

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ФЕРРИГИДРИТА

Цибина О. В.,

научный руководитель докт. физ.-мат. наук Гуревич Ю. Л.

Сибирский федеральный университет

Окислы трехвалентного железа известны как эффективные адсорбенты тяжелых металлов. В почвах и грунтах они часто представлены рентгеноаморфным ферригидритом (нанокристалл с плохо упорядоченной структурой), гетитом (α -FeOOH) и гематитом (α -Fe₂O₃) и др.. Сорбционная емкость гидроксидов и оксидов зависит от их удельной поверхности. В почвах наноразмерные минеральные соединения железа вида –FeOOH имеют в среднем 60 м²/г твердой фазы. Вероятно, это обусловлено их агрегированием. Наибольшая удельная площадь поверхности у ферригидрита, который имеет наименее упорядоченную кристаллическую структуру. По данным авторов ряда исследований ферригидрит, полученный в лабораторных условиях химическим методом осаждения из растворов, имеет удельную площадь поверхности частиц до 600 м². Соответственно, синтетические частицы гидроксида железа - ферригидрита должны иметь повышенную сорбционную емкость.

По составу ферригидрит не имеет общепринятой формулы. Теоретически его формулу можно записать как 2,5 Fe₂O₃·2 FeOOH·2,6 H₂O. В зависимости от степени упорядоченности кристаллической структуры ферригидрита изменяется соотношение химически связанной и несвязанной воды. Степень упорядоченности структуры, свою очередь, зависит от условий преципитации ионов трехвалентного железа и образования наночастиц. Образование гидроксидов и оксидов железа при участии микроорганизмов идет в условиях, которые существенно отличаются от тех, что имеет место при получении их различными физико-химическими методами.

Цель настоящей работы состояла в определении сорбционных свойств бактериального гидроксида железа на примере сорбции ионов меди.

Для эксперимента были приготовлены растворы сульфата меди с концентраций в интервале от 10⁻⁷ до 10⁻¹ моль/л. Гидроксид железа (ферригидрит) в концентрации от 60 до 120 мг/л вносили в растворы сульфата меди с известной концентрацией. Конечную концентрацию ионов меди определяли после удаления сорбента центрифугированием в течение 25 мин. Сорбционную емкость определяли расчетом количества сорбировавшихся ионов в мг на мг наночастиц ферригидрита.

Концентрации ионов меди в растворах определяли с помощью ионоселективного электрода ЭЛИС-131 Cu (ЭК-19.01.01) на приборе «Мультитест ИПЛ 513» и подтверждали в ряде экспериментов измерениями на атомно-абсорбционном спектрофотометре АAnalyst 400. Эксперименты проводились при нейтральном рН, диапазон температур в пределах 15 - 22°С.

В качестве сорбента использовали бактериальный гидроксид железа, получаемый в культуре бактерий *Delftia tsuruhatensis*. Бактерий выращивали на синтетической минеральной среде с цитратом железа в реакторе с аэрацией воздухом и механическим перемешиванием.

По данным рентгенофазового анализа преципитат культуры бактерий, очищенный от бактерий и внеклеточного матрикса, представлял собой ферригидрит с узким диапазоном распределения наночастиц по размерам. Дисперсные характеристики бактериального гидроксида железа были определены методом малоуглового

рентгеновского рассеяния. Доля наночастиц с радиусом в пределах 2 - 4 нм составляла 80 – 90% .

Для эксперимента были приготовлены четыре варианта сорбента по различным вариантам методики выделения частиц ферригидрита из культуры бактерий. В различных вариантах приготовления сорбента получают образцы с различными концентрациями ферригидрита. Наночастицы ферригидрита железа вносили в раствор сульфата меди с концентрацией 274 мг/л.

Результаты определения адсорбции ионов меди бактериальным ферригидритом (через 30-40 мин.) представлены на рис. 1. Испытывали 4 образца, полученные при модификации методики выделения наночастиц (тип А (подтипы А1 и А2), и тип Б (подтипы Б и Б2)).

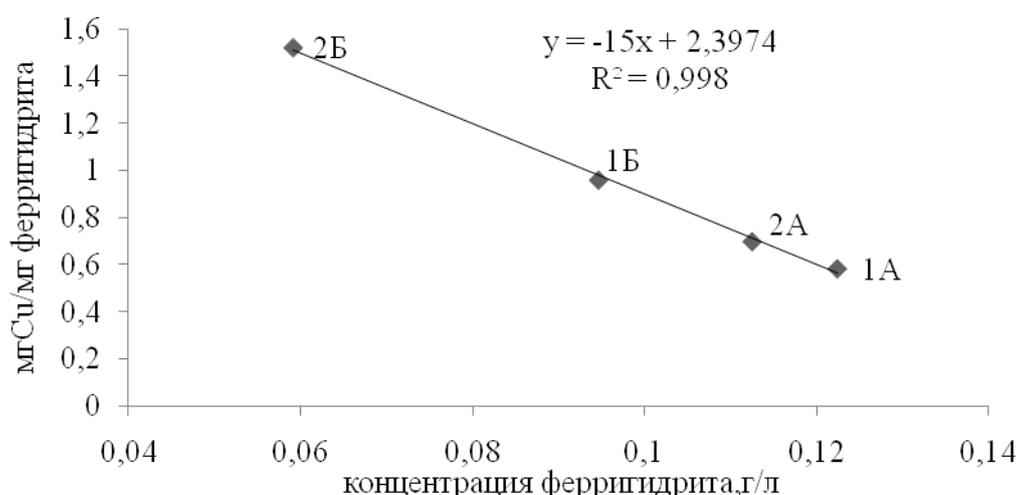


Рис.1 Зависимость адсорбции ионов меди от концентрации гидроксида железа.

Из рис. 1 видно, что адсорбция существенно зависит от условий выделения наноматериала. Причем образцы получаемые по варианту модификации А имеют существенно меньшую сорбционную емкость, чем образцы варианта Б. В таком же порядке изменений сорбционной емкости находятся подтипы 1 и 2. Абсолютные значения адсорбции ионов меди показаны в табл. 1.

Таблица 1 Сорбция ионов меди наночастицами бактериального ферригидрита.

Образец сорбента	Сорбционная емкость, мг Cu/мг Fe	Концентрация Fe, г/л
1А	0,583	0,122366
2А	0,698	0,112473
1Б	0,959	0,094624
2Б	1,521	0,05914

Несмотря на существенные отличия, абсолютные значения удельной адсорбции ионов меди для всех вариантов очень большие. Изотерма адсорбции имеет вид, показанный на рис. 2, и описывается уравнением Фрейндлиха.

Сорбционная емкость бактериального ферригидрита достигает значений порядка 50 г Cu/г ферригидрита. Полученная оценка намного превышает данные известные из

работ ряда авторов и равные 32 - 35 мг/1 г ферригидрита, полученного физико-химическим методом осаждения из раствора.

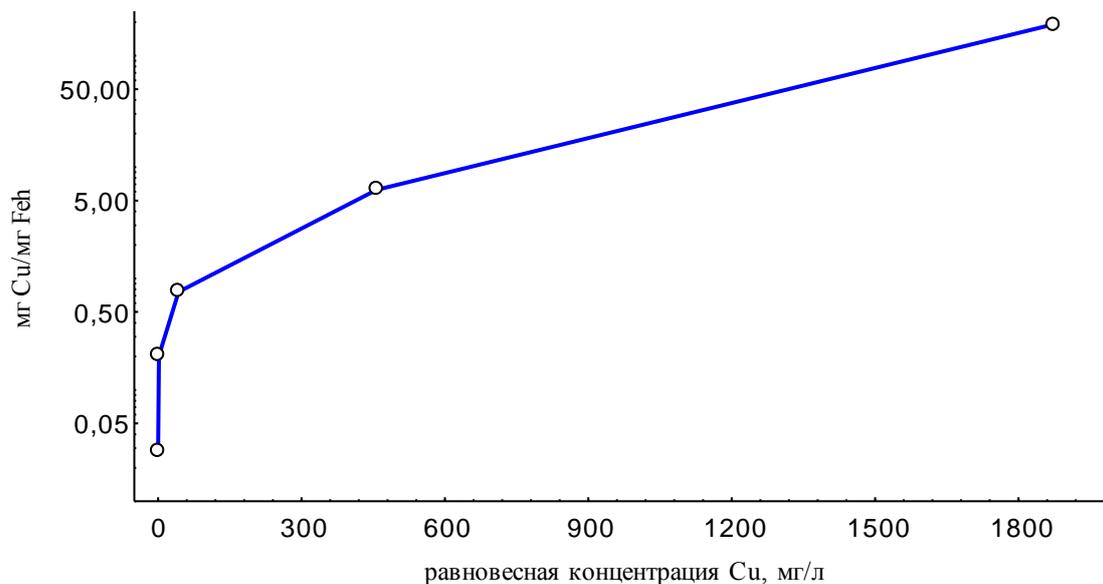


Рис. 2 Изотерма адсорбции меди на гидроксиде железа.

В литературе отмечается, что сорбция на органоминеральные комплексы гидроксидов железа выше, чем на ферригидрит. Причем сорбция тем выше, чем больше содержание органического углерода. Испытуемый бактериальный ферригидрит отличается, тем, что на его поверхности присутствуют элементы от биоматрикса, в котором происходило его образование. Кроме того, можно предполагать, что столь большая емкость обусловлена взаимодействием адсорбированных ионов меди с гидроксидом железа.

В целом, экспериментальный анализ адсорбции ионов меди показал, что бактериальный ферригидрит имеет исключительно большую сорбционную емкость, которая зависит от условия его выделения. Определение формы нахождения сорбированной меди и объяснение исключительно большой сорбционной емкости биогенного гидроксида железа является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-08-01278-а. Авторы благодарят за помощь в проведении экспериментов и ценные замечания М.И. Теремову, Ф.В. Тузикова и Г.Н. Бондаренко.