

# СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ПОРЯДКЕ СМЕШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

*В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Ю.В. Матвейчук*

Представлены сорбционные свойства индивидуальных и смешанных цирконо- и силикагелей, полученных золь-гель методом при разных рН синтеза. Смешанные гели синтезированы с различным порядком ввода гелеобразующих компонентов в маточный раствор.

Сорбционные свойства полученных образцов изучены по отношению к ионам кальция и иттрия. Смешанные гели оксигидрата циркония и кремниевой кислоты обладают на порядок более высокой сорбционной ёмкостью, по сравнению с индивидуальными силикагелями и цирконогелями.

*Ключевые слова: цирконогель, силикагель, смешанные гели, неорганические полимеры, сорбционные свойства.*

## Введение

Соединения на основе гидратированных оксидов кремния получили широкое распространение как в промышленных, так и в хозяйственно-бытовых целях. В то же время, недостатками данных сорбционных материалов являются невысокая селективность по отношению к катионам металлов, а также низкие показатели сорбции трёхвалентных металлов. Вследствие этого появилась необходимость модифицирования сорбентов на основе силикагеля. В последние несколько лет интенсивно изучаются смешанные гели кремниевой кислоты с оксигидратами (и оксидами) редких и редкоземельных элементов. Особенности данных материалов, в отличие от индивидуальных гелей, являются: повышенная термическая и химическая стабильность, механическая прочность, каталитическая активность, сорбционная селективность. Смешанные гели находят широкое применение также в производстве термостойкой керамики, щелочно-устойчивых стекол и гетерогенном катализе [1, 2]. Для получения смешанных оксигидратов кремния и циркония применяются такие методы, как механическое диспергирование компонентов при совместном присутствии [3], осаждение силикатов на цирконогеле, импрегнация циркония в силикатную матрицу [4]. Наиболее перспективной является золь-гель технология, позволяющая успешно контролировать свойства продукта [5].

Известно, что скорость гидролиза существенно влияет на структурообразование в золях и на последующие характеристики гелей. Чем выше степень пересыщения маточного раствора, тем меньше размер частиц образующихся зародышей и тем выше дисперсность и площадь поверхности, а, следовательно, и количество доступных сорбционных центров формирующихся гелевых частиц. Высокие степени пересыщения маточного раствора получаются при высоких скоростях гидролиза, поэтому быстрый гидролиз является наиболее распространённым общепринятым способом синтеза оксигидратных сорбентов [6].

В то же время количество доступных сорбционных центров определяется не только площадью поверхности гранул сорбента, но и структурой этих гранул. Квантово-химические расчёты показали, что гранулы с упорядоченной структурой имеют больше доступных сорбционных центров, чем неупорядоченные частицы. Наиболее приемлемыми способами замедления скорости гидролиза является снижение скорости смешения реагентов и использование низких концентраций гелеобразующих реагентов [7].

В данной работе исследованы сорбционные свойства индивидуальных и смешанных гелей оксигидратов циркония и кремниевой кислоты по отношению к ионам кальция и иттрия (III).

## Эксперимент

Гели синтезировали гидролизом водных растворов метасиликата натрия и оксихлорида циркония. Конечные концентрации гелеобразующих веществ в маточном растворе (после смешения

всех компонентов) составили 0,05 моль/л. Значения концентраций реагентов выбрали минимальными, при которых образуется гель. Индивидуальные силикагели синтезировали введением соляной кислоты (0,2 М) в раствор метасиликата натрия до получения рН 6,0 и 7,0. За пределами диапазона 6...7 ед. рН при данной концентрации силиката натрия кремниевая кислота не образует гель. Индивидуальные цирконогели синтезировали введением раствора аммиака (0,2 М) в раствор оксихлорида циркония при рН 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0.

Смешанные гели получали двумя способами: 1) введением оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий метасиликат натрия, 2) введением метасиликата натрия в маточный раствор, содержащий оксихлорид циркония. Первый способ синтеза назвали «прямым», второй - «обратным». Мольное соотношение Si/Zr в маточном растворе составляло 1/1. рН синтеза смешанных гелей имел значения от 4 до 11 с шагом 1 ед. рН. Корректировку рН маточного раствора проводили после введения солей циркония и кремния растворами NaOH и HCl с концентрацией 0,2 моль/л. Синтезы осуществляли при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ); длительность смешения всех реагентов - 60 мин.

Все гели после проведения синтеза оставляли в маточном растворе для созревания на сутки, затем отфильтровывали и восьмикратно отмывали водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей, что проверяли по стандартным методикам [8]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция до постоянной массы (около 5 мес). Для всех перечисленных условий получено не менее 3 образцов. Квалификация всех использованных реактивов - не ниже ХЧ. Кроме силикагелей, полученных нами, для сравнения изучили свойства промышленных силикагелей марок КСМГ и КСКГ, которые также довели до постоянной массы в эксикаторе.

Сорбционные свойства изучили стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбатов использовали нитрат иттрия и хлорид кальция, в которые для постоянной ионной силы добавляли нитрат и хлорид калия соответственно. Концентрации растворов нитрата иттрия и хлорида кальция определяли тригонометрическим способом с индикаторами соответственно ксиленовым оранжевым и мурексидом. Контроль рН производили с помощью иономера И-120.2.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны изотермы сорбции ионов кальция и иттрия образцами индивидуальных гелей оксигидрата циркония (Ц) и кремниевой кислоты (К), полученными при различных рН, а также промышленными силикагелями марок КСМГ и КСКГ. Закономерности изменения сорбционных свойств при варьировании рН синтеза в целом одинаковы для обоих ионов. Лучшими сорбционными свойствами среди индивидуальных гелей обладают силикагели, полученные при рН 7. Цирконогели, полученные при рН 8, обнаруживают аномальное, в сравнении с остальными образцами, снижение сорбции ионов с возрастанием концентрации сорбата. Для цирконогелей, полученных при других рН, наблюдается необычная закономерность роста сорбционных свойств в ряду рН синтеза: 6, 4, 10.

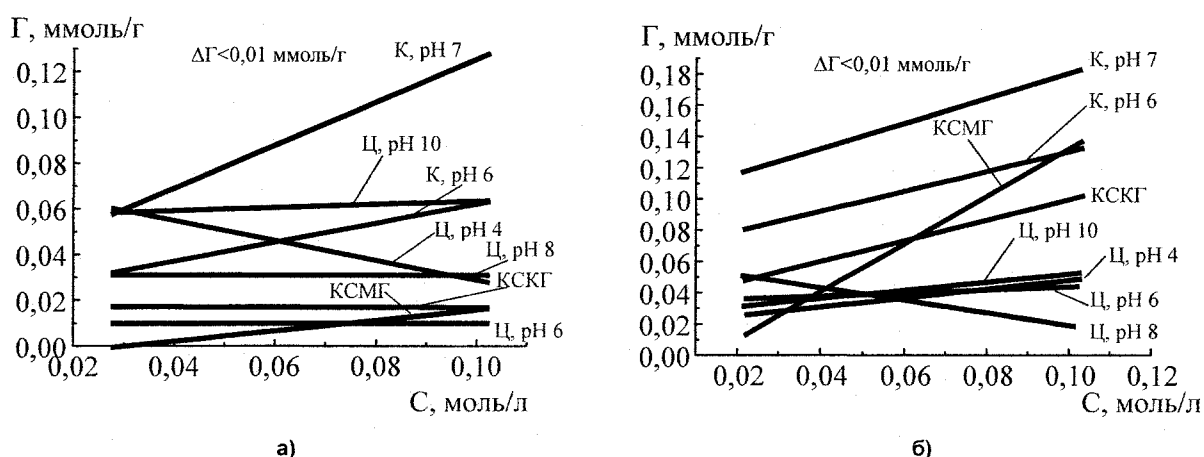


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов кальция (а) и иттрия (б) на образцах индивидуальных гелей оксигидрата циркония (Ц) и кремниевой кислоты (К), полученных при разных рН маточного раствора

Силикагели, полученные в указанных условиях, обладают значительно большей сорбционной ёмкостью к обоим изученным ионам, чем промышленные образцы марок КСМГ и КСКГ. В целом силикагели сорбируют ионы иттрия в 1,5-2 раза больше, чем ионы кальция. На цирконогелях сорбируемость обоих исследованных ионов примерно одинакова.

Изотермы сорбции ионов кальция и иттрия на образцах смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата циркония, полученных «прямым» (обозначены на рисунках «КЦ») и «обратным» (обозначены «ЦК») способом, представлены на рис. 2 и 3. Смешанные гели, в отличие от индивидуальных, сорбируют ионы кальция в среднем в 1,5 раза больше, чем ионы иттрия. В целом сорбционная ёмкость смешанных гелей почти на порядок выше, чем индивидуальных.

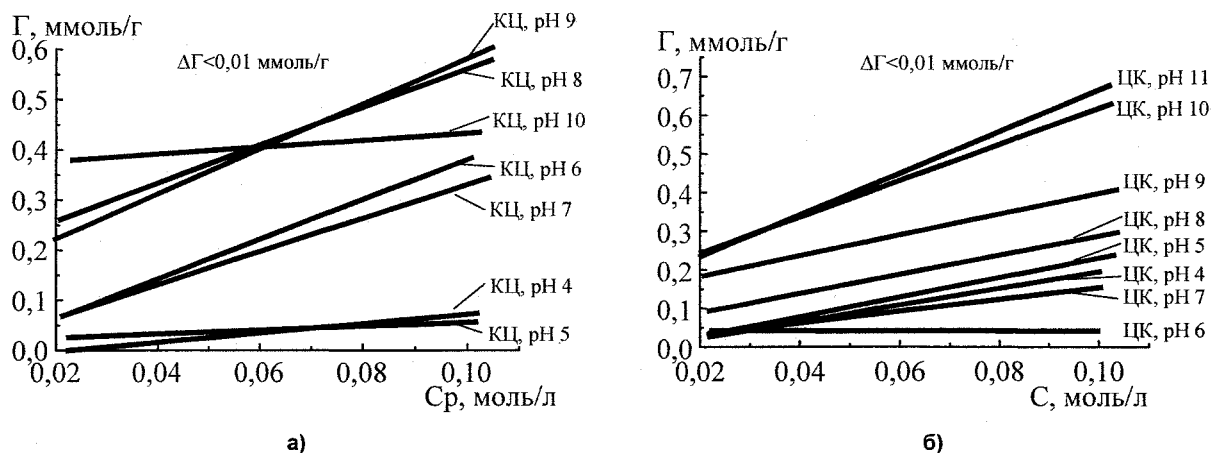


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов кальция на образцах смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных «прямым» (а) и «обратным» (б) способами

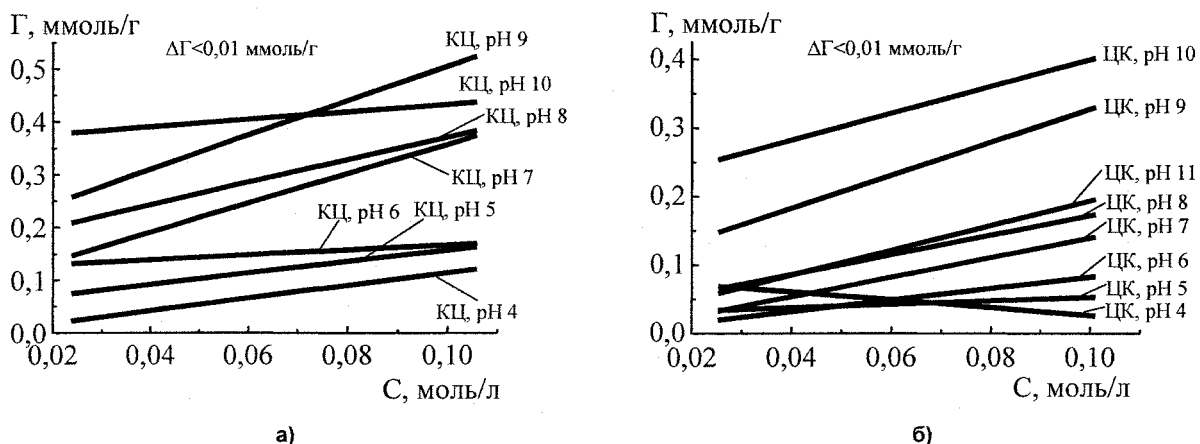


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов иттрия на образцах смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных «прямым» (а) и «обратным» (б) способами

С ростом pH синтеза смешанных гелей для обоих способов синтеза характерно увеличение сорбционных свойств, что является вполне закономерным. Как известно из литературных источников [9], сорбционные свойства во многом определяются зарядом поверхности сорбирующего материала, который формируется на стадии синтеза. Если pH маточного раствора ниже точки нулевого заряда ( $pH_{ТЗ}$ ) - заряд поверхности цирконогеля положительный, если выше - отрицательный. По данным, приведённым в работе [10],  $pH_{ТЗ}$  воздушно-сухих цирконогелей имеет значение менее 6,5. При положительном заряде поверхности, цирконогель обладает анионообменными свойствами, а при отрицательном - катионообменными. У силикагеля подобного перехода не наблюдается, он обладает только катионообменными свойствами [9]. Таким образом, pH маточного раствора, имеющий значения выше  $pH_{ТЗ}$  цирконогеля, увеличивает сорбционные свойства смешанных гелей по отношению к катионам.

В оксигидратных материалах, как известно [9], поглощение ионов протекает не только по ионообменному, но и по сорбционному механизму, при котором ионы образуют мостиковые свя-

зи с матрицей геля, используя ОН-группы. По данным Кеперта [11], соединения циркония в диапазоне рН = 9...10 представлены главным образом гидроксокомплексами. Согласно исследованиям Бееса и Мезмера [12], в интервале рН = 9,0... 11,0 оксигидрат кремния наиболее богат фрагментами  $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_6^{2-}$  и  $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ , содержащими максимальное количество доступных ОН-групп. Следовательно, максимумы сорбции катионов иттрия и кальция на смешанных гелях, полученных при рН 9,0 и 10,0, связаны также с наибольшим количеством доступных ОН-групп.

Сорбционные способности смешанных гелей существенным образом зависят как от способа введения реагентов в маточный раствор, так и от вида сорбата, и от его концентрации. В наибольшей степени эти зависимости наблюдаются для смешанных гелей, полученных при низких рН маточного раствора. Например, образцы, синтезированные при рН 4 «обратным» способом, при концентрации сорбата 0,02 моль/л адсорбируют ионы иттрия в 5 раз больше, чем ионы кальция, а при концентрации сорбата 0,10 моль/л соотношение количества сорбированных ионов изменяется на обратное. Наименьшая сорбируемость ионов кальция на смешанных гелях, полученных «прямым» способом, наблюдается для образцов, синтезированных при рН 4 и 5, а на гелях, полученных «обратным» способом - при рН 6 и 7. Поскольку представленные изотермы получены на нескольких гелях, синтезированных в одинаковых условиях, можно считать, что наблюдаемые закономерности связаны со структурными особенностями смешанных гелей, которые обусловлены различными путями их структурирования.

При «прямом» порядке введения реагентов в начале процесса капли раствора оксихлорида циркония попадают в маточный раствор, имеющий рН около 12. В этих условиях протекает интенсивный гидролиз иона цирконила с образованием зародышей оксигидрата циркония. Так как раствор оксихлорида циркония имеет рН около 1, его введение постепенно снижает рН маточного раствора. При этом скорость образования новых зародышей оксигидрата циркония постепенно уменьшается, а скорость их роста увеличивается. Одновременно начинается полимеризация кремниевой кислоты, что препятствует агрегации зародышей оксигидрата циркония. Таким образом, в смешанном геле, полученном «прямым» способом, зёрна цирконогеля перемешаны с зёрнами силикагеля. При «обратном» способе синтеза капли силиката натрия попадают в маточный раствор с низким рН (менее 2). Согласно Айлеру [13], максимальная скорость гидролиза и полимеризации кремниевой кислоты наблюдается при рН 10... 11, а при рН < 2 образование зародышей поликремниевой кислоты протекает очень медленно. В результате отрицательно заряженные силикат-ионы взаимодействуют с положительно заряженными ионами цирконила с образованием сополимерных структур. Возможность сополимеризации оксигидрата циркония и кремниевой кислоты подтверждается как расчётными [14], так и экспериментальными данными. В работе [15] методом ИК-спектроскопии обнаружено присутствие связей Si-O-Zr в смешанных оксигидратах кремния и циркония, полученных золь-гель методом.

#### Выводы

Образцы силикагелей, полученные при рН маточного раствора 7 и минимальных концентрациях реагентов, обеспечивающих гелеобразование, обладают на порядок более высокими сорбционными свойствами, чем промышленные силикагели марок КСМГ и КСКГ. Индивидуальные силикагели, полученные при одинаковых рН маточного раствора, адсорбируют ионы иттрия в 1,5-2 раза больше, чем ионы кальция. Индивидуальные цирконогели при прочих равных условиях адсорбируют ионы кальция и иттрия примерно одинаково. Смешанные гели, полученные при одинаковых рН, независимо от порядка введения гелеобразующих реагентов в маточный раствор, адсорбируют ионы кальция в 1,5 раза больше, чем ионы иттрия. Максимальными сорбционными свойствами обладают смешанные гели, полученные при рН 9... 10. Смешанные гели обладают почти на порядок более высокой сорбционной ёмкостью, чем индивидуальные гели при прочих равных условиях.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

1. Mubarack Ali, M. Synthesis and surface characterization of alumina-silica-zirconia nanocomposite ceramic fibres on aluminium at room temperature / M. Mubarack Ali, V. Raj // Applied Surface Science. - 2010. - Vol. 256. - P. 3841-3855.
2. The effect of aluminium sources on synthesis of low expansion glass-ceramics in Lithia-alumina-silica system by sol-gel route / L. Xia, Guang Wu Wen, Liang Song et al. // Journal of Non-crystalline Solids. - 2009. - Vol. 355. - P. 2349-2354.
3. Preparation of Catalysts / P. Courty, C. Marcilly, B. Delmon et al. - Amsterdam: Elsevier, 1976. - 119 p.
4. Bergna, H.E. Colloidal Silica. Fundamentals and Application / H.E. Bergna, W.O. Roberts. - Boca Raton: Taylor and Francis. - 2006. - 895 p.
5. Sorption mechanism for Cs<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> on amorphous zirconium silicate as cation exchanger / I.M. El-Naggar, E.A. Mowafy et al. // Solid State Ionics. - 2007. - Vol. 178. - P. 741-747.
6. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учеб. пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. - М.: ИКЦ «Академкнига». - 2007. - 310 с.
7. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист и др. // Журн. структур, химии. - 2007. - Т. 48, № 4. - С. 796-801.
8. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. - М.: Химия, 1974. - 336 с.
9. Amphlett, C.V. Inorganic Ion Exchangers / C.V. Amphlett. - Amsterdam: Elsevier, 1964. - P. 180.
10. Печенюк, СИ. Сорбционные свойства цирконогелей / СИ. Печенюк, Е.В. Калинкина // Известия Академии наук. Серия химическая. - 1996. - № 11. - С. 2653-2657.
11. Kepert, D.L. The Early Transition Metals / D.L. Kepert. - London and New York: Academic Press, 1972. - 499 p.
12. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer. - New York: Wiley, 1976. - 113 p.
13. Her, R.K. The Chemistry of Silica / R.K. Her. - New York: Wiley, 1979. - 866 p.
14. Матвейчук, Ю.В. Квантово-химическое исследование полимеризации в силикагеле и сополимеризации в гелях ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия и лантана / Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». - 2009. - Вып. 1. - № 12 (145). - С. 42-48.
15. Kongwudthiti, S. The influence of Si-O-Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method / S. Kongwudthiti, P. Praserttham, W. Tanakulrungsank, M. Inoue // Journal of Material Processing Technology: - 2003. - № 136. - P. 186-189.

*Поступила в редакцию 20 августа 2010 г.*

## SORPTION PROPERTIES OF MIXED ZIRCONIUM OXYHYDRATE AND SILICIC ACID GELS, PREPARED WITH DIFFERENT MIXING METHODS

Sorption properties of individual and mixed zircono- and silicagels, prepared by the sol-gel method at various pH values of synthesis, have been described. Mixed gels have been synthesized while gel-forming reagents have been introduced into mother solution in different orders.

Sorption properties of synthesized samples have been investigated in relation to calcium and yttrium ions. Mixed zirconium oxyhydrate and silicic acid gels have sorbtive capacity that is higher than individual zircono- and silicagels almost by the order of magnitude.

*Keywords: zirconogel, silicagel, mixed gels, sorption properties, morphological properties, thermalolysis, inorganic polymers.*

**Avdin Vyacheslav Victorovich** - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Авдин Вячеслав Викторович** - доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: [avdin@susu.ru](mailto:avdin@susu.ru)

**Krivtsov Igor Vladimirovich** - Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Кривцов Игорь Владимирович** - аспирант, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: [zapasoul@gmail.com](mailto:zapasoul@gmail.com)

**Matveychuk Yuri Vasilievich** - PhD (Chemistry), Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Матвейчук Юрий Васильевич** - кандидат химических наук, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: [diff@inbox.ru](mailto:diff@inbox.ru)