

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ОКСИДЕ МЕДИ (II)

Ю. А. Дремина, И. Г. Горичев, И. В. Соколов

Московский педагогический государственный университет

Экспериментально изучено влияние концентрации ионов меди (2+) на адсорбцию ионов меди (2+) на CuO в ацетатных буферных растворах в диапазоне pH от 5 до 8. Определены константы кислотно-основных равновесий на границе оксид меди-электролит методом отдельных навесок. Адсорбционные явления описаны с позиций кислотно-основных свойств CuO. Предполагается, что поверхностно-активной частицей является ион CuOH⁺, который встраивается в кристаллическую решетку оксида и константы равновесия зависят от потенциала φ_0 .

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды меди являются катализаторами многих процессов. В этой связи вопросы адсорбции ионов меди на различных субстратах (в т.ч. оксидах и гидроксидах) были предметом тщательного анализа публикаций [1, 2]. Хотя установлено, что с повышением pH и концентрации ионов меди (2+) величина адсорбции увеличивается [1], в настоящее время неясна природа частиц, осаждающихся на оксиде меди и неизвестно, где расположены эти частицы в ДЭС (на поверхности оксида или в плотной части ДЭС).

В этой связи нами было исследовано влияние pH и концентрации ионов меди (2+) на их адсорбцию на CuO.

Цель работы заключается в получении экспериментальных данных и моделировании адсорбционных явлений с позиций кислотно-основных свойств CuO.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента использовался CuO классификации "ч.д.а.", промытый бидистиллированной водой, высушенный при $t = 110\text{ }^\circ\text{C}$ и просеянный через сито с диаметром пор 100 мкм. Все растворы готовились на бидистиллированной воде с $\lambda = 7 \cdot 10^{-6}$ см/м.

Эксперимент проводился в термостатируемом ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$) реакторе объемом $V = 500$ мл, продуваемом струей очищенного азота, масса навески CuO — 5 г. Исходная концентрация ионов меди 0,0001 моль/дм³ в 0.1 н ацетатном буферном растворе, pH которого контролировали потенциометрически, используя иономер И-130. Величина адсорбции определялась по разности количества ионов меди (2+) до опыта и по окончании его (че-

рез 20 мин.) на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 Карл Цейсс-Йена [3].

Для определения констант кислотно-основных равновесий использовали метод отдельных навесок [4]. В термостатируемую ячейку к 100 мл раствора фонового электролита концентрацией 0.1 моль/дм³ KCl с известным начальным pH (pH_s) присыпали 5 г CuO. После установления адсорбционного равновесия ($\tau = 20$ мин.) производили измерение конечного значения pH (pH_e). Начальное значение pH раствора достигалось добавлением азотной кислоты и гидроксида калия квалификации "х.ч."

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты адсорбционных закономерностей по влиянию pH и концентрации представлены на рис. 1. Из графиков видно, что с ростом pH доля ионов меди, осажденных на поверхности CuO, увеличивается.

Для моделирования адсорбционных явлений необходимо исследовать кислотно-основные свойства CuO и определить pH_0 , которые изучались методом отдельных навесок (рис. 2). Из анализа данных, следует, что pH точки нулевого заряда равен $8,0 \pm 0,2$. До pH_0 происходит адсорбция протонов, при pH, большем pH_0 , идет их десорбция.

Полученная закономерность позволяет рассчитать константы кислотно-основных равновесий на границе оксид меди-электролит.

Согласно трехслойной модели строения ДЭС [5, 6], константы равновесия зависят от потенциала. Зависимость q от φ_0 описывается уравнением (1).

$$q = -N_s F \frac{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} \text{sh} \left[\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{[\text{H}_0^+]}{[\text{H}^+]} \right) \right] + \dots}{\frac{K_1^0 c}{K_3^0} \text{ch} \left[\frac{qF}{K_{01} RT} + \ln \left(\frac{[\text{H}_0^+]}{[\text{H}^+]} \right) \right] + \dots} \quad (1)$$

$$\frac{\dots + \operatorname{sh} \left[\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{[\text{H}_0^+]}{[\text{H}^+]} \right) \right]}{\dots + \operatorname{ch} \left[\frac{\varphi_0 F}{RT} + \ln \left(\frac{[\text{H}_0^+]}{[\text{H}^+]} \right) \right] + \frac{K_1^0}{2[\text{H}_0^+]}}$$

По изменению концентрации $[\text{H}^+]$ до и после контакта оксида с раствором, находится изотерма адсорбции ионов водорода

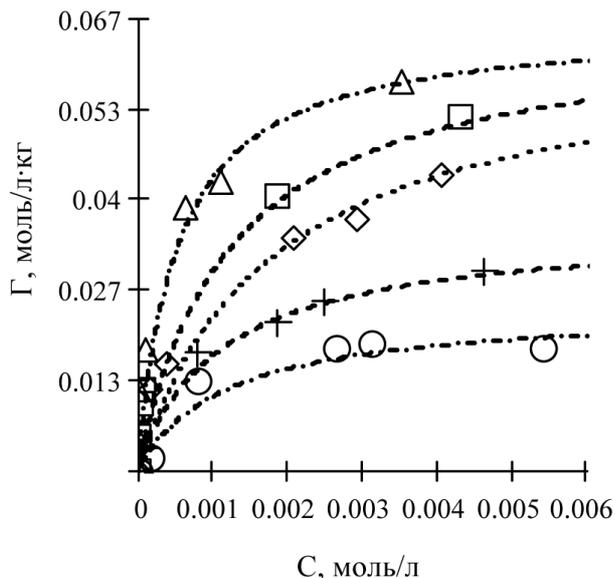


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции ионов меди от концентрации нитрата меди при различных значениях pH: кружки — 4.95, крестики — 5.82, ромбики — 7.02, квадраты — 8.04, треугольники — 8.92. Точки — экспериментальные данные, линии — изотермы Лэнгмюра и адсорбции ионов меди ($c = 0.0001$ моль/дм³) от pH на оксиде CuO

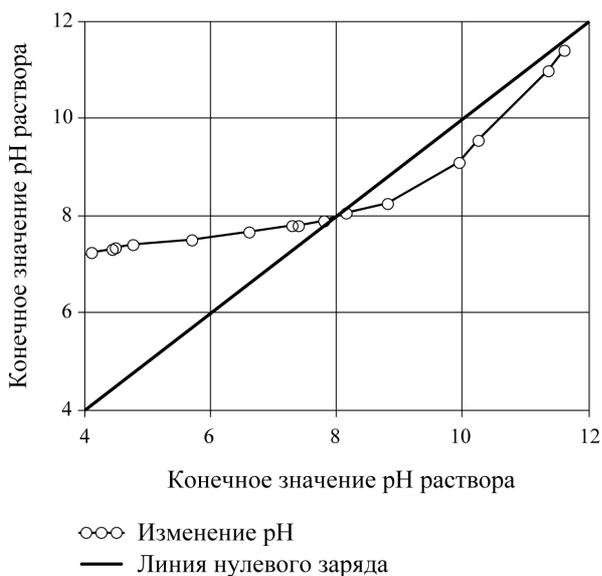


Рис. 2. Зависимость равновесного pH от исходного pH раствора после контакта CuO с фоновым раствором (0.1 н раствор KCl)

$$\Gamma = 10^{-pH_s} - 10^{-pH_e} \quad (2)$$

и удельный заряд поверхности оксида в зависимости от pH (рис. 3):

$$q = \Gamma \cdot \frac{F}{m \cdot S}, \quad (3)$$

где Γ — концентрация $[\text{H}^+]$, адсорбированных на оксиде в моль/л, F — число Фарадея, m — концентрация суспензии, г/л; S — поверхность оксида, м²/г.

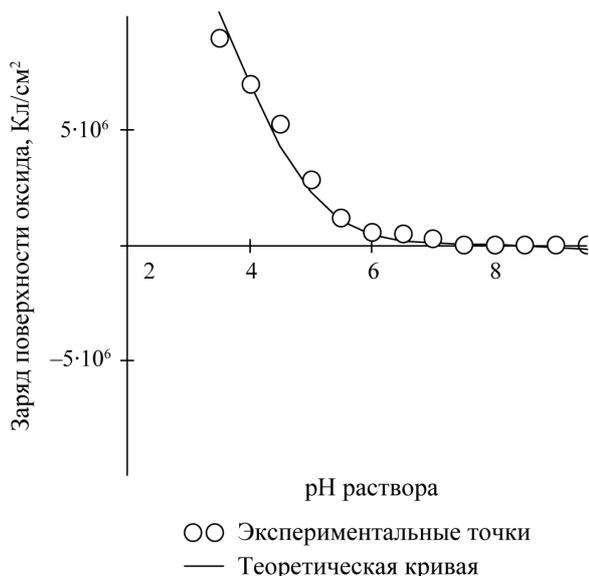


Рис. 3. Зависимость заряда поверхности CuO (II) от pH раствора (0.1 н раствор хлорида калия)

Таблица 1

Значения параметров ДЭС и констант кислотно-основных равновесий на границе оксид меди-электролит

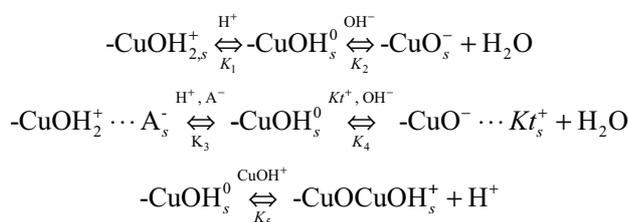
$pH_{т.н.з.} \pm 0.1$	8.0
$(N_s \pm 10) \cdot 10^6, \text{ Кл/см}^2$	210.0
$K_{01} \cdot 10^6, \text{ Ф/см}^2$	160.0
$K_{12} \cdot 10^6, \text{ Ф/см}^2$	20.0
$pK_1^0 \pm 0.1$	4.9
$pK_2^0 \pm 0.1$	11.0
$pK_3^0 \pm 0.1$	6.3
$pK_4^0 \pm 0.1$	9.7

Расчет констант осуществлялся методом оптимизации сравнением экспериментальной зависимости удельного заряда поверхности оксида от рН с модельной кривой, описываемой уравнением (1) с помощью стандартных программ процессора Mathcad [7]. Результаты представлены в таблице 1.

Для описания адсорбционных закономерностей на CuO нами использовалась кислотно-основная модель равновесий [8, 9].

Значения констант равновесий на границе оксид/электролит, найденные экспериментально, позволяют рассчитать распределение поверхностных ионов при контакте CuO с раствором, где основной формой в диапазоне $5 < pH < 10$ является незаполненная поверхность $-CuOH_s^0$, на которой могут адсорбироваться ионы меди (II). Рассчитанное распределение ионов меди в растворе при различном значении рН показывает, что в растворе в интервале рН 5÷9 преимущественно существуют $CuOH^+$ ионы.

Для математического описания нами адсорбции ионов меди на CuO используем кислотно-основные равновесия и константы равновесий, определяющие заряд поверхности оксида (q) и потенциал (ϕ_0) ионной части ДЭС:



Константы равновесий (1) равны:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= K_1^0 \cdot \exp \left[\frac{\phi_0 \cdot F}{RT} \right] = \frac{[-CuOH_s^0] \cdot [H^+]}{[-CuOH_{2,s}^+]}; \\
 K_2 &= K_2^0 \cdot \exp \left[\frac{\phi_0 \cdot F}{RT} \right] = \frac{[-CuO_s^-] \cdot [H^+]}{[-CuOH_s^0]}; \\
 K_3 &= K_3^0 \cdot \exp \left[\frac{(\phi_0 - \psi_1) \cdot F}{RT} \right] = \frac{[-CuOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [An^-]}{[-CuOH_2^+ \cdots An_s^-]}; \quad (7) \\
 K_4 &= K_4^0 \cdot \exp \left[\frac{(\phi_0 - \psi_1) \cdot F}{RT} \right] = \frac{[-CuO^- \cdots Kt_s^+] \cdot [H^+]}{[-CuOH_s^0] \cdot [Kt^+]}; \\
 K_5 &= K_5^0 \cdot \exp \left[\frac{\phi_0 \cdot F}{RT} \right] = \frac{[-CuO^- CuOH_s^+] \cdot [H^+]}{[-CuOH_s^0] \cdot [CuOH^+]};
 \end{aligned}$$

Моделирование и расчет адсорбционных параметров производится по программе, разработанной нами в среде Mathcad [8].

Потенциалы в различных слоях ДЭС рассчитываются по уравнениям (5):

$$\begin{aligned}
 \phi_0 &= \phi_1 + \frac{q}{K_{01}} \\
 \phi_1 &= \phi_2 - \frac{q_1}{K_{12}} \quad (5) \\
 \phi_2 &= 2 \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{q_2}{A \cdot \sqrt{c}} + \sqrt{\left(\frac{q_2}{A \cdot \sqrt{c}} \right)^2 + 1} \right)
 \end{aligned}$$

По найденным значениям потенциалов находят распределение частиц на поверхности оксида.

Расчет распределения адсорбированных гидролизных ионов меди при различных значениях рН представлен на рис. 4, показывает, что в диапазоне рН 5—10 на поверхности представлена в основном форма $CuOH^+$. При рН > 11 она начинает вытесняться ионами натрия.

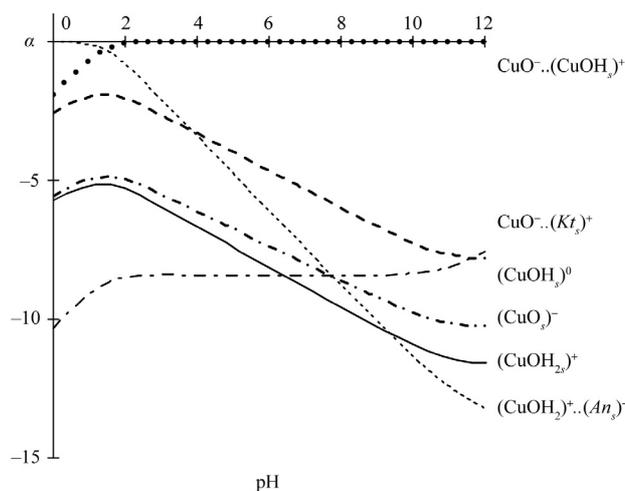


Рис. 4. Распределения относительной доли адсорбированных гидролизных ионов меди от рН при $c(Cu^{2+}) = 0,0001M$

Проведенные расчеты позволяют смоделировать адсорбционные закономерности системы ионы меди-оксид меди (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные модельные расчеты показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными. Поверхностно активной частицей по-видимому является CuOH^+ . При адсорбции гидратированные ионы меди CuOH^+ осаждаются на поверхности оксида, встраиваясь в кристаллическую решетку, не изменяя заряда поверхности вследствие вытеснения адсорбированного протона с поверхности CuOH_s^0 . Гидратированные ионы меди CuOH^+ при осаждении смещают pH_0 в сторону меньших значений. Поэтому константа равновесия будет зависеть от потенциала φ_0 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benjamin Mark M. and Leckie James O. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxyde. // J. Colloid Interface Sci. 1981. Vol. 83. №2. P. 410—419.

2. Elliott H.A. and Huang C.P. The adsorption characteristics of Cu(II) in the presence of chelating agents. // J. Colloid Interface Sci. 1979. Vol. 70. №1. P. 29—45.

3. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 «Методика выполнения измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-адсорбционной спектроскопии»

4. Oxides and oxides films. / Ed. Diggle J.W. N.Y.: Marcel Dekker, 1972. V. 1. P. 319—517. V 2. P. 231—387.

5. Barrow N.J. and Bowden J.W. A comparison of models for describing the adsorption of anions a variable charge mineral surface. // J. Colloid Interface Sci. 1987. Vol. 119. №1. P. 236—250.

6. Davis James A., Leckie James O. Modeling ionic strength effects on cations adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. // J. Colloid Interface Sci. 1987. Vol. 15. №2. P. 564—572.

7. Кирьянов Д.В. Самоучитель Mathcad 13. — СПб.: БХВ-Петербург, 2006. — 528 с.

8. Farley Kevin J., Dzombak David A., Morel Francois M.M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. // J. Colloid Interface Sci. 1985. Vol. 106. №1. P. 226—242.

9. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. — Л.: Химия, 1973. — 446 с.