УДК 544.726+54-36

И.З. Журавлев, Л.С. Рандаревич, В.В. Стрелко, Н.М. Патриляк, Т.А. Шапошникова СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Mg-Fe (III)

Синтезированы и подвергнуты термообработке (331, 379, 453 и 546 °С) слоистые двойные гидроксиды Mg-Fe (III) (СДГ). Изучена возможность восстановления их кристаллической структуры после прокалки путем регидратации в воде, насыщенной CO₂. Установлено, что при термообработке лишь при 331, 379 °С с последующей регидратацией кристалличность слоистых двойных гидроксидов восстанавливается. В ряду изученных эти "реконструированные" образцы имеют максимальные удельные поверхности (150, 120 м²/г соответственно) и сорбцию анионов фосфата и хромата; вызывают минимальное подщелачивание равновесных растворов с наименьшим вымыванием ионов магния. С использованием TG-DTA термического анализа определены особенности термического разложения исходного СДГ.

Слоистые двойные гидроксиды типа гидроталькита, благодаря широким возможностям их темплатирования и варьирования химического состава, в настоящее время считаются весьма перспективными материалами не только для анионообменной адсорбции, но и как твердые щелочные катализаторы [1—4]. По структуре гидроталькит является аналогом природного слоистого гидроксида магния — брусита. Состав СДГ можно выразить формулой:

 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_{2}]^{x+}[X^{m-}_{x}/_{m}\cdot nH_{2}O]^{x-},$

где $M^{II} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+},...; M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+},$ Fe³⁺,...; $X^{m-} = CO_3^{-2-}, NO_3^{-}, CI^{-}, SO_4^{-2-},...; 0.20 \le x \le 0.33$, коэффициент *x* отражает отношение $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

В слоистых участках (ламелях) гидроталькита ионы M²⁺ и M³⁺ октаэдрически координированы по кислороду и статистически расположены в плоскостях слоев. За счет ионов M³⁺ слои приобретают избыточный положительный заряд, что отображает формула [М^{II}_{1-х}М^{III}_x(OH)₂]^{х+}. Этот заряд обычно компенсируется различными анионами в межслоевом пространстве, а межслоевой состав можно выразить формулой $[X^{m-}_{x/m} nH_2O]^{x-}$. За счет интеркалированных в межслоевое пространство анионов в гидротальките может быть увеличено межслоевое расстояние по сравнению со структурой брусита [5]. Анализируя известные из литературы свойства СДГ [3, 6] и принимая во внимание наши собственные исследования, становится очевидным, что на основе СДГ возможно получить анионообменники для эффективной очистки природных и сточных вод от нежелательных анионных примесей, таких как арсенат, хромат, фосфат и даже от гуминовых кислот [7].

Очевидно, что с экологической и медицинской [4] точек зрения наиболее перспективны СДГ, имеющие в своем составе не токсичные ионы Мд и Fe (III), и именно поэтому исследованиям свойств этих материалов посвящена данная работа. Насколько нам известно, такие материалы до сих пор находятся лишь в стадии разработки и активных исследований из-за определенных сложностей, возникающих при их получении. Прежде всего необходимо отметить то обстоятельство, что СДГ являются весьма мягкими материалами, которые получают в виде тонкого порошка или непрочных агрегатов (мокрая глина), и для эффективного технологического применения желательно было бы их гранулировать или осаждать на носителях, либо наполнять ими некоторые полимеры. Кроме того, гидролитическая устойчивость СДГ на основе гидроксидов магния невелика, поскольку растворимость самого Mg(OH)₂, по данным [8], составляет около 16 мг/л в пересчете на MgO. По данным того же источника растворимость основного карбоната магния еще выше, а присутствие в СДГ гидроксида железа (III) не всегда стабилизирует матрицу в достаточной степени. К тому же мы обнаружили, что при синтезе СДГ путем нейтрализации щелочью или карбонатами исходных растворов солей в межслоевом пространстве окклюдируется небольшое количество щелочи, которое при ионном обмене медленно десорбируется, переходя в равновесный раствор, существенно повышая его равновесное рН. К сожалению, в литературе эти чрезвычайно важные для синтеза эффективных анионитов на основе СДГ

© И.З. Журавлев, Л.С. Рандаревич, В.В. Стрелко, Н.М. Патриляк, Т.А. Шапошникова, 2009

вопросы практически не обсуждаются.

В качестве объекта исследования мы выбрали СДГ на основе гидроксидов Mg-Fe (III), с атомным соотношением 3:1, интеркалированные карбонатными анионами. Для синтеза этого материала использовали несколько измененную нами методику из статьи [9]. Синтез проводили следующим образом. К раствору 43.2 г Na₂CO₃ в 1600 см³ дистиллированной воды при перемешивании одновременно приливали два раствора. Первый раствор содержал 400 см³ 2 М MgCl₂, 133.3 см³. 2 М FeCl₃ и 268 см³ дистиллированной воды. Второй раствор содержал 188.3 см³ 8.5 М NaOH и 811 см³ дистиллированной воды. После приливания растворов образовывалась густая суспензия кремового цвета, которая затем гомогенизировалась перемешиванием на мешалке еще 15 мин. После гомогенизации закрытый стакан с суспензией помещали на кипящую водяную баню и выдерживали на протяжении 2 ч. Обработанный на водяной бане конечный продукт представлял собой объемный осадок кремового цвета, который отфильтровывали и отжимали под вакуумом на воронке Бюхнера от маточного раствора (рН 9.36), а затем промывали 5 дм³ дистиллированной воды. Полученный отжатый осадок высушивали на противне из нержавеющей стали в сушильном шкафу при 65 °С в течение 20 ч.

Известно, что слоистый гидроксид Mg-Fe (III) в хлоридной форме, то есть содержащий в качестве компенсирующих только хлорид-анионы, имеет недостаточное межслоевое расстояние, а потому не очень пригоден для транспорта и адсорбции крупных оксо-анионов, таких как хромат, арсенат, фосфат [3]. Поэтому для расширения межслоевого пространства обычно используют интеркалирование оксо-анионами, наиболее подходящим из которых считается карбонат-анион. Интеркалированные анионы удерживаются в межслоевом пространстве за счет слабых электростатических взаимодействий с катионами М³⁺ слоев СДГ. Экспериментально обнаружена малая подвижность некоторых видов анионов в межслоевых промежутках этих гидроталькитоподобных соединений. Этим свойством обладают и анионы CO₃²⁻ [10]. Они легко вытесняют из межслоевого пространства другие анионы [11, 12], однако сами мало склонны к ионообменному замещению [13]. Такой результат может быть связан с тем, что ионы СО3²⁻ вступают в ионный обмен с ОН⁻-группами, фиксированными на поверхности слоев [5].

Иными словами, анионный обмен в СДГ в нашем случае, по-видимому, происходит практически в полной мере за счет других анионов межслоевого пространства, например NO_{3^-} , СГ, и, может быть, в незначительной степени, за счет ОН⁻-групп гидроксидных слоев.

И здесь представляется необходимым отметить, что в целом ряде статей, посвященных синтезу и ионному обмену на СДГ типа Mg-Al, Mg-Fe (III), для увеличения поглотительной способности материалов используется термообработка [14 -17]. По мнению авторов этих работ, термообработка необходима для увеличения межплоскостного промежутка за счет десорбции воды, удаления карбонатных анионов, а в ряде случаев и частичного разложения гидроксидов матрицы до оксидов. Так, при температурах термообработки около 400 °C и выше происходит полное разложение карбоната и частичное разложение гидроксидов. После термообработки СДГ обрабатывались водой (в некоторых случаях при кипячении [15]). Для "реконструкции" структуры СДГ здесь используется так называемый эффект памяти. Его суть заключается в способности термообработанных СДГ при регидратации восстанавливать первоначальную гидроталькитоподобную структуpy [14, 16].

Поэтому для исследования вопроса об увеличении гидролитической устойчивости и придания синтезированным нами СДГ необходимых ионообменных свойств мы также применили термообработку при температурах 331, 379, 453, 546 °C. По литературным данным [14—17], если температура термообработки СДГ превышает температуру разложения карбоната, то при последующей "реконструкции" в воде образующийся СДГ имеет межплоскостной зазор уже меньший, чем необходимо для сорбции крупных оксо-анионов.

Термическое разложение нашего исходного, не термообработанного СДГ в первом приближении можно разделить на две стадии (рис. 1). Первой стадии в диапазоне температур 25—170 °C соответствуют два слабых эндотермических пика при 65 и 150 °C. Очевидно, что здесь происходит удаление физически адсорбированной воды из межслоевого пространства и с поверхности кристаллитов с общей потерей массы порядка 5 %. Вторая стадия термического разложения в диапазоне температур 170—400 °C характеризуется четырьмя эндотермическими пиками: двумя интенсивными при ~200 и 400 °C и двумя меньшей интенсив-



Рис. 1. ТС-DTА кривые исходного Mg и Fe (III) СДГ в диапазоне температур 25—600 °С.

ности при ~350 и 450 °C. На этой стадии удаляются компенсирующие анионы из межслоевого пространства (хлорид, карбонат) и частично разлагается Mg–Fe (III) гидроксидная матрица до оксидов, причем прокалка до температуры 400 °C вызывает потерю приблизительно 95 % от всей потери массы образцом. Такое поведение при нагреве в целом согласуется с данными аналогичных исследований [3, 10].

Авторы статьи [16] термообрабатывали при 500 °С в течение 7 ч Мg-Fe (III) СДГ в карбонатной форме, что вызвало полное удаление карбонат-анионов. После термообработки этот материал был "реконструирован" кипячением в воде, что привело лишь к частичному, незначительному восстановлению кристаллической структуры СДГ, а сам материал, по-видимому, уже не содержал карбонат-анионов. Мы после термообработки провели дополнительное насыщение карбонатом синтезированных нами СДГ, как это предлагается, например, в статьях [15, 17]. Поскольку конечной целью нашего исследования является создание эффективного анионита, прежде всего, для очистки питьевой воды от анионных примесей, а природные пресные воды, как правило, содержат карбонаты (гидрокарбонаты), то очевидно, что анионит, работая в режиме динамической сорбции (в колонке), достаточно быстро перейдет в карбонатную форму. Это обстоятельство заставляет нас уделить особое внимание именно карбонатному Mg-Fe (III) СДГ. Зная свойство СДГ окклюдировать щелочь, мы для перевода в карбонатную форму, позаимствовав из указанных выше статей сам принцип, использовали вместо карбоната натрия обработку углекислым газом. Это должно было исключить дополнительное подщелачивание. Обработку проводили, заливая навески термообработанного при разных температурах сорбента различными объемами насыщенной CO_2 дистиллированной воды. После такой регидратации в течение 48 ч воду сливали, а сорбенты высушивали до постоянного веса при температуре 65 °C.

Мы исследовали влияние термообработки на деградацию и возможность последующей реконструкции СДГ структуры наших сорбентов при регидратации. Четыре образца сорбента после сушки при 65 °С дополнительно термообрабатывали при 331, 379, 453 и 546 °С в течение 2 ч. Рентгенофазовый анализ образца, высушенного при 65 °С, и четырех термообработанных образцов (рис 2) показал, что после сушки (65 °С) гидроталькитная структура хорошо выражена с четким узким сигналом (003), который соответ-



Рис. 2. Дифрактограммы исходного (65 °C) (1) и термообработанных образцов Mg и Fe (III) СДГ: 2 — 331; 3 — 379; 4 — 453; 5 — 546 °C.

ствует базальной плоскости с межплоскостным расстоянием 7.8029 Å. По данным статьи [9], присутствие примесного гидроксида магния в СДГ приводит к некоторому уширению сигнала базальной плоскости 003 и уменьшению его относительной амплитуды, которая тем меньше, чем выше концентрация означенной примеси. Для нашего исходного образца узкий сигнал базальной плоскости с большой амплитудой свидетельствует об отсутствии примесного гидроксида магния. Однако уже при температуре термообработки 331 °C СДГ структура полностью деградирует и базальный сигнал (003) вовсе не проявляется. При еще более высокой температуре термообработки 379 —546 °С появляются сигналы, соответствующие оксидам магния и железа, кристалличность которых улучшается с ростом температуры термообработки. При рассмотрении рентгенограмм всех образцов после их регидратации в воде видно, что чем выше температура предшествовавшей регидратации термообработки, тем в меньшей степени происходит восстановление структуры СДГ (рис. 3). Так, у образцов, "реконструированных" после термообработки при 331 и 379 °С, СДГ-сигнал базальной плоскости (003) весьма четок и имеет самую большую амплитуду. Для реконструирован-



Рис. 3. Дифрактограммы реконструированных в воде, насыщенной CO₂, образцов Mg и Fe (III) СДГ (65 °C) (1) и термообработанных: 2 — 331; 3 — 379; 4 — 453; 5 — 546 °C.



Рис. 4. Зависимость вымывания ионов магния из сорбентов дистиллированной водой (1) и значения pH соответствующих равновесных растворов (2) для разных температур термообработки сорбентов.

ного образца при 453 °C кристалличность СДГ уже выражена слабо, а после термообработки при 546 °C регидратация и насыщение CO_2 практически не изменяют вид исходной рентгенограммы, то есть реконструкция не происходит.

Помимо изменения кристаллической структуры образцов сорбентов, после термообработки мы определили также и изменение их удельных поверхностей, которые оказались равными 66 M^{2}/Γ (65 °C); 150 M^{2}/Γ (331 °C); 49 M^{2}/Γ (453 °C); 37 м²/г (546 °C). Как видим, удельная поверхность образцов резко возрастает до максимального значения при 331 °C, а затем так же резко убывает при дальнейшем повышении температуры термообработки. Интересно было установить взаимосвязь между подщелачиванием "реконструированными" сорбентами дистиллированной воды и вымыванием из них при этом ионов магния. В доступной нам литературе такие исследования отсутствуют. Построив на одном графике подщелачивание дистиллированной воды образцами СДГ с различной термообработкой и вымывание при этом из них ионов магния (рис. 4), можно видеть, что оба этих параметра меняются симбатно. При температуре термообработки 331 °С ионы магния практически не вымываются, а равновесное значение рН минимально (9.25). Иными словами, этот образец наиболее привлекателен с точки зрения ионообменной очистки водных растворов.

В этой связи мы исследовали на синтезированных СДГ ионообменную сорбцию анионов фосфата и хромата. Наибольшее поглощение найдено для образцов с наибольшими удельными поверхностями (331, 379 °С — соответственно 150 и 121 м²/г), причем сорбция хромата во всех случаях значительно хуже, чем фосфата (рис. 5, 6). Так, для образца (379 °С) сорбция фосфата достигает 0.25 ммоль/г, а сорбция хрома для того же образца составляет всего лишь 0.068 ммоль/г.

В итоге можно заключить, что термообработка Mg–Fe (III) СДГ является достаточно эффективным методом регулирования не только кристаллической структуры образцов, но и их пористости и анионообменных свойств. Найдено, что после термообработки при температурах порядка 330—379 °C образцы восстанавливают свою слоистую структуру при регидратации, приобретают максимальную удельную поверхность и наилучшие анионообменные свойства. К тому же, после термообработки при указанных температурах оказывается минимальным как вымывание ионов



Рис. 5. Изотермы сорбции ионов фосфата из раствора дигидрофосфата натрия на фоне 0.1 NaCl (Ж:T=100) сорбентами с температурами термообработки: *I* — 379; 2 — 331; 3 — 453; 4 — 546 °C.



Рис. 6. Изотермы сорбции ионов хромата из раствора бихромата калия на фоне 0.1 М NaCl ((:T=100) сорбентами с температурами термообработки: 1 - 379; 2 - 331; 3 - 453; 4 - 546 °C.

магния в равновесный раствор, так и подщелачивание последнего. Принимая во внимание, с одной стороны, экологичность, технологичность в изготовлении и дешевизну, а с другой, способность эффективно очищать водные растворы от примесей нежелательных оксо-анионов, можно прогнозировать перспективность использования Mg– Fe (III) СДГ для водоподготовки, в том числе и финишной очистки питьевой воды.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та термооброблено (331, 379, 453 та 546 °C) подвійні гідроксиди Mg–Fe (III) з пошаровою будовою (ППГ). Вивчено можливість відновлення їх кристалічної будови після прокалки шляхом регідратації у воді, насиченій CO_2 . Знайдено, що регідратація у воді, насиченій CO_2 , після термообробки лише при температурах 331 та 379 °C відновлює вихідну кристалічність подвійних гідроксидів. Такі "реконструйовані" зразки мають максимальні питомі поверхні (150.120 м²/г відповідно) та сорбцію аніонів фосфату та хромату, а також менше за інших збільшують лужність рівноважних розчинів, при мінімальному вимиванні йонів магнію. З використанням TG-DTA термічного аналізу визначено особливості термічного розкладу вихідного ППГ.

SUMMARY. Double layered hydroxides Mg–Fe (III) (LDH) have been synthesized and modified with thermal treatment (331, 379, 453, 546 °C). Reconstruction of the initial LDH structure by rehydratation has been investigated. It was found that reconstruction by rehydratation took place only for samples which have been thermally treated at 331, 379 °C. Such reconstruction samples posses the highest specific surface areas (120, $150 \text{ m}^2/\text{r}$), the biggest sorption of phosphate and chromate anions and the smallest release of magnesium anions. Using TG-DTA thermal analysis the decomposition features of the initial LDH were established.

- 1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. -1991. -11. -P. 173—301.
- Kopka H., Beneke K., Lagaly G. // J. Colloid Interface Sci. -1988. -123. -P. 427—436.
- 3. Satoko Tuzuka, Ramesh Chitrakar, Akinari Sonoda et. al. // J. Green Chem. -2004. -6. -P. 104-109.
- 4. Tammaro L., Costantino U., Bolognese A. et. al. // International J. Antimicrobial Agents. -2006. -29. -P. 417-423.
- 5. Нагорный О.В., Вольхин В.В., Соколова М.М. и *др.* // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 3. -С. 540—544.
- 6. Seida Y., Nakano Y. // Water Res. -2002. -5. -P. 1306-1312.
- Vresten S., Maes A. // Appl. Clay Sci. -2008. -38, № 3-4. -P. 237—248.
- 8. Бойтон Р.С. Химия и технология извести. Москва, 1972.
- 9. Grace S. Thomas, P. Vishny Kamath // J. Chem. Sci. -2006. -118, № 1. -P. 127—133.
- 10. Gutman N., Muller B. // J. Solid State Chem. -1996. -122, № 1. -P. 214.
- 11. Delmas C., Borthomieu Y. // Ibid. -1993. -104,-№ 1. -P. 345.
- Kaneyoshi M., Jones W. // Chem. Phys. Lett. -1998.
 -296. -P. 183.
- 13. Mendiboure A., Schullhorn R. // Rev. Chim. Miner. -1986. -23. -P. 819.
- Odair P. Ferreira., Oswaldo L. Alves., Daniel X. Gouveira et. al. // J. Solid State Chem. -2004. -177. -P. 3058—3069.

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2009. Т. 75, № 1

- 15. Приходько Р.В., Сычев М.В., Астрелин И.М. и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, № 10. -С. 1573—1578.
- 16. Das J., Patra B. S., Baliarsing N. et. al. // J. Colloid

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев Interface Sci. -2007. -316. -P. 216-223.

17. Романова И.В., Лозовский А.В., Стрелко В.В. // Химия и технол. воды. -2005. -27, № 4. -С. 313—320.

Поступила 11.03.2008

УДК 544.77:661.185-3

М.Ю. Трифонова, С.В. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследованы адсорбция на межфазной границе раствор—воздух и мицеллообразование (агрегирование) в водных растворах смесей поверхностно-активных веществ: неионогенное—катионное (оксиэтилированный нонилфенол—N-цетилпиридиний бромистый) и анионное—катионное (додецилсульфат натрия—N-цетилпиридиний бромистый). В изученных системах установлены эффекты синергизма по отношению к агрегированию и, для некоторых смесей, по отношению к снижению поверхностного натяжения, преобладание более активных компонентов в смешанных агрегатах и адсорбционных слоях на межфазной границе раствор—воздух. Установлено резкое уменьшение снижения поверхностного натяжения (антагонизм) в системе анионное катионное поверхностно-активное вещество при преобладании в ней везикул. Обсужден механизм взаимодействия неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ в водных растворах.

Активное исследование систем, содержащих широко используемые на практике смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), обусловлено неаддитивностью свойств этих систем [1-5]. Такое неидеальное поведение принято связывать с наличием специфических взаимодействий между молекулами (ионами) ПАВ разных типов. Предварительное изучение свойств смесей ПАВ позволяет эффективно использовать их для управления процессами, протекающими в дисперсных системах. В теоретическом аспекте подобные исследования играют важную роль в моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ, а также в описании и объяснении различных коллоидно-химических процессов, связанных с присутствием ПАВ (адсорбции, смачивания, солюбилизации и др.) [4, 5].

В то же время анализ литературы свидетельствует об отсутствии четких представлений о механизме взаимодействия в бинарных смесях неионогенного (НПАВ) и катионного ПАВ (КПАВ). Кроме того, у исследователей нет единого мнения о взаимосвязи между фазовым состоянием и поверхностным поведением смесей анионное—катионное ПАВ (АПАВ—КПАВ). Поэтому данная работа посвящена изучению бинарных смесей двух типов: неионогенное—катионное (НПАВ—КПАВ) и анионное—катионное (АПАВ—КПАВ). Применен известный подход Рубина–Розена [6, 7], опирающийся на данные измерений поверхностного натяжения (σ) индивидуальных ПАВ и их смесей. Он позволяет количественно проанализировать состав и термодинамические характеристики смешанных мицелл и смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор—воздух в системах бинарных смесей ПАВ.

В работе были использованы N-цетилпиридиний бромистый (ЦПБ) марки ч., оксиэтилированный нонилфенол — $A\Phi_9$ -10 (C₉H₁₉C₆H₄O-(C₂H₄O)₁₀H), содержащий 99 % основного вещества, и предварительно однократно перекристаллизованный додецилсульфат натрия (ДДСН) марки ч. Растворы готовили на бидистиллированной воде, рН 6.5. Растворы индивидуальных ПАВ готовили в следующих интервалах концентраций: ЦПБ — 4.6·10⁻⁵–3.3·10⁻³; $A\Phi_9$ -10 — 9.3·10⁻⁶–1.2· 10⁻³; ДДСН — 3.7·10⁻⁴–3.8·10⁻² М. Смеси $A\Phi_9$ -10 —ЦПБ и ДДСН—ЦПБ изучены в концентрационных пределах 7.3·10⁻⁶–2.9·10⁻³ и 2.35·10⁻⁶–1.2· 10⁻² М соответственно. Мольная доля (α) НПАВ

© М.Ю. Трифонова, С.В. Бондаренко, Ю.И. Тарасевич, 2009