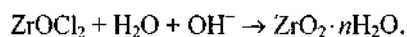
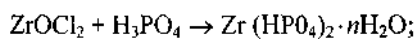


СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК ЦИРКОНІЮ

Вивчено вплив ряду комплексоутворювачів органічної і неорганічної природи, температури, концентрації та співвідношення компонентів у водних розчинах на тривалість переходу золів фосфату та гідратованого діоксиду цирконію в гелі. Розроблено нові підходи при синтезі гірогелів цирконієвмісних сорбентів при кімнатній температурі змішуваних розчинів та досліджено їх порувану структуру і сорбційні властивості щодо важких металів (Cu^+ , Zn^+) та фосфат-аніону.

Вступ

Сучасні екологічні та техногенні катастрофи зумовлюють створення нових сорбційних матеріалів та спонукають до удосконалення вже існуючих методів їх синтезу. Серед цих матеріалів найбільшу увагу нині привертають неорганічні іони на основі гідратованих оксидів і фосфатів багатовалентних металів, в тому числі аморфні фосфат та гідратований діоксид цирконію, які здатні селективно сорбувати деякі катіони та аніони зі складних розчинів [1]. Процес утворення фосфату цирконію (ФЦ) та гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) відбувається за схемами:



Однак взаємодія водних розчинів вихідних реагентів відбувається дуже швидко. Це не дає змоги реалізувати золь-гель процес, тобто одержати однорідні гірогелі з високою питомою поверхнею та значною сорбційною ємністю. Для уповільнення реакції у випадку одержання фосфату цирконію (ФЦ) в розчин солі цирконію вводять різні комплексоутворювачі, а саме: альдегіди, оксикислоти, багатоатомні спирти [2]. З комплексоутворювачів перевагу має гліцерин, який утворює міц-

ний комплекс з цирконієм. Але технологічна схема одержання фосфату цирконію з використанням гліцерину є не зовсім прийнятною, бо золі під час швидкого процесу задралення утворюють пастоподібні гірогелі, які після сферичної грануляції дають неміцні гранули, що розтріскуються після сушки. Раніше було показано [3], що солі деяких тривалентних металів, таких, наприклад, як алюміній, значно уповільнюють процес гелеутворення, причому в області 3-4-секундного задралення утворюються пружні та міцні гірогелі.

Аналіз літератури [4] свідчить про те, що гідратований оксид цирконію в більшості випадків отримують з використанням уротропіну. Однак цей спосіб має низку сутєвих недоліків. По-перше, здійснення процесу потребує постійного підігріву диспергуючої рідини (ундекану) до 92-94 °С, що є енергозатратним та пожежонебезпечним. По-друге, під час термічного розкладу гексаметилентетраміну виділяється токсичний формальдегід, який необхідно видалити. Для знешкодження формальдегіду в систему вводять карбамід, який взаємодіє з H_2CO з утворенням карбамід-формальдегідних смол, які неможливо видалити з гелю та ксерогелю без їх деструкції.

Зважаючи на викладене, актуальними є дослідження, що спрямовані на пошук нових уповільнювачів, які сприятимуть створенню простих і

відтворюваних золь-гель методів синтезу сферично-гранульованих неорганічних іонообмінників на основі мінеральних солей цирконію. Встановлення закономірностей гелеутворення в цих системах є основною метою цієї праці.

Матеріали та методи

Зразки ФЦ та ГДЦ було синтезовано з використанням водних розчинів оксихлориду цирконію та гідроксихлориду цирконію. Як уповільнювачі реакції використовувались алюмінію хлорид і гліцерин. Синтезовані зразки дозрівали на повітрі протягом доби, після чого гелі подрібнювали. Гель ФЦ промивали дистильованою водою до рН = 2, а гель ГДЦ - до рН = 7-8. Відмиті гелі сушили на повітрі до вмісту вологи у випадку ФЦ 35-38 %, а у випадку ГДЦ - 63 %. Вимірювання рН промивних вод досліджуваних зразків проводили на рН-метрі марки «I-160M». Питому поверхню ($S_{\text{пнт}}$) визначали хроматографічним методом по тепловій десорбції аргону [5]. Сорбційний об'єм пор (V) вивчали за стандартною методикою - ексикаторним методом по сорбції парів бензолу та води [5]. Для підвищення поруватості гелей ФЦ та ГДЦ і збільшення їх сорбційної здатності проводили їх додаткову обробку кип'ятінням та переведенням в натрієву і амонієву форми, а також гідротермальне модифікування [6, 7]. Для модифікування структури іонообмінників у гідротермальних умовах використовували автоклави ємністю 50 см³. Час гідротермальної обробки становив 1-6 год, рН середовища змінювалось від 4,5 до 10,5. Після проведення гідротермального експерименту було визначено сорбційні об'єми пор по воді й бензолу та питому поверхню синтезованих зразків. Концентрацію важких металів, таких як Cu, Zn, визначали за методикою [8], а фосфат-аніону PO_4^{3-} за методикою [9].

Результати та обговорення

У табл. 1 наведено результати дослідження впливу добавок комплексоутворювачів та вихідних компонентів на час гелеутворення в ряді систем. Синтез фосфатів цирконію здійснено при температурі 3 °С. Це необхідно для того, щоб за вибраного співвідношення уповільнювачів та вихідних компонентів час гелеутворення вимірюва-

вся переважно в хвилинах, а не в секундах. Саме за таких умов можна зробити кількісний порівняльний аналіз. Одержані дані свідчать про те, що використання дигідрофосфату алюмінію, замість суміші $\text{AlCl}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$, призводить до зростання часу життя золю в 1,5-3 рази, що сприяє підвищенню однорідності в системі та дає можливість в 2-3 рази скоротити витрати добавок комплексоутворювачів. Встановлено, що сумісне використання обох уповільнювачів дає більший, до того ж синергічний ефект. Слід зазначити, що в процесі взаємодії оксихлориду цирконію та фосфорної кислоти виділяється два моля соляної кислоти. Цю кислоту бажано нейтралізувати. Ми спробували нейтралізувати вихідну кислотність розчину оксихлориду цирконію, вдалося нейтралізувати один хлор-іон та одержати розчин гідроксихлориду цирконію. Як видно з табл. 1, реакція за участю гідроксихлориду цирконію та дигідрофосфату алюмінію, хоча і відбувається швидше, ніж при використанні оксихлориду цирконію, однак дозволяє реалізувати золь-гель процес навіть при рН = 2. Це дуже важливо з погляду утилізації соляної кислоти, як побічного продукту реакції, адже хлор-іон, що залишився, міститься в золі не у вигляді агресивної соляної кислоти, а у вигляді гідроксоалюмінію: $\text{AlC}_{1,5}(\text{OH})_{1,5}$.

Одержано залежності часу гелеутворення від температури реагуючих розчинів. Криві, що наведені на рис. 1, свідчать про те, що температура вихідних компонентів дуже сильно впливає на швидкість гелеутворення. Отже, при реалізації золь-

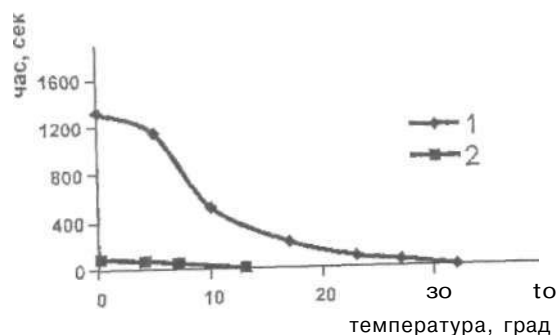


Рис. 1. Залежність часу гелеутворення ФІД від температури для систем:
1 - ZrOCb - гліцерин - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; 2 - $\text{ZrOCl}(\text{OH})$ - гліцерин - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

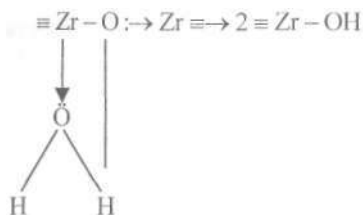
Таблиця 1. Вплив уповільнювачів та вихідних компонентів на час гелеутворення в системі Zr-P

№	Система	Мольне співвідношення			Час гелеутворення, хв
		P/Zr	Гл./Zr	Al/Zr	
1	ZrOCb - гліцерин - H_3PO_4	1,5	1,0		9
2	ZrOCl ₂ - гліцерин - AlCl_3 - H_3PO_4	«	«	0,5	12
3	ZrOCb - гліцерин - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	«	«		20
4	ZrOCl(OH) - гліцерин - AlCl_3 - H_3PO_4	«	«		1
5	ZrOCl(OH) - гліцерин - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	«	«		1,5
6	ZrOCl ₂ - AlCl_3 - H_3PO_4	«	«	0,5/1,0	1-2 сек/45 сек/
7	ZrOCl ₂ - AlCl_3 - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$			1,0/1,5	2/3,5
8	ZrOCl(OH) - AlCl_3 - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$				4/8,5

гель процесу на практиці необхідно суворо контролювати температуру розчинів, що взаємодіють.

У випадку гідратованого діоксиду цирконію, з використанням ряду комплексоутворювачів і нейтралізаторів органічної та неорганічної природи, нам вдалося реалізувати золь-гель процес при кімнатній температурі за відсутності токсичних домішок, рН отриманих гелів 4-5. Однак значення питомої поверхні синтезованих зразків були невисокими ($S_{\text{пит.}} = 2-10 \text{ м}^2/\text{г}$).

Виходячи з одержаних результатів та літературних даних, ми вважаємо, що в області рН = 4,65-8 утворюються молекули лінійних полімерів, які за рахунок великої координаційної здатності атома Zr та його високого координаційного числа щільно упаковуються, утворюючи жмут з молекул. Лише в області рН = 8,5-9,5 відбувається інтенсивне розчеплення (гідроліз) цирконільних $=\text{Zr}-\text{O}$ та $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ - угруповань з утворенням 3-х вимірних блоків за рахунок процесу переконденсації. Пустоти між цими блоками і формують поруватість. Особливо інтенсивно процеси переконденсації відбуваються в умовах гідротермальної обробки гідрогелю ГДЦ при рН = 8,5-9,5.



З метою підвищення величини питомої поверхні досліджуваних зразків ми провели гідротермальну обробку ФЦ та ГДЦ. У праці було досліджено вплив рН середовища та часу гідротермальної обробки синтезованих сорбентів на їх структурні характеристики.

Одержані нами результати (рис. 2, табл. 2) свідчать про те, що при зростанні рН середовища гідротермальної обробки (ГО) ГДЦ з 4,65 до 10,5 питома поверхня сорбенту (при $T_{\text{го}} = 95-96 \text{ }^\circ\text{C}$ та часі 6 годин) зростає від $2 \text{ м}^2/\text{г}$ до $177 \text{ м}^2/\text{г}$. Оптимальні значення рН середовища гідротермального модифікування для ГДЦ становлять 8,5-10,5. При цьому сорбційний об'єм пор по бензолу також збільшується зі збільшенням величини рН середовища.

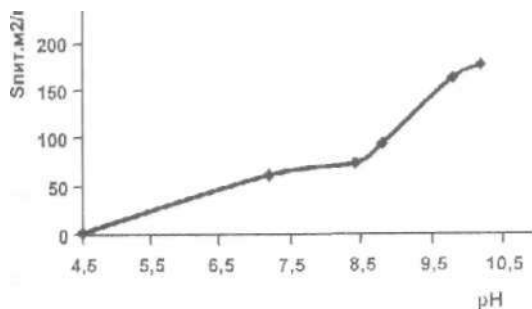


Рис. 2. Залежність питомої поверхні ГДЦ від рН середовища гідротермальної обробки

Таблиця 2. Залежність сорбційних об'ємів пор ГДЦ від рН середовища гідротермальної обробки

Речовина	рН середовища		$V_S(\text{C}_6\text{H}_6), \text{ см}^3/\text{г}$	$V_S(\text{H}_2\text{O}), \text{ см}^3/\text{г}$
	початковий	кінцевий		
ГДЦ модифікований	7,27	7,20	0,06	0,10
	8,66	8,42	0,07	0,10
	9,31	8,80	0,08	0,09
	10,20	9,80	0,08	0,10
	11,14	10,20	0,23	0,14
ГДЦ вихідний	7,3	—	0,04	0,18

Сорбційний об'єм пор по воді для модифікованого ГДЦ трохи зменшується по відношенню до вихідного зразка ГДЦ і в межах досліджених значень рН залишається постійним.

Зниження об'єму мікропор модифікованих зразків, можливо, пов'язано з перерозподіленням мікропористих і мезопористих структур при термічній дії парів води.

Для ФЦ та ГДЦ також було визначено залежність питомої поверхні від часу гідротермальної обробки (рис. 3). Питома поверхня сорбентів при збільшенні часу обробки спочатку зростає (у 2-3 рази), сягаючи максимуму за 3 години, а потім зменшується. Сорбційний об'єм пор по бензолу збільшується у 3-4 рази, а сорбційний об'єм пор по воді у 1,5-2 рази (табл. 3).

Таблиця 3. Залежність сорбційних об'ємів пор ГДЦ та ФЦ від часу гідротермальної обробки

Речовина	Час гідротермальної обробки, год	$V_S(\text{C}_6\text{H}_6), \text{ см}^3/\text{г}$	$V_S(\text{H}_2\text{O}), \text{ см}^3/\text{г}$
ФЦ ($\text{Al}/\text{Zr} = 1$)	0	0,12	0,13
	1	0,18	0,15
	3	0,28	0,26
	6	0,25	0,22
ГДЦ	0	0,04	0,18
	1	0,06	0,09
	3	0,08	0,10
	6	0,07	0,10

Оптимальний час гідротермальної обробки становив 3×1 години. Було з'ясовано, що за гідротермальної обробки зберігається сферична будова сорбенту.

Встановлено, що додаткова обробка гідрогелю ФЦ (кип'ятіння, переведення в натрієву форму) дає можливість збільшити поруватість і підвищити сорбційну ємність сорбенту до катіонів важких

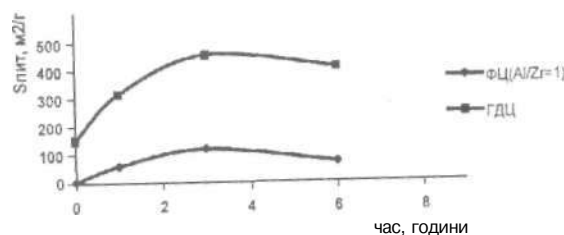


Рис. 3. Залежність питомої поверхні ФЦ ($\text{Al}/\text{Zr} = 1$) та ГДЦ від часу гідротермальної обробки

Таблиця 4. Структурно-сорбційні властивості ФЦ і ГДЦ

$C_{\text{вих. SiAc}_2} = 100$ мг-екв/л; $C_{\text{вих. Zn(NC > 3)2} \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 93$ мг-екв/л на фоні 0,1 NaNO₃
 $C_{\text{вих. PO}_4^{3-}} = 350$ мг-екв/л на фоні 0,1 NaCl; Т:Ж = 1:100; час контакту = 24 год

Зразок	Вологість, мас. %	$K_s(\text{C}_6\text{H}_6)$, см ³ /г	$K_s(\text{H}_2\text{O})$, см ³ /г	$A(\text{Si}^{4+})$, мг-екв/г	$A(\text{Zn}^{2+})$, мг-екв/г	$A(\text{РОД})$ мг-екв/г
ФЦ (контр.)	35	0,03	0,11	2,17	0,24	
ФЦ (кип'ят.)	38	0,18	0,21	3,05	0,25	
ФЦ (Na ⁺ ор.)	36	0,19	0,23	4,00	2,81	
ГДЦ (контр.)	63	0,02	0,08			4,40

металів. Як видно із табл. 4, сорбційний об'єм пор по воді змінюється від 0,11 до 0,23 г/см³, по бензолу - від 0,03 до 0,18 г/см. Величина сорбції для Si²⁺ досягає 4,0 мг-екв/г, для Zn²⁺ - 2,8 мг-екв/г при рівноважних значеннях рН в інтервалі 5,0-5,5.

У табл. 4 також наведено дані по сорбції фосфат-аніону PO₄ на ГДЦ.

Дослідження поруваної структури та вивчення сорбції ряду катіонів і аніонів на ФЦ і ГДЦ свідчать про те, що використання запропонованих схем синтезу фосфату та гідратованого діоксиду цирконію дає можливість одержувати якісні сорбенти катіонного та аніонного типу.

Висновки

1. Уперше досліджено сумісний вплив двох уповільнювачів різної природи - AlCl₃ та гліцери-

ну - при золь-гель синтезі фосфату цирконію та встановлено синергічний ефект дії цих уповільнювачів.

Уперше вдалося реалізувати золь-гель процес одержання фосфату цирконію при рН = 2 і тим самим вирішити проблему утилізації соляної кислоти як відходу виробництва.

Використовуючи ряд комплексуютьовачів і нейтралізаторів органічної та неорганічної природи, вдалося реалізувати золь-гель процес синтезу ГДЦ при кімнатній температурі та отримати зразки ГДЦ у сферично гранульованому вигляді.

Показано, що хімічне модифікування та гідротермальна обробка отриманих цирконійвмісних іонітів призводять до суттєвого зростання їх структурно-сорбційних характеристик.

1. Ярославцев А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии.- 1997.- Т. 66.- С. 641-660.
2. Беляков В. Н. Функциональные неорганические ионообменные материалы на основе фосфатов и оксидов титана и циркония // Автореф. дис. ... докт. хим. наук,- К., 1992.— 35 с.
3. Каниболоцький В. А., Журавльов І. З., Стрелке В. В., Мелешевич С. І. Спосіб одержання неорганічних фосфатвмісних іонітів. Патент України № 42299А від 27.12.2000.
4. А. С. 180776 (ЧССР). Способ получения сферических частиц гидроксидов -МКИВ01 J 20/06.
5. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники.- М.: Химия, 1984.-592 с.
6. Вель Е. И., Бакланов И. М., Шаров Е. Ф. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов.-К.: Будівельник, 1966.-211 с.
7. Калинин А. В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования.- Новосибирск: Наука, 1973.- 98 с.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование.-М.: Химия, 1970.-359 с.
9. Бабко А. К, Пигтенко А. А. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов.- М.: Химия, 1974.- 360 с.

Л. Meleshevych, V. Kanibolotsky, V. Yakovlev, V. Strelko

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ADSORBENTS BASED ON ZIRCONIUM COMPOUNDS

It has been studied the influence of factors, namely some organic and inorganic completing agents, temperature, concentration and ratio of components in aqueous solutions on the speed of transmission sols zirconium phosphate and hydrated zirconium dioxide to gels. It has been developed the new approaches for the synthesis of the adsorbents, containing zirconium at the room temperature of mixed solutions. The pore structure and adsorption properties of synthesized samples towards heavy metal ions and phosphate anion have been investigated.