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. 336 с.
21. Randin O.I., Afonina T.Y., Dudarev V.I. et al. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2008. V. 49. № 4. P. 237–240.
22. Binsadiq A.R.H. // J. Agricult. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 77–80.
23. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 1(81). С. 16–23.
24. Frish M.J., Truncs G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian-98. Revision. A6. Pittsburg: Gaussian, 1998.

25. Рыбарчук О.В., Драгунский А.В., Дударев В.И., Петухова Г.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 241–246.
26. Линников О.Д. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 115–140.
27. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001. С. 527.
28. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
29. Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кулайшин С.А. и др. // Химия твердого топлива. 2021. № 2. С. 18–41.
30. Fu R., Liu Y., Lou Z. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 247.
31. Dong L., Hou L., Wang Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 359. P. 76.
32. Liu T., Han X., Wang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 508. P. 405.
33. Wang H., Gao B., Fang J. et al. // Ecol. Eng. 2018. V. 121. P. 124.
34. Hotová G., Slovák V., Zelenka T. et al. // Sci. Total Environ. 2020. V. 711. P. 135436.
35. Афонина Т.В., Кушнарев Д.Ф., Рандин О.И. и др. // Химия тв. топлива. 1986. № 5. С. 8.
36. Moskaeva N.Yu., Dudarev V.I., Afonina T.Yu. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 1. P. 50–54.
37. Лихолобов В.А. // Соровский образовательный журн. 1997. № 5. С. 35.
38. Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 5. С. 609.
39. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
40. Demiral H., Güngör C. // J. Clean. Prod. 2016. V. 124. P. 103.