

примеси МПГ эффективно извлекались как из однокомпонентных растворов, так и из весьма сложных смесей.

Выводы

1. На основании исследования 33 сорбентов показана высокая селективность углеродных материалов при извлечении микроконцентраций соединений палладия, родия, рутения и иридия.
2. Высказано предположение об определяющей роли взаимодействия ионов МПГ с углеродной матрицей сорбента.

Список литературы

- [1] Мясоедова Г.В., Малофеева Г.И. // ЖАХ. 1976. Т. 34. № 10. С. 1626–1636.
- [2] Гончарик В.П., Тихонова Л.П., Кожара Л.И. // ЖАХ. 1984. Т. 39. № 10. С. 1853–1858.
- [3] Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. Сер. «Аналитические реагенты». М.: Наука, 1984. 173 с.
- [4] Методы концентрирования и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1986. С.85.
- [5] Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. Вып. 8. С. 51–73.
- [6] Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. 246 с.
- [7] Заявка 1430542 Великобритания. Способ восстановления и выделения технеция, палладия, родия и рутения.
- [8] Kuttentkuler D., Hodel A. E. // Chem. Proc. (USA). 1984. V. 47. N 1. P. 24–25.
- [9] Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 612 с.
- [10] Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 198 с.
- [11] Федотова И.А., Тихонова Л.П., Устинова Н.В., Соловьева Г.Н. // ЖАХ. 1993. Т. 48. № 1. С. 19–27.
- [12] Полонская Н.И., Белякова Л.А., Тертых В.А. // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 4. С. 85–89.
- [13] Тарковская И.А., Стрелко В.В., Ставицкая С.С. и др. // Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1983. Вып. 11. С. 68–75.
- [14] Симонов П.А., Семиколенов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 2779–2781.
- [15] Кублановский В.С., Тарасенко Ю.А., Данилов М.О. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 9. С. 948–950.
- [16] Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Дударенко В.В. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 233–238.
- [17] Тарасенко Ю.А., Марданенко В.К., Дударенко В.В. // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 3. С. 513–517.
- [18] Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др. // Химия и технология воды. 1994. Т. 16. № 5. С. 545–551.
- [19] Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 6. С. 93–96.
- [20] Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н. и др. // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 8. С. 1443–1447.

Журнал прикладной химии. 1998. Вып. 10

УДК 541.183:628.349

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) СИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

© А.И.Ратько, Е.А.Колос, А.С.Панасюгин

Институт общей и неорганической химии АН Белоруссии, Минск

Поступило в Редакцию 5 января 1997 г.; после исправления в октябре 1997 г.

В статических и динамических условиях изучена сорбция ионов железа(III) на образцах орто- и метасиликатов кальция, полученных при различных значениях pH осаждения.

Актуальность проблемы обезжелезивания подземных вод обусловлена наличием в природных источниках питьевой и технической воды минеральных веществ, в частности ионов Fe(II,III), органических и неорганических соединений Fe(II,III).

Присутствие в воде ионов железа способствует росту в распределительной водопроводной сети автотроф-

ных бактерий, удаление которых представляет собой трудоемкий и дорогостоящий процесс.

Железобактерии, разлагаясь в трубопроводах водопроводной системы, способствуют отложению осадка и засорению сети, придают воде неприятную красновато-коричневую или черную окраску, ухудшая ее вкус и запах.

Используемые в настоящее время безреагентные и реагентные методы удаления ионов железа из воды имеют ряд недостатков. Так, при простом аэрировании из воды удаляется лишь гидрокарбонат железа(II), легко гидролизующийся с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$, окисление которого в железо(III) в значительной степени зависит от влияния pH и минерального состава воды. Данное обстоятельство обуславливает необходимость предварительного насыщения воды кислородом и удаления CO_2 [1, 2]. Набор используемых материалов для удаления ионов железа из воды невелик. Для вышеуказанных целей в фильтрах различного типа используют кварцевый песок, гранитный щебень, смесь магнетита, гетита, гематита и сидерита, «черный песок», покрытый пленкой оксидов марганца, сульфуголь, различного рода катиониты и др. Некоторые из перечисленных материалов, хотя и дешевы, но недостаточно эффективно извлекают железо(II,III), особенно Fe(II), из очищаемых вод. Для производства других сорбентов необходимы значительные материальные и энергетические затраты.

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что возможности улучшения свойств сорбентов для извлечения ионов железа из подземных и поверхностных вод практически исчерпаны. Поэтому остро стоит вопрос о поиске новых высокоэффективных материалов.

К таким материалам относятся силикатно-кальциевые сорбенты. В работе [3] показано, что кальциевый силикагель и другие силикатно-кальциевые матери-

алы избирательно извлекают из сильноминерализованных растворов ионы цветных и тяжелых металлов. Однако в литературе имеются лишь указания на возможность применения кальций-силикатных материалов для поглощения указанных ионов. Систематические исследования синтеза силикатов кальция, влияния условий получения на свойства конечного продукта в литературе отсутствуют. Восполнению данного пробела посвящена настоящая работа.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы CaSiO_3 и Ca_2SiO_4 , полученные взаимодействием силиката натрия и нитрата кальция. Величину pH осаждения образцов варьировали добавлением азотной кислоты в предварительно полученный гидрогель. Гидрогели выдерживали под маточным раствором в течение 2 ч, отмывали от посторонних ионов, отжимали на вакуум-фильтре, сушили сначала при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 120°C . Прокаливание проводили при 500°C в течение 2 ч.

Адсорбционно-структурные характеристики полученных силикатов изучали методом адсорбции бензола. Щелочность образцов исследовали путем титрования 0.05 н. раствором HCl. Эффективность извлечения ионов железа в статических условиях определяли следующим образом: к 0.1 г исследуемого образца силиката приливали 200 мл водного раствора FeCl_3 , содержащего $50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ Fe(III), выдерживали 24 ч при постоянном перемешивании, затем раствор отделяли от сорбента. Выбранное время выдержки сорбента под маточным раствором обусловлено

Физико-химические характеристики орто- и метасиликатов кальция

№ образца	CaO:SiO ₂	Величина pH осаждения	$S_{\text{уд}}$ м ² ·г ⁻¹	V_s см ³ ·г ⁻¹	Сорбция, мг-экв Fe(III)·г ⁻¹ , в условиях		Количество колоночных объемов	Щелочность, мг-экв·г ⁻¹	Обменная емкость, мг-экв Fe(III)·г ⁻¹
					статических	динамических			

Температура обработки 120°C

1	1:1	11.48	44	0.16	2.3	2.8	387	11.2	0.009
2	1:1	7.72	250	0.45	2.5	2.9	364	4.5	0.11
3	2:1	10.36	41	0.16	2.0	2.4	331	11.6	0.004
4	2:1	7.85	250	0.36	2.4	2.9	405	5.8	0.11

Температура обработки 500°C

1	1:1	11.48	34	0.15	5.0	5.24	826		
2	1:1	7.72	214	0.38	1.3	—			
3	2:1	10.36	38	0.11	3.3	—			
4	2:1	7.85	146	0.28	1.0	—			

предварительными кинетическими исследованиями, в ходе которых установлено, что равновесие сорбент–раствор устанавливается за 22–24 ч, дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к росту степени поглощения ионов железа(III) из раствора. Остаточное содержание железа(III) определяли по методике, приведенной в работе [4]. Изучение динамики сорбции Fe(III) проводили в колонке диаметром 10 мм с высотой слоя фильтрующего материала 50 мм. Скорость фильтрования раствора железа(III) $50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что равно 3–4 колоночным объемам в 1 ч через один объем силиката. Во всех измерениях использовали фракцию сорбентов 0.5–2 мм. Фильтрацию вели до проскока ионов железа(III) в фильтрат. Величину рН контролировали с помощью прецизионного цифрового рН-метра ОР-208/1. ИК спектры снимали на UR-20 с КВг.

Из данных таблицы видно, что сорбционная емкость и удельная поверхность полученных при 120°C образцов изменяются сложным образом. Метасиликат кальция, полученный при рН 11.48, имеет удельную поверхность $S_{\text{уд}} 44 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и сорбционный объем $V_s 0.16 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, тогда как для образца, полученного при рН 7.72, наблюдается резкое увеличение сорбционного объема и удельной поверхности – $V_s 0.45 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $S_{\text{уд}} 250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Аналогичные зависимости отмечаются и для ортосиликата кальция: при рН осаждения 7.85 $V_s 0.36 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $S_{\text{уд}} 250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом сорбционные характеристики CaSiO_3 имеют несколько большие значения, чем соответствующие параметры Ca_2SiO_4 .

Термообработка при 500°C приводит к снижению адсорбционно-структурных параметров образцов, синтезированных главным образом при низких значениях рН. На материалы, полученные при рН 10–11, температурное воздействие не оказывает заметного влияния.

Результаты поглощения Fe(III) полученными материалами представлены в таблице. Как видно из данных таблицы, в статических условиях для силикатов Ca, прокаленных при 120°C, количество поглощенного железа(III) практически не зависит от величины рН осаждения силикатов. Так, силикаты кальция № 2 и 4 (см. таблицу), которые представляют собой [5] смесь силиката кальция и силикагеля, модифицированного ионами Ca, и образцы № 1 и 3 – стехиометрические мета- и ортосиликаты кальция – сорбируют соответственно Fe(III) 2.5, 2.4, 2.3 и 2.0 мг-экв·г⁻¹.

По сравнению с метасиликатами кальция ортосиликаты извлекают меньше железа(III), хотя, согласно данным, полученным при определении щелочности сорбентов, они обладают большей щелочностью при одинаковых условиях осаждения. По мнению авторов работы [6], это связано с различной скоростью разложения CaSiO_3 и Ca_2SiO_4 в нейтральной и сла-

бокислой средах. Период полураспада CaSiO_3 при всех исследованных величинах рН превышает период полураспада Ca_2SiO_4 в 4–5 раз. Отсюда следует, что за одинаковый промежуток времени в раствор с поверхности CaSiO_3 выделяется больше ионов, способных принять участие в осаждении железа(III).

Прокаливание силикатов кальция при 500°C приводит к снижению поглощения Fe(III) на образцах, полученных при низких значениях рН, более чем в 2 раза. Как уже отмечалось выше, образцы, полученные при низких величинах рН, представляют собой в основном CaSiO_3 и SiO_2 , модифицированные ионами Ca(II). Термообработка при 500°C приводит к снижению более чем в 2 раза концентрации гидроксидных групп на поверхности кремнезема, не восстанавливаемых в процессе регидратации, по сравнению с образцами, прокаленными при 120°C. Это хорошо согласуется с результатами извлечения железа(III) этими образцами. В случае ортосиликата следует также учитывать резкое сокращение площади поверхности образца [7]. В образцах, полученных при более высоких рН осаждения и прокаленных при 500°C, по данным Оже-спектроскопии [8], поверхность силикатов кальция обогащается фазой $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, можно предположить, что увеличение количества осажденного железа(III) связано с изменением химического состава образцов.

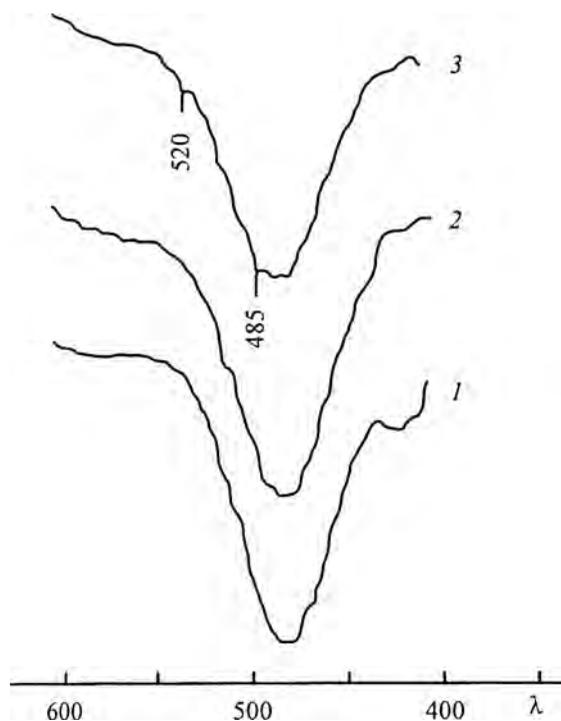
В динамических условиях сохраняются те же зависимости адсорбции железа(III) от структурных параметров и щелочности образцов, что и в статических.

Следует отметить, что ионный обмен не вносит значительного вклада в процесс извлечения железа(III) (см. таблицу). Вследствие малой степени диссоциации OH-групп силикатов обменная сорбция ионов металлов очень мала и составляет не более $(2\text{--}4) \cdot 10^{-3}$ мг-экв·г⁻¹ [3]. Наибольшее количество железа(III) ионообменно сорбируется на образцах, полученных при низких величинах рН осаждения – порядка 0.1 мг-экв·г⁻¹, что обусловлено наличием на поверхности частиц SiO_2 значительного количества OH-групп.

Из материалов, прокаленных при 500°C, в динамических условиях исследовали только образец CaSiO_3 (рН осаждения 11.48), который проявил высокую извлекающую способность по ионам Fe(III) – 5.24 мг-экв·г⁻¹ силиката, что очень близко к значениям, полученным в статических условиях, – 5 мг-экв·г⁻¹ образца.

На наш взгляд, процесс извлечения ионов Fe(III) протекает в основном по хемосорбционному механизму. В этом случае эффективность удаления ионов в большей степени зависит от произведения растворимости образующихся соединений и в меньшей – от удельной поверхности образцов.

Чтобы лучше понять процесс извлечения Fe(III) силикатом кальция, необходимо рассмотреть состояние

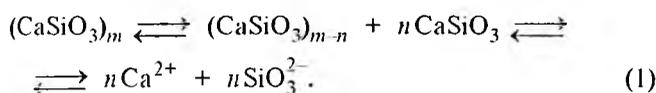


ИК спектры образцов.
 λ – длина волны (см^{-1}).

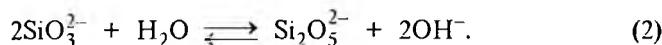
Образец: 1 – исходный метасиликат, 2 – метасиликат после извлечения из раствора ионов Fe(III), 3 – железосодержащий осадок.

ионов железа(III) в водных растворах. Как показано в работе [9], в интервале исследуемых концентраций [50 мг Fe(III)/г] при pH 2.76 железо(III) находится в различных ионных формах, в основном в виде комплексных катионов $2[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{5+}$ и $2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. По другим данным, при гидролизе разбавленных растворов солей Fe(III) в составе гидроксидных комплексов может находиться от 1 до 50 ионов железа(III) [10]. Следовательно, железо(III) находится в предкоагуляционном состоянии, и достаточно одного осаждающего иона, чтобы связать сразу несколько ионов железа(III). Поэтому взаимодействие больших количеств кислого раствора FeCl_3 с силикатом кальция практически не снижает щелочность сорбента.

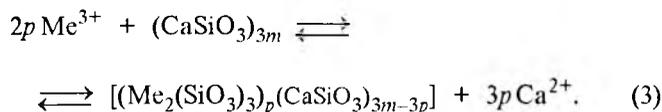
На основании полученных в работе результатов и анализа имеющихся литературных данных можно предположить, что поглощение железа(III) металло-силикатами происходит по смешанному механизму: как за счет образования силикатов железа, так и за счет осаждения гидроксида Fe(III). Взаимодействие силикатов кальция с ионами металлов является сложным процессом. В растворе имеет место ряд равновесий. Растворение твердого вещества



Гидролиз перешедшего в раствор силикат-иона



Взаимодействие ионов металла с твердым веществом



Взаимодействие ионов металла с силикат-ионами в растворе



Благодаря процессу (2) возможна также реакция образования гидроксида металла



Поглощение ионов металлов должно происходить в виде наименее растворимых из возможных форм осаждения: силиката металла и его гидроксида. Подтверждением вышесказанному являются ИК спектры железосодержащего осадка (см. рисунок), на которых проявляются характеристические полосы поглощения в области 485 см^{-1} и плеча в области 520 см^{-1} , что соответствует колебаниям связей Si–O–Fe и Fe–O–Fe соответственно [11, 12].

Периодическая очистка поверхности образцов от соединений железа(III) способствует более эффективному использованию данных материалов.

К положительным свойствам исследуемых материалов можно отнести то, что количество выделяемых в процессе сорбции ионов железа ионов кальция существенно не влияет на жесткость очищаемой воды.

Выводы

1. Проведенные исследования показали, что процесс очистки воды от ионов Fe(III) силикатами кальция идет по смешанному механизму как за счет образования труднорастворимых силикатов, так и за счет осаждения его гидроксида.
2. Железо(III) более эффективно сорбируется прокаленным при 500°C метасиликатом кальция, полученным при pH осаждения более 11, который способен поглощать Fe(III) до 5 мг-экв-г^{-1} .
3. В процессах очистки водных растворов от ионов железа(III) исследуемые материалы являются одними из наиболее перспективных сорбентов по сравнению с известными.

Список литературы

- [1] Кульский Л.А., Строчак П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Высш. шк., 1986. 352 с.

- [2] Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наук. думка, 1980. 564 с.
- [3] Душина А.П., Алесковский В.Б. Силикагель – неорганический катионит. Л.: Госхимиздат, 1963. 91 с.
- [4] Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
- [5] Комаров В.С., Трофименко Н.Е., Колос Е.А., Ратько А.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 4. С. 803–806.
- [6] Самигулина Г.В., Барсуков А.В. Кинетика кислотного разложения метасиликата кальция. Л., 1988. 8 с. Деп. НИИТЭХИМ, Черкассы, № 703-хп-88.
- [7] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
- [8] Иванов В.Ш., Киселева И.И., Козырева Н.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 10. С. 1745–1747.
- [9] Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 8. С. 1705–1710.
- [10] Sander G., Winkel A. // Z. anorg. allgem. Chem. 1930. Bd 193. N 1–2. S. 1–28.
- [11] Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 175 с.
- [12] Чудновская О.Н., Баев А.К., Залевская Т.Л., Радион Е.В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1988. № 3. С. 7–10.

Журнал прикладной химии. 1998. Вып. 10

УДК 661:183.1

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ВЕРМИКУЛИТОМ В НАТИВНОЙ ФОРМЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФЕРРОЦИАНИДОМ МЕДИ $Cu_2[Fe(CN)_6]$

© В.В.Стрелко, В.К.Марданенко, В.В.Яценко, Н.М.Патриляк

Институт сорбции и проблем эндозекологии НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 8 июля 1997 г.; после исправления в марте 1998 г.

Изучена сорбция стабильных ионов цезия и стронция, а также Cs-137 и Sr-90 из водных растворов на вермикулите в нативной форме и модифицированном ферроцианидом меди.

Развитие ядерной энергетики, атомной промышленности, широкое использование радиоактивных изотопов в народном хозяйстве побудили исследователей обратить серьезное внимание на разработку эффективных сорбентов для очистки воды от радиоактивных загрязнений, решение других технологических и экологических задач, связанных с извлечением радиоактивных изотопов.

В технологических процессах водоочистки широко используются природные неорганические сорбенты: такие как глауконит, монтмориллонит, каолинит, бентонит, клиноптилолит, вермикулит и др [1]. При этом предпочтение отдается клиноптилолиту и вермикулиту, что связано не только с их высокой сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов и радионуклидов, но, очевидно, и с лучшими гидродинамическими характеристиками.

За последнее время появился ряд работ [2–4], посвященных модифицированию природных неорганических сорбентов ферроцианидами тяжелых металлов, селективных по отношению к ионам цезия и в некоторой степени – стронция. Клиноптилолит, палыгорскит, бентонит, каолинит, модифицированные ферроцианидами меди, железа, цинка, оцениваются

авторами как эффективные сорбенты для очистки воды, молока, организма сельскохозяйственных животных от радионуклидов цезия и стронция.

Весьма перспективным в этом отношении является, с нашей точки зрения, и вермикулит, модифицированный ферроцианидом меди. В настоящей статье представлены сравнительные исследования сорбции ионов цезия и стронция на вермикулите в нативной форме, вспученном при температуре 900°C и модифицированном ферроцианидом меди.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали вермикулит Ковдорского месторождения. Емкость катионного обмена составляет 1.6 мг-экв·г⁻¹ [1]. Химический состав вермикулитов [5] изменяется в пределах (мас%): SiO₂ – 33.23–38.22, Al₂O₃ – 13.16–17.02, Fe₂O₃ – 4.90–10.22, FeO – 0.58–1.10, CaO – 0.25–1.85, MgO – 23.0–29.12, Na₂O+K₂O – 1.83–2.45. Исследуемый вермикулит содержал (мас%): MgO – 29.6, CaO – 1.3, Fe₂O₃ – 4.5, FeO – 0.6.

Методику нанесения ферроцианида меди оптимизировали постадийно, включая этапы подготовки ис-