

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПАВ И pH МАТОЧНОГО РАСТВОРА

*В.В. Авдин, А.А. Аксёнова, А.А. Лымарь*

Представлены результаты исследования сорбционных свойств оксигидратов циркония, полученных в присутствии неионогенного смачивателя ОП-10, по отношению к ионам иттрия (III). Синтез образцов осуществлён при pH 7, 8 и 9 и концентрациях ОП-10, соответствующих молекулярным растворам ПАВ, образованию сферических и цилиндрических мицелл. Установлено, что при концентрации ПАВ, соответствующей молекулярным растворам и сферическим мицеллам, образование цирконогелей, обладающих максимальными сорбционными свойствами по отношению к ионам иттрия, наблюдается при pH 8. На образцах, полученных в этих условиях, наблюдается более чем десятикратный рост сорбируемости ионов иттрия, по сравнению с сорбцией на оксигидратах циркония, синтезированных без ПАВ.

*Ключевые слова:* цирконогель, синтез с применением ПАВ, неорганические полимеры, сорбционные свойства.

### Введение

Гидролиз солей переходных элементов в водных растворах ПАВ, позволяющий получать нанодисперсные оксиды кремнезема, алюминия, титана и других неорганических веществ, исследуется рядом авторских коллективов [1, 2]. Тем не менее, закономерности формирования оксигидратных материалов в присутствии ПАВ изучены недостаточно. Введение ПАВ в реакционную систему, в которой происходит гидролиз соли переходного металла, может влиять на структурообразование по-разному: ПАВ может адсорбироваться на поверхности мицелл оксигидрата металла, создавая адсорбционно-сольватный барьер, препятствующий коагуляции, или зольевые частицы оксигидрата металла могут адсорбироваться на поверхности мицелл, образованных молекулами ПАВ. Не исключены другие варианты. Путь формирования геля зависит от типа структур, образуемых ПАВ, его природы, значения гидрофильно-липофильного баланса, концентраций ПАВ и золя, pH начала осаждения ( $pH_{ос}$ ) и точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) оксигидрата металла, pH маточного раствора, температуры и других факторов.

В работе исследовано влияние смачивателя ОП-10 на сорбционные свойства оксигидратов циркония, полученных при различных pH и концентрациях ОП-10 в маточном растворе.

### Эксперимент

Оксигидраты циркония получали медленным гидролизом (время смешения реагентов – около 1 ч) 200 мл 0,1 М водного раствора оксихлорида циркония в реакторе ёмкостью 500 мл, вводя водный 0,1 М раствор аммиака до pH 7,0, 8,0 и 9,0. Выбор pH синтеза был сделан на основании данных о  $pH_{ос}$  и  $pH_{ТНЗ}$ , представленных в работах [3, 4].  $pH_{ос}$  оксигидратов циркония находится в интервале 2,5–3, однако полный гидролиз солей циркония завершается при более высоких концентрациях ионов ОН<sup>-</sup>.  $pH_{ТНЗ}$  высушенных цирконогелей имеет значение около 6,5. Минимальное значение pH, применённое для получения образцов, в данной работе выбрано равным 7. Шаг в единицу pH выбран на основании результатов, представленных в работе [5]. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в процессе синтеза ОП-10 вводили как в раствор оксихлорида циркония, так и в раствор аммиака. В качестве ПАВ использовали широко распространённый неионогенный смачиватель ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля). Неионогенный тип ПАВ выбрали для снижения взаимодействия молекул и мицелл ПАВ с зольевыми частицами оксигидрата циркония. Содержание ОП-10 в маточном растворе составляло (в массовых процентах): 0,00 (без ПАВ); 0,01; 0,10; 1,00 %. Указанные концентрации по данным работы [6] соответствуют молекулярным растворам, сферическим и цилиндрическим мицеллам.

После смешения всех реагентов маточный раствор выдерживали в течение суток для формирования осадка, затем декантировали и восьмикратно отмывали водой. Для этого осадок перемешивали с порцией воды около 200 мл, давали время осветлиться и фильтровали. По данным работы [7] восьмикратной отмывки достаточно для удаления хлорида аммония и избытка аммиака. Образцы сушили при комнатной температуре в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция до прекращения изменения массы (около 3 мес.). Для всех наборов условий получения (pH, концентрация ПАВ) было синтезировано и исследовано не менее 3 образцов.

Сорбционные свойства изучили стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбата использовали нитрат иттрия, в который добавляли нитрат калия для постоянства ионной силы. Соотношение сорбент/сорбат составляло 100 мг/10 мл. Концентрации растворов нитрата иттрия определяли трилонометрическим способом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы сорбции исследованных гелей, полученных при разных pH маточного раствора и различных концентрациях введённого ПАВ. Как видно из рисунка, при содержании ПАВ в реакторе в виде молекулярных растворов и сферических мицелл цирконогели, имеющие наибольшие сорбционные свойства по отношению к ионам иттрия, образуются при pH маточного раствора, равном 8. При концентрации ОП-10, соответствующей образованию цилиндрических мицелл, при pH 8 формируются гели, имеющие минимальные сорбционные свойства по отношению к ионам иттрия. При pH 7 и 9 изменение содержания ОП-10 в маточном растворе практически одинаково повышает и понижает сорбционные свойства цирконогелей – разница между изотермами сорбции находится на уровне погрешности определения. Таким образом, введение ОП-10 в маточный раствор оказывает наибольшее влияние на формирование цирконогелей при pH 8.

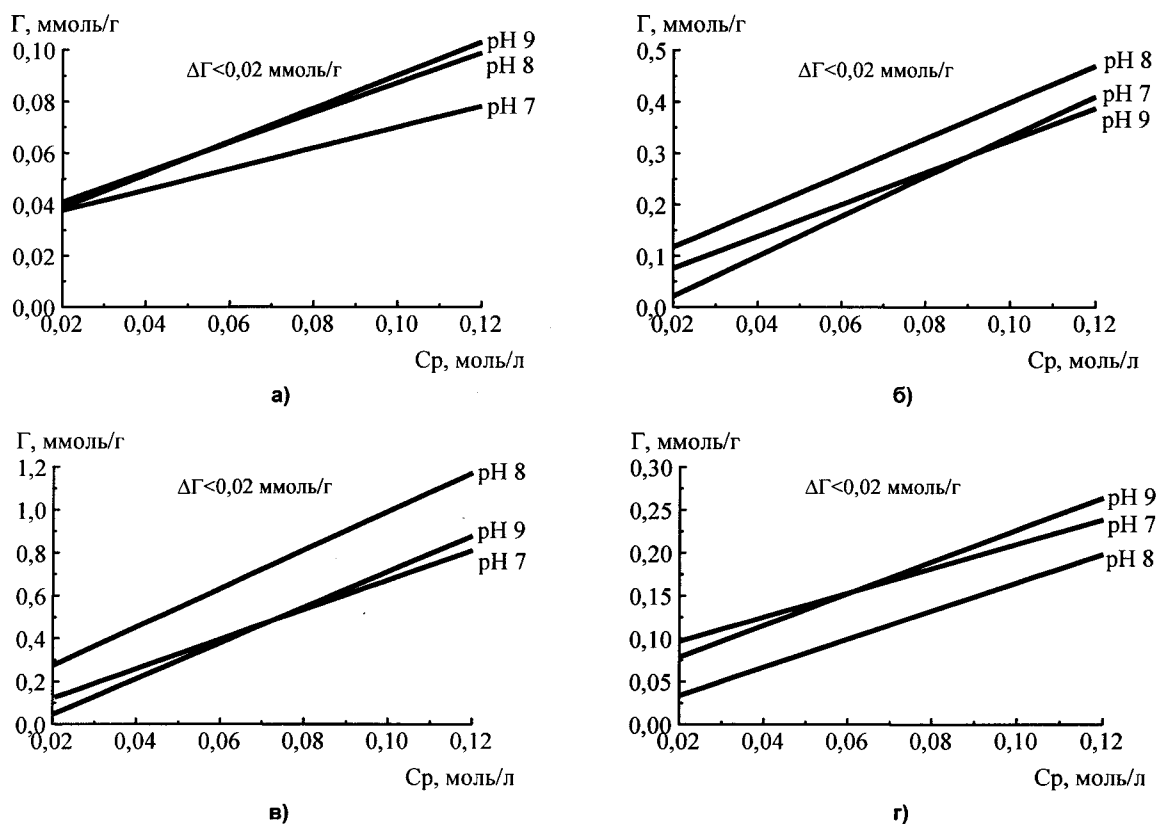


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов иттрия на оксигидратах циркония, полученных при содержании ОП-10 в маточном растворе 0,00 % (а), 0,01 % (б), 0,10 % (в), 1,00 % (г) и разных pH синтеза

Оксигидратные гели поглощают из раствора катионы металлов не только по сорбционному, но и по ионообменному механизму [8]. Поэтому их сорбционные свойства во многом определяются свойствами поверхности. Если в водной среде потенциалопределяющими ионами на поверхности оксигидратного геля являются анионы, гели проявляют свойства катионитов, если ка-

тионы – анионитов. Это свойство оксигидратов формируется на стадии синтеза: рН маточного раствора ниже  $pH_{\text{тнз}}$  закладывает катионообменные свойства, выше  $pH_{\text{тнз}}$  – анионообменные. Логично, что в отсутствие ПАВ возрастание рН маточного раствора увеличивает сорбционные свойства по отношению к катионам как для цирконогелей (см. рис. 1, а), так и для других оксигидратных гелей [8, 9].

Введение ПАВ в маточный раствор на начальной стадии синтеза приводит к адсорбции ионов циркониила на молекулах ОП-10 [6]. Повышение рН в процессе синтеза усиливает гидролиз циркониила, который начинает образовывать золевые частицы. Так как адсорбированные на ОП-10 ионы циркониила находятся близко друг к другу, они могут стать центрами образования зародышей. Рост рН приводит к адсорбции ОН-групп на частицах оксигидрата, которые становятся отрицательно заряженными. Одинаково заряженные мицеллы ПАВ и оксигидрата циркониила начинают отталкиваться друг от друга. По-видимому, взаимодействие ионов циркониила с молекулами и сферическими мицеллами ОП-10 велико и повышение рН до 7 при содержании ПАВ 0,01 и 0,1 % не придаёт частицам оксигидрата циркониила достаточно высокого отрицательного заряда для десорбции. Повышение рН маточного раствора до 9 способствует сильному отталкиванию мицелл ПАВ и оксигидрата циркониила. Золевые частицы десорбируются и формируются отдельно от ПАВ. Это способствует росту крупных частиц геля, что снижает его сорбционные свойства. рН 8, вероятно, является достаточно высоким для придания поверхности катионообменных свойств и достаточно низким, чтобы не вызвать десорбцию оксигидрата циркониила с поверхности молекул или сферических мицелл ОП-10. В результате образуются цирконогели с максимальными сорбционными свойствами.

При повышении концентрации ОП-10 до значений, соответствующих образованию цилиндрических мицелл, вероятно адсорбция циркониила на ПАВ значительно уменьшается и влияние ПАВ на формирование цирконогеля снижается до минимума. То есть частицы оксигидрата циркониила не располагаются между мицеллами ОП-10, а созревают в виде отдельной фазы. Поэтому в присутствии цилиндрических мицелл при рН 7 формирование геля идёт медленно, и образуются частицы с большим количеством упорядоченных фрагментов, что повышает сорбционные свойства. При рН 9 формируются крупные частицы, но с высоким отрицательным зарядом поверхности, что также повышает сорбционные свойства по отношению к катионам, а при рН 8 образуются крупные гелевые частицы с невысокими сорбционными свойствами.

### Выводы

Анализ результатов сорбционных исследований оксигидратов циркониила, полученных при разных рН и различном содержании ПАВ в маточном растворе, показывает, что при концентрации ПАВ, соответствующей молекулярным растворам и сферическим мицеллам, образование цирконогелей, обладающих максимальными сорбционными свойствами по отношению к ионам иттрия, наблюдается при рН 8. Наибольшими сорбционными свойствами обладают цирконогели, полученные при содержании ОП-10 в маточном растворе, соответствующем образованию сферических мицелл. На образцах, полученных в этих условиях, наблюдается более чем десятикратный рост сорбируемости ионов иттрия, по сравнению с сорбцией на оксигидратах циркониила, синтезированных без ПАВ.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 14.740.11.0718.

### Литература

1. Dehong C., Zheng L., Ying W. et al. // Journal of Materials Chemistry, 2006. – Vol. 16. – P. 1511–1519.
2. Осипова В.В., Селиванова Н.М., Дановский Д.Е., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник Казанского гос. техн. ун-та, 2007. – № 5. – С. 30–35.
3. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.
4. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства цирконогелей / С.И. Печенюк, Е.В. Калинин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1996. – № 11. – С. 2653–2657.
5. Никитин, Е.А. Структурообразование оксигидратов циркониила при разных скоростях формирования гелей: дис. ... канд. хим. наук / Е.А. Никитин. – Челябинск: ЮУрГУ, 2009.

6. Пушкарёв, В.В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ / В.В. Пушкарёв, Д.А. Трофимов. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
7. Формирование оксигидратов иттрия и циркония в присутствии неионогенного ПАВ / В.В. Авдин, Т.В. Сафонова, А.А. Аксёнова, А.А. Лымарь // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 3. – № 11(187). – С. 66–71.
8. Amphlett, C.B. Inorganic Ion Exchangers / C.B. Amphlett. – Amsterdam: Elsevier, 1964. – P. 180.
9. Kepert, D.L. The Early Transition Metals / D.L. Kepert. – London and New York: Academic Press. – 1972. – P. 499.
10. Влияние скорости гидролиза на структуру и свойства оксигидратов циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, № 4. – С. 816–823.

Поступила в редакцию 24 сентября 2010 г.

## SORPTION PROPERTIES OF ZIRCONOGELS PREPARED AT VARIOUS SURFACTANT CONCENTRATIONS AND pH OF MOTHER LIQUID

Sorption properties of zirconium oxyhydrates, prepared in the presence of non-ionic penetrating agent OP-10, have been studied in relation to yttrium (III) ions. Sample synthesis has been completed at pH 7, 8 and 9 and various OP-10 concentrations, corresponding to molecular surfactant solutions, formation of spherical and cylindrical micelles. It has been established that at surfactant concentrations, corresponding to molecular solutions and spherical micelles, formation of zirconogels with maximum sorption activity in relation to yttrium ions is observed at pH 8. Samples prepared at those conditions have sorptive capacity that is more than 10 times higher than sorption on zirconium oxyhydrate synthesized without a surfactant.

*Keywords: zirconogel, template synthesis, inorganic polymers, sorption properties.*

**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

**Aksyonova Anna Alekseevna** – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Аксёнова Анна Алексеевна** – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: sova87.87@mail.ru

**Lymar Andrey Anatolievich** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Лымарь Андрей Анатольевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: andreylymar@susu.ru