

ГЕМАТИТ — СОРБЕНТ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II)Е.А. Елисеева¹Л.Е. Слынько¹Т.К. Атанасян²И.Г. Горичев²В.Н. Горячева¹

el.yakusheva@yandex.ru

topol-C@yandex.ru

tatanassian@mail.ru

el.yakusheva@yandex.ru

vanigor2009@yandex.ru

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация² МПГУ, Москва, Российская Федерация**Аннотация**

Экспериментально изучена адсорбция ионов кобальта (II) на оксидном сорбенте железа (III) при различных концентрациях ионов кобальта (II) и pH. Определены константы кислотно-основных равновесий на границе оксид–электролит методами потенциометрического титрования и отдельных навесок по зависимости электрокинетического потенциала от pH. Предложено описывать адсорбционные зависимости с позиции кислотно-основной теории адсорбции. Установлено, что адсорбция ионов кобальта (II) зависит от концентрации этих ионов и слабо зависит от природы сорбента (Fe₂O₃). Процесс адсорбции ионов Co (II) на Fe₂O₃ происходит при более низких pH, чем pH осаждения оксидов и гидроксидов кобальта. Адсорбция слабо зависит от точки нулевого заряда изучаемых сорбентов. Оптимальные значения pH начала осаждения оксидов и гидроксидов составляют 4,5–6,5 в зависимости от концентрации ионов кобальта

Ключевые слова

Адсорбция, ионы кобальта, гематит, кислотно-основные свойства, константы равновесия, сорбент, оксид железа

Поступила в редакцию 28.12.2017

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Введение. Ионы тяжелых металлов, особенно соединения кобальта, относятся к одной из наиболее опасных групп веществ, загрязняющих биосферу, окружающую среду, почву, природные воды. Адсорбция ионов кобальта (II) на различных субстратах (в том числе оксидах и гидроксидах) была предметом тщательного анализа, например, работ [1–9]. Детальный анализ адсорбции ионов кобальта на оксидном сорбенте позволил бы предложить модель механизма адсорбции и осаждения гидроксокомплексов кобальта из растворов. В связи с этим представляет интерес исследование адсорбции ионов кобальта (II) на оксидном сорбенте (Fe₂O₃).

Цель работы — анализ экспериментальных данных по влиянию pH и концентрации ионов на адсорбцию ионов кобальта (II) и моделирование адсорбционных явлений с позиции кислотно-основных свойств сорбента (Fe₂O₃).

Методы исследования адсорбции ионов кобальта (II) на гематите Fe_2O_3 . Эксперимент проводился в термостатируемом (295 К) реакторе объемом 500 мл, продуваемом струей очищенного азота, масса навески сорбента 5 г. Адсорбция определялась по разности количества ионов кобальта (II) до и после эксперимента (через 20 мин). Точную концентрацию ионов в растворе измеряли методом спектрофотометрии с использованием индикатора роданида калия и ацетона [10, 11]. Экспериментально изучено влияние концентрации ионов кобальта (Co^{2+}) на адсорбцию гидролизных ионов кобальта (II) на сорбенте (железа) при различных значениях pH. Начальная концентрация ионов кобальта $C_{\text{Co}^{2+}} = 10^{-3}$ М. Значение pH регулировалось добавлением азотной кислоты и гидроксида калия во всех методах исследования.

Методы изучения кислотно-основных свойств гематита. Для расчета констант кислотно-основных равновесий в работе предложено использовать экспериментальные результаты, полученные методом потенциометрического титрования суспензий оксидов железа [12, 13]. В качестве объекта исследования выбраны сорбенты квалификации «ч.д.а». При потенциометрическом титровании измерение pH осуществлялось на иономере И-130. Титрование проводилось раствором КОН 0,05 моль/л в герметичной термостатированной ячейке (303 К). Масса навески сорбента составляла 1 г на 50 мл раствора. Концентрация растворов фонового электролита KCl, моль/л: 0,01; 0,1; 1,0.

Результаты адсорбции ионов кобальта (II) на гематите Fe_2O_3 . Экспериментальная зависимость адсорбции ионов кобальта на оксидном сорбенте Fe_2O_3 от pH приведена на рис. 1, а. С повышением pH доля адсорбированных ионов кобальта увеличивается. Процесс адсорбции ионов кобальта (II) на Fe_2O_3 происходит при более низких значениях pH, чем значения pH осаждения оксидов и гидроксидов кобальта. Адсорбция слабо зависит от точки нулевого заряда (ТНЗ) изучаемых сорбентов [1–6, 14–16].

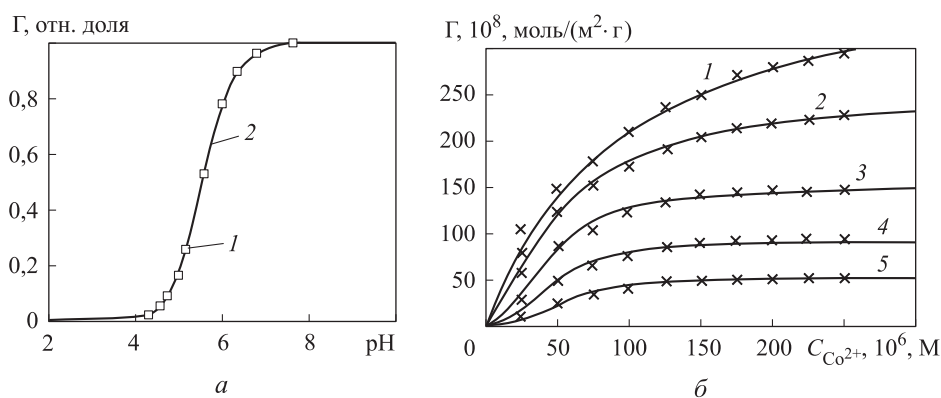


Рис. 1. Зависимости адсорбции ионов кобальта ($0,0001$ моль/дм³):

а — от pH на оксидном сорбенте Fe_2O_3 (1 — экспериментальные данные; 2 — модельная кривая);
б — от концентрации ионов кобальта при значениях pH = 7,40 (1), 7,25 (2), 7,0 (3), 6,75 (4), 6,5 (5)
(линиями показаны изотермы Фрумкина)

Экспериментальная зависимость адсорбции ионов кобальта (II) на гематите (Fe_2O_3) от их концентрации при различных значениях pH приведена на рис. 1, б. С повышением концентрации ионов кобальта (II) в растворе значение адсорбции Fe_2O_3 возрастает.

Для предварительного эмпирического описания адсорбционных закономерностей использовали уравнения Ленгмюра и Фрумкина:

$$\beta C = \frac{\theta}{1-\theta}; \quad \beta C = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-\alpha\theta}, \quad (1)$$

где β — константа адсорбционного равновесия; C — концентрация фонового электролита; θ — степень покрытия; α — адсорбционная постоянная [17]. Для расчета адсорбционных параметров кобальта (II) на оксиде железа (III) экспериментальные изотермы обрабатывались методом регрессионного анализа с помощью программы *Mathcad*. Вычисленные значения адсорбционных параметров приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Экспериментальные значения адсорбционных параметров ионов кобальта (II) на гематите, рассчитанные с использованием изотерм Фрумкина

Параметр	pH				
	7,25	7,0	6,75	6,5	7,40
$\Gamma, 10^8, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$	260,74	158,75	100,77	57,74	407,7
α	0,57	1,16	1,24	1,30	0,06
$C, \text{моль}/\text{л}$	0,01	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	0,01

Таблица 2

Теоретические значения адсорбционных параметров ионов кобальта (II) на оксиде железа (III), рассчитанные с использованием различных изотерм

Параметр	pH						
	4,50	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00
<i>С использованием изотермы Ленгмюра</i>							
$\Gamma, 10^{-3}, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$	0,06714	0,1067	0,8873	2,497	8,162	27	2212
$\beta, 10^{-4}, \text{л}/\text{моль}$	0,1028	0,0335	0,4859	0,8870	1,593	3,856	260
<i>С использованием изотермы Фрумкина</i>							
$\Gamma, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$	50,813	90,651	145,107	222,121	168,234	193,053	188,887
$\beta, \text{л}/\text{моль}$	7,245	0,044	7,377	7,69	3,254	2,755	2,218
$-\alpha, 10^4$	0,73	0,0314	0,1261	5,838	1,216	38,07	41988

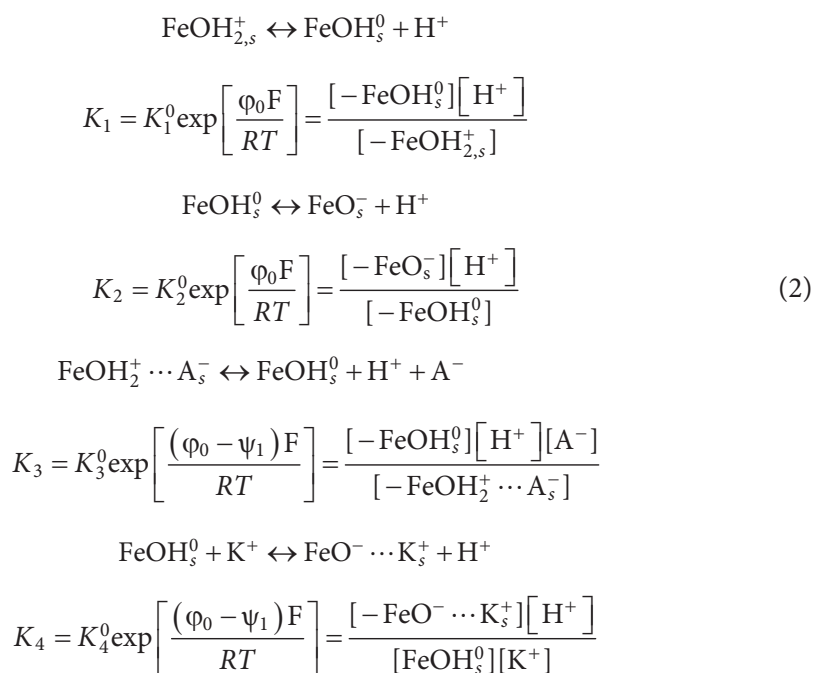
Использование изотерм Фрумкина и Ленгмюра не позволяет объяснить зависимость адсорбции как от концентрации, так и от pH, поэтому для объяснения этого факта предложена кислотно-основная модель адсорбционных равновесий, описанная в работах [18–21]. Эта модель рассматривает влияние скачка

потенциала на границе сорбент–раствор и при количественном описании адсорбционных данных учитывает влияние потенциала.

Для полного описания процесса адсорбции необходимо исследовать кислотно-основные свойства сорбента. Изотерма Фрумкина детально описывает зависимость степени покрытия поверхности ионами кобальта гематита при различных значениях рН (см. рис. 1, б). Изотерма применима только для описания $\theta = C_{Co^{2+}}$ при $pH = const$.

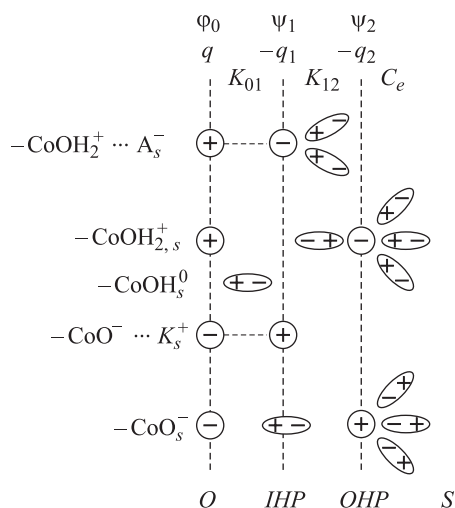
Изотермы Ленгмюра и Фрумкина не позволяют математически описать зависимости адсорбции от рН при постоянных значениях концентрации адсорбированных ионов. В связи с этим в последнее время широко используется система уравнений, которая учитывает не только зависимость адсорбции от концентрации адсорбированных ионов, но и от рН. Для решения таких систем уравнений требуются компьютерные программы. Теоретическое уравнение имеет вид $\theta = f(pH, C_i)$, где C_i — концентрация ионов [20–23]. Система уравнений требует описания кислотно-основных свойств поверхности оксидов, поэтому адсорбция была рассмотрена с учетом этих свойств.

Теоретическое обоснование кислотно-основных равновесий на границе оксида железа (III)–электролита. При контакте сорбента с электролитом вследствие адсорбции (десорбции) ионов водорода, катионов и анионов электролита устанавливаются четыре равновесия, характеризующиеся соответствующими константами K_1 – K_4 кислотно-основных свойств. За счет адсорбции ионов возникает заряд поверхности оксида (q) и потенциал (φ_0) ионной части двойного электрического слоя (ДЭС) [1–6]:



Здесь $[-\text{FeOH}_s^0]$ — концентрация незанятой поверхности, Кл/см²; $[-\text{FeOH}_{2,s}^+]$, $[-\text{FeO}_s^-]$, $[-\text{FeOH}_2^+ \cdots \text{A}_s^-]$, $[-\text{FeO}^- \cdots \text{K}_s^+]$ — поверхностные концентрации адсорбированных частиц, моль/л; $[\text{H}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{A}^-]$ — концентрации ионов кобальта (II) в объеме раствора, моль/л; φ_0, ψ_1 — потенциалы в различных плоскостях ионной части ДЭС; K_1^0, K_3^0 — константы равновесий; K_{01} — интегральная емкость в плотной части ДЭС; $F = 96485,3$ Кл/моль — число Фарадея; $R = 8,314$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная; T — температура, К [17].

Схема современного представления о строении ДЭС, предложенная Т. Грэмом и Дж. Парсонсом для описания границы оксид–электролит, приведена ниже, где K_{01}, K_{02} — емкости области пространственного заряда в плотной и диффузной частях слоя Гельмгольца; C_e — концентрация ионов в растворе электролита; O — поверхность оксида (*Oxide*); IHP, OHP — внутренняя (*Inner Helmholtz Plain*) и внешняя плоскости (*Outer Helmholtz Plain*) Гельмгольца; S — объем раствора (*Solution*) [17].



Потенциал φ_0 определяется тремя скачками:

$$1) O-IHP: \varphi_0 - \psi_1 = \frac{q}{K_{01}};$$

$$2) IHP-OHP: \psi_1 - \psi_2 = \frac{-q_2}{K_{12}};$$

3) OHP-S: ψ_2 . Заряд q компенсируется суммой зарядов q_1 и q_2 , где q_1, q_2 — заряд, образуемый противоионами, и суммарный заряд диффузного слоя [17].

Следовательно,

$$q + q_1 + q_2 = 0; \tag{3}$$

$$\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_1) + (\psi_1 - \psi_2) + \psi_2 = \frac{q}{K_{01}} - \frac{q_2}{K_{12}} + \psi_2. \tag{4}$$

Используя уравнения (2)–(4), получаем

$$\begin{aligned}
 q &= F\left(\left[-\text{CoOH}_{2,s}^+\right] + \left[-\text{CoOH}_2^+ \cdots \text{A}_s^-\right] - \left[-\text{CoO}_s^-\right] + \left[-\text{CoO}^- \cdots \text{K}_s^+\right]\right) \\
 q_1 &= F\left(\left[-\text{CoO}^- \cdots \text{K}_s^+\right] - \left[-\text{CoOH}_2^+ \cdots \text{A}_s^-\right]\right) \\
 q_2 &= F\left(\left[-\text{CoO}_s^-\right] - \left[-\text{CoOH}_{2,s}^+\right]\right)
 \end{aligned} \quad (5)$$

В результате из условий электронейтральности, материального баланса базисных компонентов реакции и закона действующих масс находим выражения для поверхностных концентраций частиц, адсорбированных на оксиде [14]:

$$\begin{aligned}
 \left[-\text{CoOH}_{2,s}^+\right] &= \frac{N_s C_{\text{H}^+}^2 K_3}{B} \\
 \left[-\text{CoOH}_2^+ \cdots \text{A}_s^-\right] &= \frac{N_s C_{\text{H}^+}^2 c K_1}{B} \\
 \left[-\text{CoO}_s^-\right] &= \frac{N_s K_3 K_2 K_1}{B} \\
 \left[-\text{CoO}^- \cdots \text{K}_s^+\right] &= \frac{N_s C K_4 K_3 K_1}{B}
 \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$B = K_3 C_{\text{H}^+}^2 + K_1 C_{\text{H}^+}^2 C + K_3 K_1 C_{\text{H}^+}^2 + K_4 K_3 K_1 C + K_3 K_2 K_1$$

$$N_s = \left[-\text{CoOH}_{2,s}^+\right] + \left[-\text{CoOH}_2^+ \cdots \text{A}_s^-\right] + \left[-\text{CoOH}_s^0\right] + \left[-\text{CoO}_s^-\right] + \left[-\text{CoO}^- \cdots \text{K}_s^+\right]$$

— общее число адсорбционных центров.

Подставив выражения (6) в уравнение (5), получим

$$q = N_s F \frac{\frac{K_1}{K_3} C \left(C_{\text{H}^+}^2 - K_4 K_3\right) + \left(C_{\text{H}^+}^2 - K_2 K_1\right)}{\frac{K_1}{K_3} C \left(C_{\text{H}^+}^2 + K_4 K_3\right) + \left(C_{\text{H}^+}^2 + K_2 K_1\right) + K_1 C_{\text{H}^+}}. \quad (7)$$

Решая совместно уравнения (2) при $E_0 = 0$, $q = 0$ и $C_{\text{H}^+} = C_{\text{H}_0^+}$, запишем уравнение

$$K_4 K_3^0 = K_2^0 K_1^0 = C_{\text{H}_0^+}^2. \quad (8)$$

Согласно трехслойной модели строения ДЭС, константы равновесия имеют вид (2) [17]:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= K_1^0 \exp\left(\frac{\varphi_0 F}{RT}\right); \quad K_2 = K_2^0 \exp\left(\frac{\varphi_0 F}{RT}\right); \\
 K_3 &= K_3^0 \exp\left(\frac{qF}{RTK_{01}}\right); \quad K_4 = K_4^0 \exp\left(\frac{qF}{RTK_{01}}\right),
 \end{aligned} \quad (9)$$

т. е. константы зависят от потенциала. Подставив приведенные выражения (9) в уравнение (7), получим зависимость $q(\varphi_0)$ вида

$$q = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 C}{K_3^0} \operatorname{sh} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{C_{H_0^+}}{C_{H^+}} \right) \right) + \operatorname{sh} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} \ln \left(\frac{C_{H_0^+}}{C_{H^+}} \right) \right)}{\frac{K_1^0 C}{K_3^0} \operatorname{ch} \left(\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{C_{H_0^+}}{C_{H^+}} \right) \right) + \operatorname{ch} \left(\frac{\varphi_0 F}{RT} \ln \left(\frac{C_{H_0^+}}{C_{H^+}} \right) \right) + \frac{K_1^0}{2C_{H_0^+}}}, \quad (10)$$

где φ_0 — потенциал в ионной части ДЭС, в первом приближении зависимость скачка потенциала на границе оксид–электролит можно описать уравнением Нернста: $\varphi_0 = \beta \cdot 0,059 (\text{pH}_0 - \text{pH}_{\text{ТНЗ}})$, $\beta = 0,8$ (отклонение от уравнения Нернста); $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ — водородный показатель ТНЗ.

Результаты расчета констант кислотно-основных равновесий по данным потенциометрического титрования суспензии оксида железа (III). С использованием основного уравнения кривой титрования фонового электролита

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} \right) [\text{KOH}] \gamma - K_w = 0 \quad (11)$$

и уравнения титрования суспензии оксида

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \left[\left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} \right) [\text{KOH}] - [\text{H}_s^+] \right] \gamma - K_w = 0 \quad (12)$$

рассчитана адсорбция протонов (моль/л) по данным кривых потенциометрического титрования (рис. 2, а). В формулах (11) и (12) V_e — эквивалентный объем щелочи с концентрацией $[\text{KOH}]$, израсходованной на титрование HCl с известной концентрацией; V_i — текущий объем; V_e — объем суспензии; V_0 — начальный объем раствора до титрования; γ — коэффициент активности H^+ ; K_w — ионное произведение воды.

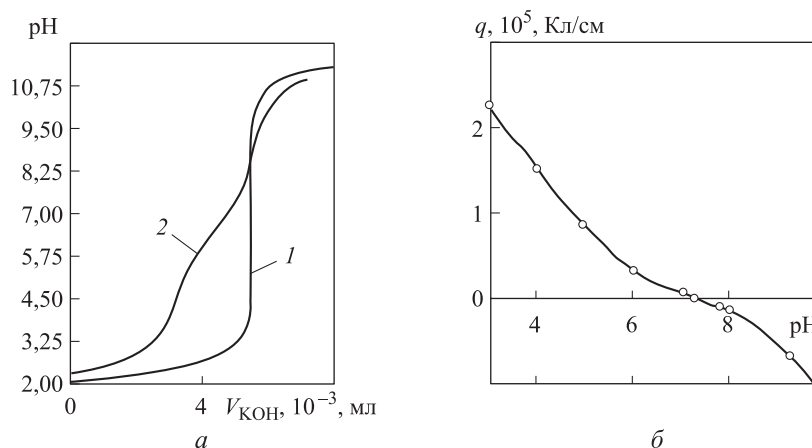


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования фонового электролита (1) и суспензии Fe_2O_3 (2) раствором щелочи KOH ($T = 298,2 \text{ K}$; $V_0 = 50 \text{ мл}$; $m = 20 \text{ г/л}$; $S = 63,1 \text{ м}^2/\text{г}$, $C_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ моль/л}$) при $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ моль/л}$ (а), зависимость заряда поверхности q для оксида железа (III) на границе оксид–электролит от pH (б)

Заряд поверхности сорбента [18, 19] рассчитывали по уравнениям:

$$[H_s^+] = \left[\left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} \right) [KOH] - \left(\frac{a_{H^+}^2 - K_w}{a_{H^+} \gamma} \right) \right];$$

$$q = [H_s^+] \frac{F}{mS},$$

где m — концентрация суспензии; S — поверхность оксида [20, 21].

Зависимость заряда q поверхности оксида от рН для оксида железа (III) на границе оксид–электролит приведена на рис. 2, б. Используя экспериментальные зависимости заряда и потенциала от рН для оксида железа (III) методом оптимизации (сравнением теоретической и экспериментальной зависимостей заряда от рН) были рассчитаны константы равновесия по уравнению (10) с помощью программы *Mathcad* (табл. 3). Показатель рН точки нулевого заряда поверхности оксида железа (III) равен 7,25. Найденные значения констант позволяют определить распределение различных ионов на поверхности сорбента.

Таблица 3

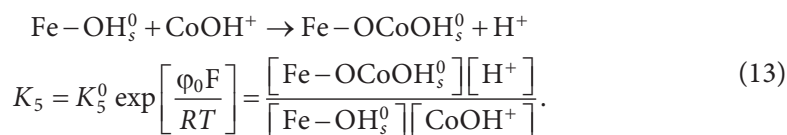
Значения адсорбционных параметров кислотно-основных равновесий на границе сорбент–электролит, определенных методом потенциометрического титрования

Параметр	рН						
	4,50	4,75	5,00	5,25	5,50	5,75	6,00
<i>С использованием изотермы Ленгмюра</i>							
$\Gamma, 10^{-3}, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$	0,06714	0,1067	0,8873	2,497	8,162	27	2212
$\beta, 10^{-4}, \text{ л}/\text{моль}$	0,1028	0,0335	0,4859	0,8870	1,593	3,856	260
<i>С использованием изотермы Фрумкина</i>							
$\Gamma, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$	50,813	90,651	145,107	222,121	168,234	193,053	188,887
$\beta, \text{ л}/\text{моль}$	7,245	0,044	7,377	7,69	3,254	2,755	2,218
$-\alpha, 10^4$	0,73	0,0314	0,1261	5,838	1,216	38,07	41988

Согласно анализу данных потенциометрического титрования, оксидные суспензии оксида железа (III) Fe_2O_3 ведут себя как двухосновные кислоты за счет возникновения четырех кислотно-основных равновесий, описываемых системой (2).

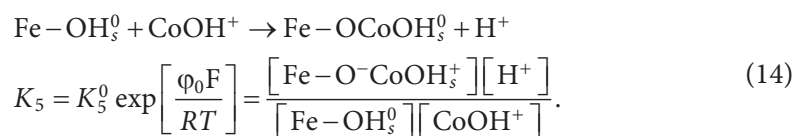
Результаты моделирования адсорбции ионов кобальта (II) на оксиде железа (III) с учетом кислотно-основных равновесий. Для описания адсорбции ионов кобальта (II) на гематите Fe_2O_3 использовалась кислотно-основная модель равновесий, которая требует знаний кислотно-основных свойств сорбента и значений констант равновесий, возникающих на границе сорбент–электролит (табл. 3) [18–24].

Для моделирования адсорбционных процессов предполагали, что на границе оксид–раствор существует пять равновесий, совместное решение которых описывается системой (2) и уравнениями



Для теоретического описания зависимости адсорбции ионов кобальта (II) от рН были совместно решены уравнения (2) и (13) стандартными методами с учетом распределения гидроксоионов кобальта (II) в растворе при различных значениях рН. Для этого составлена система уравнений: материального баланса по компонентам реакции ступенчатого гидролиза ионов кобальта (II) с участием ионов водорода и рассчитаны относительные доли комплексных ионов кобальта $\alpha(\text{CoOH}_m^{2-m})$ [12, 17].

Согласно результатам моделирования, адсорбция положительных ионов (H^+ , Na^+ , K^+) происходит только на отрицательно заряженной поверхности оксидов при $\text{pH} > \text{pH}_0$. Гидратированные ионы кобальта CoOH^+ адсорбируются на поверхности оксидов, встраиваясь в кристаллическую решетку, не изменяя заряда поверхности вследствие вытеснения адсорбированного протона с поверхности оксида Fe-OH_s^0 . Результаты моделирования показали, что адсорбция описывается уравнением вида [18–22]:



Увеличение адсорбции происходит при показателе рН, имеющим меньшее значение, чем рН начала осаждения. Адсорбция ионов кобальта зависит от их концентрации.

Заключение. Моделированием процессов адсорбции ионов кобальта на гематите установлено, что они сорбируются на нейтральной поверхности оксида при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. При адсорбции гидратированные ионы кобальта CoOH^+ осаждаются на поверхности оксида железа (III), встраиваясь в кристаллическую решетку, не изменяя заряда поверхности вследствие вытеснения адсорбированного протона. Результаты моделирования показали, что фоновый электролит практически не влияет на адсорбцию. Адсорбция описывается уравнением вида (14).

Процесс адсорбции ионов кобальта (II) протекает при показателях рН, меньших значения рН начала осаждения оксидов и гидроксидов.

Адсорбция ионов кобальта зависит от концентрации ионов в растворе и слабо зависит от природы сорбента (Fe_2O_3) (см. рис. 1). В зависимости от концентрации ионов кобальта оптимальное значение рН начала осаждения приходится на значения 4,5–6,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface. I. Co (II) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems // J. Colloid Interface Sci. 1972. Vol. 40. Iss. 1. P. 42–52. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90172-5

2. James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide–water interface. II. Charge reversal of SiO₂ and TiO₂ colloids by adsorbed Co (II), La (III), and Th (IV) as model systems // J. Colloid Interface Sci. 1972. Vol. 40. Iss. 1. P. 53–64. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90173-7
3. James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface. III. A thermodynamic model of adsorption // J. Colloid Interface Sci. 1972. Vol. 40. Iss. 1. P. 65–81. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90174-9
4. Blesa M.A., Larotonda R.M., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E. Behaviour of cobalt (III) in aqueous suspensions of magnetite // J. Colloid Interface Sci. 1982. Vol. 5. Iss. 3. P. 197–207. DOI: 10.1016/0166-6622(82)80078-4
5. Tewari P.H., Campbell A.B., Lee W. Adsorption of Co²⁺ by oxides from aqueous solution // Can. J. Chem. 1972. Vol. 50. P. 1642–1648. DOI: 10.1139/v72-263
6. Tamura H., Matijević E., Meites L. Adsorption of Co²⁺ ions on spherical magnetite particles // J. Colloid Interface Sci. 1983. Vol. 92. Iss. 2. P. 303–314. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90152-2
7. Healy T.W., James R.O., Cooper R. The adsorption of aqueous Co (II) at the silica–water interface // Adsorption of aqueous Co (II). American Chemical Society, 1967. P. 62–73. DOI: 10.1021/ba-1968-0079.ch006
8. Tetrahedral Co (II) coordination in α-type cobalt hydroxide: rietveld refinement and X-ray absorption spectroscopy / R. Ma, Zh. Liu, K. Takada, K. Fukuda, et al. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. No. 10. P. 3964–3969. DOI: 10.1021/ic052108r
9. Rengaraj S., Moon S.H. Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins // Water Res. 2002. Vol. 36. Iss. 7. P. 1783–1793. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00380-3
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
11. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 261 с.
12. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
13. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
14. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Губин А.Ф. Точки нулевого заряда оксидов в водных растворах электролитов // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 4. С. 466–470.
15. О сорбции неорганических ионов на электроде Со₃О₄ из водных растворов электролитов / Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Й. Борш и др. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 4. С. 547–550.
16. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Губин А.Ф. Исследование адсорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов на электроде Со₃О₄ из водных растворов электролитов // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 4. С. 972–975.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 401 с.
18. Hesleitner P., Babic D., Kallay N. Adsorption at solid/solution interfaces. 3. Surface charge and potential of colloidal hematite // Langmuir. 1987. Vol. 3. No. 5. P. 815–820. DOI: 10.1021/la00077a041
19. Sten P., Puhakka E., Ikävalko E. Adsorption studies on iron oxides with reference to the oxide films formed on material surfaces in nuclear power plants // VTT Research Notes. 2002. № 2182. P. 1–37.
20. Westall J., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. Vol. 12. Iss. 4. P. 265–294. DOI: 10.1016/0001-8686(80)80012-1

21. Barrow N.J., Bowden J.W.A. A comparison of models for describing the adsorption of anions A on a variable charge mineral surface // J. Colloid Interface Sci. 1987. Vol. 119. Iss. 1. P. 236–250. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90263-3
22. Hayes K.F., Leckie J.O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces // J. Colloid Interface Sci. 1987. Vol. 115. Iss. 2. P. 564–572. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90078-6
23. The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water / M.A. Blesa, A.D. Weiss, P.J. Morando, et al. // Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 196. Iss. 1. P. 31–63. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00005-3
24. Якушева Е.А., Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Лайнер Ю.А. Кислотно-основная модель растворения оксидов кобальта в кислых средах // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 9. С. 553–562.

Елисеева Елена Анатольевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Слынько Лариса Евгеньевна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Атанасян Татьяна Климентьевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МПГУ (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1).

Горичев Игорь Георгиевич — д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия» МПГУ (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1).

Горячева Валентина Николаевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Гематит — сорбент ионов кобальта (II) / Е.А. Елисеева, Л.Е. Слынько, Т.К. Атанасян и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 6. С. 128–141. DOI: 10.18698/1812-3368-2018-6-128-141

HEMATITE AS A SORBENT OF COBALT (II) IONS

E.A. Eliseeva¹

el.yakusheva@yandex.ru

L.E. Slynko¹

topol-C@yandex.ru

T.K. Atanasyan²

tatanassian@mail.ru

I.G. Gorichev²

el.yakusheva@yandex.ru

V.N. Gorycheva¹

vanigor2009@yandex.ru

¹ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

² Moscow State University of Education, Moscow, Russian Federation

Abstract

We performed an experimental investigation of cobalt (II) ion adsorption to an iron (III) oxide sorbent at various pH and concentrations of cobalt (II) ions. We used potentiometric titration and precise weight methods to determine the

Keywords

Adsorption, cobalt ions, hematite, acid-base properties, equilibrium constants, sorbent, iron oxide

acid-base equilibrium constants at the oxide-electrolyte interface based on the electrokinetic potential as a function of pH. We suggest describing adsorption functions within the framework of the acid-base theory of adsorption. We determined that adsorption of cobalt (II) ions depends on the ion concentration and only weakly depends on the sorbent type (Fe_2O_3). The Co (II) ion to Fe_2O_3 adsorption process occurs at a pH lower than the pH of cobalt oxide and hydroxide precipitation. Adsorption depends weakly on the point of zero charge of the sorbents under consideration.

Optimum pH for the oxide and hydroxide precipitation onset are pH 4.5–6.5 depending on cobalt ion concentration

Received 28.12.2017

© BMSTU, 2018

REFERENCES

- [1] James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface. I. Co (II) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, vol. 40, iss. 1, pp. 42–52. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90172-5
- [2] James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface. II. Charge reversal of SiO_2 and TiO_2 colloids by adsorbed Co (II), La (III), and Th (IV) as model systems. *J. Colloid Interface Sci.* 1972, vol. 40, iss. 1, pp. 53–64. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90173-7
- [3] James R.O., Healy T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, vol. 40, iss. 1, pp. 65–81. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90174-9
- [4] Blesa M.A., Larotonda R.M., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E. Behaviour of cobalt (III) in aqueous suspensions of magnetite. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, vol. 5, iss. 3, pp. 197–207. DOI: 10.1016/0166-6622(82)80078-4
- [5] Tewari P.H., Campbell A.B., Lee W. Adsorption of Co^{2+} by oxides from aqueous solution. *Can. J. Chem.*, 1972, vol. 50, pp. 1642–1648. DOI: 10.1139/v72-263
- [6] Tamura H., Matijević E., Meites L. Adsorption of Co^{2+} ions on spherical magnetite particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, vol. 92, iss. 2, pp. 303–314. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90152-2
- [7] Healy T.W., James R.O., Cooper R. The adsorption of aqueous Co (II) at the silica–water interface. In: Adsorption of aqueous Co (II). American Chemical Society, 1967, pp. 62–73. DOI: 10.1021/ba-1968-0079.ch006
- [8] Ma R., Liu Zh., Takada K., Fukuda K., Ebina Ya., Bando Yo., Sasaki T. Tetrahedral Co (II) coordination in α -type cobalt hydroxide: rietveld refinement and X-ray absorption spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 2006, vol. 45, no. 10, pp. 3964–3969. DOI: 10.1021/ic052108r
- [9] Rengaraj S., Moon S.H. Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res.*, 2002, vol. 36, iss. 7, pp. 1783–1793. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00380-3
- [10] Marchenko Z. Fotometricheskoe opredelenie elementov [Fotometric element definition]. Moscow, Mir Publ., 1971. 501 p.
- [11] Pyatnitskiy I.V. Analiticheskaya khimiya kopal'ta [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 261 p.
- [12] Butler J.N. Ionic equilibrium: a mathematical approach. Addison-Wesley, 1964. 547 p.

- [13] Albert A., Serjeant E.P. Ionization constants of acids and bases. John Wiley & Sons, 1962. 179 p.
- [14] Kokarev G.A., Kolesnikov V.A., Gubin A.F. Points of zero charge for oxides in aqueous solutions of electrolytes. *Elektrokhimiya*, 1982, vol. 18, no. 4, pp. 466–470 (in Russ.).
- [15] Kokarev G.A., Kolesnikov V.A., Borsh Y., et al. On non-organic ions sorption on Co_3O_4 electrode from aqueous electrolyte solutions. *Elektrokhimiya*, 1984, vol. 20, no. 4, pp. 547–550 (in Russ.).
- [16] Kokarev G.A., Kolesnikov V.A., Gubin A.F. Research on adsorption of alkali and alkali-earth metal cations on Co_3O_4 electrode from aqueous electrolyte solutions. *Elektrokhimiya*, 1984, vol. 20, no. 4, pp. 972–975 (in Russ.).
- [17] Damaskin B.B., Petriy O.A. Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku [Introduction to electrochemical kinetics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1983. 401 p.
- [18] Hesleitner P., Babic D., Kallay N. Adsorption at solid/solution interfaces. 3. Surface charge and potential of colloidal hematite. *Langmuir*, 1987, vol. 3, no. 5, pp. 815–820. DOI: 10.1021/la00077a041
- [19] Sten P., Puhakka E., Ikävalko E. Adsorption studies on iron oxides with reference to the oxide films formed on material surfaces in nuclear power plants. *VTT Research Notes*, 2002, no. 2182, pp. 1–37.
- [20] Westall J., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1980, vol. 12, iss. 4, pp. 265–294. DOI: 10.1016/0001-8686(80)80012-1
- [21] Barrow N.J., Bowden J.W.A. A comparison of models for describing the adsorption of anions A on a variable charge mineral surface. *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, vol. 119, iss. 1, pp. 236–250. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90263-3
- [22] Hayes K.F., Leckie J.O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, vol. 115, iss. 2, pp. 564–572. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90078-6
- [23] Blesa M.A., Weiss A.D., Morando P.J., Salfity J.A., Magaz G.E., Regazzoni A.E. The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, vol. 196, iss. 1, pp. 31–63. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00005-3
- [24] Yakusheva E.A., Gorichev I.G., Atanasyan T.K., Layner Yu.A. Acid-base model of Co oxide dissolution in acid medium. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 10, no. 9, pp. 553–562 (in Russ.).

Eliseeva E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Slynyko L.E. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Atanasyan T.K. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Moscow State University of Education (Malaya Pirogovskaya ul. 1, str. 1, Moscow, 119991 Russian Federation).

Gorichev I.G. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Chemistry, Moscow State University of Education (Malaya Pirogovskaya ul. 1, str. 1, Moscow, 119991 Russian Federation).

Goryacheva V.N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Eliseeva E.A., Slynko L.E., Atanasyan T.K., Gorichev I.G., Goryacheva V.N. Hematite as a Sorbent of Cobalt (II) Ions. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 6, pp. 128–141 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2018-6-128-141



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышло в свет учебное пособие автора

Н.И. Сидняева

**«Статистический анализ и теория
планирования эксперимента»**

Изложены краткие теоретические сведения по курсу «Теория планирования эксперимента». Представлено введение в статистический анализ и теорию планирования эксперимента. Основные понятия проиллюстрированы примерами практического содержания, рассмотренными с позиций регрессионного анализа. Издание носит справочный характер и поможет студентам старших курсов овладеть методами теории планирования эксперимента, которые широко используются при решении прикладных задач. Для студентов четвертого–шестого курсов инженерных специальностей технических университетов.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
+7 (499) 263-60-45
press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru