

Г. Ш. СУЛТАНБАЕВА, Г. Б. ДЖУНУСБЕКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Р. М. ЧЕРНЯКОВА

ОЧИСТКА ШЛАМОВОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЦЕОЛИТОМ

Показано, что кислотная активация природного цеолита повышает сорбционную способность сорбента к катионам Fe^{3+} и Al^{3+} , что обеспечивает высокую степень очистки ШФК от тяжелых металлов с попутным извлечением из нее катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Ранее [1, 2] нами было установлено, что цеолит Шанканайского месторождения устойчив в шламовой фосфорной кислоте (ШФК) и проявляет сорбционные свойства по отношению к железу. Степень очистки ШФК от катионов железа природным цеолитом ($\text{T:Ж}=10:100$) составляет 78,8%. Одним из способов повышения сорбционных свойств природных цеолитов является их предварительная обработка – модификация, в частности, кислотная активация, которая позволяет удалять примеси, блокирующие в них каналы и полости, а также создавать в цеолите и на его поверхности активные в процессах сорбции кислотные центры. Иными словами, химическое модифицирование природных цеолитов повышает их сорбционную способность по отношению к крупным катионам металлов и расширяет ассортимент адсорбентов.

Для модификации цеолита Шанканайского месторождения использовали соляную кислоту $2N$ и $3N$ концентрации. Обработку цеолита проводили при $20\text{--}22^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

Оказалось, что солянокислотная активация цеолита приводит к его структурным изменениям. На ИК-спектрах кислотообработанных цеолитов отмечено исчезновение ряда частот, появление новых полос поглощения и перераспределение интенсивностей частот. Так, на ИК-спектрах цеолита, обработанного $2N$ соляной кислотой, не прописываются частоты 370 и 770 cm^{-1} и появляются новые полосы поглощения 530 и 598 cm^{-1} . Это указывает на изменения, происходящие в структуре цеолита [3]. С увеличением концентрации соляной кислоты происходят более глубокие структурные изменения, что отражается на ИК-спектре отсутствием полос в области $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ и появлением дополнительных частот 682 , 980 , 1008 , 1086 и 1169 cm^{-1} . Это связано с образованием новых $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей, выходом Al из тетракоординированного положения в обменные позиции и образованием свободного кремнезема [4, 5].

Судя по характеру ИК-спектров, цеолит в процессе активации претерпевает значительные

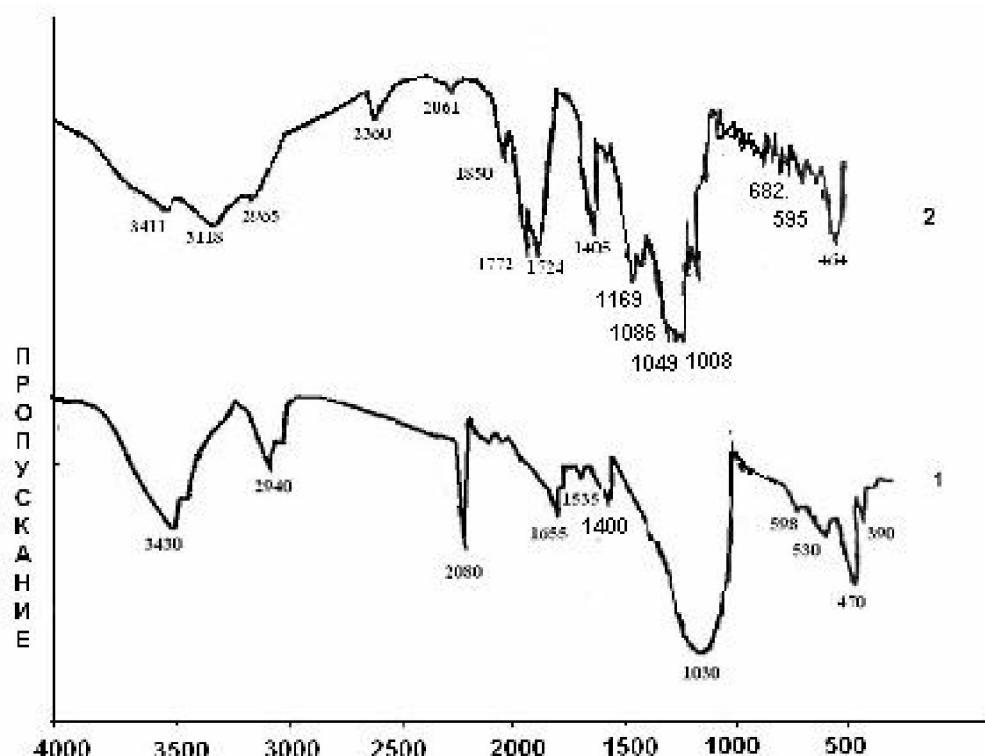


Рис. 1. ИК-спектры модифицированных цеолитов: 1 – 2N HCl; 2 – 3 N HCl

изменения в области деформационных и валентных колебаний воды. Появление новых частот, расщепление полосы валентных колебаний воды на дополнительные компоненты и смещение некоторых частот указывают на увеличение разнообразия состояния воды в цеолите.

Таким образом, активация природного цеолита соляной кислотой приводит к увеличению числа активных и способных к ионообмену центров, количество которых возрастает за счет разрыва Al–O–Si-связей. Вероятно, процесс идет с образованием новых связей, включающих OH-группы и активные H⁺-центры. В результате этого должна увеличиваться сорбционная емкость кислотообработанных цеолитов.

Модифицированные цеолиты использовали для очистки шламовой фосфорной кислоты с содержанием, мас.%: 0,0161 Fe³⁺; 0,0095 Al³⁺; 0,1214 Ca²⁺; 0,0176 Mg²⁺. Процесс проводили в динамических условиях при соотношении Т:Ж=10:100 в течение 5–30 мин.

После окончания процесса в ШФК определяли остаточное содержание катионов железа фотокалориметрическим методом с ортофенантролином по методике ГОСТ 10678-76, алюминия, кальция и магния – комплексонометрическим методом [6].

Из полученных результатов следует, что кислотообработанные цеолиты наряду с железом сорбируют катионы алюминия, кальция и магния (см. таблицу). При этом сорбционная способность

Очистка шламовой фосфорной кислоты модифицированным цеолитом

Модификатор	Время, мин	Остаточные содержания, мас.%			
		Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
2N	5	0,0039	0,0033	0,0929	0,0059
	10	0,0039	0,0035	0,0629	0,0057
	20	0,0039	0,0038	0,0679	0,0048
	30	0,0037	0,0041	0,0857	0,0045
3N	5	0,0022	0,0037	0,1000	0,0151
	10	0,0032	0,0042	0,0786	0,0103
	20	0,0052	0,0032	0,0893	0,0112
	30	0,0028	0,0027	0,0820	0,0115

модифицированных цеолитов определяется глубиной предварительной кислотной обработки природного цеолита, временем его контакта со шламовой фосфорной кислотой и природой сорбируемого катиона.

Как видно из таблицы, процесс сорбции железа из шламовой фосфорной кислоты модифицированными сорбентами протекает практически сразу после его внесения в ШФК. Однако в случае использования цеолита, активированного 2N соляной кислотой, степень очистки ШФК от катионов Fe^{3+} мало зависит от продолжительности процесса и остается практически постоянной во всем исследуемом интервале времени. Применение цеолита, модифицированного 3N соляной кислотой, приводит к более глубокой очистке ШФК от железа уже в первые 5 мин процесса. Остаточное содержание железа в растворе кислоты уменьшается до значения 0,0022% против его исходного 0,0161%. Отмечается повышение степени очистки ШФК от Fe^{3+} на 9,3% по сравнению с аналогичным опытом, где используется сорбент, модифицированный 2N соляной кислотой.

С увеличением времени контакта цеолита, обработанного 3N соляной кислотой, с ШФК более 5 мин степень очистки фосфорной кислоты снижается за счет перехода катионов железа из сорбента в раствор, что, как мы считаем, связано с глубокими структурными изменениями в решетке клиноптилолита при его обработке более концентрированной соляной кислотой. По-видимому, обработка природного цеолита 3N соляной кислотой приводит к ослаблению связей $\text{Fe}-\text{O}$, в результате при более длительном (20 мин) контакте сорбента с ШФК происходит их разрыв с выделением Fe^{3+} в раствор, т. е. процесс очистки ШФК по железу полученным сорбентом желательно проводить в течение 5–7 мин.

Очистка ШФК от катионов алюминия модифицированными цеолитами протекает интенсивно в первые 5 мин после их внесения в кислоту. Содержание алюминия в растворе ШФК, очищаемом активированным 2N соляной кислотой цеолитом, по мере увеличения времени процесса возрастает. Это можно объяснить тем, что при активации цеолита соляной кислотой слабой концентрации (2N HCl) протекает неглубокий процессdealюминирования, т.е. идет неполное удаление алюминия из цеолита. Поэтому при

контакте сорбента с ШФК с длительностью процесса катионы алюминия переходят из клиноптилолита в раствор.

Активация цеолита 3N соляной кислотой увеличивает сорбционную способность цеолита по отношению к катионам алюминия. В результате с увеличением времени контакта адсорбента с ШФК остаточное содержание алюминия уменьшается. Так, за 20 мин процесса содержание Al^{3+} снижается до 0,0032%, а за 30 мин – до 0,0027%, т. е. в 3,0–3,5 раза по сравнению с его исходным количеством в ШФК (0,0095%). Степень очистки ШФК от алюминия повышается до 66,3–71,6%. По-видимому, при обработке цеолита более концентрированной соляной кислотой (3N HCl) происходит глубокое dealюминирование клиноптилолита с появлением дополнительных свободных центров, на которых сорбируется ион Al^{3+} , что обеспечивает высокую степень очистки ШФК от алюминия (см. таблицу).

Что касается двухвалентных металлов-примесей кальция и магния, то для них более эффективным модификатором цеолита является 2N соляная кислота. Так, при внесении в ШФК сорбента, модифицированного 2N соляной кислотой, за 10 мин перемешивания содержание кальция в растворе снижается до 0,0629% и магния до 0,0057%, а цеолита, обработанного 3N соляной кислотой, – соответственно до 0,0786 и 0,0103%, т. е. первый сорбент очищает ШФК от катионов двухвалентных металлов в большей степени. Возможно, что при активации цеолита менее концентрированной соляной кислотой декатионирование протекает в большей степени, чем dealюминирование, и полученный сорбент обладает избирательной сорбционной способностью к катионам Ca^{2+} и Mg^{2+} по сравнению с цеолитом, обработанным 3N соляной кислотой. Таким образом, меняя условия активации цеолита (нормальность соляной кислоты), можно усилить сорбционные свойства сорбента по отношению к двухвалентным металлам.

Для выяснения структурных изменений в модифицированном цеолите, происходящих в процессе сорбции, сняты ИК-спектры образцов, выделенных из ШФК в оптимальных условиях (10 мин перемешивания ШФК с цеолитом).

Сравнение ИК-спектров отработанных и модифицированных цеолитов показало, что большинство образовавшихся при активации максимумов,

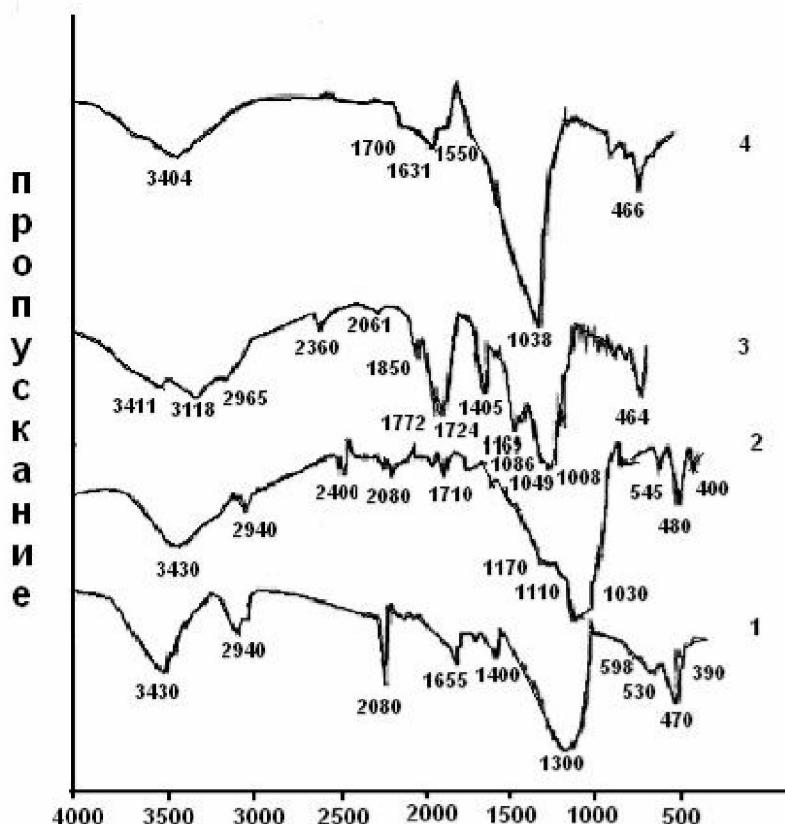


Рис. 2. ИК-спектры цеолита до и после сорбции: 1 – активированный 2N HCl; 2 – активированный 2N HCl после сорбции; 3 – активированный 3N HCl; 4 – активированный 3N HCl после сорбции

связанных с образованием дополнительных каналов, пор и активных центров в структуре цеолита, в результатеdealюминирования (активация) исчезают. В процессе сорбции активированным цеолитом происходят ионные замещения и заполнения каналов и пор (рис. 2).

Это отражается в увеличении интенсивности частот в области 300–500 см⁻¹, соответствующих деформационным колебаниям TO_4 . Так, на ИК-спектрах образцов, выделенных из ШФК, увеличивается интенсивность полос поглощения 590 и 595 см⁻¹, относящихся к колебаниям Si–O–Al-связей, что, вероятно, связано с ионообменом активных H^+ -центров, образовавшихся в процессе активации цеолита, на катион Al^{3+} с большим зарядом из кислоты. Кроме того, заметно возрастает интенсивность частот 1030 и 1049 см⁻¹, характеризующих внутритетраэдрические колебания Si–(Al)–O–связи, с одновременным небольшим смещением их максимумов, что также обусловлено ионообменом катионов с меньшим зарядом на катионы с большим зарядом, протекающим при контакте модифицированного цеолита с ШФК.

Наиболее заметные изменения ИК-спектра в этой области наблюдались в спектре отработан-

ного цеолита, активированного 3N соляной кислотой (рис. 1, кривая 4).

Очень широкая и сильная полоса поглощения с тремя компонентами расщепления на конце у 1008, 1049 и 1086 см⁻¹ на ИК-спектре модифицированного 3N соляной кислотой цеолита (кривая 3) после контакта с ШФК становится заметно уже и переходит в одну высокоинтенсивную частоту с максимумом 1038 см⁻¹. Это обусловлено ионообменом катионов меньших размеров на катионы больших размеров, а также, вероятно, внедрением катионов двух- и трехвалентных металлов в образовавшиеся при активации природного цеолита пустоты и каналы кристаллической решетки клиноптилолита, и, возможно, сорбией металлов-примесей на аморфной фазе, образование которой отмечено в процессе обработки цеолита 3N соляной кислотой. Данное предположение подтверждается увеличением сорбционной способности активированного 3N соляной кислотой цеолита по отношению к катионам Fe^{3+} , высокой сорбией алюминия (71,74 %) с попутным извлечением кальция и магния из ШФК.

Область колебаний по внешним связям тетраэдров 1630–1655 см⁻¹ также претерпевает

изменения в процессе сорбции, интенсивность частот поглощения уменьшается, а максимумы смещаются в низкочастотную область 1640 и 1631 см⁻¹. Это подтверждает то, что при контакте модифицированных цеолитов с ШФК происходит заполнение катионами свободных от алюминия мест локализации катионами с меньшим радиусом.

Полосы поглощения в области деформационных колебаний воды 1724, 1772, 1850 см⁻¹, присущие на ИК-спектре цеолита, обработанного 3N соляной кислотой, исчезают в спектре образца выделенного из ШФК, а частота 2060 см⁻¹, относящаяся к поглощению гидроксильных групп молекул воды и присутствующая во всех спектрах цеолитов, заметно уменьшается на выделенных образцах из ШФК. Помимо уменьшения области деформационных колебаний воды также заметно изменяется и область валентных колебаний воды. В спектре модифицированного 2N соляной кислотой цеолита, полученного после очистки ШФК, уменьшается интенсивность полос поглощения 2850, 2950, 3360, 3432 см⁻¹ со смещением на 10–20 см⁻¹ их максимумов по сравнению со спектром образца цеолита до его контакта с фосфорной кислотой. Широкая и интенсивная полоса валентных колебаний H₂O с тремя компонентами 2965, 3118, 3411 см⁻¹ в спектре обработанного 3N соляной кислотой (см. рис. 2, кривая 3) после контакта с ШФК заметно уменьшается, на ней исчезают дополнительные компоненты, и она прописывается на ИК-спектре с интенсивной частотой максимум 3421 см⁻¹.

Эти изменения связаны как с ионообменными процессами, происходящими при очистке ШФК модифицированным цеолитом, так и с заполнением каналов и пор в структуре цеолита катионами металлов-примесей, присущими в фосфорной кислоте.

Таким образом, исследования показали, что модифицирование природного цеолита соляной

кислотой повышает его сорбционную способность к трехвалентным металлам Fe³⁺ и Al³⁺, а также способствует комплексной очистке ШФК вследствие сорбции еще и катионов двухвалентных металлов (Ca²⁺ и Mg²⁺). ИК-спектроскопические исследования кислотообработанных цеолитов до и после сорбции в ШФК показали, что они претерпевают структурные изменения. Показано, что наиболее эффективным сорбентом по отношению к железу является цеолит, модифицированный 3N соляной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

- Султанбаева Г.Ш., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т. Изучение процессов сорбции железа (II) из шламовой фосфорной кислоты цеолитом Шанканайского месторождения // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №6. С. 80-84.
- Султанбаева Г.Ш., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т. Физико-химические исследования цеолита Шанканайского месторождения и изучение процесса сорбции фосфат-ионов // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №6. С. 75-79.
- Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Наука, 1975. С. 213-214.
- Benesi H.A., Jones A.C. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63, N 2. С. 179.
- Курбангалиева Г.В., Кудереева Л., Сарсекова А., Нурибаева Р.К., Утебаева А.Б., Конуспаев С.Р. Кислотное модифицирование природного цеолита // Тр. межд. конф. «Химия и технология удобрений и материалов». Алматы, 2004. С. 144-149.
- Сочеванова М.М. Ускоренный анализ осадочных пород с применением комплексметрии // Тр. ГИН АН СССР. Вып. 184. М.: Наука. С. 82-84.

Резюме

Табиги цеолиттің қышқылдық активациясы сорбенттің Fe³⁺ және Al³⁺ катиондарына сорбциялық қабілетінің арттыруы көрсетілген, бұл ШФК ауыр металдардан тазартуның жогары дәрежесін, сонымен қоса құрамындағы Ca²⁺ және Mg²⁺ катиондарын бөліп алуды қамтамасыз етеді.

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 11.02.06г.