

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ

Исследована адсорбция токсичного гексацианоферрата (III) калия (ГЦ) на природном клиноптилолите, модифицированном различными катионами. Установлено, что Ag-клиноптилолит обладает лучшей активностью относительно ГЦ. Физико-химическими исследованиями показано, что адсорбция ГЦ на Ag-клиноптилолите сопровождается образованием комплексов гексацианоферрата (II) калия и серебра, прочно связанных с поверхностью цеолита. При отсутствии взаимодействия анилина в растворе с ГЦ и с Ag-клиноптилолитом композиционный сорбент обладает способностью адсорбировать анилин.



Введение

Проблема очистки воды от токсичных веществ остается одной из актуальных. Наряду с традиционными методами очистки сточных вод (с использованием угля, кварцевого песка, глинистых пород и т.д.), широкое применение в процессах очистки нашли природные цеолиты. Их уникальные ионообменные и специфические адсорбционные свойства, избирательность, возможность модификации открывают широкие перспективы использования в технологии очистки сточных вод от различных загрязнений (цианидов, токсичных соединений, тяжелых металлов и т.д.). В связи с этим целью данной работы являлось на примере природного клиноптилолита Ай-Дагского месторождения Азербайджана и его модифицированных форм показать возможности адсорбции токсичных продуктов из водной среды.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного цеолита был использован природный цеолит Ай-Дагского месторождения Азербайджана (его содержание в породе 65-70 %), имею-

Х.Т. Кахраманова*,
кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией, Международный научно-технический комплекс «Интергео-Тетис»

щий следующий химический состав: SiO_2 – 66,02 %; Al_2O_3 – 12,04 %; Fe_2O_3 – 1,25 %; CaO – 5,34 %; MgO – 2,12 %; Na_2O – 2,84 %; K_2O – 2,55 %; H_2O – 6,0 3%. Cu , Zn и Ag формы цеолитов получали по известной методике [1].

Для получения Ag-клиноптилолита к 250 г цеолитовой породы прибавляли 500 мл 0,1 М раствора нитрата серебра. Смесь перемешивали в течение 3 ч. при температуре 50-60 °С и промывали дистиллированной водой. Для предотвращения возможности восстановления ионов серебра под воздействием ультрафиолетовых лучей смесь перемешивали без доступа света до исчезновения избытка ионов серебра (проверка с BaCl_2) и высушивали при 100 °С.

Содержание ионов серебра в цеолите определяли на атомно-адсорбционном спектрометре фирмы «Perkin Elmer Analyst-300». В модифицированном клиноптилолите содержание Ag^+ составляло 2,17 %.

Рентгенофазовый анализ исходного и модифицированных цеолитов изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием Cu-K_α Ni фильтра 1-20 mA, 36 кВ.

* Адрес для корреспонденции: Xalida_43@rambler.ru

ИК-спектральный анализ образцов проводили на приборе «UR-20» в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Спектральный анализ фильтратов проводили на спектрофотометре «SPECORD» UV VIS. Дифференциально-термический анализ природных и модифицированных образцов проводили на дериватографе системы «Е. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей» в температурном интервале 20-100 °С со скоростью подъема температуры 10 °С.

Адсорбцию ГЦ на Ag-клиноптилолите проводили согласно ГОСТу 20255.2-84 в колонке диаметром 16 мм и длиной 850 мм при скорости 10 мл/мин. Размеры гранул 1-3 мм; начальная концентрация раствора 10 мг/л. Анализ фильтрата проводили фотоколориметрическим методом [2].

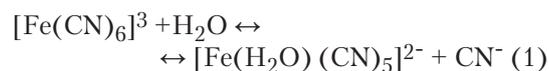
Результаты и их обсуждение

Природные цеолиты и его модифицированные формы представляют большой практический интерес для очистки сточных вод промышленных предприятий от различных химических загрязнений, в том числе и цианидов. Цианиды содержатся в сточных водах предприятий машиностроения, приборостроения, во флотационных отходах металлообрабатывающих заводов химической промышленности, а также золото-обогатительных заводов, где они используются для обогащения золотосодержащих руд и т.д. В состав вод кроме простых цианидов (KCN, NaCN) входят комплексные цианиды цинка, меди, железа и других металлов, концентрация которых в сточных водах может колебаться от 10 до 600 мг/л.

Удаление цианидов из сточных вод проводят различными методами. Цианиды драгоценных металлов извлекают обычно из руд адсорбцией на угле, на котором степень извлечения достигает 99,4-99,5 % [3]. Применяют электрохимический метод окисления на аноде в кислой среде с получением цианистоводородной кислоты с ее последующей нейтрализацией раствором гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов [4], подкислением серной кислотой до pH 2-4 с последующей отдувкой воздухом образовавшегося цианистого водорода [5].

Большинство цианидов, как известно, обладают токсичными свойствами, которые определяются, прежде всего, степенью разложения цианидов под действием кислоты желудка [6]. В этом ряду [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Co(CN)₆]²⁻ относятся к числу цианидов, имеющих незначительное токсическое действие или вообще не имеющих

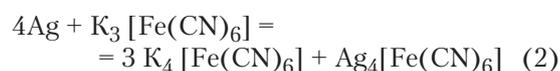
его. Но, с другой стороны, известно, что в водных растворах ионы [Fe(CN)₆]³⁻, в отличие от ионов [Fe(CN)₆]⁴⁻, легко подвергаются акватации с образованием цианид ионов, делающих раствор ядовитым [7].



Исходя из этого объектом исследования являлся раствор гексацианоферрата (III) калия (ГЦ). Предварительно была проведена адсорбция ГЦ из раствора в статических условиях на исходном и модифицированных образцах цеолитов. Анализ раствора над сорбентом проводили спектрофотометрическим методом. Исследовали адсорбцию ГЦ на природном клиноптилолите, обработанном кислотой и модифицированном различными катионами.

Результаты анализа показали:

- на природном цеолите адсорбция не произошла;
- на декатионированном кислотной обработкой цеолите наблюдалось выделение газа HCN в результате разложения ГЦ;
- концентрация ионов ГЦ в растворе над Cu- и Zn-клиноптилолитах изменилась незначительно;
- раствор над Ag-клиноптилолитом был прозрачен, а сам адсорбент имел ярко-желтую окраску, которую получил, по-видимому, в результате образования K₄[Fe(CN)₆] по следующей реакции:



Результаты, связанные с адсорбционной способностью, а также с возможностью локализации получающихся комплексов в полостях цеолита и со способностью комплексообразователя выносить на поверхность цеолита катионы переходных металлов могут быть интерпретированы только на основании результатов исследования адсорбции ГЦ в динамических условиях.

При пропускании 11 л раствора ГЦ с концентрацией 10 мг/л раствора через адсорбент фильтрат оставался практически прозрачным (ПДК ГЦ в воде водоемом 1,25 мг/л). Поскольку сам процесс адсорбции ГЦ был достаточно длительным (в первый день 12 л, второй 7 л, третий 8 л и т.д.), адсорбцию проводили в несколько циклов. При этом концентрация раствора после пропускания 11 л раствора была увеличена до 50 мг/л. Содержание ГЦ в фильтрате не выходило за пределы 0,8-0,9 мг/л. После прерывания процесса адсорбции наблюдался разрыв непре-

рывности и уменьшение количества ГЦ в фильтрате. Это могло быть связано не только с процессом диффузии образовавшегося комплекса внутрь полостей, но и с миграцией катионов серебра на поверхность сорбента с последующей адсорбцией ГЦ. Интересно также отметить, что поверхность цеолита окрашивалась в желтый цвет с внешней стороны. Внутренняя поверхность окрашивалась по истечении определенного промежутка времени. В общей сложности было пропущено более 26 л раствора ГЦ с концентрацией 50 мг/л. За короткое время кривая вновь вышла на предыдущий уровень (рис. 1).

Адсорбцию проводили до полного насыщения адсорбента. Общее количество поглощенного ГЦ составило 954 мг/100 г сорбента. Полученные результаты могут быть подтверждением образования комплексов, в основном, на внешней поверхности цеолита за счет выноса катионов серебра на поверхность.

Согласно данным атомно-адсорбционного анализа содержание Ag^+ составляет 2,17 %. Согласно стехиометрическому уравнению (2) возможное количество удерживаемого ГЦ должно было бы составить 2,45 мг/г ГЦ. По полученным нами данным, с учетом 11 л раствора с концентрацией 10 мг/л, общее количество адсорбированного ГЦ составляло 1,2 мг/г. Это обстоятельство может объясняться недоступностью ионов серебра во внутрикристаллическом пространстве цеолита, а также диффузионным торможением и блокировкой его внешней поверхности образовавшимися соединениями.

Существуют различные методы получения комплексов на цеолитах, которые основаны на введении комплекса в процессе синтеза или же адсорбции лигандов с дальнейшей

Ключевые слова:

адсорбция,
цеолит,
цианиды,
клиноптилолит

селективной сорбцией определенных типов металлов. Но для природных цеолитов, возможности которых ограничены размерами пор, наиболее приемлемым можно считать метод, основанный на модифицировании металлосодержащего цеолита лигандами.

Предполагаемый механизм образования комплексного соединения путем обмена с цеолитом является сравнительно новым. Использование методов получения сорбентов, катализаторов с нанесенными комплексами приводит к получению перспективных материалов с новыми каталитическими и адсорбционными свойствами. Эти соединения являются интересными объектами не только с практической точки зрения, но и с научной. Объясняется это тем, что сочетание физико-химических свойств самой матрицы и нанесенного комплекса в совокупности приводит к появлению новых каталитических или адсорбционных свойств, неаддитивных свойствам матрицы и нанесенного комплекса [8-10]. Такая взаимосвязь в системе цеолит-комплекс подтверждена исследованиями в работе [11]. При адсорбции ГЦ на цеолите образуются два комплекса, связанные с поверхностью цеолита $K_4 [Fe(CN)_6]$ и $Ag_4 [Fe(CN)_6]$.

Гексацианоферрат (II) калия не удаляется с поверхности даже после длительной обработки водой. Появление синей окраски при обработке цеолита солью трехвалентного железа, образующей с $K_4 [Fe(CN)_6]$ соль берлинской лазури $Fe_4 [Fe(CN)_6]$, является подтверждением образования на поверхности именно гексацианоферрата (II) калия. Для установления факта образования на поверхности цеолита комплекса и взаимовлияния нанесенного комплекса и цеолита были проведены физико-химические исследования образцов цеолита.

Как видно из рентгенографических исследований (рис. 2), проведенных до и после катионного обмена и осаждения комплекса, существенных структурных изменений не происходит.

Согласно рентгенографическим данным получение Ag-клиноптилолита характеризуется повышением интенсивности линий с $d(\text{Å})$ (8,91, 7,77 с небольшим смещением до 7,91; 4,194 2,74) и уменьшением интенсивности линий с $d(\text{Å})$: 1,96; 2,96; 3,57; 3,93; 4,27; 5,11. После нанесения комплекса ГЦ наблюдается уменьшение интенсивности основных линий клиноптилолита с $d(\text{Å})$: 8,91; 7,87; и увеличение интенсивности линий с $d(\text{Å})$: 1,84; 1,95; 2,66; 2,95; 3,06; 3,14; 3,61. Полученные данные однозначно подтверждают, что адсорбированный комплекс координировался с каркасом цеолита.

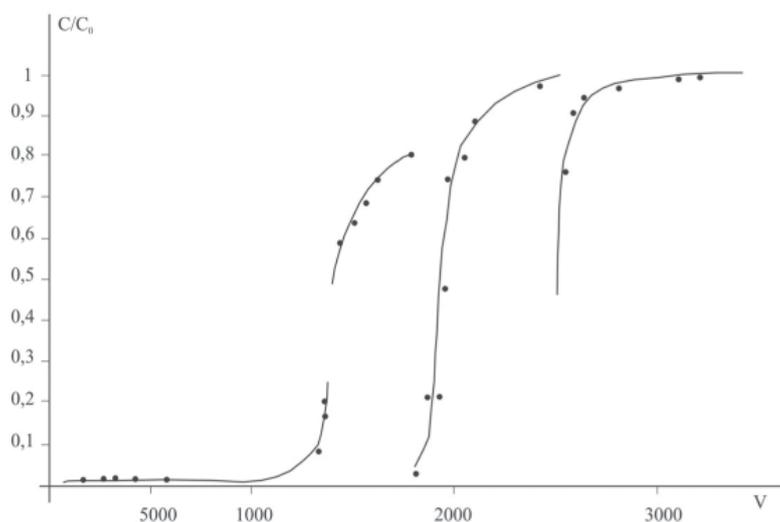


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ГЦ на Ag-клиноптилолите.

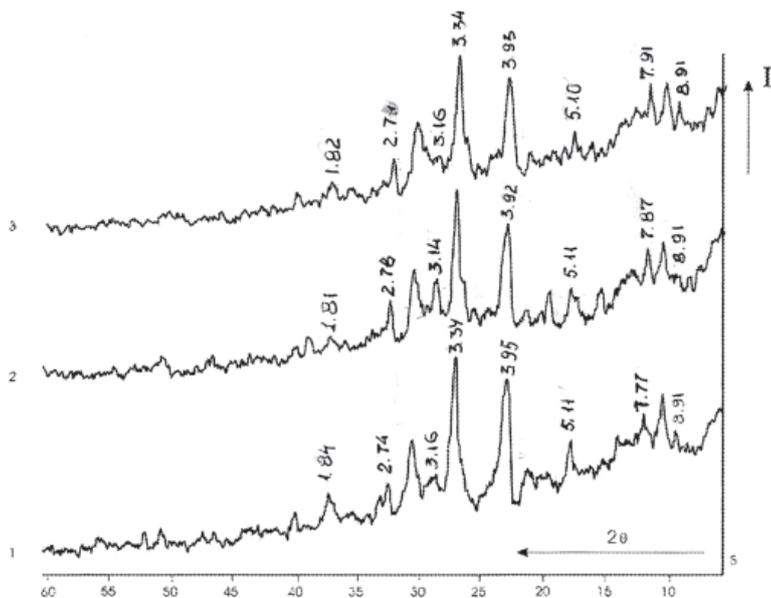


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: 1 – исходный клиноптилолит; 2 – клиноптилолит, обработанный ГЦ; 3 – Ag-клиноптилолит.

Результаты дифференциально-термического анализа Ag-клиноптилолита и полученного на его основе композиционного сорбента (рис. 3), указывают на появление четкого эндотермического пика при 360 °С и двух эндотермических пиков около 30-40 °С, отсутствующие на Ag-клиноптилолите.

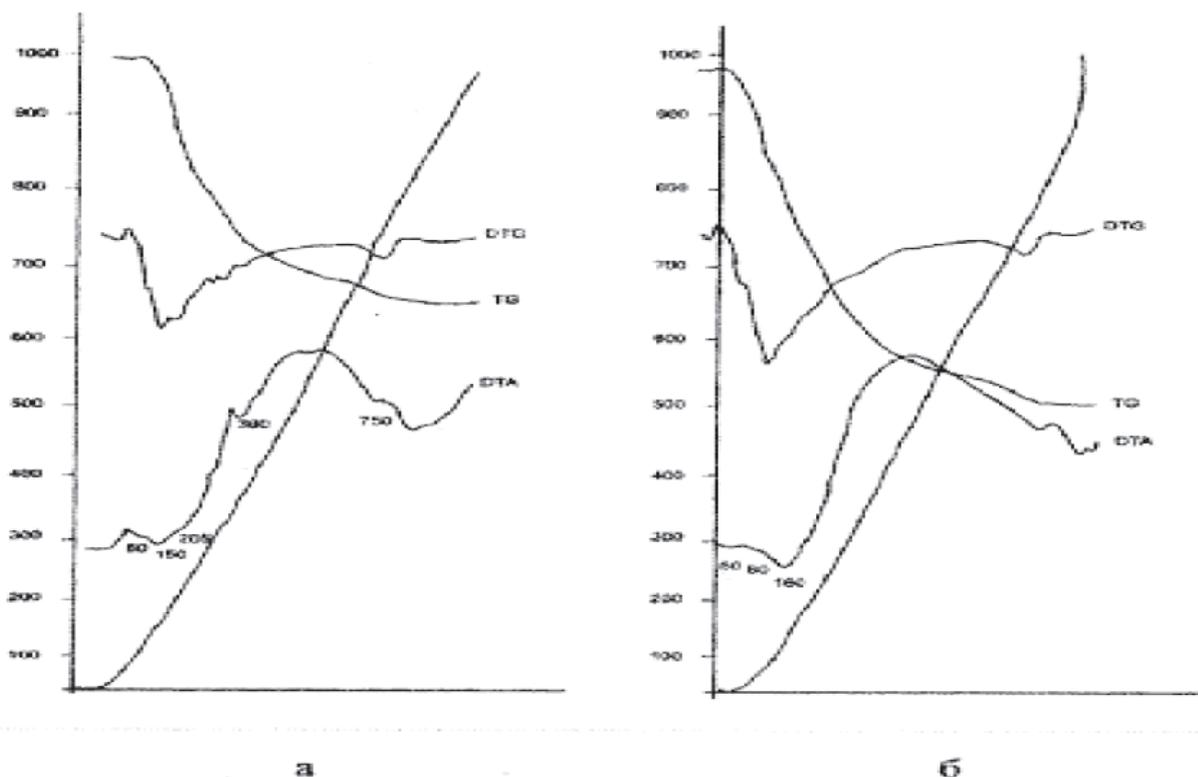
Низкотемпературные пики могут соответствовать потере воды гидроксидного комплекса, разложение которого происходит уже при комнат-

ной температуре, а также разложению смеси комплекса $3K_4[Fe(CN)_6]$ и $Ag_4[Fe(CN)_6]$.

Согласно результатам работы [12], модификация цеолита хитозаном со свободной аминогруппой в цепи вместе с ферроферрицианидным комплексом создают условия для адсорбции различных красителей. В данном случае мы исследовали адсорбцию анилина (который, как известно, является основой для многих красителей) на сорбенте с нанесенным комплексом ГЦ. Анилин не взаимодействовал в растворе с ГЦ, не адсорбировался на исходном природном клиноптилолите. При адсорбции анилина на Ag-клиноптилолите его поверхность темнела в результате окисления ионами серебра, а при добавлении раствора ГЦ поверхность постепенно приобретала голубую окраску. Результаты анализа фильтрата на содержание анилина после пропускания через природный клиноптилолит и Ag-клиноптилолит свидетельствовали об отсутствии адсорбции на природном клиноптилолите и очень слабой сорбции на Ag-клиноптилолите.

При добавлении анилина на полученный композиционный сорбент даже визуально можно было наблюдать, как капельки анилина моментально притягивались на поверхность цеолита и поверхность меняла окраску от желтой до ярко синей.

Рис. 3. Термограммы: а) Ag- клиноптилолита с нанесенным ГЦ, б) Ag- клиноптилолита.



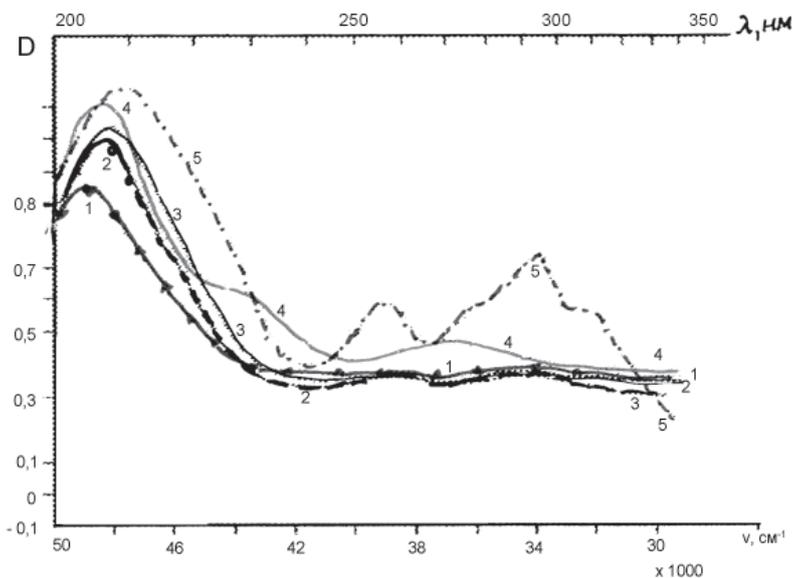


Рис. 4. Спектры поглощения анилина в фильтрате после пропускания: 1 – 15 мл; 2 – 100 мл; 3 – 1075 мл; 4 – 1075 мл; 5 – спектр гексацианоферрата (II) калия.

Анализ фильтрата проводили спектральным методом в УФ и видимой области спектра по интенсивности полосы поглощения при 280 нм (рис. 4).

Пунктиром показан спектр ГЦ для наблюдения за возможностью протекания процесса десорбции ГЦ. Как видно из спектра, добавление анилина не приводит к десорбции комплекса.

Результаты адсорбционных исследований в динамических условиях показали, что при пропускании раствора анилина с концентрацией 10 мг/л (при растворимости анилина в воде 6 % и скорости потока 7-8 мл/мин. в трубке диаметром 16 мм высотой 850 мм) общее

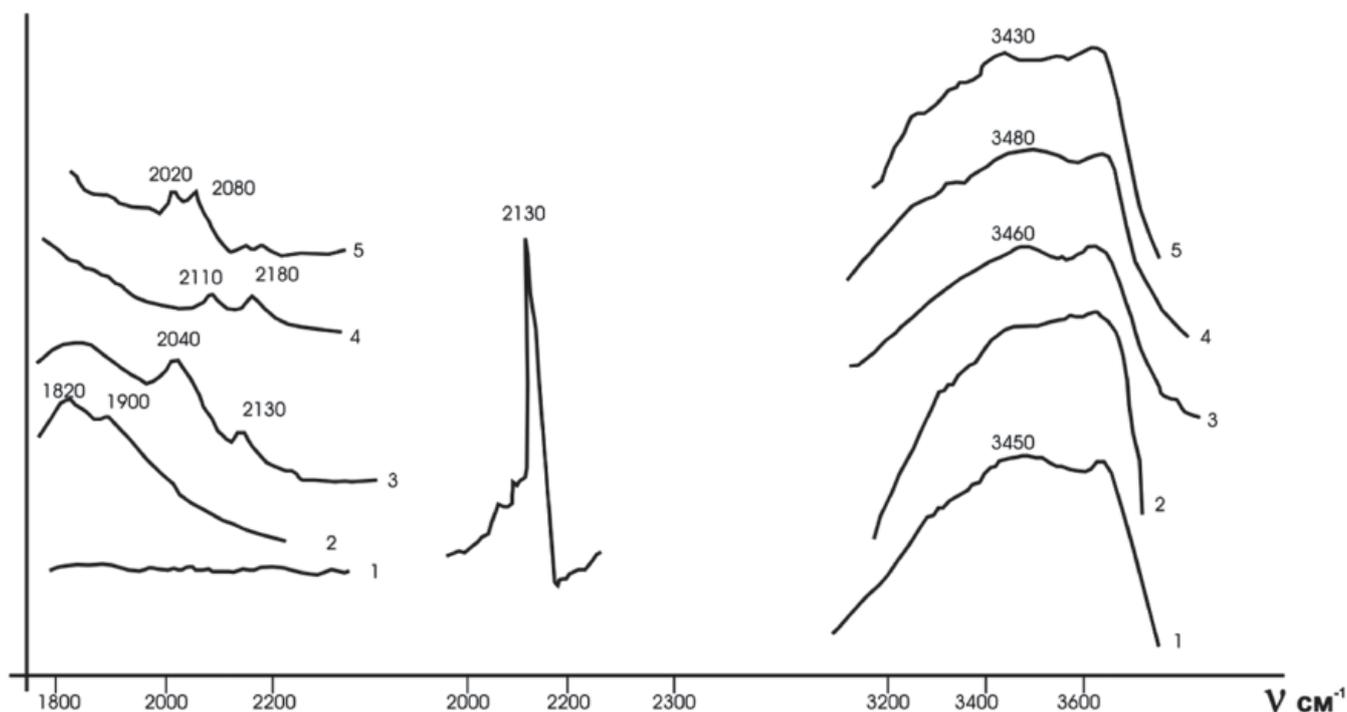
поглощение анилина после пропускания 1075 мл раствора составило 23 мг/100 г сорбента.

Адсорбция анилина на поверхности цеолита, модифицированного ГЦ (при отсутствии взаимодействия при их смешении в водном растворе), может быть вызвана включением в координационную сферу лигандного комплекса гидроксильных групп каркаса или же взаимодействием катионов каркаса с лигандами координационного соединения. Последнее обстоятельство, согласно уравнению (1), приводит к неадекватности поведения образовавшегося на поверхности цеолита гексацианоферрата (II) калия.

Известно, что помимо комплексных цианидов железа с шестью ионами CN^- во внутренней сфере, существуют ряд соединений, содержащих только пять таких ионов. При этом место шестого иона может быть занято другим ионом (NO_2^- , NCS^- , NCO^- , N_2) или нейтральной молекулой (NO , CO , NH_3 , H_2O) [13].

В синтетических цеолитах для капсулированных гексацианидных комплексов наблюдается стабилизация анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ во внутрикристаллическом пространстве цеолита в нескольких состояниях, часть из которых сопровождается искажением их октаэдрической симметрии. Это подтверждалось расщеплением валентных колебаний C-N в ИК спектрах соединений, включая

Рис. 5. ИК спектры ГЦ и образцов природного клиноптилолита (Кл) до и после адсорбции ГЦ и анилина: 1 – исходный декатионированный Кл; 2 – декатионированный Кл + ГЦ; 3 – Ag-Кл + ГЦ; 4 – Ag-Кл + ГЦ после термообработки при 150 °С; 5 – Ag-Кл + ГЦ + анилин.



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -NaMeFAU (Me – Na, K, Cs) [14]. Вышесказанное также может быть причиной неадекватности поведения композиционного сорбента. Для природного цеолита, поры которого менее доступны для образовавшегося комплекса, более вероятной причиной неадекватности поведения может быть включение в координационную сферу гидроксильных групп.

На рис. 5 приведены ИК спектры исследуемых образцов клиноптилолита.

Полоса поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ в самом ГЦ наблюдается при 2135 см^{-1} , а в гексацианоферрате (II) калия – при 2042 см^{-1} [15]. Адсорбция на декатионированном цеолите сопровождается смещением этой полосы поглощения до 1820 и 1900 см^{-1} . Выше мы указали, что при адсорбции ГЦ на декатионированном цеолите наблюдалось газовыделение и появление специфического запаха синильной кислоты. Смещение $\nu(\text{C}-\text{N})$ в низкочастотную область может быть результатом образования водородной связи азота синильной кислоты с поверхностными гидроксильными группами в результате уменьшения ненасыщенности тройной связи. И, действительно, полоса поглощения гидроксильных групп 3650 см^{-1} сглаживается. После адсорбции ГЦ на Ag-клиноптилолите появляются две полосы поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{N})$ групп в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

После прогрева при 150°C полосы поглощения адсорбированного комплекса смещаются в высокочастотную область до 2130 и 2180 см^{-1} .

Изменение спектра может быть вызвано стабилизацией комплекса в порах цеолита в результате увеличения координационных возможностей комплекса в процессе удаления воды. Координирование может происходить в результате взаимодействия нитрильной группы с другими катионами или с льюисовскими центрами, доступ к которым после удаления воды облегчается. В таком адсорбированном состоянии комплекс взаимодействует с анилином, причем полосы поглощения вновь смещаются в низкочастотную область до 2020 и 2060 см^{-1} .

Заключение

Установлено, что Ag-клиноптилолит, полученный из природного клиноптилолита, адсорбирует токсичный гексацианоферрат (III) калия (ГЦ), полная динамическая адсорбционная емкость по которому составляет $954 \text{ мг}/100 \text{ г}$ сорбента. Комплексными физико-химическими методами анализа (ИК-спектральный, рентгенофазовый, дифференциально-термический) установлено, что адсорбированный на поверхности Ag-клиноптилолита ГЦ координируется с цеолитом с образованием ферроцианидных комплексов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образовавшийся композиционный ферроцианидный сорбент, в свою очередь, обладает способностью адсорбировать токсичный анилин, полная динамическая адсорбционная емкость по которому составляет $23 \text{ мг}/100 \text{ г}$ сорбента.



Литература

1. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н.Ф. Челищев, В.Ф. Володин, В.Л. Крюков. М.: Наука. 1988. 127 с.
2. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. М.: Химия. 1974. 295 с.
3. Умаров У.А. Исследование адсорбционных и физико-химических свойств активированного угля, полученного из хлопкового лигнина и его применение для очистки воды от органических веществ / У.А. Умаров, И.В. Перездриенко, Б.Э. Шерматов // Химия и технология воды. 2001. Т. 3. № 6. С. 607-611.
4. Пат. 2013378 С1, С02F1/461 / Ахметгалеев Н.М. Способ очистки сточных вод от цианидов и роданидов, заявлено 29.06.1989, опуб. 30.05. 1994.
5. Рязанцев А.А., Асалханов А.А, Батоева А.А., Цыбикова Б.А, Кочнев Н.А. Способ обезвреживания цианид и роданидсодержащих сточных вод. Патент RU № 2310614, С1, С02F, заявлен 22.03.2006, опубл. 20.11.2007.
6. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых природных и сточных вод. М.: Химия. 1975. С. 106-109.
7. Лидин Р.А. Неорганическая химия в вопросах / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова. М.: Химия. 1991. 246 с.
8. Романовский Б.В. Комплексы переходных металлов в цеолите – новый тип каталитических систем // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе», 1981, из-во «Наука», Москва, № 1-Р. С. 3-6.
9. Ozin G.A. zeolite metallocents: chemistry spectroscopy and dynamics / G.A. Ozin, J. Godber // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 4. P. 878-893.
10. Панасюгин А.С. Использование селективных сорбентов на основе цеолита NaX / А.С. Панасюгин, Н.Б. Гликова, Н.П. Ильина // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 1047-1048.
11. Гольцов Ю.Г. Влияние катионов щелочных металлов и аммония на строение капсулированных в фожазите гексацианидных комплексов железа (II) и кобальта (III) / Ю.Г. Гольцов, Л.А. Матковская, В.Г. Волошинец // Теоретическая и экспериментальная химия. 1994. Т. 30. № 5. С. 293-297.
12. Машкова С.А. Получение и исследование адсорбционных свойств модифицированных природных сорбентов / С.А. Машкова, Р.И. Разов, И.В. Тонких. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 5. С. 112-114.
13. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Танаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов. М.: «Наука». 1971. 320 с.
14. Гольцов Ю.Г. Синтез и свойства соединений включения – цеолитов с капсулированными комплексами переходных металлов // Нац. АН Украины. Инст физической химии им. Писаржевского. Теоретическая и экспериментальная химия, 1999. Т. 35, № 4, С. 199-213.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. А. М.: Мир, 1991, 536 с.



H.T. Kahramanova

COMPLEX FORMATION ADSORPTION ON NATURAL ZEOLITE

Adsorption of toxic potassium hexacyanoferrate (III) on natural clinoptilolite modified by various cations has been investigated. Ag-clinoptilolite was shown to be more active than potassium hexacyanoferrate. Physico-chemical

studies have shown that the adsorption of potassium hexacyanoferrate on Ag-clinoptilolite is accompanied by the formation of potassium and silver hexacyanoferrate (II) complexes, which are attached to the zeolite surface. Solution interaction' aniline –

hexacyanoferrate – Ag clinoptilolite' being absent, the sorbent has aniline adsorption capacity.

Key words: adsorption, zeolite, cyanides, clinoptilolite

