

УДК 541.183

В. И. Староста, Ф. М. Бобонич,
Б. М. Ершов, Р. А. Йовсый, И. С. Балог

ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ НИКЕЛЯ ЦЕОЛИТАМИ

Изучена ионообменная сорбция никеля из водных растворов в статических условиях на природных цеолитах Закарпатья — мордените и клиноптилолите, их модифицированных формах, а также на синтетических цеолитах NaM, NaX, NaA. Установлено, что по эффективности поглощения катионов никеля из низкоконцентрированных растворов природные клиноптилолит и морденит близки к синтетическим цеолитам X и A.

Селективность сорбции катионов щелочноземельных металлов цеолитами возрастает антибатно свободной энергии гидратации сорбируемых двухвалентных катионов [1]. Наблюдается рост термодинамической константы ионообменного равновесия в ряду цеолитов: A > X > шабазит > клиноптилолит > морденит, т.е. при переходе от цеолитов, химический состав которых ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) характеризуется высокими значениями мольных отношений x и y , к цеолитам с меньшими величинами x и y [2]. Исходя из этих закономерностей, избирательность цеолитов к катионам никеля не должна быть высокой ввиду весьма значительной по величине свободной энергии их гидратации [3]. В частности, свободная энергия ионообменной реакции цеолита NaA с катионами никеля положительна [4], тогда как к катионам щелочноземельных и переходных металлов с более низкими, чем для никеля, значениями свободной энергии гидратации данный цеолит проявляет высокую избирательность (ряды избирательной сорбции соответственно: Ba > Sr > Ca и Cd > Zn > Co > Ni [4]). Низкое сродство цеолита NaA к Ni^{2+} может быть частично обусловлено и максимальным для этого катиона эффектом снижения энергии стабилизации в поле лигандов при изменении октаэдрической координации катионов никеля (в водном растворе [5]) на тетраэдрическую (в цеолите [6]). В этой связи с целью поиска эффективного цеолитного поглотителя катионов никеля представляет интерес сравнительное исследование сорбций никеля цеолитами, отличающимися от цеолита A структурой и химическим составом гидратированных кристаллов.

В данной работе приведены результаты исследования ионообменной сорбции ионов никеля из водных растворов в статических условиях на природных цеолитах Закарпатья — мордените (месторождение с. Липча) и клиноптилолите (месторождение с. Сокирница), их модифицированных формах, а также на некоторых синтетических цеолитах без связующего (морденит NaM) и со связующим (NaX и NaA).

Для получения модифицированных форм природных цеолитов проводили их деалюминирование нагреванием суспензии цеолита в растворах хлороводородной кислоты в течение 3 ч на водяной бане. Соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:1.25. После кислотной обработки образцы промывали дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов, далее высушивали на воздухе при комнатной температуре. Катионзамещенные формы морденита и клиноптилолита (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) получали обработкой цеолитов растворами соответствующих солей в условиях, обеспечивающих высокую степень обмена катионов [7]: Т:Ж = 1:10, $C = 1$ моль/л, $T = 373$ К, время обработки — 6 ч.

Для приготовления исходных рабочих растворов использовали кристаллогидрат сульфата никеля — $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию ионов никеля в исходных растворах варьировали в диапазоне 0.001 - 1.0 мг/мл, навеска цеолита — 5 г, размер гранул — 1—2 мм, объем рабочего раствора — 50 мл, время сорбции — 24 ч при комнатной температуре и периодическом

© В. И. Староста, Ф. М. Бобонич, Б. М. Ершов, Р. А. Йовсый, И. С. Балог, 1997

перемешивании. При выборе условий опытов предполагалось, что скорость сорбции цеолитами катионов никеля соизмерима с таковой для катионов щелочноземельных металлов (время установления равновесия — 4—8 ч при 293 К) [7].

Контроль концентрации никеля в растворе до и после сорбции осуществляли по методике, основанной на экстракции и последующем спектрофотометрировании комплексных соединений типа ионных ассоциатов в системе Ni^{2+} — органический лиганд (А) — циановый краситель (R) общей формулы $(NiA_3)^-R^+$. В качестве органического лиганда использовали α -нитрозо- β -нафтол, в качестве красителя — астрафлорксин. Установлено, что максимальная оптическая плотность ионных ассоциатов никеля достигается при экстракции толуолом из водного раствора с pH 7—11 при концентрации органического лиганда и цианового красителя в водной среде, равной $(5-10) \cdot 10^{-4}$ и $(0.7-1.2) \cdot 10^{-4}$ М соответственно. Определению никеля не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, цинк, марганец, кадмий, железо (III), хлориды, фосфаты и нитраты. Мешающее влияние кобальта устраняется добавлением избытка органического лиганда А, а железа (II) и меди (II) — окислителей и маскирующих веществ. Спектрофотометрирование ионных ассоциатов проводили на приборе СФ-46 при $\lambda = 540$ нм.

Определение никеля проводили следующим образом: к 2—5 мл аликвотной части исследуемого раствора добавляли 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора красителя астрафлорксина, 0.2 мл 1 %-го раствора H_2O_2 и аммиачно-ацетатным буферным раствором с pH 7 доводили до 10 мл. Экстрагировали 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора α -нитрозо- β -нафтола в толуоле. Экстракт спектрофотометрировали в кювете с $l = 0.3$ см относительно экстракта контрольного опыта. Содержание никеля находили по калибровочному графику, построенному аналогично в диапазоне 0.1—5.4 мкг Ni^{2+} мл.

Регенерацию ионообменников после сорбции никеля проводили в 2 М растворах хлорида натрия. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, при концентрации никеля в исходных растворах ≤ 0.1 мг/мл величины сорбции Ni^{2+} на природных цеолитах близки к таковым для промышленных низкокремнеземных цеолитов типа А и X, хотя ионообменная емкость последних примерно вдвое [4] выше, чем у клиноптилолита и морденита.

Т а б л и ц а 1

Величины сорбции никеля на исходных и регенерированных цеолитах (мг Ni^{2+} /г) в зависимости от содержания никеля в исходных растворах

Цеолит	n	Концентрация исходного раствора, мг Ni^{2+} /мл			
		0.001	0.010	0.100	1.000
Природный клиноптилолит	0	0.008	0.090	0.720	5.800
	1	0.009	0.076		4.400
	2	0.008	0.072		4.800
	3	0.008	0.074		5.500
Природный морденит	0	0.009	0.072	0.640	3.600
Синтетический Na-морденит	0	0.005	0.088	0.945	2.600
	1	0.001	0.064	0.560	
NaX	0	0.004	0.085	0.850	8.400
	1	0.008	0.088	0.800	7.000
NaA	0	0.009	0.074	0.887	7.600
	1	0.008	0.084	0.740	6.400

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2 n — номер цикла адсорбции—регенерации.

При концен
низкокремне
ионообменн

Если пр
природным
цеолитами
эквивалент
природных
величины с
катионам
катионами
 Ni^{2+} вследс
низкой экв
в табл. 2,
цеолиты х
Na-обогащ
сорбции н
наблюдает
в рабочих
обмена на
Отмеча
цеолитами

Т а б л и ц а
Влияние хи
катионов н

Предвар
обработка г

NaCl

KCl

NH

CaCl

MgCl

НС

НС

Т а б л и ц а
Влияние х
катионов

Предвар
обработка

Na

KCl

NH

M

H

H

го скорость
и катионов
4—8 ч при

е сорбции
следующем
их ассоциа-
ситель (R)
пользовали
становлено,
ов никеля
I 7—II при
дной среде,
ию никеля
ний, цинк,
Мешающее
го лиганда
х веществ.
боре СФ-46

2—5 мл
1·10⁻³ М
а Н₂O₂ и
до 10 мл.
в толуоле.
осительно
по калиб-
1—5.4 мкг

или в 2 М
1 данных,
величины
вышенных
я емкость
морденита.

мг Ni²⁺/г) в

мг Ni²⁺/мл

1.000

5.800

4.400

4.800

5.500

3.600

2.600

8.400

7.000

7.600

6.400

ции.

При концентрации никеля 1 мг/мл величины сорбции на рассматриваемых низкокремнеземных цеолитах несколько выше, чем в случае природных ионообменников.

Если предположить, что сравнительно высокие величины сорбции Ni²⁺ природными цеолитами обусловлены их повышенной в сравнении с цеолитами А и Х избирательностью к катионам никеля при низкой эквивалентной доле сорбируемого никеля в цеолитах, то обогащение природных цеолитов катионами магния должно приводить к росту величины сорбции Ni²⁺ из-за низкого [7,8] сродства природных цеолитов к катионам магния. Аналогично обогащение клиноптилолита и морденита катионами аммония, кальция или калия должно снижать величины сорбции Ni²⁺ вследствие избирательности этих цеолитов к указанному катионам при низкой эквивалентной доле их содержания в цеолитах [7]. Из приведенных в табл. 2, 3 данных следует, что в целом обогащенные катионами магния цеолиты характеризуются такими же либо более низкими, чем в случае Na-обогащенных форм, величинами сорбции Ni²⁺. Эффект снижения сорбции никеля в результате обогащения цеолитов калием (аммонием) наблюдается только в случае сравнительно высоких концентраций никеля в рабочих растворах, т.е. при относительно больших (> 0.5 %) степенях обмена на катионы никеля.

Отмеченные особенности сорбции катионов никеля исследованными цеолитами могут быть объяснены в рамках предположения, что сорбция

Т а б л и ц а 2

Влияние химического модифицирования природного морденита на величину сорбции катионов никеля (мг Ni²⁺/г)

Предварительная обработка раствором	n	Концентрация исходного раствора, мг Ni ²⁺ /мл				
		0.001	0.010	0.100	0.500	1.000
NaCl	0	0.010	0.091	0.970	4.100	5.000
	1	0.010	0.086	0.997	3.200	4.300
	2	0.010	0.096	0.940	2.700	5.800
	3	0.010	0.086	0.960	3.000	4.400
KCl	0	0.010	0.100	0.940	2.500	4.600
NH ₄ Cl	0	0.008	0.100	0.460	—	3.600
CaCl ₂	0	0.008	0.096	0.930	1.900	—
MgCl ₂	0	0.009	0.086	0.720	2.500	—
HCl (1 M)	0	0.009	0.100	1.000	—	—
HCl (6 M)	0	0.012	0.116	0.660	—	—

Т а б л и ц а 3

Влияние химического модифицирования природного клиноптилолита на величину сорбции катионов никеля (мг Ni²⁺/г)

Предварительная обработка раствором	Концентрация исходного раствора, мг Ni ²⁺ /мл			
	0.001	0.010	0.100	0.500
NaCl	0.008	0.082	0.980	4.600
KCl	0.010	0.080	0.840	1.400
NH ₄ Cl	0.007	0.099	—	1.200
MgCl ₂	0.004	0.082	0.520	2.100
HCl (1 M)	0.010	0.115	0.910	—
HCl (6 M)	0.007	0.100	0.820	—

Ni^{2+} из низкоконцентрированных растворов (< 0.5 мг Ni^{2+} /мл) в выбранных условиях эксперимента осуществляется в основном на внешней поверхности кристаллов. В этом случае природа обменных катионов цеолитов не должна оказывать существенное влияние на сорбцию катионов никеля, поскольку высокая избирательность либо низкое сродство цеолита к тем или иным катионам характерны для случая их сорбции во внутрикристаллических каналах, а не на внешней поверхности цеолита [2]. При более высокой концентрации никеля в растворе (соответственно более высокой скорости ионообменного процесса [7]) часть сорбируемых катионов Ni^{2+} диффундирует во внутрикристаллические каналы. По этой причине сорбция катионов никеля $K(NH_4)$ -обогащенными формами природных цеолитов, в общем случае, снижается из-за высокого сродства клиноптилолита и морденита к катионам K^+ и NH_4^+ , а $Ca(Mg)$ -обогащенных форм — из-за существенно более низкой, чем, например, у натрия [7,9], скорости диффузии двухвалентных катионов из внутрикристаллических каналов цеолитов во внешний раствор (табл. 2, 3).

В рамках такого подхода близкие величины сорбций катионов никеля из низкоконцентрированных растворов высококремнеземными (морденит, клиноптилолит) и низкокремнеземными (А, Х) цеолитами (см. табл. 1) в значительной степени обусловлены тем, что внешняя поверхность кристаллов природных цеолитов, составляющая по нашим адсорбционным (бензол) измерениям 25 м²/г для клиноптилолита и 42 м²/г для морденита, выше, чем для цеолитов типа А и Х ($3-5$ м²/г [4, 10]). Соответственно размер микрокристаллов ионообменников, влияющий на скорость ионного обмена [4], больше в случае синтетических цеолитов.

В заключение на основании приведенных в табл. 1—3 данных можно констатировать, что по эффективности поглощения катионов никеля из низкоконцентрированных растворов природные клиноптилолит и морденит близки к промышленным синтетическим цеолитам А и Х.

Для целей очистки воды от катионов никеля представляется возможным использование природных цеолитов в естественном виде. Традиционные для природных цеолитов методы регулирования их свойств — катионный обмен и кислотная обработка не позволяют существенно повысить их способность к поглощению катионов никеля. Регенерация цеолитов возможна путем их обработки раствором хлорида натрия.

РЕЗЮМЕ. Вивчено іонообмінну сорбцію нікелю із водних розчинів в статичних умовах на природних цеолітах Закарпаття — морденіті та клиноптилоліті, їх модифікованих формах, а також на деяких синтетичних цеолітах — NaM, NaX, NaA. Встановлено, що по ефективності поглинання катіонів нікелю із низько-концентрованих розчинів природні клиноптилоліт та морденіт близькі до синтетичних цеолітів Х та А.

SUMMARY. It is investigated ion-exchange sorption of nickel from waters solutions in static conditions on natural zeolites of Transcarpathia — mordenite and clinoptilolite, their modificafion forms, and also on some synthetic zeolites NaM, NaX, NaA. Nickels sorption by natural zeolites from non-concentration solutions were shown to be comperable in synthetic zeolites X and A.

1. Бобонич Ф. М. // Теорет. и эксперим. химия. - 1991. -27, № 5, -С. 619—626.
2. Бобонич Ф. М. Закономерности влияния химического состава на термостойкость, ионообменные и адсорбционные свойства цеолитов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. - Киев, 1992.
3. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1968.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 3.
6. Смит Дж. В. Структура цеолитов // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. / Под ред. Дж. Рабо. -М.: Мир, 1980. -С. 11—103.
7. Челшцев Н. Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья. -М.: Недра, 1987.
8. Филлизова Л. Д., Градев Г. Д., Драгостшинова В. И. Сорбция и ионный обмен таллия на клиноптилолите // Природные цеолиты. - Тбилиси: Мецниереба, 1979, -С. 129—134.

9. Толмачев А. М., Никяшина В. А., Челшцев Н. Ф. Ионнообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов // Ионный обмен. -М.: Наука, 1981. -С. 45—63.
10. Сарахов А. И., Дубинин М. М., Березкина Ю. Ф. Удельная поверхность вторичных пор синтетических цеолитов // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. -М.: Наука, 1965. -С. 117—121.

Ужгородский государственный институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского НАН Украины

Поступила 28.11.95,
вторично — 26.03.97

УДК 541.128.541.183

С. С. Ставицкая

КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Исследована каталитическая активность окисленных углей (ОУ) различного происхождения в промышленно важных газо- и жидкофазных реакциях, катализируемых кислотами (подвижным протоном); этерификации уксусной кислоты бутиловым спиртом, различных жирных кислот глицерином, гидролиза сложных эфиров, жиров, углеводов, перэтерификации пищевых жировых смесей, дегидратации спиртов, гидрирования растительного масла и др. Обобщения собственных результатов позволили установить основные причины каталитического действия ОУ в указанных процессах, пути варьирования каталитической активности (КА) ОУ в Н- и Ме-формах, получения на их основе новых катализаторов с заданными свойствами.

Высказано предположение о сходстве механизмов кислотно-основных реакций различными водородными и катионными формами окисленных углеродных материалов, растворимыми кислотами, синтетическими ионитами.

Большое практическое значение кислотно-основного катализа для органического синтеза делает необходимым поиск и изучение новых катализаторов протолитических реакций. В последние десятилетия много внимания уделялось исследованию каталитического действия органических ионообменных смол, уже нашедших широкое практическое применение при получении целого ряда ценных веществ в жидкой фазе [1,3]. В то же время использование ионитных катализаторов часто затрудняется, а иногда оказывается и невозможным (высокотемпературный парофазный синтез и т.п.) из-за их сравнительно малой химической и, особенно, термической устойчивости.

Этим, очевидно, объясняется повышенный интерес многих исследователей к более устойчивым неорганическим катализаторам, например алюмосиликатным [3]. К числу таких термически и химически устойчивых контактов принадлежат и активные угли (АУ), которые традиционно используются для выделения, разделения и очистки различных веществ в гидрометаллургии, химической, пищевой и других отраслях промышленности в целях защиты окружающей среды, они незаменимы в процессах водоподготовки [4—6], при получении и анализе сверхчистых веществ и др.

За последние годы найдены способы регулирования структуры, природы поверхности и других свойств углей, что позволило создать новые углеродные материалы (УМ), порой с уникальными свойствами, значительно расширить области их применения, прежде всего в катализе. Получены угли со специальными свойствами, которые могут служить высокоэффективными катализаторами разнообразных химических процессов [4,7—13] и действовать зачастую намного активнее, чем используемые в промышлен-