Сорбция ионов вольфрама (VI) на природных алюмосиликатах

Санжанова С.С.

Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Sanzhanova7@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Исследована сорбция ионов вольфрама (VI) на природных алюмосиликатах - клиноптилолит-морденитсодержащих цеолитовых туфах Холинского и Мухорталинского месторождений, вулканическом шлаке Харай-Цакирского месторождения. Для сравнения емкостей сорбентов получены изотермы сорбции, цеолитовые туфы исследованы физико-химическими методами анализа (ИК-Фурье, электронный сканирующий микроскоп). Максимальная сорбционная емкость клиноптилолитового цеолита Холинского месторождения составила 2.9 мг-экв/г, клиноптилолит-морденитового Мухорталинского месторождения – 2.0 мг-экв/г, вулканического шлака – 0.6 мг-экв/г. На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что сорбция ионов вольфрама цеолитсодержащими туфами из раствора вольфрамата натрия с pH 7.7 происходит по механизму физической адсорбции за счет образования водородных связей с поверхностными OH-группами. С помощью растровой электронной микроскопии обнаружено образование на поверхности природных цеолитов кристаллической фазы вольфрамата кальция, образованного в результате обмена ионов натрия сорбата на ионы кальция, входящих в состав цеолитов.

Sorption of tungsten (VI) ions on natural aluminosilicates

Sanzhanova S.S.

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Sanzhanova7@rambler.ru

ABSTRACT: The sorption of tungsten (VI) ions on natural aluminosilicates, clinoptilolite-mordenite-containing zeolite tuffs of the Kholinsky and Mukhortalinsky deposits, and the volcanic slag of the Kharay-Tsakirsky deposit, was studied. To compare the capacities of sorbents, sorption isotherms were obtained, zeolite tuffs were studied by physico-chemical methods of analysis (IR Fourier, electron scanning microscope). The maximum sorption capacity of clinoptilolite zeolite of the Kholinsky deposit was 2.9 mEq / g, clinoptilolite-mordenite of the Mukhortalinsky deposit was 2.0 mEq / g, and volcanic slag was 0.6 mEq / g. Based on the data of IR spectroscopy, it was concluded that the sorption of tungsten ions by zeolite tuffs from a solution of sodium tungstate with a pH of 7.7 occurs by the mechanism of physical adsorption due to the formation of hydrogen bonds with surface OH groups. Using scanning electron microscopy, the formation on the surface of natural zeolites of the crystalline phase of calcium tungstate, formed as a result of the exchange of sodium ions of sorbate for calcium ions that are part of zeolites, is detected.

ВВЕДЕНИЕ

Использование природных цеолитов имеет определенные перспективы для извлечения ионов из однокомпонентных растворов [1, 2], техногенных смесей [3, 4, 5, 6].

В литературе имеются данные по извлечению ионов вольфрама из водных растворов с использованием анионитов [7], гидроксидов алюминия [8, 9], циркония, титана, олова, железа, смешанных сорбентов на основе титана и циркония [10].

Цель настоящей работы – исследовать механизм сорбции ионов вольфрама (VI) из водных растворов природными алюмосиликатами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ.

В работе использованы клиноптилолит-морденитсодержащие цеолитовые туфы Холинского и Мухорталинского месторождений, вулканический шлак Харай-Цакирского месторождения.

Состав цеолитсодержащих пород определен с помощью рентгеноструктурного анализа. Основными минералами туфа Холинского месторождения является клиноптилолит (70%), монтмориллонит, полевошпат, кристобалит, кварц, вулканическое стекло. Цеолитсодержа-

щий туф Мухорталинского месторождения содержит до 47% клиноптилолита и 34% морденита. Вулканический шлак содержит плагиоклаз (65%), калиевый полевошпат (30%) и кварц (5%).

Химический состав клиноптилолитового туфа (%): SiO₂ – 66.8; Al₂O₃ – 11.6; K₂O – 3.91; CaO – 1.94; Fe₂O₃ – 1.35; FeO – 0.29; MgO – 0.46; Na₂O – 1.36; TiO₂ – 0.07; MnO – 0.06; P₂O₅ – 0.01; (г/т): Sr – 60; Nb – 34; Zn – 53; Ba – 110; Rb – 220; Zr – 170; Y – 16; Ni – 12; Co – 10; Li – 11; Be – 5; Cs – 4; Pb – 15; Cd < 5; Cu < 3. Химический состав морденитового туфа (%): SiO₂ – 65.8; Al₂O₃ – 12.0; K₂O – 4.11; CaO – 2.7; Fe₂O₃ – 1.28; FeO – 0.31; MgO – 0.95; Na₂O – 0.85; TiO₂ – 0.09; MnO – 0.02; P₂O₅ – 0.01; (г/т): Sr – 590; Nb – 25; Zn – 39; Ba – 320; Rb – 110; Zr – 180; Y – 22; Ni – 12; Co – 10; Li – 10; Be – 5; Cs – 27; Pb – 19; V – 7; Cd < 5; Cu < 3. Химический состав вулканического шлака (%): SiO₂ – 48.4; Al₂O₃ – 14.7; CaO – 8.1; Fe₂O₃ – 11.9; FeO – 1.4; MgO – 7.3; Na₂O – 3.4; TiO₂ – 0.8; (г/т): Sr – 760; Nb – 41; Zn – 110; Ba – 350; Rb – 25; Zr – 194; Be – 5; Cs – 11; Pb – 3.

Для снятия изотерм сорбции дробленые образцы пород с диаметром частиц 1-2 мм, массой 5 г приводились в контакт с 50 мл раствора Na_2WO_4 (х.ч.) в интервале концентраций 0.001-0.1 н и выдерживали в статических условиях при периодическом перемешивании в течение трех суток. Разделение фаз производилось с использованием водоструйного насоса и последующей сушкой при комнатной температуре. Химический анализ проводился в сертифицированной лаборатории Центра коллективного пользования ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) на приборе Оптима 2000. Для исследования взаимодействий в системе природный цеолит – сорбат привлечены ИК-Фурье спектрометр Thermo Scientific Nicolet 6700 в области волновых чисел 4000-700 см^{-1} , растровый электронный микроскоп LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции ионов W(VI) на цеолитовых туфах содержат вогнутый участок в области низких концентраций (рис. 1), с увеличением концентрации внешнего раствора кривые характеризуются крутым подъемом вплоть до плато при контакте с 0.05-молярным раствором вольфрамата натрия. Изотермы относятся к классу S по классификации Гильса, получаемых в случае превышения при низких концентрациях сорбата сил взаимодействия между адсорбированными молекулами над силами взаимодействия между растворенным веществом и твердым телом. Максимальная сорбционная емкость клиноптилолитового туфа по отношению к ионам W(VI) составила 2.9, морденитового – 2.0 мг-экв/г. Изотерма ионов W(VI) на вулканическом шлаке обнаруживает невысокую сорбционную способность, обеспечивающую максимальную емкость 0.6 мг-экв/г. Максимально достигаемая емкость клиноптилолитового туфа из кислого раствора с pH 2 равна 1.5, морденитового – 1.4 мг-экв/г. Полученные электронным микроскопом изображения и приблизительное содержание в точках зондирования указаны на Рисунке 2 и табл. 1.

Сорбция ионов вольфрама на природных цеолитах приводит к снижению pH равновесного раствора вольфрамата натрия от 8.1 до 7.7. Снижение pH обязано обмену ионов натрия из раствора на ионы H^+ -гидроксильных групп цеолитов, представляющих собой сильнокислотные брэнстедовские центры, проявляющих протондонорные свойства [16].

Для изучения извлекаемой цеолитовыми туфами формы ионов вольфрама (VI) из раствора с pH 8.1 были привлечены инструментальные

методы ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Для диагностики цеолитов методом ИК-спектроскопии важной является область волновых чисел 330-660 см^{-1} , в которой проявляются деформационные колебания алюмо-кремний-кислородного каркаса [11-14]. В области поглощения до 1300 см^{-1} проявляются колебания структурных групп каркаса, которые подразделяются на колебания внешних связей тетраэдров и внутри отдельных тетраэдров. Деформационные колебания молекулярно адсорбированной воды находятся при 1645 см^{-1} , валентные колебания νOH -групп в адсорбированных ассоциатах воды находятся в области волновых чисел 2900-3700 см^{-1} . Широкую полосу при 3400 см^{-1} относят к OH-группам, связанным водородной связью с кислородом каркаса, п.п. при $\sim 3740 \text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям изолированных поверхностных OH-групп молекул воды.

Валентные колебания ионов WO_4^{2-} проявляются при частотах (см^{-1}) 320 (ν_2), 405 (ν_4), 833 (ν_3), 928 (ν_1) [11]. На часть этих полос накладываются полосы поглощения полимерных форм, находящиеся в области волновых чисел 700-1000 см^{-1} в виде широкой интенсивной полосы, содержащей отчетливо выраженные максимумы при 755-767, 790-835, 880-900, 930-950 см^{-1} [12], 885-865 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{W-O-W})$, а также полосу деформационных колебаний $\delta(\text{W-OH})$ в области 1720-1700 см^{-1} [7].

ИК-спектр исследуемых исходных природных цеолитов (рис. 2 а, б) характеризуется самой сильной полосой поглощения при 1023-1043 см^{-1} , относящейся к антисимметричным валентным колебаниям алюмосиликатного каркаса по внешним связям. Деформационным колебаниям молекул воды в спектре клиноптилолита принадлежит полоса с максимумом при 1633 см^{-1} , в спектре морденита при 1643 см^{-1} . Следующая по интенсивности полоса с максимумом при 3731 см^{-1} в спектре клиноптилолита ответственна за валентные колебания поверхностных силанольных OH-групп молекул воды. Аналогичные колебания с максимумом при 3744 см^{-1} менее выразительны в спектре морденита. Кроме того, ИК-спектры обоих туфов содержат хорошо разрешенные п.п., принадлежащие колебаниям гидроксильных групп в молекулах воды при 2893, 3192, 3270, 3363, 3421, 3515 см^{-1} , в спектре морденита при 2332, 2892, 3268, 3349, 3422, 3501, 3604, 3805, 3868 см^{-1} .

Сорбция ионов W(VI) из 0,1 М раствора с pH 7,7 молибдата натрия вызвала изменения в ИК спектрах природных цеолитов во всех группах характеристических частот. После сорбции ионов W(VI) наблюдается уменьшение интен-

сивности при 1043 см^{-1} у клиноптилолита, 1023 см^{-1} – морденита, появление слабых п.п. при 840 и 860 см^{-1} в спектрах соответствующих пород.

Терминальные или мостиковые поверхностные гидроксильные группы, относящиеся к бренстедовским кислотным центрам, идентифицируются по присутствию в ИК спектрах полос поглощения в области волновых чисел $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [14].

В спектре клиноптилолита исчезла п.п. гидроксильных групп молекул воды при 3731 см^{-1} , принадлежащая изолированным силанольным поверхностным ОН-группам, появилась вторая по интенсивности п.п. при 2331 см^{-1} , отсутствовавшая в спектре исходного цеолита. В спектре морденита наблюдается сдвиг п.п. при 3744 см^{-1} в низкочастотную область до 3727 см^{-1} с возрастанием ее интенсивности, а п.п. при 2337 см^{-1} , присутствующая в спектре данного цеолита, становится интенсивнее (рис. 2). Очевидно, исчезновение поверхностных изолированных силанольных ОН-групп обязано физической адсорбции вольфрамат-ионов посредством образования водородной связи между кислородом сорбируемого иона с водородом гидроксильной группы. При этом кислород вольфрамат-иона настолько сильно оттягивает водород гидроксильной группы, что валентные колебания гидроксильной группы проявляются в низкочастотной области. Как известно, образование координационной связи кислорода ОН-группы с атомом металла понижает частоту валентных колебаний ОН-групп [15]. Образование прочной водородной связи между ионом вольфрамата и гидроксильной группой молекул воды в цеолите сказалось на уменьшении интенсивности и сдвиге в высокочастотную область от 1633 до 1639 см^{-1} полосы деформационных колебаний воды в спектре клиноптилолита, аналогичный сдвиг от 1643 до 1647 см^{-1} отмечен в спектре морденита.

Приблизительный химический состав исходных цеолитсодержащих пород по данным сканирующего электронного микроскопа в произвольно взятых точках поверхности приведен в табл. 1. Сорбция ионов вольфрама (VI) из щелочного (рН 7.7) раствора привела к выделению кристаллов солей продолговатой формы на поверхности цеолитов (рис. 2 а, б, таб. 2 и 3). Из данных табл. 2 следует, составленной на данных микрозондового анализа, что происходит концентрация солей вольфрама на поверхности клиноптилолита. Известно, что вольфрам образует нерастворимую соль с кальцием. Наибольшая концентрация солей отмечается в точках, содержащих наибольшее количество кальция – 3, 4, 7 и 8, а на поверхности морденита в точках

6 и 7. Из расчета мольных соотношений Ca:W , возможного из табл. 3:

1. в кислой среде Ca в разы больше W (до 9,9);
2. в щелочной среде равны 1, что отвечает формульному составу CaWO_4 , или незначительно превышает ее (до 1,6).

Расчет отношения Na:W в этих же точках в кислой среде повсеместно меньше 1, в щелочной – количество Na намного превышает количество W . Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что ионы вольфрама сорбируются из щелочной среды на поверхности сорбентов в виде вольфрамата кальция, отдельных и агрегированных между собой кристаллов.

Рис. 1. Изотерма сорбции ионов вольфрама (VI) природными сорбентами: 1 –клиноптилолитовым, 2 – морденитовым туфами, 3- вулканическим шлаком

А)Проба 13-3 Хол

Б) Проба 14-3 М-Т

Рис. 2. Вид поверхности частиц природных цеолитов после сорбции W (VI) из раствора вольфрамата натрия с рН 2.1: А – клиноптилолита; Б – морденита.

Таблица 1. Элементный состав (ммоль) исходных цеолитовых пород (Без рисунка)

Точки	Na	Al	Si	K	Ca	W
Клиноптилолит						
1	1.55	6.15	33	3.14	0.5	3.22
2	1.91	7.29	35.26	5.04	0.4	8.6
3	1.11	5.64	24.28	5.66	0.25	6.76
4	2.14	7.83	35.52	5.88		7.09
Морденит						
1	0.36	2.71	15.24	1.56	1.4	1.8
2	2.16	6.27	33.49	1.16	1.88	12.86
3	0.45	2.29	13.72	2.47	0.58	26.24
4		2.73	13.02	5.93		9.59
5	0.32	1.71	7.64	2.26	0.5	14.85
6	2.61	7.75	38.1	2.27	1.48	2.58

Таблица 2. Элементный состав (%) природных цеолитов после сорбции W (VI) из раствора вольфрамата натрия в точках, указанных на рис. 2.

Точки	Na	Al	Si	K	Ca	
Клиноптилолит						
1	2.74	3.91	17.12	1.13	0.36	0.58
2	2.58	3.78	16.76	1.4	0.48	0.71
3	1.96	1.76	5.98	0.76	4.97	5.96
4	1.93	2.41	8.22	0.73	3.77	4.82
5	3.36	5.97	19.11	2.29	0.19	0.18
6	2.93	4.46	17.46	1.8	0.19	0.31
7	2.03	2.07	7.1	0.65	4.29	5.4
8	1.92	2.46	8.59	0.84	4.82	5.74
Морденит						
1	2.31	4.45	21.5	2.1	0.25	0.25
2	0.65	5.37	19.86	4.61	0.29	0.38
3	2.25	4.68	24.05	1.09	0.46	0.47
4		4.84	15.55	3.88	0.35	0.51
5	1.59	3.37	20.14	0.83	0.26	0.24
6	1.32	1.72	3.7	1.52	9.49	9.97
7	1.65	1.69	3.45	1.15	8.34	9.79

Табл. 3. Коэффициент Ca:W(ммоль:ммоль) в точках, указанных на рис. 2 (А и Б) и 3 (А и Б).

Точки	Ca:W	Na:W	Точки	Ca:W	Na:W
Клиноптилолит					
	pH 2 (Проба 13-3)			pH 7.7 (Проба 11-1)	
1	1.4	0.3	1	1.6	37
2	4.6	0.6	2	1.5	39
3	6	0.8	3	1.2	51
4	-	0.4	4	1.3	52
			5	1	30
			6	1.6	34
			7	1.3	49
			8	1.2	52
Морденит					

	pH 2 (Проба 14-3)			pH 7,7 (Проба 12-1)	
1	0.3	0.6	1	1	0.1
2	1.5	0.7	2	1.3	0.6
3	9.9	7.3	3	1	0.2
4	-	-	4	1.5	-
5	6.4	5.8	5	0.9	0.2
6	0.4	0.1	6	1	7.6
			7	1.2	5.9

А) Проба 11-1 Хол

Б) Проба 12-1 М-Т

Рис. 3. Вид поверхности частиц природных цеолитов после сорбции W (VI) из раствора вольфрамата натрия с pH 8.1: А – клиноптилолита; Б – морденита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные цеолитсодержащие породы в щелочной среде обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам W(VI). Предполагается, что обмен ионов натрия из раствора вольфрамата на ионы кальция из фазы цеолита приводит к образованию на поверхности частиц цеолитовых пород кристаллической фазы вольфрамата кальция, адсорбированной по механизму физической адсорбции за счет образования водородных связей с поверхностными ОН-группами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту IX.137.1.4. «Взаимодействие в системе...» № гос. рег. АААА-А17-117021310076-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санжанова С.С., Зонхоева Э.Л. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1917-1923.
2. Зонхоева Э. Л., Санжанова С.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 3. С.404-411.
3. Еремин О.В., Эпова Е.С., Филенко Р.А., Русаль О.С., Бычинский В.А. Использование цеолитовых пород в извлечении металлов из рудничных вод. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 5. С. 131-140.
4. Эпова Е.С., Еремин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. №2. С. 207-210.
5. Koohsaryan E., Anhbria M. Nanosides and hierarchical zeolites: A short review, Chinese Journal of Catalysis,
6. Xu W., Li L.Y., Grace J.R., Hebrard G. Acid rock drainage treatment by clinoptilolite with slurry bubble column: Sustainable zinc removal with regeneration of clinoptilolite, Applied Clay Science, 2013, N80-81. P.31-37.
7. Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама. Новоси�.: Наука, 1985. 181 с.
8. Бурцева К.Г., Воропанова Л.А., Кочубей Л.А. // Журн. неорг. химии. Т. 29. Вып. 6. 1984. С. 1463.
9. Харламов И.П., Кривенкова Н.П., Бырко В.М. // Зав. лаб. 1973. Т. 36. № 12. С. 1428.
10. Семенов М.Н., Блохин А.А., Таушканов В.П. // Журнал прикладной химии. № 7. 1984. С. 1501.
10. Громов О. Б., Дьяченко А. Н., Петров Д. А. и др.// Изв. ТПУ. 2011. № 3. С.37.
11. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
12. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. Пер. с англ. М.: Мир, 1966. С.151.
13. Матвейчук Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 56-63.
14. Паукштис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новоси�.: Ин-т катализа СО РАН, 2010. 55 с.
15. Харланов А.Н., Шилина М.И. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. М.: МГУ, 2011. 110 с.