



УДК 54.05

Новые пути синтеза сорбентов для решения сложных технологических задач

Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Поступила в редакцию 5.09.2009 г.

Аннотация

Разработана новая методика синтеза сорбента на основе гидроксидов магния и алюминия со структурой гидроталькита с использованием золь-гель процесса. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлены механизмы взаимодействия CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с совместно осажденным гидроксидом магния и алюминия со структурой гидроталькита.

Ключевые слова: сорбция, сорбенты, очистка, синтез, механизмы, тяжелые металлы, гидроксиды, совместное осаждение, примеси, токсичность.

The new technique of synthesis of a sorbent on a basis hydroxides magnesium and aluminium with structure hydrotalcite with use process zol-gel is developed. Methods of Ik-spectroscopy and x-ray the analysis establish interaction mechanisms CrO_4^{2-} - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ with in common besieged hydroxide magnesium and aluminium with structure hydrotalcite.

Keywords: sorption, sorbents, clearing, synthesis, mechanisms, heavy metals, hydroxides, joint

Введение

Решение проблемы предотвращения загрязнений окружающей среды зависит от успешной очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Нередко возникает необходимость удаления из промышленных сточных вод, например, гальванических производств, гексацианоферрат- и хромат-анионов. В производстве средств молекулярной электроники, антикоррозионных добавок в химические источники тока существуют отдельные участки, связанные с переработкой ртути и ее соединений, что требует решения задачи, связанной с обезвреживанием ртутьсодержащих сбросов. Очистка производственных стоков ртути до уровня ПДК (0,005 мг) возможна только с использованием сорбционной технологии.

В связи с этим создание на основе гидроксидов металлов ионообменных материалов, позволяющих за счет высоких емкостных и кинетических характеристик осуществить глубокую очистку технологических стоков от токсичных анионов и катионов, является чрезвычайно важной задачей. Следует отметить, что целый ряд эффектов, используемых для разделения ионов с помощью неорганических сорбентов, в принципе не может быть эффективно использован с применением ионообменных материалов на основе органических полимеров.

Исследования, проводимые в конце прошлого века многими учеными позволили разработать широкий спектр неорганических материалов, однако они не всегда отвечали требованиям, позволяющим широко использовать их на практике. Поэтому проблема создания работоспособных неорганических ионообменных материалов, обладающих достаточной механической прочностью, осмотической устойчивостью, приемлемой кинетикой массообменных процессов до сих пор является достаточно актуальной. На наш взгляд, одними из наиболее перспективных являются сорбенты на основе двойных гидроксидов металлов со структурой гидроталькита [1-3].

Экспериментальная часть

В лабораторных условиях нами синтезирован неорганический сорбент со структурой гидроталькита на основе совместно осажденного гидроксида (СОГ) магния и алюминия с использованием золь-гель процесса и исследована его сорбционная способность по отношению к ионам CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Hg I}_4]^{2-}$.

Для определения качественного и количественного анализа полученного сорбента применены методы рентгенофазового, ИК-спектроскопического, химического, атомно-адсорбционного анализа, потенциометрического титрования. Величину удельной поверхности образца определяли хроматографически по низкотемпературной адсорбции азота с последующей обработкой полученных результатов по методу БЭТ. Для определения пористости использована ртутная порометрия.

Для синтеза совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия использовали 1 н растворы хлоридов магния и алюминия, смешанные в соотношении 4:1, что по литературным данным является оптимальными. Полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли к 1н раствору гидроксида натрия. Значение рН поддерживали в интервале 9,6-10. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 часов, затем отмывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на ионы Cl^- как в растворе, так и в самом осадке, после чего осадок отжимали и подвергали гранулированию, помещая пастообразный материал в формы и высушивая при температуре 120 °С.

Известно, что при замачивании высушенного материала в воде происходит частичное растрескивание исходных гранул. Причиной разрушения является возникновение напряжения, вызванного его усадкой при высушивании. В сухом материале эти напряжения компенсируются силами сцепления отдельных твердых фрагментов, при замачивании возникает дополнительная нагрузка, обусловленная образованием двойного электрического слоя на стенках пор или давлением, возникающим при заполнении капиллярной системы раствором. Эти процессы могут происходить в ходе эксплуатации сорбента. Поэтому для увеличения осмотической устойчивости применяли золь-гель процесс. Смесь солей хлоридов магния и алюминия, взятых в соотношении 4:1 капельно диспергировали в большую емкость с раствором NaOH, где происходит образование частиц твердой фазы. После отверждения гель-сферы промывали водой, а затем высушивали.

При использовании золь-гель процесса продуктом реакции является не аморфный осадок, а сферические частицы геля размером 5-8 мм. Согласно литературным данным малые размеры частиц геля приводят к относительно

небольшим линейным усадкам в ходе высушивания гидрогеля, что в свою очередь, препятствует возникновению и развитию трещин в высушиваемом материале. Данный метод получения позволяет получать сорбенты прочность гранул, которых значительно превосходит этот показатель для материалов, изготовленных путем осаждения в свободном объеме. Выбирая методику получения совместно осажденных гидроксидов с использованием золь-гель процесса, исходили из того, что она обеспечивает получение достаточно прочных гранул доступных для массообменных процессов. Отметим, что в данном случае не следует добавлять связующее вещество, так как гидроксид магния способен к поликонденсации с образованием механически прочных структур.

Результаты и их обсуждение

Для характеристики структуры СОГ применены рентгенофазовый анализ, метод ИК-спектроскопии, полученные данные подтвердили образование структуры типа гидроталькита с примесью фазы брусита ($Mg(OH)_2$).

На ИК-спектрах образцов СОГ магния и алюминия (рис. 1) проявляется узкая полоса поглощения ν (ОН) в области $3660 - 3620 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает валентным колебаниям связи ОН не возмущенным водородными связями и свидетельствующая о присутствии фазы $Mg(OH)_2$. Полоса при 1595 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям воды, полосы при $1020, 860$ и 735 см^{-1} вызваны деформационными колебаниями групп OH^- гидроксидов, связь $Me-O$ дает слабые полосы поглощения в области $510-470 \text{ см}^{-1}$.

Для характеристики пористой структуры определяли: удельную поверхность; объем пор, отнесенный к массе сорбента; распределение пористости по эквивалентным радиусам.

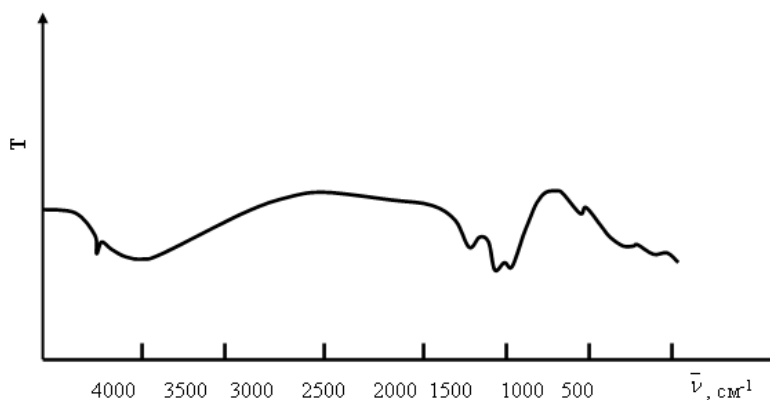


Рис. 1. ИК - спектр СОГ магния и алюминия

Размеры микропор (радиус меньше 0.15 нм) соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому систему микропористый адсорбент – адсорбат рассматривали как однофазную, именно в микропорах размещаются сорбируемые ионы.

Мезопоры (радиусы от 0.15 до 200 нм) обеспечивают транспорт ионов в пределах гранул. При этом адсорбция электролитов на поверхности данных пор приводит к образованию двойного электрического слоя и возникновению расклинивающего давления.

Макропоры (от 200 до 2000 нм) рассматривали как систему магистральных трещин, развитие которых под действием нагрузок, возникающих в мезопорах, приводит к разрушению гранулы.

Адсорбционно-структурные характеристики образца совместно осажденного гидроксида, высушенного при температуре 120 °С приведены в табл. 1.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики образца СОГ

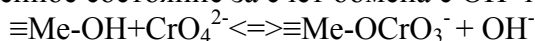
Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Распределение пористости по эквивалентным радиусам, нм				
		3-10	10 -10 ²	10 ² – 10 ³	10 ³ -10 ⁴	10 ⁴ -3·10 ⁴
135	0,34	0,135	0,147	0,012	0,028	0,008

Изучение сорбционной активности сорбентов на основе СОГ (совместно-осажденных гидроксидов) проводили в статических условиях по стандартным методикам, при этом использовали гранулы в виде шариков диаметром 2,5-3 мм. В качестве адсорбатов использовали Cr(VI), [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻. Результаты лабораторных исследований сорбции Cr (VI) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты сорбции и десорбции оксоанионов Cr (VI) на СОГ

Значения E, ммоль CrO ₄ ²⁻ / г СОГ					
1		2		3	
Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция
1, 23	0,846	1,05	0,73	0,72	0, 57

Результаты эксперимента показывают, что ионы CrO₄²⁻ обмениваются с ионами OH⁻, входящими в состав совместно осажденных гидроксидов. При этом pH раствора увеличивается с 7,3 до 8,4. Эффект понижения сорбционной емкости в циклах сорбция-десорбция можно объяснить переходом части ионов CrO₄²⁻ в необменное состояние за счет обмена с OH⁻ группами слоев структуры



Поглощенные таким образом хромат-ионы участвуют в компенсации положительного заряда слоев структуры и тем самым уменьшают содержание межслоевых ионов, способных участвовать в анионном обмене. Образование связи Me-OCrO₃ подтверждают данные ИК-спектроскопии: в спектре продукта сорбции по сравнению с исходным образцом появляется дополнительная полоса при 860-910 см⁻¹, которая относится к колебанию связи -O-CrO₃⁻

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что насыщение образца ионами CrO₄²⁻ приводит к образованию новой фазы с меньшим межслоевым расстоянием по сравнению с исходной фазой. По литературным данным, такой результат возможен при образовании прямых связей Me-O-CrO₃. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что в процессе сорбции анионы обмениваются как с гидроксильными группами на поверхности сорбента, так и с гидроксильными группами, принадлежащими внутреннему объему фазы СОГ гидроксидов. Причем в данном случае полизарядные анионы могут обмениваться на гидроксо-группы гидроксидных слоев, связанных напрямую с атомами металла и, компенсируя оставшимся зарядом положительный заряд слоев, переходить в неионообменное состояние. Количество ионообменных ионов при этом уменьшается.

Цианидные комплексные анионы железа (II,III) характеризуются высокой устойчивостью, они практически не гидролизуются в водных растворах. Рассмотрим

результаты сорбции ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на СОГ (табл. 3). Следует отметить, что принципиальных различий в поведении ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ не обнаружено. Исследование эквивалентности ионного обмена показало, что в обмене могут участвовать не только анионы, но и катионы щелочных металлов, при этом образуются смешанные гексацианоферраты Mg-K.

Таблица 3. Результаты сорбции и десорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на СОГ

Значения E, ммоль $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ / г СОГ					
1		2		3	
Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция
0,68	0,56	0,55	0,38	0,42	0,37

Образование новой фазы $\text{KMg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ подтверждено результатами рентгенофазового анализа. ИК-спектр продукта сорбции ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ СОГ магния и алюминия при $\text{pH} > 10$ включает полосу поглощения при 2100 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям гексацианоферрат (III)-ионов. Однако в ИК-спектре продукта сорбции при pH исходного раствора ниже 9 наблюдаются две полосы поглощения при 2170 см^{-1} и 2100 см^{-1} , что характерно для мостиковых групп $-\text{CN}-$, свойственных смешанному гексацианоферрату. При сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ образование смешанного гексацианоферрата происходит при $\text{pH} < 10,5$. Расщепление полос в спектре $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ носит более сложный характер, что, вероятно, может быть связано с частичным окислением кислородом воздуха железа (II) в комплексе.

Выводы

1. Определены адсорбционно-структурные характеристики, позволяющие предложить синтезированный совместно осажденный гидроксид магния и алюминия в качестве неорганического ионообменника. Величину удельной поверхности образца определяли по низкотемпературной адсорбции азота хроматографическим методом с последующей обработкой полученных результатов по методу БЭТ. Для определения пористости использована ртутная порометрия.

2. Полученный сорбент способен поглощать Cr (VI) за счет обмена как с поверхностными, так и межслоевыми OH^- группами СОГ. Показана возможность обмена хромат-ионов на гидроксогруппы гидроксидных слоев, связанных напрямую с атомами металла. При этом количество гидроксильных групп способных обмениваться на Cr(VI) уменьшается, так как Cr (VI) переходит в неионообменное состояние.

Показано, что сорбция гексацианоферрат-ионов зависит от pH и может протекать по двум механизмам: ионообменному, который лимитируется внутренней диффузией (при $\text{pH} > 10$), и ионообменному, сопровождающемуся образованием новой фазы смешанного гексацианоферрата $\text{KMg} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (при $\text{pH} < 9$). Скорость данного процесса лимитируется скоростью гетерогенной обменной реакции.

3. Кинетика ионного обмена для всех вышеуказанных анионов лимитируется процессом внутренней диффузии ионов в транспортных порах сорбента. Экспериментальные данные сопоставлены с рассчитанными по моделям кинетики и динамики ионного обмена на зернистых сорбентах.

4. Полученные результаты показывают возможность применения полученного СОГ в качестве сорбента для очистки сточных вод, содержащих

ионы Cr(VI), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, что подтверждено проведением опытных испытаний по извлечению Cr(VI), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ из модельных растворов в лабораторных условиях.

Список литературы

1. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Новоселецкая О.В., Полуляхова Н.Н. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов металлов и их систем// Известия вузов. Северо-Кавказский регион, технические науки. Ростов, 2005. Приложение к № 1. С.54-63.
2. Марченко Л.А., Новоселецкая О.В., Шерстова В.В., Шкода Н.Г. Технологические особенности получения сорбентов на основе гидроксидов металлов // Современные наукоемкие технологии. М., 2005. Вып.5. С. 43.
3. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. Сорбционная доочистка сточных вод // Экология и промышленность России. 2007. Вып.10. С.53-55.

Марченко Людмила Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Кубанского государственного технологического университета, Краснодар

Боковикова Татьяна Николаевна – д.т.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии Кубанского государственного технологического университета (КубГТУ),

Белоголов Ефим Анатольевич – аспирант кафедры неорганической химии КубГТУ, Краснодар

Марченко Артем Андреевич – студент КубГТУ, Краснодар

Marchenko Lyudmila A. – (the senior lecturer of chair of inorganic chemistry of the Kuban state technological university, Krasnodar, e-mail: artemej@mail.ru)

Bokovikova Tatyana N. – the professor, managing chair of inorganic chemistry of the Kuban state technological university, Krasnodar

Belogolov Efim A. – the post-graduate student of chair of inorganic chemistry of KubGtU, Krasnodar

Marchenko Artem A. – student KubGtU, Krasnodar