

УДК 665.765.621

Бутенко Э.О.¹, Абросимова Г.Е.², Аронин А.С.³,
Биш Д.⁴, Капустина Е.В.⁵, Капустин А.Е.⁶

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ТАКОВИТОВ

Исследованы процессы сорбции анионов хрома и нафталиновых производных на природных и синтетических таковитах. Обнаружено, что природные и синтетические образцы таковитов имеют идентичную структуру, кислотно-основные свойства, селективность по отношению к органическим и неорганическим анионам. В то же время, кинетические закономерности как анионного обмена, так и физической сорбции, различны, возможно, вследствие различия в совершенстве структуры внутреннего пространства.

Наиболее эффективным сорбентом, используемым в процессах химической технологии, является активированный уголь различных модификаций. Применение его обеспечивает возможность устранения почти всех органических загрязнителей в водной среде, интенсификацию обеззараживания в результате сорбции простейших, бактерий и других микроорганизмов [1 – 2].

Однако использование активированного угля ограничено его высокой стоимостью, а также длительным временем установления сорбционного равновесия.

Актуальным является поиск новых альтернативных сорбентов для удаления анионов тяжелых металлов и нафталиновых производных. Работа посвящена исследованию наиболее активных сорбентов с различной сорбционной способностью.

Глинистые минералы – наиболее распространенные ионообменники на поверхности Земли [3 – 4]. Большинство глинистых минералов – твердые кислоты, хотя некоторые, в том числе слоистые двойные гидроксиды, имеют основные свойства. В отличие от большинства глинистых минералов, матрица которых имеет отрицательный заряд, делая их катионообменниками, слоистые двойные гидроксиды имеют постоянный положительный заряд, что делает их анионообменниками.

Минерал таковит ($\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), слоистый двойной гидроксид со структурой, аналогичной бруситу – интересная никельсодержащая фаза, образующаяся в низкосиликатных отложениях, попадающих под атмосферные влияния. Таковит образуется в карстовых глиноземах с такими минералами, как, например непоуит, гаспеит, карбойдит, в выветренных никель-сульфидных отложениях [5].

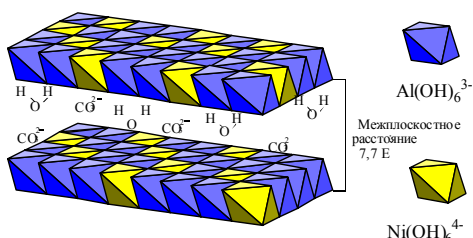


Рис. 1 – Слоистая структура минерала таковита

Таковит относится к группе пироауритовых минералов, имеющих структуры, в которых брусито-подобные слои имеют положительный заряд благодаря изоморфному замещению двухвалентных катионов на трехвалентные (как например Al^{+3} вместо Ni^{+2} в таковите). Карбонатные анионы и молекулы сольвата занимают межплоскостное пространство (рис. 1).

Предыдущие эксперименты показали, что кислотное воздействие слабыми растворами не приводит к разрушению структуры, происходит анионный обмен [6]. Синтетические аналоги таковита – пироаурит и гидротальцит – являются активными катализаторами процессов основного органического и нефтехимического синтеза, таких как оксиэтилирование, альдольная конденсация и т.п. [7].

¹ПГТУ, аспирант

²Институт физики твердого тела, Черноголовка, канд. физ.-мат. наук.

³Институт физики твердого тела, Черноголовка, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб.

⁴Indiana University, USA, Ph.D., professor

⁵ПГТУ, канд. хим. наук, доц.

⁶ПГТУ, д-р хим. наук, проф.

Кроме того, анионные глинные минералы и их синтетические аналоги широко используются в качестве сорбентов, катализаторов, и предшественников. Составы природных и синтетических материалов могут быть идентичны, и их химические и физические свойства, в том числе их сорбция и каталитические свойства, могут также быть идентичны. Однако, могут быть существенные различия между свойствами природных и синтетических слоистых двойных гидроксидов, вызванные их композиционной и структурной разнородностью вследствие их различного происхождения. Самая главная разница между природными анионными глинами и их синтетическими аналогами состоит в различной селективности по отношению к хиральным изомерам [8]. Такое различие в оптической селективности не может быть предсказано на основании наших знаний и кристаллической структуре подобных материалов [9].

Чтобы сравнить структуры, физико-химические свойства, и каталитическую активность природного таковита и его синтетических аналогов, последние были получены методом соосаждения [10]. Этот метод включал смешивание водных концентрированных растворов Ni^{2+} и Al^{3+} с водным раствором карбонатов и гидроксидов, для получения аморфного геля. Конечное значение $\text{pH} = 9 - 10$, концентрация карбоната превышает стехиометрические соотношения примерно в три раза. После осаждения гель кристаллизовался в жидкой фазе в течение 24 часов при температуре $65\text{ }^\circ\text{C}$ и затем высушивался.

Синтетический образец таковита характеризовали методами атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгеновской дифракции, титрованием с использованием индикаторов Гаммета. Химический анализ проводили методами атомно-адсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра «Сатурн-4».

Структура образцов исследовалась методом рентгенографии. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $\text{Fe K}\alpha$ излучения. Время экспозиции составляло 30 – 50 сек на точку.

Для исследования основных свойств природного и синтетического таковитов проводили титрование с индикаторами Гаммета. Таковит имеет сине-зеленую окраску, что затрудняет определение основности прямым методом, поэтому был использован метод титрования в присутствии эталона сравнения [11]. Растворителем служил бензол, эталоном сравнения - прокаленный оксид бария.

Сорбционная селективность синтетического и природного таковитов по отношению к различным алкоголятам изучалась по поглощению анионов из водных растворов соответствующих алкоголятов. Использовалась деионизированная вода, исследования проводились под атмосферой азота. Такие условия необходимы из-за повышенной селективности таковитов, как впрочем и большинство слоистых двойных гидроксидов, по отношению к карбонат-ионам. Суммарная концентрация алкоголятов в растворе рассчитывалась из теоретической обменной ёмкости таковитов ($E = 0,8$ мэкв/г), вычисленной на основании структурной формулы. Раствор, в который погружался таковит, помещался на магнитную мешалку и выдерживался при комнатной температуре в течение 24 часов. Концентрация оставшихся алкоголятов была затем определена хроматографически, с использованием хроматографа «Хром-5».

Кинетика адсорбции хромат-анионов была изучена с использованием растворов K_2CrO_4 , в который вводились определенные количества таковитов. Колба с раствором помещалась на магнитную мешалку и определенные количества раствора отбирались с различными промежутками. Пробы фильтровались, к ним добавлялся раствор CCl_3COOH и 0,5 % раствор дифенилкарбазида. После чего концентрация определялась фотоколориметрически. Наконец, сорбция производных нафталина определялась хроматографически, с использованием хроматографа «Хром-5», определяя концентрацию нафталинов, остающихся в растворе после сорбции.

Атомно-абсорбционный анализ показал, что состав таковитов практически одинаков: натуральный: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 67\%$; $\text{NiO} - 23\%$; $\text{TiO}_2 - 4,4\%$; $\text{SiO}_2 - 3,7\%$; $\text{Fe} - 0,6\%$. синтетический: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 73\%$; $\text{NiO} - 22\%$; $\text{TiO}_2 < 0,1\%$; $\text{SiO}_2 < 0,1\%$; $\text{Fe} < 0,1\%$. Структура образца синтетического таковита, показанная на дифрактограмме на рис. 2, аналогична дифрактограмме натурального таковита, имеющего трехмерную ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки $K\alpha = 3,025\text{ \AA}$, $c = 22,595\text{ \AA}$ [12 – 13]. Отражения для синтетического таковита шире, чем для природного из-за меньшего размера частиц. И для синтетического, и для природного таковитов $d_{001} = 7,6\text{ \AA}$.

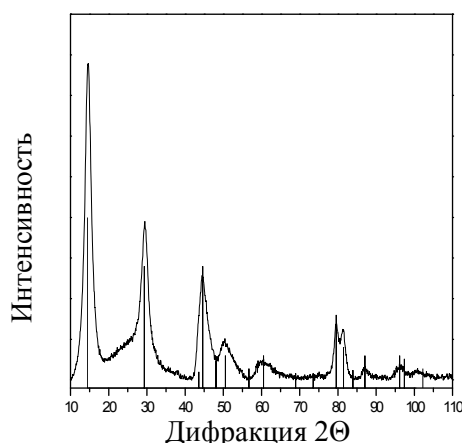
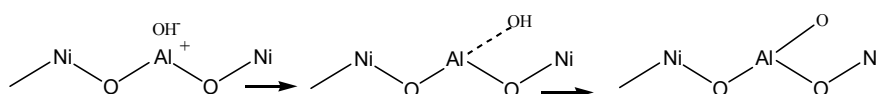


Рис. 2 – Дифрактограмма синтетического таковита

Исследование кислотно-основных свойств таковитов с использованием индикаторов Гаммета, показало следующее распространение силы основных центров: натуральный таковит: $pK_a = 7,2 - 0,79$; $pK_a = 9,3 - 0,30$; $pK_a = 12,2 - 0,01$ ммоль/г; синтетический таковит: $pK_a = 7,2 - 0,82$; $pK_a = 9,3 - 0,27$; $pK_a = 12,2 < 0,01$ ммоль/г. Можно считать, что общее количество основных центров в синтетическом таковите равно количеству основных центров в природном образце. Распространяя основных центров по силе в природном таковите аналогично распределению в синтетическом аналоге.

Термическая обработка таковитов приводит сначала к дегидратации, а затем и к дегидроксилированию основного слоя, что, в свою очередь вызывает как изменение обменной ёмкости образцов, так и типа и силы основных центров на их поверхности [7]:



Также прокаливание таковитов приводит к превращению Брёнстедовских центров в (табл. 1). Превращение Брёнстедовских центров в Льюисовские сопровождается уменьшением общего числа центров с одновременным увеличением силы основных центров.

Таблица 1 – Концентрация основных центров в таковитах, ммоль/г (В – Брёнстедовские, L – Льюисовские центры; $12,2 < H_0 < 17,2$)

Таковиты	Температура, °C											
	100		200		300		400		500		600	
	В	L	В	L	В	L	В	L	В	L	В	L
Природный	0,79	–	0,45	0,15	0,30	0,19	0,08	0,17	0,04	0,17	–	0,10
Синтетический	0,82	–	0,55	0,01	0,31	0,14	0,13	0,22	0,03	0,20	–	0,12

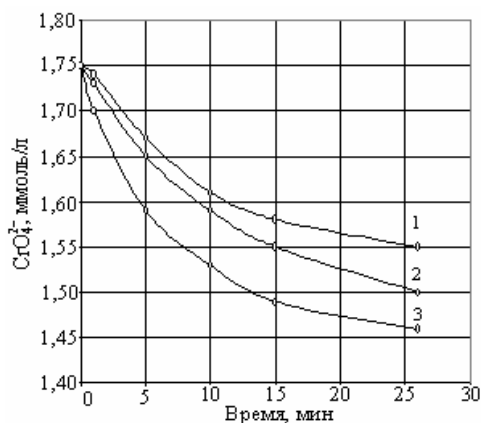
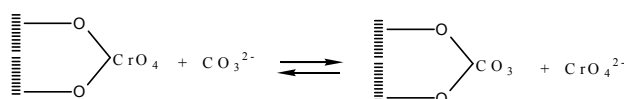


Рис. 3 – Адсорбция хромат-анионов в зависимости от количества внесённого натурального таковита (1 – 0,05 г, 2 – 0,07 г, 3 – 0,1 г)

Исследовалась адсорбция анионов CrO_4^{2-} синтетическим и натуральным таковитами. На рис. 3 показаны кривые адсорбции хромат-ионов из водного раствора различными количествами натурального таковита. Видно, что скорость сорбции пропорциональна количеству внесённого таковита. Данные зависимости спрямляются в полулогарифмических координатах, что говорит о первом порядке реакции по концентрации анионов в растворе, а также о том, что кинетическое уравнение скорости адсорбции имеет первый порядок, как по концентрации анионов, так и по количеству внесённого сорбента. Аналогичная зависимость была получена и для синтетического таковита.

После завершения процесса сорбции таковиты были отмыты деонизированной водой, после чего раствор подвергался хроматографическому анализу. Анализ выявил отсутствие хромат-анионов, продемонстрировав, что десорбция не имела места. Однако, когда таковиты после процесса сорбции были помещены в раствор, содержащий карбонат-ионы, хроматные анионы были обнаружены, демонстрируя протекание следующего анионного обмена:



Протекание анионного обмена было изучено как для природного таковита, так и для его синтетического аналога. Из данных по ионному обмену был построен ряд селективности, одинаковый как для природного таковита, так и для его синтетического аналога, а также отмечена повышенная избирательность к карбонат-ионам [6], что характерно и для других слоистых двойных гидроксидов из групп пирроауритов и гидротальцитов [1]: $\text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HVO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{MnO}_4^-$

Селективность таковитов по отношению к различным ионам алкоголятов показана в табл. 2. Для того, чтобы убедиться, что именно анионный обмен имеет место, а не физическая адсорбция, были проведены следующие эксперименты. После завершения процесса сорбции таковит был извлечен из раствора, отмыт, высушен, а затем помещен в щелочной раствор. Хроматографический анализ показал присутствие ионов соответствующих алкоголятов в растворе.

Таблица 2 – Избирательность таковитов к ионам алкоголята, относительные единицы

Таковиты	Анионы						
	CH_3O^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}^-$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}^-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}^-$
Натуральный	100	66	37	19	4	1	< 0,1
Синтетический	100	70	41	23	8	1	-

Из информации, представленной в таблице 2, очевидно, что способность таковитов к сорбции алкоголят-анионы уменьшается с увеличением молекулярного веса углеводородного радикала. Такая зависимость может быть объяснена тем, что углеводородные радикалы располагаются параллельно основным слоям, блокируя соседние основные центры. Если они были расположены перпендикулярно к основным слоям матрицы, то молярная сорбция всех алкоголятов была бы приблизительно одинакова. Кроме того, в этом случае наблюдалось бы увеличение межплоскостного расстояния, чего на самом деле не происходит.

Исследование рентгеновской дифракции выявило, что протекание анионного обмена таковитов с нитратами или хлоридами вызывает только незначительные изменения в структуре, обмен же с другими неорганическими анионами приводит в изменениям межплоскостных расстояний (таблица 3).

Таблица 3 – Межплоскостные расстояния в таковитах с различными противоанионами

Анион	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	HVO_4^{2-}
d, Å	7,95	8,25	8,29	8,97

Кроме того, ионный обмен с сульфат-анионами приводит к значительному изменению в основной структуре с образованием двух различных структур [6].

Интересно сравнить эти результаты хроматной адсорбции с результатами для абсорбции ароматических углеводородов производных нафталина на натуральном и синтетическом таковитах, показанные на рис. 4.

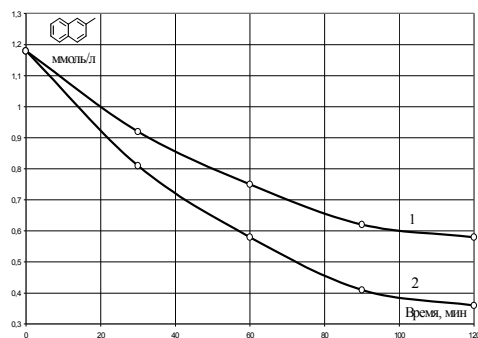


Рис. 4 – Процесс сорбции производных нафталина на синтетическом (1) и натуральном (2) таковитах

Сорбция нафталиновых производных во внутреннем пространстве таковитов происходит в результате взаимодействия π -электронов ароматических колец с электронными орбиталями элементов, образующих неорганическую матрицу, и этот процесс является физической сорбцией, в отличие от сорбции на слоистых двойных гидроксидах таких соединений, как нафталенкарбоксилаты и нафталеннитраты [15 – 16]. И наоборот, хромат-анионы участвуют в реакции ионного обмена. То есть, мы сравниваем физическую сорбцию нафталина и ионный обмен хромат-анионов.

Представленные на рис. 2 и 3 результаты показывают различные кинетические зависимости анионного обмена и физической сорбции на натуральном и синтетическом таковитах. Причины этого различия могут заключаться в том, что образования синтетического и натурального таковитов протекают за сильно отличающиеся периоды времени. Образование натурального таковита происходит в природе за огромные временные сроки, в

условиях, гораздо более близких к термодинамическому равновесию, чем синтез в лабораторных условиях. И в этих условиях образуются структуры, обладающие минимумом потенциальной энергии. Это может являться, по крайней мере, одной из причин, вызывающих образование совершенных внутренних пор, обеспечивающих доступ к внутренним активным центрам.

Тот факт, что различия в процессах ионного обмена (рис. 4) меньше, чем различия в сорбции нафталиновых производных, поддерживает эту гипотезу.

Выводы

1. Природный и синтетический таковиты имеют подобные составы и структуры, идентичные основные и кислотные свойства, и идентичные ряды селективности.
2. Процессы сорбции происходят с различной скоростью и с различными степенями адсорбции.
3. Причины отличий между поведением природного и синтетического таковитов лежат в отличиях в размерах их кристаллов.
4. Данные рентгеновской дифракции показывают, что синтетический таковит обладает малыми размерами кристалла и значительным напряжением, тогда как в природном таковите преобладают большие кристаллы с малым напряжением. Размеры кристаллов, в свою очередь, оказывают влияние на геометрию внутреннего пространства таковитов.

Перечень ссылок

1. *Кагасов В.М.* Развитие технологии и техники очистки и использования сточных вод / *Кагасов В.М., Коновалова Ю.В.* // Кокс и химия. – 2003. – № 10. – С. 36.
2. *Кагановский А.М.* 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. *Vaccari. A.* Layered double hydroxides: present and future / *A. Vaccari.* – 2002, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc, New York. – P. 134 – 138.
5. *Duan X.* Layered Double Hydroxides / *X. Duan, and D.G. Evans* // Structure and bonding. – 2006, D.M.P. Mingos (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – P. 344 – 351.
6. *Bish D.* Anion-exchange in takovite: applications to other minerals / *D. Bish* // Bulletin de Mineralogie. – 1980. – V. 103. – P.170 – 175.
7. *Капустин А.Е.* Катализ слоистыми двойными гидроксидами / *А.Е. Капустин* // Научные проблемы современной технологии. – 2007. – № 16. – С. 267 – 275.
8. *Kapustin A.* Use of natural and synthetic hydrotalcites for separation of optical isomers / *A. Kapustin, E. Kapustina* // Conference EUROCLAY. – Krakow. – September 5 – 9. – 1999. – P. 98.
9. *Капустин А.Е.* Гетерогенный основной катализ / *А.Е. Капустин.* – Мариуполь, Рената. – 2008. – 308 с.
10. *Reichle W.T.* Anionic Clay Minerals / *W.T. Reichle* // CHEMTech, 1986. – V. 16. – P. 58 – 63.
11. *Грекова Н.Н.* Проблемы индикаторного титрования основных гетерогенных катализаторов / *Н.Н. Грекова, О.В. Лебедева, А.Е. Капустин* // Украинский химический журнал. – 1997. – Т. 63. – С. 25 – 27.
12. ASTM 15-0087, JCPDS – International Centre for Diffraction Data.
13. *Kapustin A.* The structure and chemistry of natural takovite and synthetic analogue of takovite / *A. Kapustin, R. Kozlovskiy, D. Bish* // 3rd Mid-European Clay Conference; September 18 – 23. – 2006. – Abstracts Book. – P. 61.
14. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов / *А.А. Русаков.* – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
15. *Putyera K.* Effect of template constraints on adsorption properties of synthetic carbons prepared within the gallery of layered double hydroxides / *K. Putyera and T. J. Bandosz.* – Carbon, 1996. – V. 34. – P. 1559 – 1567
16. *Zhao H.* Molecular Inclusion Properties of Hydrophobic Organic Compounds by a Modified B-Cyclodextrin Intercalated within a Layered Double Hydroxide / *H. Zhao, G.F. Vance* // Journal of Inclusion Phenomena and Macroscopic Chemistry, 1998. – V. 31. – P. 305 – 317.

Рецензент: В.К. Яцимирский
д-р хим. наук, проф., КНУ им. Т. Шевченко

Статья поступила 20.02.2009