

УДК 669.184.001

Бутенко Э.О.¹, Кравченко В.С.², Громилов С.А.³, Капустина Е.В.⁴, Капустин А.Е.⁵

СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ ГЛИН И ИХ СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

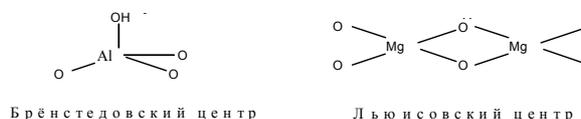
Исследованы процессы сорбции тяжелых металлов природными и синтетическими глинистыми минералами различного состава, структура и свойства исследуемых минералов. Определена динамическая емкость сорбентов, кислотно-основные свойства и эффективность сорбционной способности.

Адсорбционная очистка сточных вод является наиболее эффективной для удаления опасных загрязняющих веществ из сточных вод. Наиболее распространенным сорбентом, используемым в процессах химической технологии, является активированный уголь различных модификаций [1 – 2]. Однако, использование активированного угля ограничено его высокой стоимостью. Кроме того, сорбционные процессы с его участием являются физическими, сорбированные анионы не связаны с матрицей химическими связями, что делает процессы захоронения рискованными вследствие возможного обратного процесса десорбции. Также, исследованные ранее модифицированные углеродные сорбенты обладали такими недостатками, как длительное установление сорбционного равновесия и малая степень адсорбции. Поэтому актуальным является поиск новых альтернативных сорбентов для удаления тяжелых металлов из сточных вод.

Цель работы – поиск новых сорбентов на базе слоистых двойных гидроксидов, их синтез, исследования, а также разработка технологии удаления ионов тяжелых металлов из жидкой фазы.

Одной из распространенных групп анионных сорбентов является класс слоистых двойных гидроксидов [3]. Синонимами данного названия являются: гидротальциты, гидротальцит-подобные структуры, анионные глины, мейкснерит-подобные структуры. В общем случае слоистые двойные гидроксиды представляют собой природные или синтетические минералы, состоящие из положительно заряженных двумерных слоёв, внутри которых располагаются молекулы сольвата и способные к анионному обмену противоионы.

Твёрдые вещества, у которых ионный обмен происходит на концевых группах, имеют весьма небольшую обменную ёмкость, изменяющуюся пропорционально площади поверхности. Число активных центров в гидроксидах сильно повышается при изоморфном замещении катионов металлов. Брэнстедовский основной центр в таких соединениях может представлять собой гидроксил, локализованный на тетраэдрическом алюминии. Льюисовские основные центры представляют собой неподелённую электронную пару кислорода:



Раствор солей металлов с концентрациями, близкими к 100 г/л, взятых в стехиометрических соотношениях, при перемешивании вливали в раствор, содержащий примерно двукратный избыток щёлочи и карбонатов (конечное значение рН = 8 – 10). Осадок кристаллизуется при нагревании не менее 18 часов. Чем выше температура кристаллизации и чем больше время, тем лучше получается продукт. При низких температурах возможно образование побочных, нежелательных фаз.

¹ПГТУ, аспирант

²ИНХ РАН им. Николаева, Новосибирск, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.

³ИНХ РАН им. Николаева, Новосибирск, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб.

⁴ПГТУ, канд. хим. наук, доц.

⁵ПГТУ, д-р хим. наук, проф.

Варьированием перечисленных параметров можно увеличивать выход целевого продукта, улучшать его свойства и избегать образования побочных соединений [4].

В качестве осадителя применяли растворы NaOH и Na₂CO₃. Присутствие сверхстехиометрического количества гидроксида натрия сильно увеличивает область кристаллизации гидрокарбоната за счёт сокращения области кристаллизации гидроксида алюминия. Значение pH среды при синтезе слоистых двойных гидроксидных катализаторов имеет определяющее значение.

Время осаждения составляло 24 часа, время кристаллизации при температуре 80 °С составляло 96 часов. Полученные образцы отмывали до отсутствия щелочной реакции и сушили при 120 °С до постоянного веса.

Термические исследования. Термические исследования проводили в муфельной печи, в которую помещали две одинаковые керамические емкости, содержащие точно отмеренное количество сорбента. Скорость подъема температуры составляла 10 градусов в минуту, максимальная температура составила 1000 °С, фиксирование изменения массы образцов проводили через каждые 10 минут.

Рентгенографические исследования. Полученные образцы сорбентов истирали в агатовой ступке в присутствии гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, чтобы образец представлял собой тонкий слой. В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α – излучение, $\lambda = 1,54178$ Å, Ni-фильтр, детектор сцинтиляционный с амплитудной дискриминацией) в интервале углов 2 θ от 5 до 80°. Параметры ромбоэдрических ячеек были определены по отражениям 006 и 110 (~ 23 и ~ 61° 2 θ , соответственно). Для исследования изменений структуры в образцах после завершения процесса сорбции сорбенты были специальным образом подготовлены. Для этого они погружались в раствор, содержащий 10-кратный мольный избыток соответствующего аниона в обезгаженной дистиллированной воде под атмосферой азота и оставлялись на 48 часов.

Определение основности сорбентов проводили индикаторным методом. До начала количественных измерений два образца помещают в бензол и к ним добавляют по каплям индикаторы бромтимоловый синий и нейтральный красный. При положительном контрольном опыте одинаковое количество катализатора (0,01 г) загружают в мерные колбы объемом 10 мл, которые затем заполняют бензолом. После введения одинакового количества индикатора и выдерживания в течение 3 ч в колбы добавляют различные объемы раствора бензойной кислоты в бензоле концентрацией 0,001 н и после выдерживания в течение 3 ч определяют скачок титрования. Затем вся процедура повторяется с уменьшенным шагом по бензойной кислоте. Используя различные индикаторы [5] и проводя аналогичную процедуру, определяем распределение поверхностных основных центров по силе.

Сорбционные исследования проводили в периодических условиях, загружая сорбент в раствор, содержащие поглощаемые анионы, и отбирая пробы после интенсивного перемешивания в течение определенного времени. Начальная концентрация анионов хрома CrO₄²⁻ составила 1,7·10⁻⁵ моль/л, объем раствора – 500 мл, масса сорбента – 0,1 – 1,0 г. Концентрацию анионов хрома определяли спектрофотометрически (КФК-46) с помощью дифенилкарбазида в кислой среде. В результате реакции образуется соединение фиолетового цвета. Измерения проводят при длине волны 540 нм. Образцы для определения полной емкости готовились выдерживанием в течение 48 часов в растворе, содержащем 10-кратный избыток соответствующего аниона. Предполагалось, что за указанное время равновесие установится полностью. После чего образец обрабатывался раствором гидрокарбоната и количество десорбированных анионов определялось спектрофотометрически.

Были синтезированы образцы со следующими соотношениями катионов в матрице (табл. 1), характеристики которых отвечают значениям решетки слоистых двойных гидроксидов [6].

Мольное отношение катионов в слоистых двойных гидроксидах оказывает критическое влияние на основность сорбентов. Зависимость числа

Таблица 1 – Образцы слоистых двойных гидроксидов

MgO, моль/моль	MgO, масс %	Удельный объем, мл/г	Удельная поверхность, м ² /г
0,52	30	0,5	250
0,72	50	0,2	200
0,80	63	0,2	160
0,86	70	0,2	180

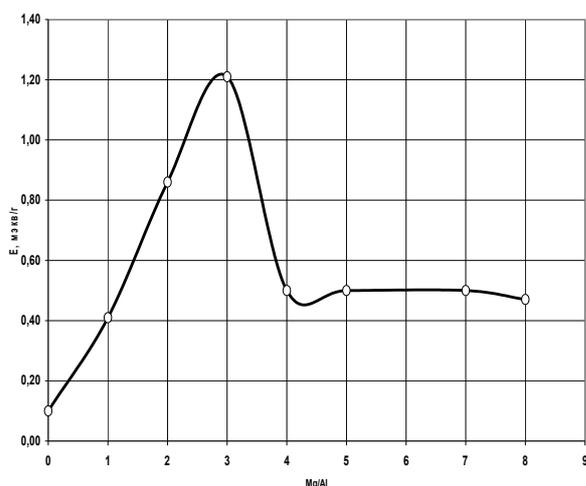


Рис. 1 – Зависимость основности Mg-Al двойного гидроксида от степени изоморфного замещения [7]

Таблица 2 – Изменение кислотно-основных свойств слоистых двойных гидроксидов при изменении состава

MgO/Al ₂ O ₃ , моль/моль	Кислотность, мэкв/г	Основность, мэкв/г
0,52	0,41	0,73
0,72	0,32	0,54
0,81	0,21	0,63
0,86	0,06	0,85

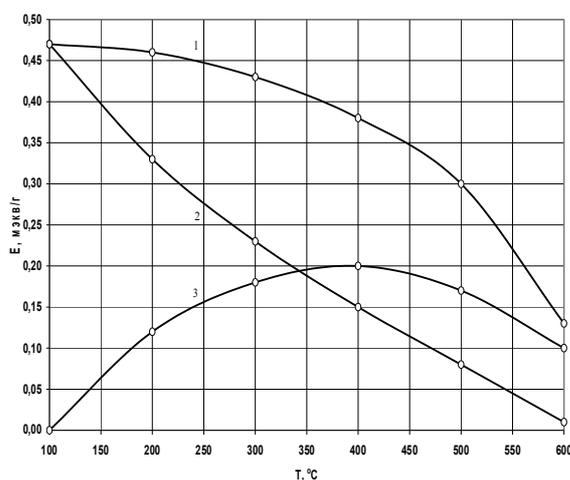


Рис. 2 – Изменение основности слоистого двойного гидроксида при термообработке (1 – общая, 2 – Брэнстедовская, 3 – Льюисовская основности)

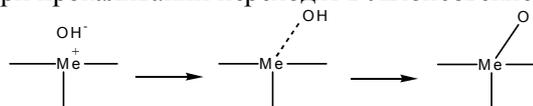
что приводит к увеличению межплоскостного расстояния, а, следовательно, к увеличению доступности активных центров во внутреннем пространстве и повышению скорости каталитической реакции. Исследование скоростей изменения структуры катализаторов при различных температурах позволило определить энтальпию структурных изменений $H \sim 20$ кДж/моль, что существенно меньше температурной чувствительности реакций – $E \sim 80$ кДж/моль.

основных центров на поверхности Mg-Al-гидроксида в карбонатной форме от степени изоморфного замещения в бруситоподобном слое показана на рис. 1.

Безусловно, количество и сила центров кислотного типа также зависит от степени изоморфного замещения. При исследовании основности и кислотности катализаторов с различным соотношением катионов была установлена экстремальная зависимость от состава (табл. 2). Для приведённого сорбента основные центры лежат в области $17,2 < H_0 < 18$.

Термическая обработка гидроксидов влияет как на количество и силу основных центров, так и на их ситовые свойства. При прокаливании Mg-Al-гидроксида было обнаружено, что максимальное количество основных центров имеется в Mg-Al-гидроксида, полученном при термообработке при температуре 450 °С. Прокаливание же при температурах ниже 400 Mg-Al-гидроксида даёт слишком низкую основность.

Термическая обработка сорбентов приводит и к изменению концентрации центров на поверхности, и к изменению их силы, и к изменению их природы – Брэнстедовские центры при прокаливании переходят в Льюисовские:



Исследование изменения числа основных центров отдельно Брэнстедовского и Льюисовского типов при температурной обработке на воздухе было проведено при помощи индикаторного метода и результаты показаны на рис. 2. Наблюдается образование лишь незначительного количества (менее 0,1 мэкв/г) кислотных центров при прокаливании свыше 600 °С.

Термообработка (до температуры 300 °С) синтетических слоистых двойных гидроксидов приводит к образованию исключительно однородной смеси оксидов металлов с содержанием одной гидроксильной группы на катион металла Me(III).

При термической обработке сорбентов в жидкой фазе происходит интеркаляция молекул растворителя или субстрата во внутреннее пространство слоистых двойных гидроксидов,

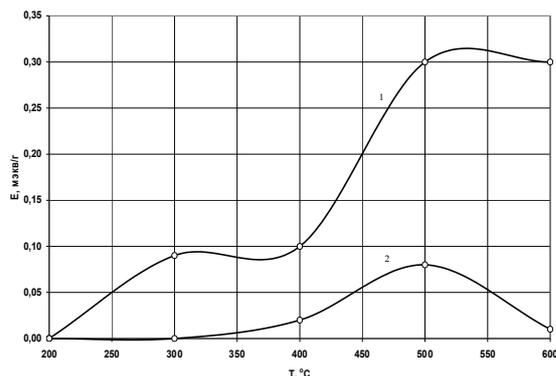


Рис. 3 – Изменение числа центров различной силы при термообработке Mg-Al-сорбента (1 – $H_0 \geq 8,4$; 2 – $H_0 \geq 12,2$)

При термообработке изменяется и распределение центров по силе (рис. 3).

При термическом воздействии при температурах выше 500 °С происходит необратимая дегидратация с образованием шпинелеобразных структур. Это особенность слоистых двойных гидроксидов исключительна важна для их использования в качестве адсорбентов токсичных анионов. Термическая обработка позволяет связывать их в нерастворимые соединения и захоранивать, не опасаясь обратного процесса десорбции под действием внешних условий, что возможно для традиционных сорбентов, таких как активированные угли и прочее. При термообработке происходит образование новых оксидных фаз:

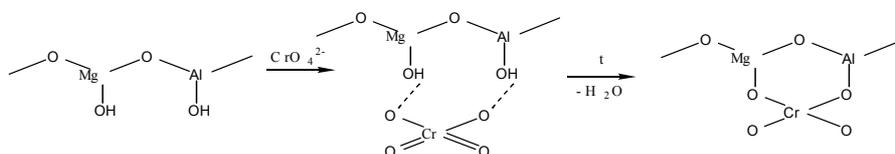
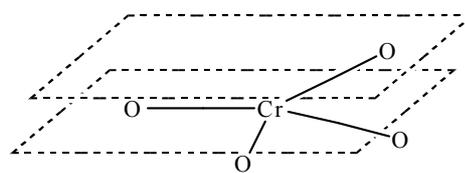


Таблица 3 – Рентгенографические исследования образцов с различными анионами

MgO, моль/моль	a, Å	c, Å	Примесь
0,52	3.038	22.62	+
0,72	3.036	22.67	-
0,80	3.045	22.81	-
0,86	3.058	23.40	-
0,52+ Pb	3.024	23.97	+
0,72+ Pb	3.024	22.81	+
0,80+ Pb	3.042	22.71	+
0,86+ Pb	3.060	23.71	+
0,52+Cr	3.038	22.71	-
0,72+Cr	3.060	23.45	-
0,80+Cr	3.038	22.71	-
0,86+Cr	3.042	22.81	-
0,52+Cd	3.033	22.71	-
0,72+Cd	3.038	23.00	+
0,80+Cd	3.045	22.71	-
0,86+Cd	3.063	22.71	-

Рентгенографические исследования сорбентов, у которых внутренние анионы были заменены на анионы различных металлов, показаны в таблице 3.

На ряде дифрактограмм были зафиксированы дифракционные отражения от примесных кристаллических, их идентификацию пока не проводили. Если для хромат-анионов процесс сорбции является изоморфным, то ионный обмен анионов свинца приводит к возникновению новых фаз. Такие отклонения могут быть объяснены с учётом его плоского расположения хромат анионов в межслоевом пространстве сорбента:



Адсорбционная способность полученных сорбентов исследовалась в реакции анионов хрома CrO_4^{2-} со слоистыми двойными гидроксидами известного состава общей формулы $Mg_xAl_y(OH)_z$ различной степени изоморфного замещения.

Исследовались кинетические параметры ионного обмена, содержание поглощенных ионов хрома в водной фазе после сорбции в соответствии определяли спектрофотометрически с помощью дифенилкарбазида в кислой среде. Результаты экспериментов показали, что скорость сорбции изменяется прямопропорционально количеству введенного сорбента (рис. 4).

Были проведены исследования кинетики сорбции анионов хрома CrO_4^{2-} слоистыми двойными гидроксидами различной степени изоморфного замещения. Полученные данные представлены на рис. 5.

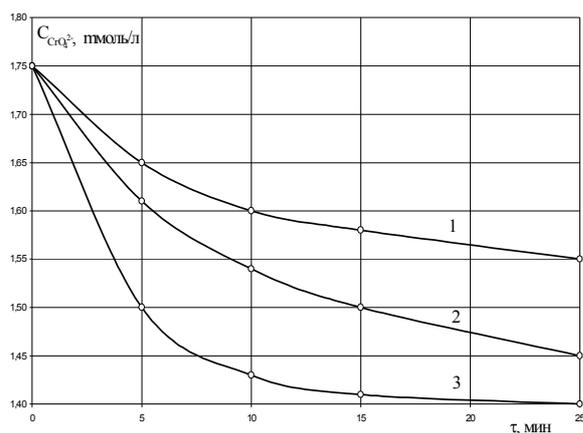


Рис. 4 – Изменение концентрации хромат-ионов в растворе при различных количествах сорбента, содержащего 0,52 MgO, моль/моль (1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0 г)

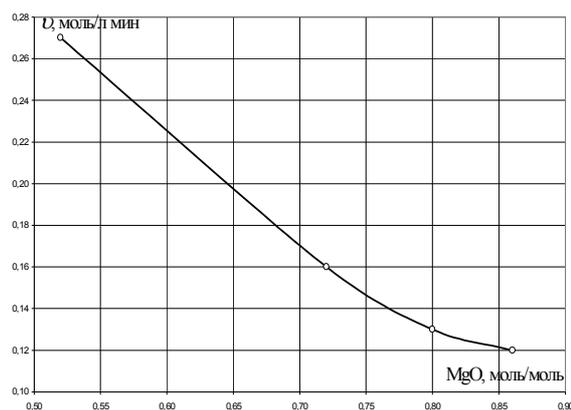


Рис. 5 – Зависимость скорости поглощения анионов хрома от состава сорбента

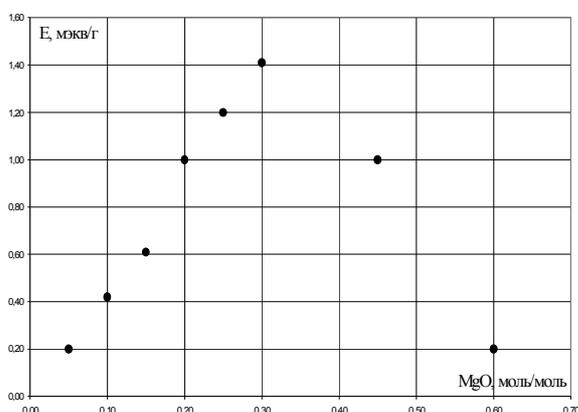


Рис. 6 – Зависимость числа основных центров от степени изоморфного замещения

Таблица 4 – Значения динамической емкости исследуемых сорбентов

MgO, моль/моль	Динамическая емкость, мэкв/г
0,52	$6,90 \cdot 10^{-2}$
0,72	$7,70 \cdot 10^{-2}$
0,80	$1,05 \cdot 10^{-2}$
0,86	$2,20 \cdot 10^{-2}$

Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что наибольшая скорость извлечения ионов хрома наблюдается при использовании сорбента содержащего 0,86 MgO, моль/моль.

Интересно, что изменение числа основных центров имеет аналогичную зависимость (рис. 6) [8].

Наблюдается обратная зависимость, которая не может быть объяснена лишь изменением числа основных центров. С увеличением соотношения MgO/Al₂O₃ увеличивается число центров высокой основности, причем эта зависимость имеет также экстремальный характер. Таким образом, адсорбция анионов хрома определяется суммарным влиянием концентрации основных центров на поверхности сорбентов и их основности.

Было определено значение динамической емкости исследованных сорбентов. Полученные данные представлены в табл. 4.

Анализируя полученные данные, можно заметить, что скорость сорбции и динамическая обменная емкость изменяются симбатно.

Выводы

1. Слоистые двойные гидроксиды являются эффективными сорбентами для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод.
2. Сорбционная способность определяется элементарным составом, структурой внутреннего пространства. Термическими и химическими воздействиями можно управлять силой и природой активных центров, а следовательно, и селективностью процессов сорбции.
3. Термическая обработка при высокой температуре приводит к возникновению шпинелеобразных структур, что делает невозможным обратный процесс десорбции.

Перечень ссылок

1. *Кагасов В.М.* Развитие технологии и техники очистки и использования сточных вод / *В.М. Кагасов, Ю.В. Коновалова* // Кокс и химия. – 2003. – № 10. – С. 36.
2. Адсорбция органических веществ из воды / *А.М. Кагановский, Н.А. Клименко.* – М.: Химия, 1990. – 288 с.
3. *Капустин А.Е.* Неорганические аниониты / *А.Е. Капустин* // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 12. – С. 2685 – 2717.
4. *Bolongini M.* Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: a comparison of their physico-chemical features and performance in *m*-cresol methylation / *M. Bolongini, F. Cavani, C. Perego* // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – V. 66. – P. 77 – 89.
5. *Грекова Н.Н.* Проблемы индикаторного титрования основных гетерогенных катализаторов / *Н.Н. Грекова, О.В. Лебедева, А.Е. Капустин* // Катализ и нефтехимия. – 1996. – № 2. – С. 76 – 79.
6. Powder Diffraction File Alphabetical Index, Inorganic Phases // JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983. – 1023 p.
7. *Hattori H.* Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis / *H. Hattori* // Applied catalysis. – 2001. – V. 222. – № 1 – 2. – P. 247 – 259.
8. *Parida K.* Mg/Al hydrotalcites: preparation, characterization and ketonisation of acetic acid / *K. Parida, J. Das* // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. – V. 151. – № 1 – 2. – P. 185 – 192.

Рецензент: В.К. Яцимирский

д-р хим. наук, проф., КНУ им. Т. Шевченко

Статья поступила 20.02.2009