

# СОРБИРУЕМОСТЬ ИТТРИЯ (III) НА ОКСИГИДРАТАХ ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПАВ и pH МАТОЧНОГО РАСТВОРА

*А.А. Аксёнова*

## **Введение**

Гидролиз солей металлов 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 может привести к адсорбции мицелл ПАВ на поверхности золевых частиц оксигидрата металла, создавая адсорбционно-сольватный барьер, препятствующий коагуляции или золевые частицы оксигидрата металла могут адсорбироваться на поверхности мицелл ПАВ. Не исключены другие варианты. 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 1,0 ч) 200 мл 0,1 М водного раствора оксихлорида циркония в реакторе ёмкостью 500 мл, вводя водный 0,1 раствор аммиака до pH 7,0, 8,0 и 9,0. Выбор pH синтеза был сделан на основании сведений о  $pH_{oc}$  и  $pH_{THЗ}$ , представленных в работах [3, 4].  $pH_{oc}$  оксигидратов циркония находится в интервале соответственно 2,5–3, однако полный гидролиз солей циркония завершается при более высоких концентрациях ионов  $OH^-$  и  $pH_{THЗ}$  высушенных цирконогелей имеет значение чуть меньше 6,5. Поэтому 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 смачиватель ОП-10. Неионогенный ПАВ выбрали для снижения взаимодействия молекул ПАВ с золевыми частицами оксигидратов металла. Содержание ОП-10 в маточном растворе составляло (в массовых процентах): 0,01, 0,10, и 1,00 %. При указанных концентрациях по дан-

ным работы [6] наблюдаются молекулярные растворы, сферические мицеллы и цилиндрические мицеллы.

После смешения всех реагентов маточный раствор выдерживали в течение суток для формирования осадка, который затем декантировали, отфильтровывали и восьмикратно отмывали водой, чего по данным работы [7] 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 (рН, 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**

Сорбируемость ионов иттрия на цирконогелях, полученных при рН 8 практически не зависит от содержания введённого в маточный раствор ОП-10 (рис. 1–3). Для образцов, синтезированных при рН 7 и 9, данные зависимости существенно зависят от концентрации ПАВ при синтезе. При рН синтеза, равном 7, введение небольшого количества ОП-10, образующего молекулярные растворы, приводит к возрастанию сорбционных свойств. При концентрации ОП-10, соответствующей сферическим мицеллам, сорбционные свойства цирконогелей резко снижаются, а для образцов, полученных при формировании в маточном растворе цилиндрических мицелл, сорбируемость ионов иттрия уменьшается ниже уровня, который имеют образцы, полученные без ПАВ [7].

Как известно из литературных источников [8], сорбционные свойства во многом определяются зарядом поверхности сорбирующего материала, который формируется на стадии синтеза. Если рН маточного раствора ниже  $pH_{\text{тнз}}$  – заряд поверхности цирконогеля положительный, если выше – отрицательный. При положительном заряде поверхности, цирконогель обладает анионообменными свойствами, а при отрицательном – катионообменными. Поэтому, в отсутствие ПАВ возрастание рН маточного раствора увеличивает сорбционные свойства цирконогелей [9].

Наличие ОП-10 приводит к взаимной адсорбции мицелл оксигидрата циркония и ПАВ. Оба вида мицелл заряжены отрицательно и рост рН увеличивает этот заряд [6, 8]. Следовательно, с ростом рН адсорбция зольевых частиц оксигидрата циркония на мицеллах ОП-10 снижается. Вероятно, ПАВ даже в виде молекулярных растворов замедляет гелеобразование, что приводит к повышению доли упорядоченных структур. Большую долю

упорядоченных структур, как правило, имеют оксигидратные гели с высокими сорбционными свойствами [10]. Таким образом, присутствие ОП-10 в маточном растворе приводит к разнонаправленному влиянию рН на сорбционные свойства. При рН 8 влияние разных факторов на структурообразование уравнивается и сорбционные свойства от содержания рН в маточном растворе практически не зависят.

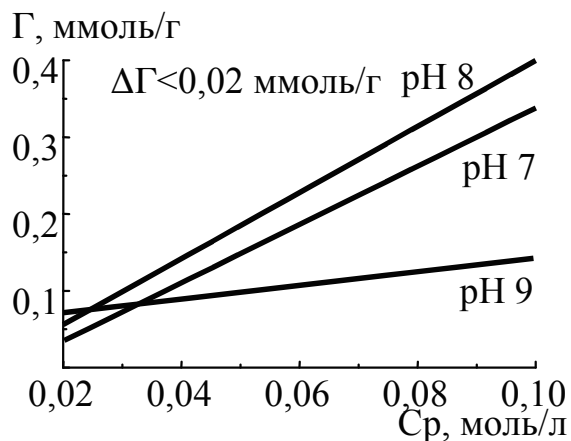


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов иттрия на оксигидратах циркония, полученных при содержании ОП-10 в маточном растворе 0,01 % и разных рН синтеза

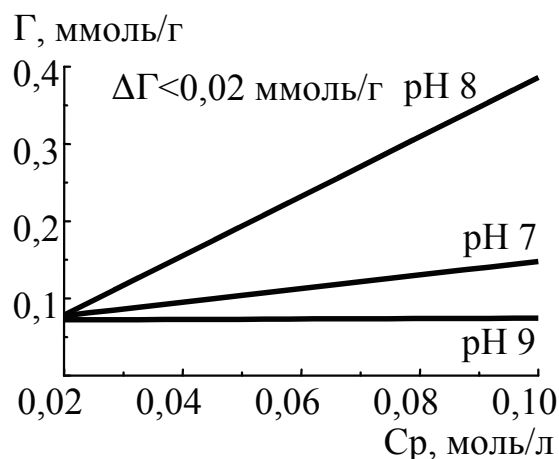


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов иттрия на оксигидратах циркония, полученных при содержании ОП-10 в маточном растворе 0,10 % и разных рН синтеза

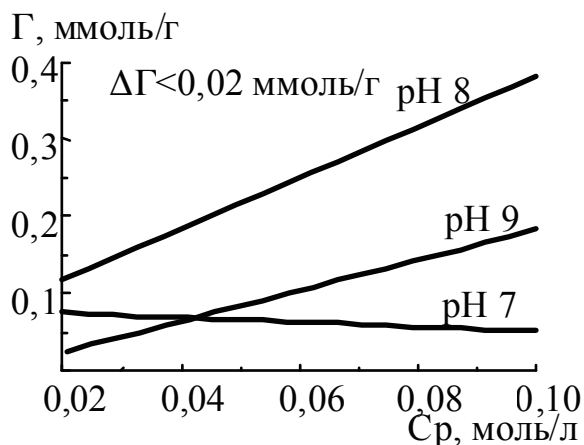


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов иттрия на оксигидратах циркония, полученных при содержании ОП-10 в маточном растворе 1,0 % и разных рН синтеза

### Выводы

Анализ результатов сорбционных исследований оксигидратов циркония, полученных при разных рН и различном содержании ПАВ в маточном растворе, показывает, что при рН 8 наблюдается максимальная сорбируемость ионов иттрия (III) на образцах цирконогелей. Оксигидраты циркония, полученные при рН 7, имеют максимальные сорбционные характеристики при 0,01 % содержании ОП-10 в маточном растворе в процессе син-

теза. Цирконогели, синтезированные при рН 9, обладают максимальными сорбционными свойствами при концентрации ОП-10 в реакционной смеси 1,0 %. Повышение сорбционных характеристик цирконогелей при введении в маточный раствор ПАВ, вероятно в основном связано с замедлением гелеобразования и формированием упорядоченных структур.

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

#### Библиографический список

1. Dehong, C. / C. Dehong, L. Zheng, W. Ying et al. // *Journal of Materials Chemistry*, 2006. – V. 16. – P. 1511–1519.
2. Осипова, В.В. / В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Д.Е. Дановский, Ю.Г. Галямеддинов // *Вестник Казанского гос. техн. университета*. – 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 циркония 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.V. *Inorganic Ion Exchangers* / C.V. 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.