

**ПРОЦЕСС СОРБЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ФОРМ ИОНОВ
ХРОМА (III) И (VI) НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ**

Б.Р.БОКИЕВ, ДЖ.Д.ДАВЛАТМИРОВ, А.Б.БАДАЛОВ

E.mail. ksucta@elcat.kg

Макалада хром III жана хром VI-нын бентонит топурагына сорулуючу процесс каралган.

В статье изложен процесс сорбции хрома III и хрома VI на бентонитовых глинах.

In the article is considered the process of persorption of chrome III and chrome VI on bentonitic clays.

Приоритетным и рациональным направлением развития промышленности в условиях Республики Таджикистан является переход на использование местного минерального сырья. Экстенсивное развитие производства, основанное на использовании местных полезных ископаемых, являющихся поликомпонентными, создает много проблем по охране окружающей среды и водных ресурсов. В этой связи фундаментальное исследование физико-химических и технологических характеристик местных полезных ископаемых имеет важное научно-прикладное значение.

На территории Республики Таджикистан выявлены огромные залежи глинистых сорбентов, в частности бентонитовых глин, обладающих хорошими сорбционными свойствами /1-4/. В то же время производственная потребность многих отраслей промышленности в сорбентах обеспечивается импортным сырьем.

Согласно сведениям, приведенным в /3, 5, 6/, на территории Таджикистана бентонитовые глины, в основном, относятся к отложениям палеогенового возраста, и примерно 80 % их запаса представляют глины монмориллонитового состава. В практическом аспекте наибольшую ценность представляют глинистые адсорбенты с жесткой структурой, так называемой трехмерной, обладающие высокой стабильностью к влиянию температуры, обратимостью процесса адсорбции и десорбции, а также достаточной устойчивостью к воздействию минеральных кислот.

В данной работе приведены результаты исследования процесса сорбции комплексных форм соединений хрома (III) и (VI) на активированных бентонитовых глин Юго-Западного месторождения Таджикистана. Процесс активации природных бентонитовых глин проведен 15-18%-ным раствором соляной кислоты при температурах 360-365 К, согласно литературным сведениям /7/. Образцы глин желтого (А), розового (Б) и серого (В) цветов были измельчены и отсеяны через сито. Результаты изучения физико-химических характеристик образцов приведены в табл. 1.

Результаты эмиссионного, спектрального и силикатного анализов (табл. 2) показали, что образцы исследованных бентонитовых глин по химическому составу близки к монмориллониту.

Таблица 1

Основные физико-химические показатели бентонитовых глин

Образцы	Засоленность	pH 1 г/ 20 вытяжки	Обменная емкость мг/экв/100 г	Набухаемость, %
---------	--------------	-----------------------	----------------------------------	--------------------

			общая	$E_{Ca^{2+}}$ Mg^{2+}	$E_{K^{+}}$ $+Na^{+}$	
А	0	5,72	57,3	36,9	20,4	71,1
Б	0	6,01	54,2	39,6	14,6	67,2
В	0	5,82	59,6	46	13,6	79,8

Таблица 2

Результаты химико-спектрального анализа макросостава бентонитовых глин

Образцы	Содержание оксидов, % масс.					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
А	50,42	22,85	3,52	4,32	5,61	1,09
	52,75	24,31	5,85	5,45		
Б	51,21	17,02	5,45	10,11	10,64	5,44
		17,62	8,42			
В	56,8	18,01	7,28	3,31	3,61	3,95
			9,71			

Результаты анализов показывают, что образцы (А) и (Б) по своим физико-химическим и адсорбционным показателям после солянокислотной активации можно рекомендовать для очистки питьевой воды и стоков химической и текстильной промышленности, а образец (В) можно применять для очистки винных и других пищевых продуктов от ненужных примесей.

Известно, что Cr (III) в водных растворах подвергается гидролизу с образованием гидроксокатионов: $(CrOH)^{2+}$ (4,01 при $t = 25^{\circ}C$); $Cr(OH)_2^{+}$ (6,60); $Cr_2(OH)_2^{4+}$ (2,69); $Cr_2(OH)_3^{3+}$ (8,85 при $20^{\circ}C$); $Cr_4(OH)_4^{6+}$, где в скобках для гидроксокатионов указаны логарифмы константа гидролиза /8/. По данным разных авторов lgPP гидролиза хрома (III) составляет значение от 29,8 до 31,38 /9/. В сорбционных процессах, как известно, эти величины имеют важное значение.

В процессе проведения опытов по изучению сорбции хрома (III) на монтмориллоните и порядка смещения реагентов во всех экспериментах при постоянстве остальных условий выполнялись 3 серии опытов:

а) к исходному слабокислому раствору, содержащему Cr^{3+} монтмориллонит и фоновый электролит, в котором находится осадок носителя, добавляется раствор КОН до нужного значения pH (соосаждение);

б) к раствору, в котором находится осадок носителя монтмориллонит и фоновый электролит, добавляется Cr^{3+} *a⁸ (сорбция на поверхности);

в) в тех же условиях, но без носителя монтмориллонита проводились осаждение гидроксида Cr (III), так и потери его вследствие сорбции стенками сосудов и других причин /9/. Указанный порядок исследования процессов соосаждения позволяет разграничить как само соосаждение, так и совместное осаждение или сорбцию поверхностью носителя. Распределение сорбируемого микрокомпонента (СК) между раствором и осадком определялось по содержанию Cr (III) в центрифугате радиометрическим с помощью радиоактивного изотопа Cr – 51 в жидкостной кювете на установке ПН-16.

Количество носителей бентонитовых глин соответствовало 1г/25 мг, объем 51 Cr, раствора – 50 мл, концентрация $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Отделение от осадка проводилось центрифугированием с ускорением 4500-5000. Измерение pH проводилось на pH-метре Эв-74 с ошибкой не более 0,05. В качестве фоновых электролитов использовались

растворы KNO_3 , NH_4KCO_3 , температура среды $20\text{-}25^\circ\text{C}$, время соприкосновения раствора с осадком – 30 мин. Соосаждение 51Cr (III) на монтмориллоните в I молярном растворе HCl начинается при значениях pH , совпадающих с началом гидролиза хрома (III), то есть при $\text{pH} = 2,85$ и является полным в интервале $\text{pH} = 4,5\text{-}12$ (рис. 1).

Сорбция и соосаждение $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Cr (III) на бентонитовых глинах в I моль KNO_3 протекает аналогично (рис. 1).

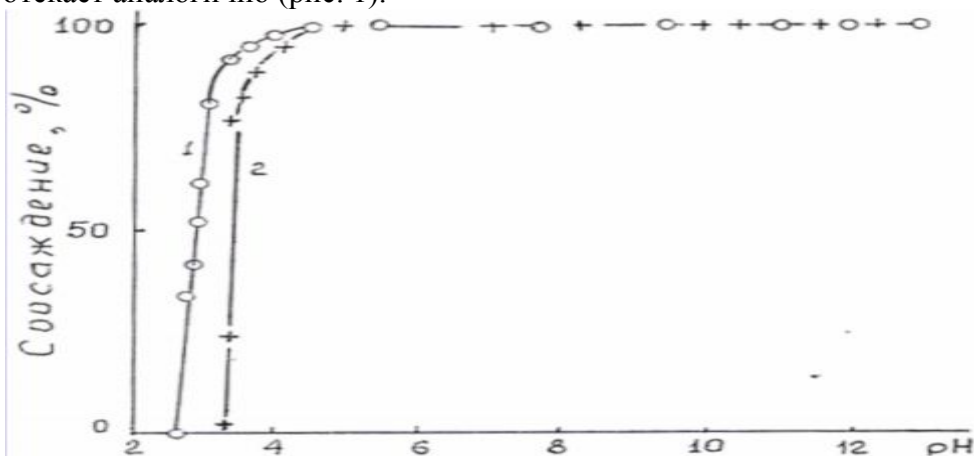


Рис. 1. Соосаждение $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л 51Cr (III) в молярном растворе KCl на монтмориллоните: 1 – соосаждение; 2 – сорбция

Полученные данные можно объяснить протеканием следующих процессов. В кислой среде при $\text{pH} > 3$ начинается гидролиз хрома (III) с образованием преимущественного иона CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, что подтверждается расчетами долей гидролизных форм с увеличением pH среды (рис. 2).

Сорбция хрома (III) на монтмориллоните начинается только тогда, когда в растворе появляется гидроксокатионы.

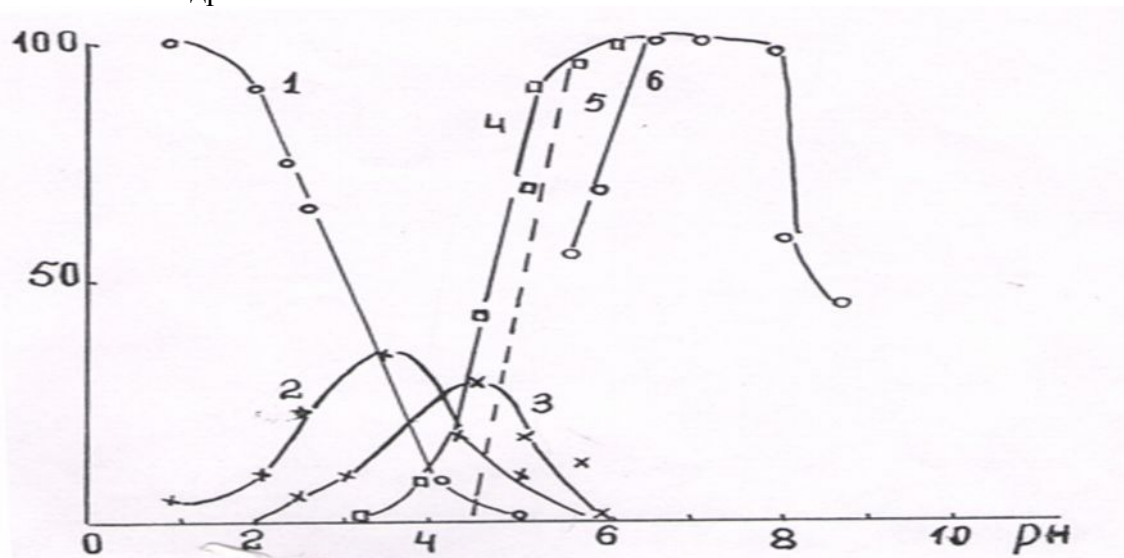
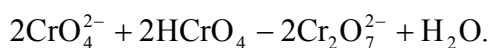


Рис. 2. Распределение ионов Cr^{3+} в зависимости от pH : 1, 2, 3, 4 – Cr^{3+} ; CrOH^{2+} ; $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$; $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$; 5 – осаждение гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$; 6 – соосаждение Cr (III) на монтмориллоните

В растворах с участием ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ в зависимости от концентрации ионов хрома и кислотности раствора возможно образование анионов CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, между которыми существует подвижное равновесие:



(1)

Исходя из вышеуказанного равновесия, следует ожидать, что изменение состояния Cr (VI) в растворе и ее равновесие может привести к изменению характера сорбции хрома (VI) на бентонитовых глинах.

Сорбция хрома (VI) изучалась в зависимости от условий, в которых изменялось состояние ионов хрома от его концентрации, солевого фона, и влияния химического состава, структуры и пористости природного адсорбента типа монтмориллонита в широком интервале pH среды (2,5-7,5). Нами была сделана попытка идентифицировать формы анионов хрома (VI) по их спектрам в УФ и видимой областях. Выяснилось, что для монохромата характерны два максимума поглощения при 260 и 365 нм, а для бихромата характерен один максимум – при 298 нм. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре UV VIS при толщине поглощающего слоя $L = 1,00$ см.

Среду раствора измеряли на pH-метре Эв-74. Распределение хромат-ионов между раствором и осадок контролировались фотометрически окрашенным комплексом хрома с дифенилкарбазидом [10]. Раствор хромата необходимой концентрации приливали к раствору, в который ранее вводился 1г/25 мг монтмориллонит при заданном pH (сорбция), что позволяет сохранить форму анионов.

В проведенных экспериментах концентрации хрома (VI) изменялась в пределах от $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH исходного раствора хромата был равен 7,8.

Сорбции иона CrO_4^{2-} при концентрации его $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в KNO_3 на монтмориллоните практически отсутствуют (рис. 3) во всем изученном интервале pH.

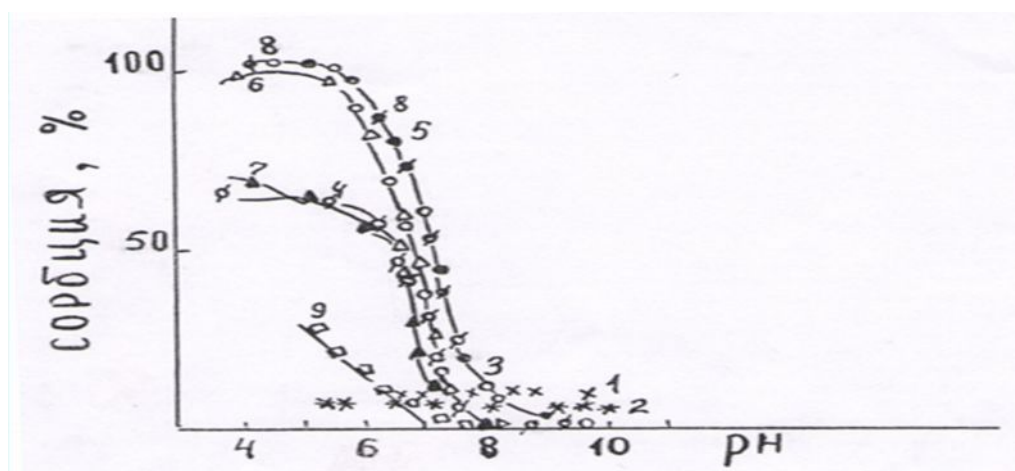


Рис. 3. Зависимость сорбции хрома (VI) от концентрации его и состава солевого фона при pH на монтмориллоните: 1, 2 – pH=8 М KNO_3 , $C_{\text{Cr}}=4,5 \cdot 10^{-5}$ М, 3, 4 – pH=9-3,5 М KNO_3 , 5, 6, 7 – М NaNO_3 , $C_{\text{Cr}}=4,5 \cdot 10^{-5}$ М, 8, 9 – М NH_4NO_3

Спектр поглощения исходного раствора идентичен спектру иона CrO_4^{2-} и хорошо согласуется с литературными данными. Следовательно, сорбция отсутствует, если в растворе находится до 7,5 в растворе, по-видимому, устанавливается равновесие (1). При отстаивании этого раствора в течение 10 суток pH не изменялся. Спектр раствора при pH 7,5, содержащий полосы поглощения при 260 и 365 нм, также соответствует монохромату (рис. 3).

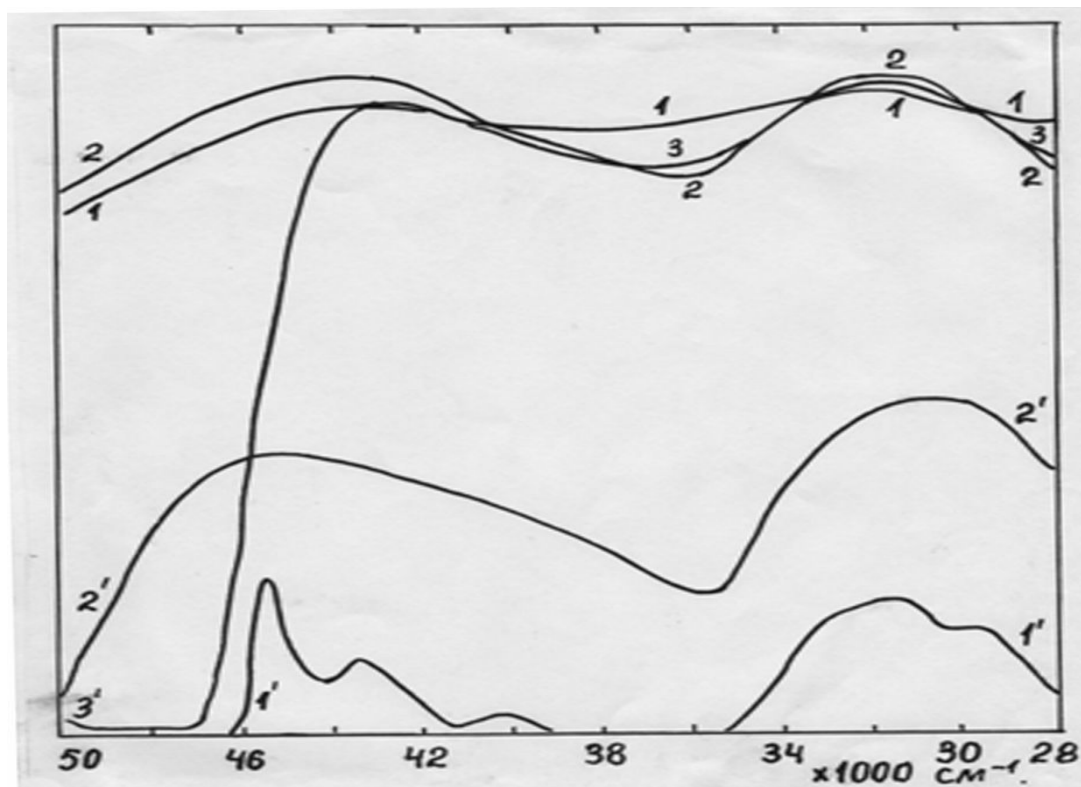


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплексных форм хрома (VI) в ультрафиолетовой области: до сорбции: 1 – рН=2,5; 2 – рН=5; 3 – рН=7,5; после сорбции: 1' – рН=2,5; 2' – рН=5; 3' – рН=7,5

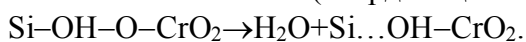
Сорбция хрома при концентрации $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в моль. KNO_3 наблюдается в интервале рН 8-4 (рис. 3), при этом в интервале рН 4-6,5 происходит полное извлечение хрома из раствора (концентрирование).

Изменение состава фонового электролита не сказывается на величине сорбции хрома (рис. 3). Однако сорбция в растворах KCl , NaCl несколько меньше, чем в нитратах. Следует отметить, что равновесие между ионами CrO_4^{2-} , HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зависит, прежде всего, от рН среды, поэтому влияние катионов, K^+ , Na^+ , NH_4^+ и анионов Cl^- и NO_3^- не сказывается на сдвиге равновесий и величине сорбции.

С целью сопоставления сорбции с состоянием ионов Cr(VI) в изученных условиях нами по константам диссоциации H_2CrO_4 и образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [9] по уравнению баланса рассчитано распределение анионов в зависимости от рН и концентрации хрома (рис. 4). С увеличением концентрации хрома с $4,5 \cdot 10^{-5}$ м до $2,5 \cdot 10^{-4}$ м доля диантрона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ возрастает, доля H_2CrO_4 уменьшается. При сопоставлении расчетных данных по состоянию хрома (VI) в растворе и результатов измерения сорбции видно, что с возрастанием доли $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ сорбция уменьшается, это хорошо согласуется с литературными данными.

Таким образом, на основании спектрофотометрических исследований, расчетных данных по распределению форм анионов Cr(VI) и сорбции можно дать характеристику сорбируемости анионных форм хрома (VI). Ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ не сорбируются на монтмориллоните ни по координационному, ни по ионообменному механизму. Сорбируемой формой хрома (VI) является H_2CrO_4 . Процесс сорбции, по нашему

мнению, обусловлен взаимодействием формы H_2CrO_4^- сортируемого компонента с образованием мостиковой (координационной связи между ними по схеме):



Это объяснение дополнительно подтверждается отсутствием сорбции координационной – насыщенных ионов CrO_4^{2-} и CrO_7^{2-} , не способных к образованию мостиковой связи.

Список литературы

1. Мачобели Г.А. Месторождения бентонитовых глин СССР и их связь с вулканизмом // Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые. – М.: Наука, 1965.
2. Кариев А.Р., Бабаев В.С. Бентонитовые глины палеогена Юго-Западного Таджикистана и возможности их практического использования // Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ. матем., хим. и геологич. наук, 1991, № 3. – С.23-28.
3. Кариев А.Р. Бентониты Таджикистана в народном хозяйстве. – Душанбе, 1997. – С.7-17.
4. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 512 с.
5. Бабаев В.С., Кариев А.Р. Химический состав бентонитов палеогена Таджикской депрессии // Докл. АНРТ, 1991, т.34. – С. 439-442.
6. Дробинина Н.Х. Перспективы поисков бентонитов и солеустойчивых глин в Юго-Западном Таджикистане и экономическая эффективность их применения. – Душанбе, 1973. – 46 с.
7. Мирсаидов У.М., Рузиев Д.Р., Эмомов К.Ф. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения воды // Докл. АНРТ, 2005, т.48, № 9-10. – С.52-57.
8. Бурков К.А., Зиневич Н.И., Лилич Л.С. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 13. 1250 (1970).
9. Cuboli A. O. Hebert. Tallan. R. Cote P.A. Helv chem. acte. 5. 1229 (1970).
10. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. – М.: Мир, 1964.