

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ИТТРИЯ

Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, М.В. Маркус

В настоящей работе установлены закономерности изменения свойств сорбентов на основе гелей оксигидрата иттрия после воздействия магнитного поля. Изучено влияние напряженности магнитного поля и продолжительности его воздействия на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия. Рассмотрена возможность регулирования сорбционных свойств оксигидратных гелей поверхностно-активными веществами.

Введение

В предыдущих работах был обнаружен эффект воздействия слабых магнитных и электрических полей на сорбционные [1,2], реологические [1], оптические [3] свойства оксигидратных гелей. Таким образом, имеются достаточно убедительные факты, которые свидетельствуют о влиянии достаточно слабых магнитных полей на коллоидно-химическое состояние гелей.

Обнаружен эффект запаздывания проявления новых свойств оксигидрата иттрия (ОГИ) под действием магнитного поля. Через 7 суток после воздействия постоянного магнитного поля было обнаружено резкое возрастание сорбционной способности геля оксигидрата железа. При анализе кривых дифференциального термического анализа образцов гелей ОГИ было выявлено, что в течение длительного времени после облучения происходит постепенное перераспределение структурной воды, что отражается в нарушении баланса связанной воды через 2 недели после облучения. Через месяц структура ОГИ приобретает конформационное строение близкое к первоначальному [1]. В данной работе более детально изучен эффект запаздывания на гелях ОГИ.

Ранее оксигидраты железа с целью повышения химической стойкости модифицировали органическим мезофазаобразователем - нитрилотриметилфосфоновой кислотой [4]. Нами была изучена возможность модифицирования гелей ОГИ поверхностно-активными веществами (ПАВ) различной химической природы.

Экспериментальная часть

Гранулированные образцы геля ОГИ готовили осаждением аммиаком 90 мл раствора соли нитрата иттрия (III) с концентрацией 1 моль/л помещали в реактор для синтеза (емкость 5 литров), разбавляли дистиллированной водой до 3 литров. Производили щелочное осаждение оксигидрата иттрия раствором аммиака ($\rho = 0,095...0,098 \text{ г/см}^3$) (1:9) при постоянном перемешивании реакционной смеси. Мешалку располагали по центру реактора на расстоянии 1...2 см от дна так, чтобы раствор полностью перемешивался. Из капельной воронки начинали добавлять по каплям раствор аммиака. В начале скорость капания составляла около 0,025 мл/с. При появлении помутнения капанье прекращали и перемешивали смесь в течение 5...7 минут. После этого скорость капания увеличивали до 0,04...0,05 мл/с. Контролировали pH раствора и устанавливали pH синтеза 9,7. После этого доводили объем раствора до 5 литров и перемешивали в течение 2-х часов. После истечения времени перемешивания мешалку выключали.

Гель ОГИ модифицировали органическими ПАВ: анионным - ди-(2-этилгексилфосфатом) калия (Д2ЭГФК) и катионным - бромидом триэтилцетиламмония (БТЦА). ПАВ вводили в реакционную смесь после осаждения геля аммиаком. Мольные отношения Д2ЭГФК/У были равны 0,01, 0,03, 0,08, 0,1; БТЦА/У-0,01, 0,03, 0,05.

Для созревания осадка гель выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Отделяли осадок декантацией маточного раствора. Осадок фильтровали через фильтр «синяя» лента и сушили при влажности 80 %, обеспечивая медленное высыхание, в течение трех-шести месяцев. Далее сорбент механически гранулировали, пропуская через сита $d = 1,0 \text{ мм}$ и $0,315 \text{ мм}$. Фракцию $0,315... 1,0 \text{ мм}$ использовали для изучения сорбционных свойств.

Исследовали изотермическое концентрационное равновесие образцов ОГИ в растворах нитрата иттрия, то есть получали функциональную зависимость $\Gamma = f(C_p)$ (где Γ - величина, отра-

жающая изменение количества иона Y^{3+} в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, C_p - равновесная концентрация ионов иттрия в системе). рН среды выбрали равным 5,5...6,0. Интервал изменения концентраций сорбата 0,01...0,10 моль/л с шагом 0,01 моль/л. Ионная сила в растворах сорбата различной концентрации поддерживалась постоянной путём введения раствора фоновго электролита - 0,6 М раствора нитрата калия. Концентрация фоновго электролита подобрана таким образом, чтобы при смешивании его с 0,1 М раствором нитрата иттрия ионная сила в смеси была неизменной. Навески воздушно-сухого геля ОГИ массой $2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-7}$ кг приводили в контакт с 25 мл сорбата при перемешивании на встряхивателе. Время контакта: $8,64 \cdot 10^4$ с (24 ч).

Концентрации ионов Y^{3+} определяли в трёх параллельных измерениях методом титрования с комплексоном - III в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Все данные получены при проведении трёх параллельных экспериментов.

Магнитное поле создавали в рабочем зазоре магнитной системы коаксиально установленных магнитов из сплава $SmCo_5$. Для регулирования напряженности магнитного поля в рабочем зазоре данной магнитной системы была исследована зависимость напряженности магнитного поля $H(\text{Э})$ от расстояния между постоянными магнитами (рис. 1). Это расстояние регулировали путем изменения толщины дистанционной прокладки из немагнитного материала между магнитами. Обработку гелей магнитным полем проводили в статических условиях, помещая навески воздушно-сухого геля в рабочий зазор магнитной системы на определенное время экспозиции, которое составляло 4, 8, 12 и 24 часа.

Для измерения магнитного поля использовали фотоэлектрический микроберметр Ф-190, который с помощью измерительной катушки позволяет измерять напряженность магнитного поля. Измерительная катушка была изготовлена из медного изолированного провода диаметром 0,22 мм. Число витков составляло 11, длина соединительных проводов, свитых для уменьшения паразитных наводок, 0,5 м. Постоянная измерительной катушки, была определена в известном с большой точностью магнитном поле соленоида с постоянной 18300 А/м при токе 1 А. Она составляла $1,407 \cdot 10^3$ А/Вб*м. Для определения однородности магнитного поля в зазоре магнитной системы весь объём был разбит на 9 сегментов. Величина неоднородности магнитного поля не превышала 5 %.

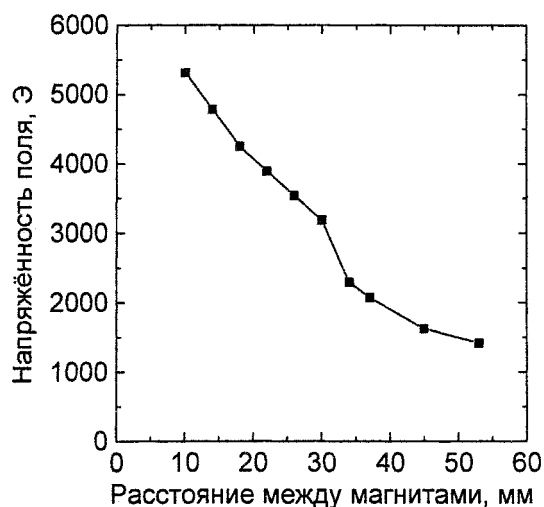


Рис. 1. Влияние расстояния между магнитами на напряженность магнитного поля в рабочем зазоре на оси магнита

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние продолжительности воздействия магнитного поля на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия

Образцы гелей ОГИ были подвергнуты воздействию постоянного магнитного поля напряженностью 980 Э (77986 А/м) в течение 4, 8, 12, 24 часов. На рис. 2 представлены в сравнении изотермы сорбции до и после воздействия магнитного поля, а также по истечении 7, 15 и 30 суток после воздействия.

Для образцов гелей оксигидрата иттрия изотермы сорбции без воздействия магнитного поля лежат как в области пептизации (отрицательных значений сорбции), так и в области сорбции (т.е. в области положительных значений сорбционной емкости). После воздействия магнитным полем наблюдали общее увеличение сорбционной емкости образцов, причем максимальное значение сорбции изменилось от 0,3 ммоль/г до 0,8 ммоль/г после 4-х часов воздействия. При воздействии

магнитным полем в течение 12 и 24-х часов наблюдался тот же эффект, но он оказался гораздо слабее.

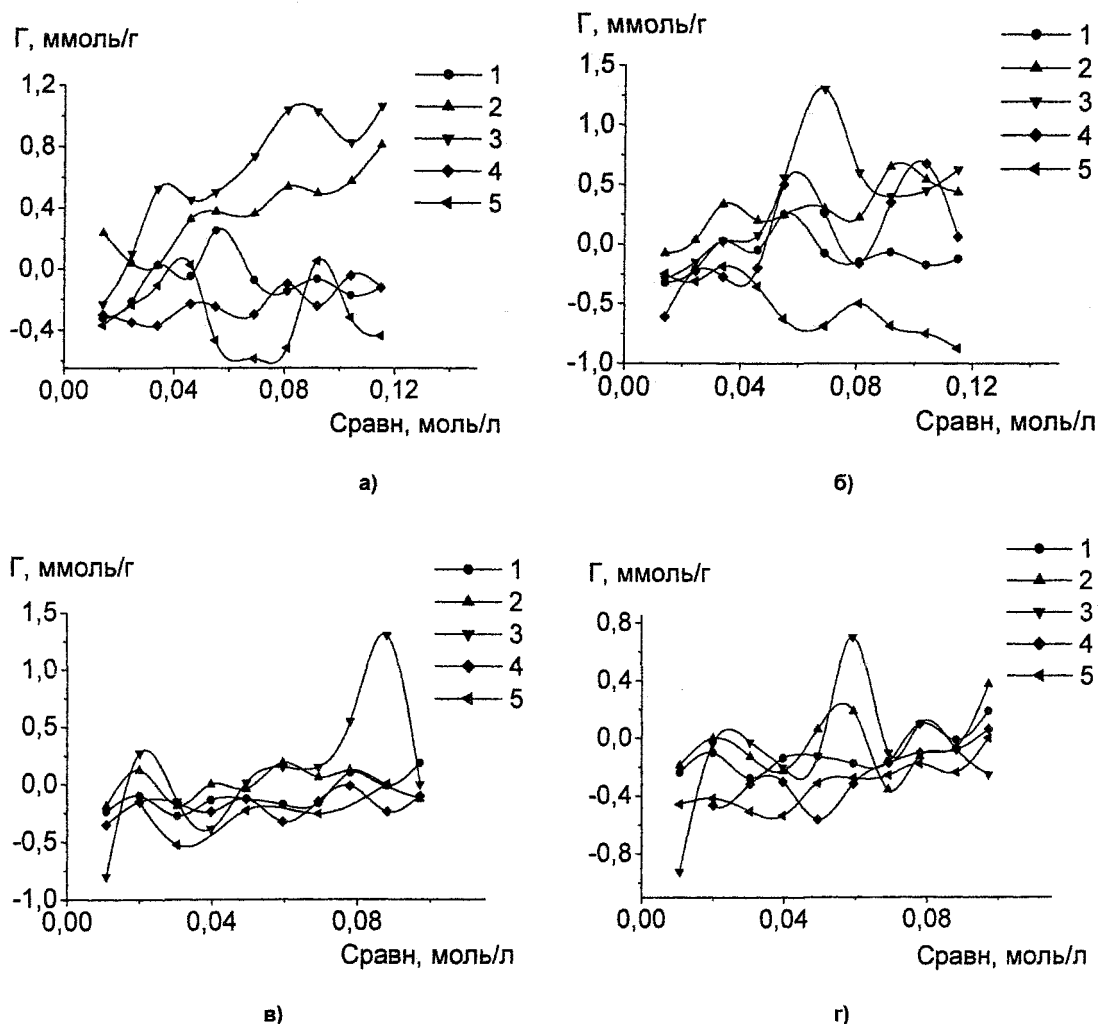


Рис. 2. Влияние продолжительности воздействия магнитного поля на изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелем оксигидрата иттрия. $T = 25^{\circ}\text{C}$, напряженность магнитного поля 980 Э, продолжительность воздействия магнитного поля: а – 4 часа, б – 8 часов, в – 12 часов, г – 24 часа, 1 – до воздействия; 2 – сразу после воздействия; 3 – через 7 суток после воздействия; 4 – через 15 суток после воздействия; 5 – через 30 суток после воздействия

Способность сорбировать ионы иттрия из раствора сорбата резко увеличивается через 7 суток после воздействия, а затем постепенно снижается. Это эффект запаздывания. Он был нами обнаружен ранее на геле оксигидрата железа [1].

Эффект запаздывания объясняется следующим образом. Молекулы оксигидрата, имеющие энергетически близкие конформации, объединены в пейсмейкеры. Образуется синхронизированная полимерная цепь. В соответствии с данным конформационным строением вокруг оксигидратных фрагментов в гелевой фазе образуется достаточно сложный двойной электрический слой (ДЭС). Формируется некоторая доменная структура, которая обладает минимальной поверхностной энергией.

Поскольку гелевая система является живой, в ней развиваются процессы самоорганизации. Самопроизвольное изменение конформационного строения гелевых фрагментов вызывает ответную реакцию - изменение конфигурации ДЭС. Пульсационное движение ионов в гелевой фазе, то есть наблюдение электротока в гелевых проводниках второго рода, было зафиксировано экспериментально [5]. На движущиеся заряженные частицы (гидратированных ионов ДЭС) действует постоянное магнитное поле при помещении геля в установку.

Магнитное поля в первую очередь видоизменяет гидратную оболочку ДЭС, а затем меняет и структурную организацию ДЭС. Вслед за этим процессом замедленно меняется и конформация

полимерных оксигидратных гелевых диполей, так как структура ДЭС есть производная структуры оксигидратной матрицы (это своеобразная рамка с движущимся током). При этом минимизируется поверхностная энергия. После снятия воздействия магнитного поля гидратная оболочка ДЭС приобретает квазистабильность. Полимерный оксигидратный фрагмент меняет свое конформационное строение очень медленно, так как перестройку тормозит действие упругих межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса между элементами конформеров.

Модифицирование гелей оксигидрата иттрия ПАВ

Было изучено влияние добавки анионного ПАВ ди-(2-этилгексилфасфатом) калия (рис. 3) и катионного ПАВ - бромид триэтилцетиламмония (рис. 4) на сорбционные свойства гелей ОГИ. Немодифицированный гель ОГИ пептизирует. Введение добавок ПАВ значительно увеличивает сорбируемость гелей. Наивысшую величину сорбционной емкости придают небольшие добавки ПАВ. При увеличении количества ПАВ сорбируемость снижается.

ПАВ, встраиваясь в структуру гидратированного оксида в момент его образования, обуславливают формирование специфических конформерных структур полимерной оксигидратной молекулы. Модифицирование материала не оказывает решающего влияния на общее число обменных центров. Изменяется, по-видимому, только их ориентация в пространстве. Пейскееры образованы параллельно расположенными полимерными цепями (или слоями) и имеют мезофазоподобную упорядоченность [6]. В немодифицированных образцах фрагментах полимерные цепи расположены неупорядоченно. Согласно расчётам [7], в неупорядоченных фрагментах геля ОН-, аква- и ол-группы находятся как снаружи, так и внутри полимерных образований. Вследствие введения органических молекул в оксигидратную матрицу ОГИ следует ожидать определенное ориентирующее воздействие этих веществ на расположение макромолекул оксигидратной матрицы. Начинает проявляться спиралевидная организация полимерных цепей (слоев) и гидроксо- и аква-группы «выворачиваются на поверхность», а ол-группы - внутрь гелевых агрегатов. Такое строение обуславливает дифференцированную дегидратацию типов связанной воды разных полимерных образований. Доступность ОН- и аква-групп повышает сорбционные свойства вихреобразных структур.

Для оксигидратов тяжелых металлов характерно образование структур близких к ламеллярным гелевым фазам, т.е. плоскостным структурам разделенным межслоевой гидратной влагой [8]. Введение в такую матрицу модифицирующих ионов, способствует формированию плоскостной полимерной матрицы вследствие проникновения модифицирующих ионов ПАВ в межплоскостное пространство. Вероятность перехода геля к ламеллярной текстуре возрастает при большой концентрации ПАВ, являющегося мезофазообразователем в системе. При этом молекулам органиче-

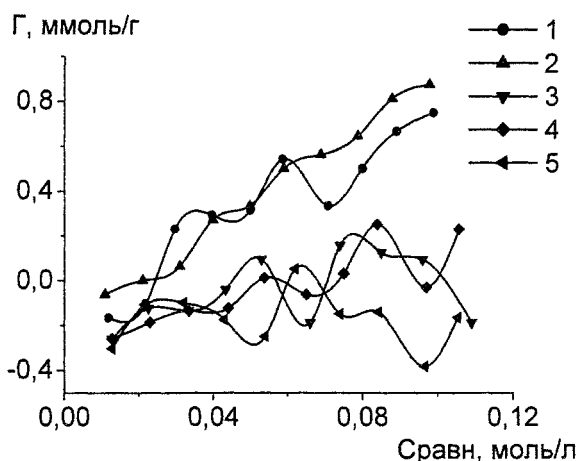


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелями оксигидрата иттрия, модифицированными Д2ЭГФК $T = 25^\circ\text{C}$, Мольные отношения Д2ЭГФК/У равны 1 – 0,01, 2 – 0,03, 3 – 0,08, 4 – 0,1, 5 – немодифицированный гель

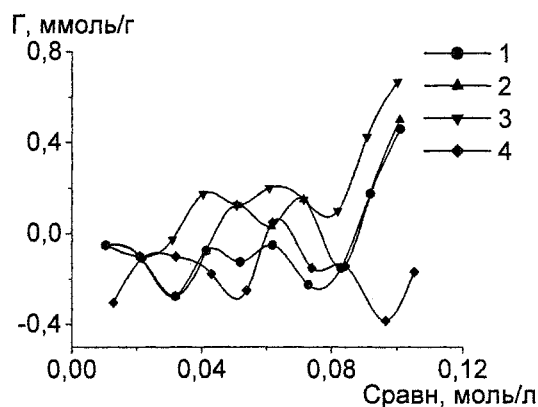


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелями оксигидрата иттрия, модифицированными БТЦА $T = 25^\circ\text{C}$, Мольные отношения БТЦА/У равны 1 – 0,01, 2 – 0,03, 3 – 0,05, 4 – немодифицированный гель

ского ПАВ облегчено вхождение в межплоскостное пространство, так как при этом интенсифицируются как оляционные, так и пептизационные процессы.

Влияние напряженности магнитного поля на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия

Были изучены изотермы сорбции гелей оксигидрата иттрия после воздействия на них магнитного поля различной напряженности (рис. 5) при постоянном времени экспозиции образцов в поле, которое составляло 4 часа.

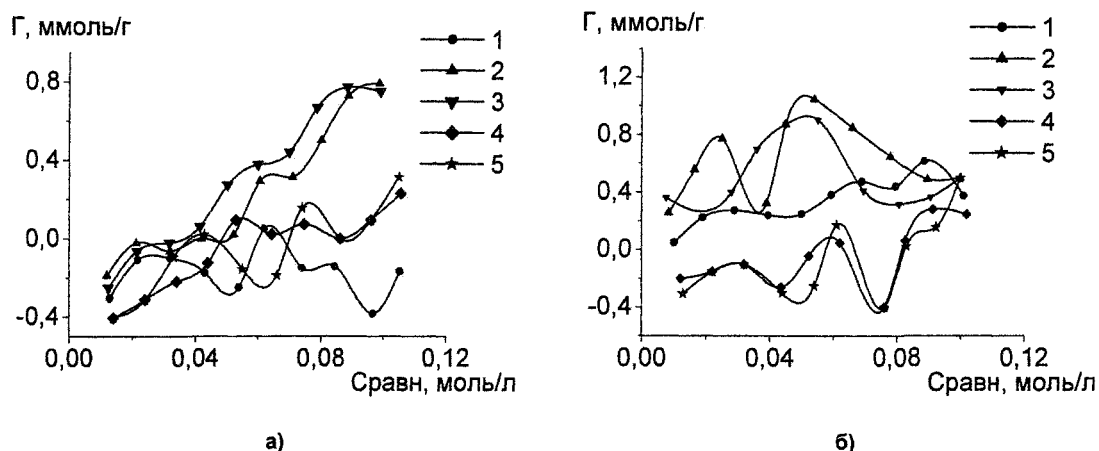


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов иттрия (+3) гелем оксигидрата иттрия, полученные после воздействия магнитного поля различной напряженности.

$T = 25^\circ\text{C}$, а – немодифицированный гель, б – модифицированный гель, мольное отношение ДЭГФКУ 0,1, 1 – до воздействия поля; время экспозиции в поле 4 часа напряженность магнитного поля 2 – 5312 Э; 3 – 4250 Э; 4 – 3541 Э; 5 – 2295 Э

Магнитное поле облегчает процесс ассоциации ионов и способствует полимеризации оксигидратной матрицы, а, следовательно, увеличивается сорбируемость ионов иттрия. При воздействии поля меньшей напряженности - 2295 Э, 3541 Э - эффект воздействия поля наблюдается не сразу (рис. 6а), лишь через некоторое время. При воздействии магнитного поля более высокой напряженности - 4250 Э, 5312 Э - эффект воздействия проявляется сразу, и эффект запаздывания не наблюдается (рис. 6б).

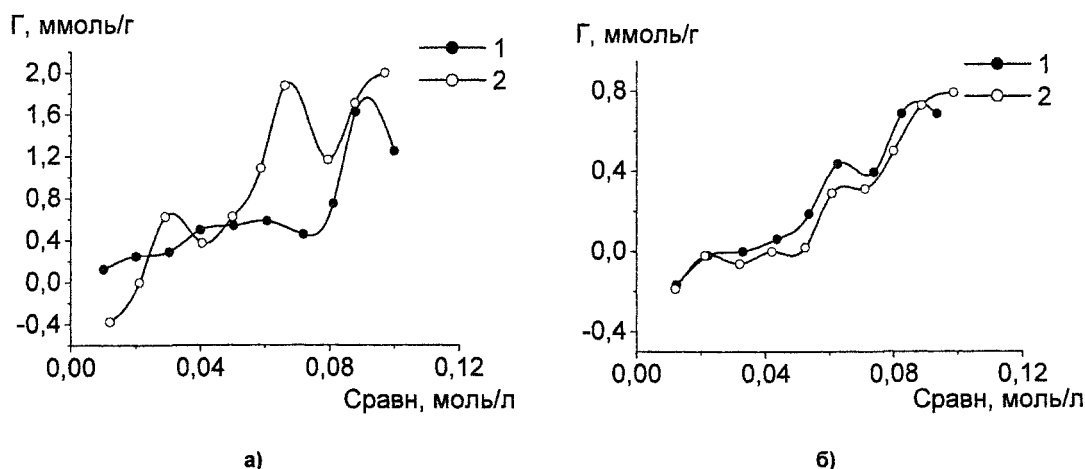


Рис. 6. Изотерма сорбции ионов иттрия (+3) гелем оксигидрата иттрия

$T = 25^\circ\text{C}$, время экспозиции в поле 4 часа, а – напряженность магнитного поля 2295 Э, модифицированный гель, мольное отношение ДЭГФКУ 0,01, б – напряженность магнитного поля 5312 Э, немодифицированный гель. 1 – сразу после воздействия, 2 – через 14 суток после воздействия

Закключение

Определены оптимальные параметры синтеза гелей оксигидрата иттрия, обладающих наилучшими сорбционными свойствами. Модифицирование гелей оксигидрата иттрия ПАВ увели-

чивает сорбируемость образцов. Наилучший эффект наблюдается при мольных соотношениях ПАВ/У 0,01, 0,03. Экпозиция синтезированных гелей оксигидрата иттрия также увеличивает их сорбционную способность. Оптимальное время экспозиции в магнитном поле 4 часа. Чем больше напряженность магнитного поля, тем выше сорбируемость гелей оксигидрата иттрия, но менее выражен эффект запаздывания.

Литература

1. Эффект запаздывания, вызванный магнитным полем действующим на оксигидратные гели иттрия и железа / Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, И.Ю. Апаликова и др. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2006. - № 1. - С. 80-84 (www.csc.ac.ru/news).
2. Влияние магнитного поля на процессы структурообразования в гелях оксигидрата иттрия / Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, Т.Г. Крупнова и др. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2003. - № 3. - С. 76-84 (www.csc.ac.ru/news).
3. Сухарев, Ю.И. Влияние электрических и магнитных полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия / Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, И.Ю. Сухарева // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2002. - № 4. - С. 109-113 (www.csc.ac.ru/news).
4. Апаликова, И.Ю. Ионообменные свойства сорбирующих полимеров на основе оксигидратов железа аплицированных бихромат ионами / И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев, А.Г. Рябухин // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2001. - № 2. - С. 68-72 (www.csc.ac.ru/news).
5. Сухарев, Ю.И. Самоорганизация гелевых оксигидратных систем циркония, представленная в отображениях первого и второго возвращения / Ю.И. Сухарев, А.М. Кострюкова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия» - Челябинск, 2005. - Вып. 6. - С. 167-173.
6. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005 - 468 с.
7. Сухарев, Ю.И. Мезофазоподобная природа формирования гелей оксигидратов иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, А.А. Лымарь // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2002. - Вып. 1. - С. 48-57 (www.csc.ac.ru/news).
8. Сухарев, Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов / Ю.И. Сухарев. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 120 с.

Поступила в редакцию 27 марта 2007 г.