

**О.В. Нагорный, М.М. Соколова, Т.К. Томчук,
В.В. Вольхин, О.И. Бахирева, А.Д. Ефимова**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ДВОЙНОЙ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЙ ГИДРОКСИД В КАЧЕСТВЕ РЕГЕНЕРИРУЕМОГО СОРБЕНТА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ АНИОНОВ

Получен двойной гидроксид магния-алюминия со структурой типа гидроталькита, состав которого можно выразить формулой $Mg_{0,845}Al_{0,155}(OH)_2(NO_3)_{0,034}(OH)_{0,121} \cdot 0,9H_2O$, где OH-группы входят как в состав слоев структуры гидроксида, так и в межслоевые пространства. Исследованы его сорбционные свойства по отношению к таким анионам, как CrO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$. Определены соответствующие анионообменные емкости. Сделаны предположения о возможных механизмах сорбционного взаимодействия двойного гидроксида с указанными анионами.

В настоящее время поиск неорганических материалов, обладающих анионообменными свойствами, продолжается. Изучаются их свойства и методы синтеза. К неорганическим материалам, обладающим анионообменными свойствами, относятся двойные гидроксиды металлов со структурой типа гидроталькита. Такие гидроксиды представляют собой соединения состава $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$, где $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, \dots$; $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, \dots$; $A^{m-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-, SO_4^{2-}, \dots$ (значения x и n могут изменяться в широких пределах) [1–3]. Структура двойных гидроксидов состоит из положительно заряженных гидроксидных слоев $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$ и лабильных анионов и молекул воды, находящихся в межслоевых пространствах. Неорганические сорбенты для анионов на основе таких соединений могут обладать относительно низкой стоимостью и быть достаточно простыми в получении. Однако механизмы сорбции различных анионов на таких гидроксидах изучены недостаточно, что не позволяет эффективно использовать их в сорбционных процессах. В данной работе была поставлена задача определить возможность использования двойного гидро-

ксида магния и алюминия для извлечения из индивидуальных водных растворов анионов CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, а также установить возможные механизмы соответствующих сорбционных взаимодействий. Удаление этих анионов из водных сред за счет сорбции двойным магнием-алюминиевым гидроксидом представляет интерес как в экологическом, так и в технологическом аспектах.

Экспериментальная часть. В качестве объекта для исследований был выбран двойной гидроксид магния алюминия со структурой типа гидроталькита. Двойной гидроксид получали методом соосаждения гидроксидов двух металлов из смеси водных растворов солей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Растворы 1,0 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,0 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ смешивали в заданном соотношении и осаждали раствором 1,0 М NaOH . Значение рН в процессе соосаждения поддерживали на уровне 9,0. Соотношение Mg:Al приняли равным 1:5,5. Такое соотношение позволяет снизить пептизацию осадка при синтезе, а также избежать образования фазы бемита в получаемом двойном гидроксиде и снизить его растворимость при повышенных значениях рН. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 ч, промывали дистиллированной водой и подвергали высушиванию под вакуумом при температуре $(295 \pm 2 \text{ K})$. Перед сорбционным экспериментом данный образец был подвергнут обработке 1 М NaOH и промыт дистиллированной водой, что позволило снизить содержание в его составе ионов NO_3^- .

Образцы исходных гидроксидов и продуктов сорбции идентифицировали рентгенофазовым и ИК-спектроскопическими методами анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с монохроматором на первичном пучке, излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$. ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 380. Образцы готовили в форме таблеток с KBr . Для определения химического состава растворов и твердофазных образцов (после растворения) использовали атомно-абсорбционный метод, спектрофотометр ААС-30. Концентрации нитрат-ионов определяли фотометрическим методом с салицилатом натрия [4], гексацианоферрат-ионов – йодиметрическим титрованием [4], хромат-ионов – титрованием раствором соли железа (II) [4], тетраборат-ионов – алкалиметрическим титрованием [5]. Гидроксид-ионы анализировали методом потенциометрического титрования.

Сорбционный процесс исследовали в динамических условиях с использованием традиционных методик [6].

Результаты и их обсуждение. Состав полученного образца двойного гидроксида магния-алюминия может быть выражен формулой

$Mg_{0,845}Al_{0,155}(OH)_2(NO_3)_{0,034}(OH)_{0,121} \cdot 0,9H_2O$. OH-группы могут входить как в состав слоя, так и заполнять межслоевые пространства. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование структуры типа гидроталькита, межплоскостные расстояния между базисными гранями с индексами (003) в структуре этого образца составляют 0,78 нм (рис. 1).

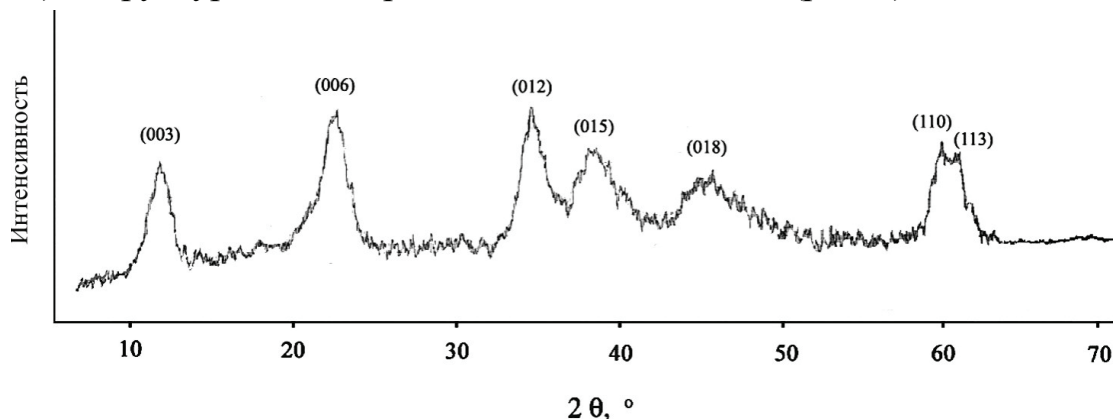
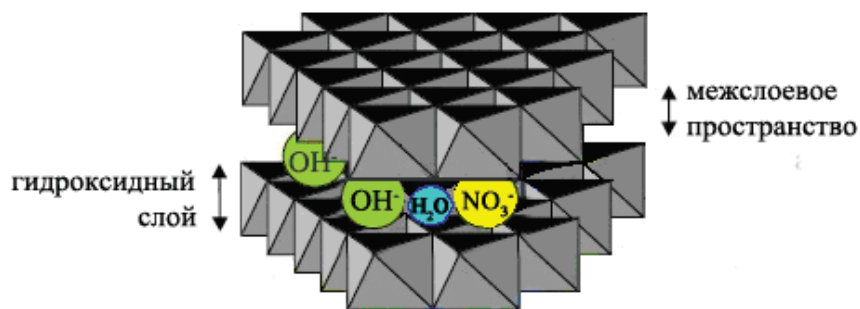


Рис. 1. Дифрактограмма двойного гидроксида магния-алюминия

В ИК-спектре исходного образца проявляется широкая полоса поглощения с оптимумом при 3446 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям $\nu(OH)$ гидроксогрупп и молекул H_2O , участвующих в образовании водородных связей. При 1636 см^{-1} проявляются деформационные колебания $\delta(H_2O)$. Имеющиеся на ИК-спектре полосы поглощения с частотой 1384 см^{-1} соответствуют колебаниям ν_3 анионов $NO_3^- (D_{3h})$, а слабые полосы поглощения, проявляющиеся в диапазоне $985\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, отражают колебания связей $N-O (C_{2v})$. Все это свидетельствует о наличии молекул H_2O и анионов OH^- , NO_3^- в межслоевых пространствах структуры (рис. 2), что предопределяет возможность ионообменного поглощения анионов. Анионы также содержатся в составе слоев.

Полученные образцы двойного гидроксида исследованы в процессе ионного обмена в динамическом режиме. Образцы помещали в ионообменные колонки, через которые пропускали индивидуальные растворы ионов $Fe(CN)_6^{3-}$, CrO_4^{2-} , $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$. Установлено, что поглощение этих анионов сопровождается их обменом с анионами NO_3^- и OH^- , находящимися в межслоевых пространствах структуры двойного гидроксида. Определены величины ионообменных емкостей образцов полученного двойного гидроксида по отношению к анионам $Fe(CN)_6^{3-}$, CrO_4^{2-} , $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$: они составляют соответственно 0,212; 0,316; 0,375 ммоль аниона/г сорбента.



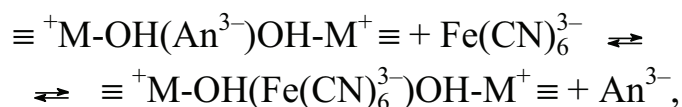
Октаэдрическая ячейка слоя



Рис. 2. Схематичное изображение структуры полученного двойного гидроксида магния-алюминия

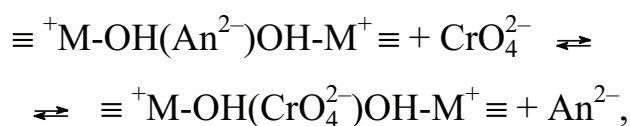
Остановимся отдельно на рассмотрении сорбционного взаимодействия каждого из приведенных выше анионов с двойным гидроксидом Mg-Al.

Важно отметить, что данные рентенофазового и ИК-спектрометрического анализа указывают на малую вероятность образования в продукте сорбции ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ двойным гидроксидом Mg-Al смешанных гексацианоферратов, которые характеризуются кубической структурой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и образованием мостиковых связей типа Fe-CN-M, где M – металл гидроксида. Следовательно, при поглощении ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ двойной гидроксид Mg-Al сохраняет структуру типа гидроталькита, а в процессе сорбции происходит обмен ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ с анионами OH^- , NO_3^- , находящимися в межслоевых пространствах двойного гидроксида, что выражает уравнение



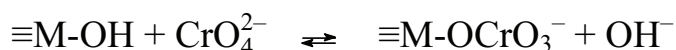
где An^{3-} стехиометрически соответствует анионам 3OH^- , 3NO_3^- и др.

Аналогичным образом можно выразить сорбцию хромат-ионов двойным гидроксидом:



где An^{2-} стехиометрически соответствует анионам 2OH^- , 2NO_3^- и др.

При этом ИК-спектр образца продукта сорбции содержит дополнительную полосу поглощения $\nu_3(\text{CrO}_4)$ при $870\text{--}930\text{ см}^{-1}$, которая испытывает расщепление, что является следствием понижения симметрии хромат-ионов в образце двойного гидроксида магния-алюминия с T_d до C_{3v} за счет образования связи M-OCrO_3 . Такой эффект не характерен для иона CrO_4^{2-} , локализованного в межслоевом пространстве. Его можно объяснить частичным замещением анионами CrO_4^{2-} OH -групп слоев структуры:



ИК-спектры продуктов сорбции тетраборат-анионов подтверждают, что сорбируемые анионы находятся в межслоевых пространствах в виде $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$. При этом среди сил, удерживающих анионы $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ в межслоевых пространствах, значительное место занимают водородные связи, что не противоречит большой величине анионообменной емкости двойного гидроксида Mg-Al по тетраборат-анионам в сравнении с другими рассмотренными выше анионами.

Экспериментально определенные значения анионообменных емкостей для всех исследованных анионов оказались ниже соответствующих теоретически предполагаемых величин, которые можно ожидать, исходя из значения избыточного положительного заряда слоев, компенсированного межслоевыми анионами. Если исходить из формулы двойного гидроксида $\text{Mg}_{0,845}\text{Al}_{0,155}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,034}(\text{OH})_{0,121}\cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$, то общее количество обменных анионов NO_3^- и OH^- в составе образца должно составлять $0,155$ мг-экв/ммоль. Именно такое содержание анионов ионообменно сорбироваться в межслоевых пространствах структуры. Но реальная обменная емкость двойного гидроксида оказалась ниже.

Понижение обменной емкости двойного гидроксида Mg-Al может быть связано со следующими причинами. Первая – это ограниченная транспортная доступность сорбционных центров двойного гидроксида для крупных анионов, что подтверждает, например, эффект дробления первичных гранул двойного гидроксида до малых размеров и увеличения концентрации ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в сорбируемом растворе до 100 г/л, приводящий к увеличению обменной емкости двойного гидроксида с $0,050$ мг-экв/ммоль ($0,212$ ммоль/г) до $0,131$ мг-экв/ммоль, что значительно ближе к теоретической величине анионообменной емкости, равной $0,155$ мг-экв/ммоль. Другая причина понижения емкости может быть связана с образованием анионами NO_3^- в составе гидроксида связей M-O-NO_2 , а также после поглощения двойным гидроксидом некоторых количеств «паразитических» анионов CO_3^{2-} , способных обра-

зовывать связи $M-O-CO_2^-$. Химические связи этого типа ограничивают поглощенные анионы от участия в ионном обмене [7].

Десорбция анионов из состава двойного гидроксида была проведена водным 1 М раствором NaOH. Сорбент был опробован в работе в циклах сорбция-десорбция. Наблюдалось относительно небольшое снижение анионообменной емкости при использовании регенерированного сорбента в последующих циклах сорбции.

В целом исследования двойного гидроксида Mg-Al подтверждают хорошие его сорбционные свойства по отношению к анионам CrO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$. Для обеспечения стабильной работы сорбента в циклах сорбция-десорбция необходимо ограничить доступ к нему ионов CO_3^{2-} или CO_2 из воздуха при длительном контакте с ним сорбента. Ионы CO_3^{2-} могут поглощаться двойным гидроксидом на стадии его регенерации раствором NaOH, который не всегда свободен от ионов CO_3^{2-} . Также целесообразно получать и использовать двойной гидроксид Mg-Al при сорбции анионов в виде небольших гранул или в виде тонких пленок, осажденных на инертных носителях, что позволяет снять в той или иной мере трудности для диффузии крупных анионов внутрь гранул и далее в позиции в межслоевых пространствах структуры.

Список литературы

1. Evans D.G., Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine // Chem. Commun. – 2006. – № 5. – С. 485.
2. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery/ Z.P. Xua, Q.H. Zengb, G.Q. Lua, A.B. Yub // Chemical Engineering Science. – 2006. – № 61. – С. 1027.
3. Immobilization of urease in ZnAl Layered Double Hydroxides by soft chemistry routes/ S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – № 107. – С. 190.
4. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
5. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. – М.: Наука, 1964. – 282 с.
6. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
7. Анионообменные свойства двойного магний-хромового (III) гидроксида / О.В. Нагорный, В.В. Вольхин, М.М. Соколова, А.С. Кольшкн // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 540.

Получено 2.06.2011