



УДК 543.423.1

Получение субмикронных частиц ZnS и их сорбционные свойства

Софронов Д.С., Беликов К.Н., Камнева Н.Н.,
Брылева Е.Ю., Булгакова А.В., Чебанов В.А

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 2.08.2013 г.

Аннотация

Получен порошок ZnS с размером частиц 100-200 нм и исследованы его сорбционные свойства. Показано, что частицы ZnS способны полностью извлекать медь, кадмий, европий и церий в интервале pH 4-9. Высокая степень извлечения меди и кадмия частицами сульфида цинка связывается с процессом образования сульфидов с меньшей растворимостью. Установлено, что при pH=5 сорбционная емкость для европия, стронция и кобальта составляет 15,5 мг/г, 8,03 мг/г и 5,56 мг/г соответственно.

Ключевые слова: сульфид цинка, извлечение, тяжелые металлы

The ZnS powder with a particle size of 100-200 nm was obtained and its sorption properties were studied. It is shown that the ZnS particles allow complete removal of copper, cadmium, europium and cerium from aqueous solutions at pH 4-9. The high sorption rate of copper and cadmium is attributed to the formation of sulfides with lower solubility. At the pH = 5 the adsorption capacity of ZnS particles was found to be 15.5 mg/g, 8.03 mg/g and 5.56 mg/g for europium, strontium and cobalt, respectively.

Keywords: zinc sulfide, sorption, heavy metals

Введение

Развитие промышленности и энергетики привело к значительному ухудшению экологического состояния окружающей среды и загрязнению ионами тяжелых металлов и радионуклидами, что особенно отражается на состоянии водных ресурсов экосистемы планеты. Один из перспективных методов извлечения металлов из растворов – сорбционный. Именно этот метод в большинстве случаев является наиболее эффективным для извлечения средних и малых концентраций тяжелых металлов из водных объектов [1]. С этой целью предложено использование различных материалов и соединений: оксидов железа [2], силикатов [3], алюминатов [4], ферроцианидов [5], глин [6] и др.

Перспективными соединениями, которые могут быть использованы для создания селективных сорбционных материалов, являются сульфиды металлов [7-9]. Сульфиды CdS, CuS, NiS успешно использовали для извлечения серебра из водных растворов [9]. Установлено, что сорбционная емкость при извлечении $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ составляет для CuS – 140 мг/г, CdS - 290 мг/г, NiS - 160 мг/г, а при извлечении $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ - 22 мг/г, 240 мг/г, 27 мг/г, соответственно. Частицы FeS использовали

для извлечения цинка из растворов. Показано, что сорбционная емкость при pH 6 составляет 5,62 мг/г [8].

Определенный интерес для создания селективных сорбционных материалов может представлять ZnS. Однако его сорбционным свойствам в литературе должного внимания не уделялось. Целью данной работы являлось изучение характера извлечения металлов из водных растворов частицами сульфида цинка.

Эксперимент

Для приготовления растворов использовали $ZnCl_2$, тиомочевину (ТМ), Eu_2O_3 , CeO_2 , водный раствор аммиака, HNO_3 (36,46 г/моль, пл. 1,513 г/см³) фирмы Reachim. Все реактивы – квалификации х.ч. Растворы готовились на дистиллированной воде.

Для приготовления стандартных растворов использовали следующие стандарты: Al^{3+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.76-98; Fe^{3+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.38-96; Cd^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.42-96; Co^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.78-98; Cd^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.42-96; Mn^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.45-96; Cu^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.47-96; Cd^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.42-96; Sr^{2+} - 1 мг/см³, ДСЗУ 022.18-96.

Стандартный раствор Eu^{3+} готовили следующим образом: навеску порошка Eu_2O_3 0,2219 г, предварительно прокаленного до постоянной массы при 700°C, растворяли в азотной кислоте, затем доводили до 100 мл дистиллированной водой. Аналогично был приготовлен стандартный раствор Ce^{3+} : навеску CeO_2 0,1230 г растворяли в 10 мл смеси азотной кислоты с пероксидом водорода и после полного растворения доводили до метки 100 мл дистиллированной водой.

Осаждение сульфида цинка проводили из 0,1 М раствора хлорида цинка по следующей методике: к 100 см³ 0,1 М раствора хлорида цинка приливали водный раствор аммиака до pH 12,0, затем добавляли 20 см³ 1 М раствора тиомочевины. Полученную реакционную смесь нагревали до 100°C и кипятили в течение 1 часа. По окончании синтеза полученный осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой, а затем ультрачистой водой и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов.

Сорбцию проводили на модельных растворах, содержащих ионы металлов. Концентрация металла в исходном растворе составляла 1 мг/дм³. В стакан объемом 100 см³ приливали 50 мл модельного раствора и устанавливали pH раствора добавлением азотной кислоты или водного раствора аммиака до заданного значения в пределах от 2 до 9. Затем добавляли 0,1 г сорбента и выдерживали при перемешивании в течение 40 минут. В процессе сорбции каждые 10 минут проводили измерение pH и в случае отклонения более 0,1 единицы pH, проводилась соответствующая корректировка до заданного значения. После сорбции сорбент отфильтровывали, а содержание металлов в фильтрате определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Рентгенофазовый анализ порошков проводился на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Полнопрофильные рентгенограммы измерены в интервале углов $10 < 2\theta < 90^\circ$ с шагом 0,02 и временем накопления 10 секунд в каждой точке. Исследование морфологии поверхности полученных порошков проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV. pH измеряли pH-метр-милливольтметром pH-150 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным хлорсеребряным электродом ЭВЛ1МЗ. Определение концентрации металлов до и после сорбции проводили на атомно-эмиссионном

спектрометре с индуктивно связанной плазмой TRACE SCAN Advantage фирмы Thermo Jarrell Ash (США).

Обсуждение результатов

В процессе исследований влияния условий синтеза (рН, Т, времени осаждения, аниона прекурсора соли металла) при осаждении из тиомочевинных растворов частиц ZnS нами было установлено что, из нитратных растворов при термическом нагреве (70-90°C) возможно формирование частиц ZnS двух видов: в виде агломерированных частиц сферической формы с размерами агломератов 50-100 нм (размер частиц в агломератах 3-5 нм) и гексагональных столбиков длиной до 2 мкм и диаметром 80-100 нм [10-11]. На морфологию частиц ZnS существенное влияние оказывает концентрация тиомочевины в растворе. Избыток тиомочевины способствует формированию сферических частиц. В условиях микроволнового нагрева независимо от концентрации тиомочевины при 90°C наблюдается формирование частиц сульфида цинка сферической формы с размерами 0,6-1,2 мкм. Повышение температуры до 150°C и повышение концентрации тиомочевины будет способствовать укрупнению частиц. Установлено, что: наименьшие сферические агломераты (100-200 нм) наблюдаются при осаждении из хлоридных растворов при рН 12 и соотношении $c(\text{ТМ})/c(\text{Zn}^{2+})$ 4:1; при рН выше 10 ZnS из тиомочевинных растворов кристаллизуется преимущественно в вюрцитовой модификации; из хлоридных, нитратных, сульфатных растворов при рН выше 11 формируются преимущественно сферические агломераты ZnS. Снижение рН до 8-9 в хлоридных растворах приводит к формированию полых толстостенных трубочек длиной несколько микрон, а в сульфатных растворах - пластинок размером 2-10 мкм; повышение концентрации тиомочевины в растворе выше стехиометрической способствует формированию более мелких сферических частиц за счет образования большего числа центров кристаллизации. Таким образом, для получения порошка сульфида цинка с субмикронным размером частиц выбрано осаждение из хлоридного раствора.

В результате осаждения получен белый порошок, который, согласно результатам рентгенофазового анализа, представляет собой ZnS вюрцитовой модификации с параметрами кристаллической решетки: $a=3,820\text{\AA}$, $c=6,257\text{\AA}$. На рис. 1 представлена микрофотография полученных частиц. Порошок состоит из сферических частиц с размерами 100-200 нм. Выход сульфида цинка составил 75%. Синтезированный сульфид цинка использовали в качестве сорбента.

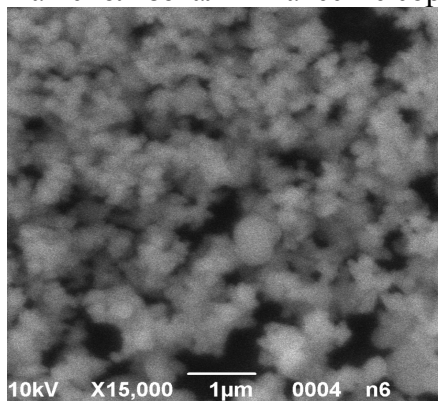


Рис. 1. Микрофотография порошка ZnS, осажденного из хлоридного раствора

На рис. 2 представлены зависимости степени извлечения металлов из модельных растворов. Из полученных результатов следует:

- церий и европий полностью извлекаются из растворов в диапазоне рН (4-9), а кадмий и медь – при рН 2-9;

- железо начинает сорбироваться при рН ~ 3, и степень его извлечения возрастает с ростом рН, достигая максимального значения 98% при рН ~ 6;

- сорбция алюминия наблюдается при рН ~3, и степень его извлечения возрастает с ростом рН, достигая максимального значения 98% при рН~4. Однако для алюминия наблюдается снижение степени извлечения при рН больше 8, что является следствием образования растворимых комплексов в щелочной среде;

- степень извлечения стронция, кобальта и марганца постепенно увеличивается с ростом рН растворов и при рН~9 достигает максимальных значений 60%, 97% и 95% соответственно.

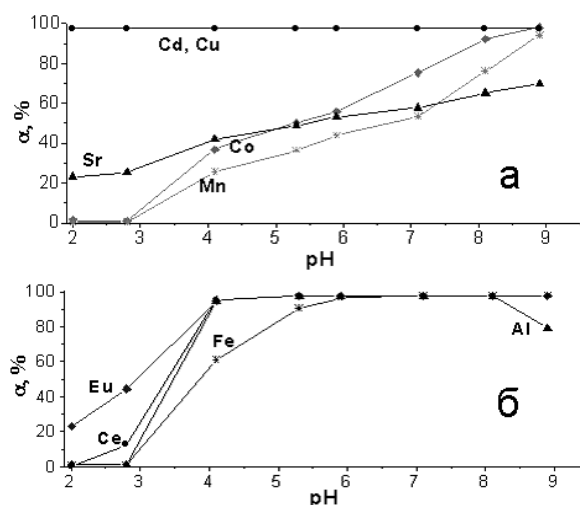


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов частицами ZnS от рН раствора

Повышение степени извлечения ионов рассматриваемых металлов с ростом рН является следствием образования в растворах гидроксокомплексов, которые сорбируются на поверхности частиц. Высокая степень извлечения меди и кадмия частицами сульфида цинка, по-видимому, связана с образованием сульфидов с меньшей растворимостью. Так, $\lg K_s$ для ZnS, CdS, CuS составляет -24,7, -27,0 и 35,2 соответственно [12].

Сорбционная емкость является одной из основных характеристик сорбента при разработке методов концентрирования металлов. С целью ее определения были построены изотермы сорбции, различные участки которых описали при помощи уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. В качестве объектов исследования были выбраны европий, кобальт и стронций. Для построения изотерм сорбцию на частицах сульфида цинка проводили из однокомпонентных растворов при рН 5, варьируя концентрацию металла в пределах 1-200 мг/дм³. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции для церия, европия и стронция.

Все изотермы относятся к L-типу, что указывает на то, что ионы связываются с сорбентом путем химической реакции. Такой вид изотерм характеризует неоднородность поверхности сорбента. Выход на плато является характерным для образования монослоя. Вероятно, многозарядные катионы Eu(III), Co(II) и Sr(II) взаимодействуют с поверхностью частиц сульфида цинка с образованием

малорастворимых сульфидов, что приводит к возрастанию адсорбции. В результате поверхность модифицируется и при концентрациях выше 500 мкмоль/л для Eu(III), 1500 мкмоль/л для Co(II) и 1100 для мкмоль/л Sr(II) избыточная адсорбция может быть связана уже с другим более сложным механизмом [1]. Особенно такая тенденция наблюдается для Co(II).

Результаты расчета по моделям Фрейндлиха и Ленгмюра представлены в таблице. Наибольшая сорбционная емкость наблюдается для ионов европия (15,5 мг/г), а наименьшая - для ионов кобальта (5,56 мг/г).

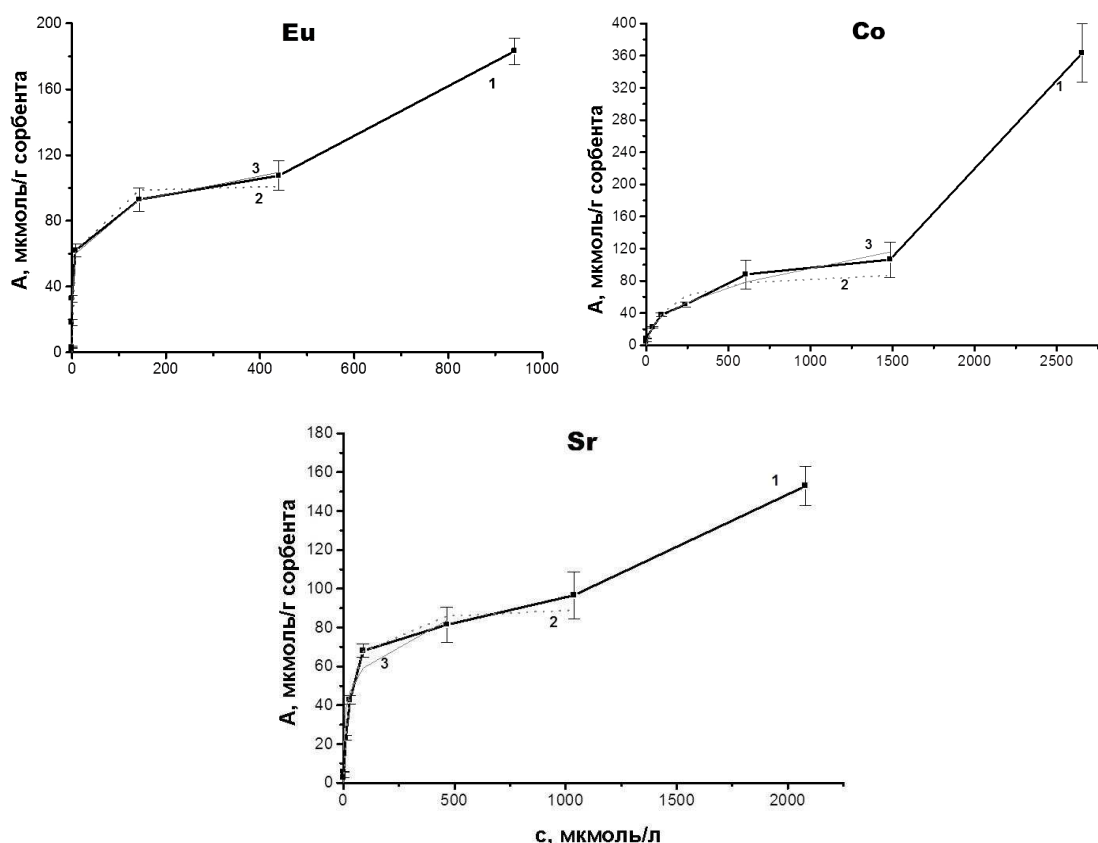


Рис. 3 Изотермы сорбции европия, кобальта и стронция на частицах ZnS: 1- экспериментальная изотерма; 2 – изотерма по теории Ленгмюра; 3 – изотерма по теории Фрейндлиха

Таблица 1. Описание процессов сорбции европия, стронция и кобальта с помощью уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Металл	Описание по теории Ленгмюра (средний участок изотермы)			Описание с помощью уравнения Фрейндлиха (начальный и средний участок изотермы)		
	K	A_{∞} , мкмоль/Г (мг/Г)	R^2 , %	k	n	R^2 , %
Eu	$8.7 \cdot 10^{-1}$	102 (15.5)	98.2	44.5	0.148	99.8
Co	$5.5 \cdot 10^{-3}$	94.3 (5.56)	97.5	4.88	0.432	97.9
Sr	$3.2 \cdot 10^{-2}$	91.7 (8.03)	96.3	23.2	0.209	97.5

Заклучение

Предложенная процедура синтеза позволяет получать порошок ZnS, состоящий из сферических частиц с размером 100-200 нм. Частицы ZnS способны полностью извлекать ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} и Ce^{3+} при pH 4-9. Для железа, стронция, кобальта и марганца степень извлечения возрастает с повышением pH раствора. Высокая степень извлечения меди и кадмия частицами сульфида цинка связывается с процессом образования сульфидов с меньшей растворимостью. Процессы хемосорбции более вероятны, чем электростатические или сольватационные, что обуславливает извлечение многозарядных ионов частицами ZnS.

При pH=5 полученный сульфид характеризуется следующими значениями сорбционной емкости: для европия - 15,5 мг/г, стронция - 8,03 мг/г, кобальта, - 5,56 мг/г.

Список литературы

1. Park S.W., C.P. Huang. The adsorption characteristics of some heavy metal ions onto hydrous CdS(s) surface // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989. V.128. №.1. P. 245-257.
2. G. Lujaniene, S. Meleshevych, V. Kanibolotsky. Synthesis and characterization of inorganic sorbents and their application to sorbtion of radionuclides // *Lithuanian Journal of Physics*. 2008. V.48. №. 1. P.107–114.
3. Фролова С.И., Козлова Г.А., Н.Б. Ходяшев. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2011. Вып.2. С.60-88.
4. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10, Вып. 2. С.237-245.
5. Milonji S., Bispo I., Fedoroff M., Loos-Neskovic C., Vidal-Madjar C. Sorption of cesium on copper hexacyanoferrate/polymer/silica composites in batch and dynamic conditions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. V.252, №3. P.497-501.
6. В. Василечко, О. Вивюрська, Г. Грищук, Я. Каличак. Адсорбція Тб(III) на кислотно модифікованому закарпатському кліноптилоліті // *Вісник Львів. Ун-ту. Серія хім.* 2010. Вип.51. С. 151–160.
7. Ozverdi A., M. Erdem. Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide // *Journal of Hazardous Materials B*. 2006. V.137. №.2. P.626–632.
8. Jencarova J., A. Luptakova. The Elimination of Heavy Metal Ions from Waters by Biogenic Iron Sulphides // *Chemical Engineering transactions*. 2012. V.28. P.205-210.
9. Черанева Л.Г., М.А. Швецова, В.В. Вольхин. Влияние условий синтеза сорбентов на структуру и свойства сульфидов металлов // *Вестник Пермского национального исследовательского политех. университета. Химическая технология и биотехнология*. 2009. Т.9. С.19-25.
10. Софронов Д.С., Кисиль Е.М., Катрунов К.А., Матейченко П.В. Формирование микро- и наночастиц ZnS из тиомочевинных растворов // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках

Міжнародного роду хімії ООН, Харків, 27 червня-1 липня 2011 року, Тези доповідей – С.58.

11. Камнева Н.Н., Беликов К.Н, Софронов Д.С Влияние условий синтеза на формирование микро- и наночастиц ZnS из тиомочевинных // Тез. доп. IV Всеукр. наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні каразінські читання - 2012». Харків. 2012. С. 41.

12. Бугаєвський О.А., Решетняк О.О. Таблиці констант рівноваг, що застосовуються у аналітичній хімії. Харків, ХНУ, 2000.77 с.

Софронов Дмитрий Семенович – к.х.н., н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков., тел. +38(057)341-02-56

Беликов Константин Николаевич – к.х.н., зав. отдела аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды, НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков

Камнева Ника Николаевна - аспирантка Харьковского национального университета имени В.Н.Каразина, Харьков

Брылёва Екатерина Юрьевна – к.х.н., и.о. с.н.с., ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Булгакова Алёна Владимировна - аспирантка, ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Чебанов Валентин Анатольевич - д.х.н., и.о. зам. генерального директора ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков

Sofronov Dmitry S. - Ph.D. in chemistry, scientific associate, SSI "Institute for single crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv, sofronov@isc.kharkov.com

Belikov Konstantin N. - Ph.D. in chemistry, Head of department of analytical chemistry of functional materials and environmental objects, State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv

Kamneva Nika N. - Ph. D. student of the V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv

Bryleva. Ekaterina Yu. - Ph.D. in chemistry. Senior researcher, SSI "Institute for single crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv

Bulgakova Alena V. - Ph. D. student of the SSI "Institute for single crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv

Chebanov Valentyn A. - Doctor of Science, Acting Deputy General Director, SSI "Institute for single crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv