

УДК 546.183–12

## **СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИГИДРАТА НИОБИЯ, АППЛИЦИРОВАННОГО БИХРОМАТ–ИОНАМИ, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА**

И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев, А.Г. Рябухин  
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Статья поступила 28 июля 2001 г.

### **Введение**

В литературе описаны сорбционные свойства оксигидратов тяжелых металлов [1–6]. Исследователи большое внимание уделили оксигидратам таких металлов, как Fe, Al, Mn, Ti, Nb и т. д., ставших почти классическими в различных водоочистных разработках. Это связано с простотой их получения и высокими сорбционными характеристиками. В данной работе показаны пути модификации гелей оксигидратов ниобия (V) (ГПН) в целях улучшения их физико–химических и эксплуатационных свойств. Установлено положительное влияние апплицирования бихромат–ионами гелей ГПН на сорбционные параметры последних. Приведены краткие сведения об областях применения неорганических сорбентов.

Цель данной работы — анализ экспериментальных результатов по регулированию сорбционно–селективных характеристик неорганических ионообменников на основе оксигидратов ниобия (V), модифицированных нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ) и апплицированных бихромат–ионами.

### **1. Экспериментальная часть**

Одним из методов управления процессами полимеризации при синтезе неорганических сорбентов с заданными селективными свойствами является метод аппликаций, то есть метод формирования осадков в присутствии ионных добавок с последующим их вымыванием из высушенных композитов.

Авторы [1, 2] считают, что апплицирование материала приводит к большей упорядоченности структуры ионообменника. Структурирование оксигидратных сорбентов, в частности гелей оксигидрата ниобия, связано с образованием жидкокристаллических фаз (мезофаз). Однако в оксигидратных гелях эта тенденция мезофазообразования выражена довольно слабо.

С целью направленного мезофазообразования, то есть структурирования гелей, в работе предпринята попытка их модифицирования путем введения органических мезофазообразователей, к которым можно отнести молекулы нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ). Кроме того, гели ГПН были апплицированы бихромат–ионами для упорядочения полимерной системы.

Для достижения поставленных целей нами созданы и исследуются сорбенты на основе ГПН, модифицированные нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ) и одновременно апплицированные бихромат–ионами.

Образцы сорбентов оксигидрата ниобия с различным мольным отношением НТФ к ниобию в твердой фазе ( $\alpha$ ) представлены в табл. 1. Синтез сорбентов проводили при температуре 193 К.

Таблица 1

## Синтез модифицированных образцов ГПН

№	Сорбент	Массовое отношение (Т/Ж) осадка к объему раствора при синтезе, г/л	Мольное отношение НТФ/Nb, $\alpha$		Мольное отношение Cr/Nb, $\beta$	
			в жидкой фазе	в твердой фазе	в жидкой фазе	в твердой фазе
1	ГПН	4,505	—	—	—	—
2	ГПН–НТФ(0,05)	4,442	0,05	0,05	—	—
3	ГПН–НТФ(0,1)	4,381	0,1	0,1	—	—
4	ГПН–НТФ(0,3)	4,155	0,3	0,3	—	—
5	ГПН–НТФ(0,5)	3,950	0,5	0,5	—	—
6	ГПН–НТФ(0,05)–Cr(0,15)	4,358	0,05	0,05	0,15	0,15
7	ГПН–НТФ(0,1)–Cr(0,15)	4,300	0,1	0,1	0,15	0,15
8	ГПН–НТФ(0,3)–Cr(0,15)	4,081	0,3	0,3	0,15	0,15
9	ГПН–НТФ(0,5)–Cr(0,15)	3,884	0,5	0,5	0,15	0,15

Синтез модифицированного ГПН проводили осаждением геля оксигидрата из раствора пентахлорида ниобия 10 %–м раствором аммиака (до pH = 8,0). Затем при постоянном перемешивании в реактор по каплям вводили раствор НТФ в необходимом количестве и доводили pH до 4,0, добавляя HCl. После двухчасового перемешивания гель оставляли в маточном растворе на 24 ч для созревания. Затем маточник декантировали, гель отфильтровывали, высушивали на воздухе в течении 6 суток и проводили его декриптацию (растрескивание) в воде. При синтезе образцов, апплицированных бихромат–ионами, после осаждения ГПН в реактор добавляли расчетное количество 0,02 М калия двуххромовокислого.

Последующий синтез выполняли аналогично получению модифицированных гелей ГПН в присутствии НТФ. Готовый сорбент высушивали на воздухе при комнатной температуре, гранулировали и отмывали бихромат–ионы растворами аммиака (1 : 10). По разности концентраций в исходном и равновесном растворах определяли мольные отношения НТФ и хрома к ниобию в твердой фазе геля:  $\alpha = m_{\text{НТФ}}/m_{\text{Nb}}$ ;  $\beta = m_{\text{Cr}}/m_{\text{Nb}}$ .

Статическую обменную емкость определяли методом снятием изотерм сорбции. Сорбцию ионов проводили при установившихся значениях pH и постоянной ионной силе в процессе перемешивания.

Все изотермы сорбции ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_7^{2-}$  обрабатывали математически [7]. Это позволило уточнить характер изотерм сорбции. Сглаженные изотермы сорбции дифференцировали для выявления точек перегиба. Это потребовалось выполнить для анализа характера функциональных групп.

## 2. Обсуждение экспериментальных результатов

Сорбционные возможности синтезированных гелей (см. табл. 1) к ионам  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_7^{2-}$ , иллюстрируются в данной статье.

Изотермы сорбции ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и производные сглаженных изотерм сорбции представлены на рис. 1 и 2.

Анализ представленных экспериментальных кривых позволяют сделать следующие выводы.

Математическая обработка кривых и изотермы сорбции свидетельствуют о четком различии ионогенных функциональных групп. Эта дифференциация наиболее выражено проявляется именно у ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , так как их гидратная оболочка меньше, чем гидратная оболочка ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , а потому ионы стронция легче проникают в гелевую структуру. Для полученных образцов можно выделить, по крайней мере, два различающихся типа обменных групп.

В результате процессов оксоляции, развивающихся в матрице ГПН после месячной выдержки гелей, структурная дифференциация обменных центров еще более усиливается.

Вместе с тем, существенно уменьшается ионообменная емкость сорбентов и в большей степени это отмечается для гелей, апплицированных бихромат-ионами. Для немодифицированных образцов ГПН подобная дифференциация менее выражена (что естественно), но уменьшение ионообменной емкости наблюдается еще в большей степени.

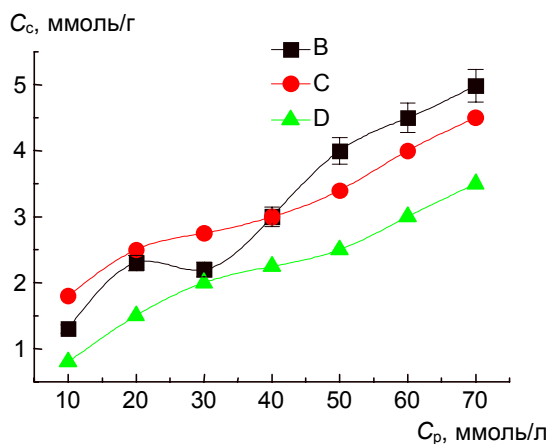


Рис. 1. Характер изотерм сорбции ионов  $Sr^{2+}$  образцами:

B — ГПН(193K); C — ГПН-НТФ(0,3); D — ГПН-НТФ(0,3)-Cr(0,15).  $C_s$  и  $C_p$  — соответственно сорбируемость и равновесная концентрация ионов стронция в растворе (ммоль/г, ммоль/л) (возраст образцов — 2,5 месяца)

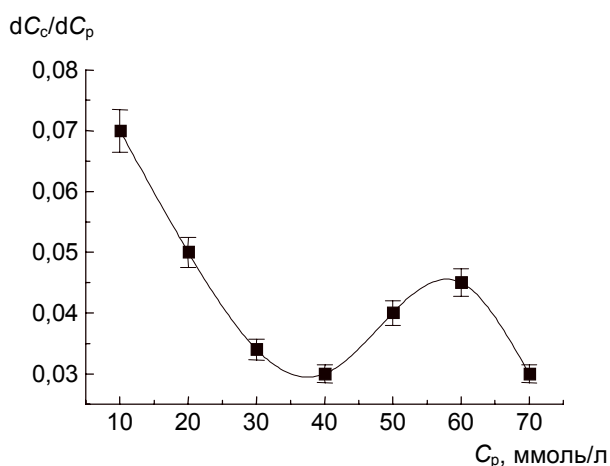


Рис. 2. Дифференциальная кривая изотермы сорбции ионов  $Sr^{2+}$  сорбентом ГПН-НТФ(0,3)-Cr(0,15)

Возраст образца — 2,5 месяца

Анализ изотерм сорбции ионов  $Sr^{2+}$  заставляет предположить более сложный механизм сорбции ионов  $Sr^{2+}$ , чем только ионообменный. На это указывает периодический волнообразный характер изотерм, который выявляется при статистической обработке результатов экспериментов. Изотермы сорбции бихромат-ионов синтезированными сорбентами приведены на рис. 3.

Изучение сорбции бихромат-ионов гелями ГПН позволило уточнить с одной стороны, ионообменный механизм сорбции, и с другой стороны, особенности структурной организации гелей. Для образцов ГПН, апплицированных бихромат-ионами можно отметить Лэнгмюровский характер изотерм, которые хорошо линейризуются в координатах:  $C_p/C_s = f(C_p)$  (табл. 2), что не удивительно, так как уравнение Лэнгмюра характерно для моноэнергетических ионообменных групп, которые образуются при аппликации гелей бихромат-ионами.

Изотермы сорбции показывают, что сорбенты, апплицированные бихромат-ионами, поглощают  $Cr_2O_7^{2-}$ -ионы лучше, чем образцы неаплицированные. С увеличением возраста гелей ионообменная емкость образцов резко уменьшается (до 0,2...0,5 ммоль/г после 3-х месяцев выдержки).

В случае апплицирования образцов процесс старения емкости является более быстрым, чем без апплицирования. Состаренные образцы практически монофункциональны.

Широкое технологическое использование сорбентов на основе ГПН проблематично ввиду высокой себестоимости сорбента.

Данная система была выбрана как модель высокополимерной оксо-оловой матрицы, на примере которой можно исследовать поведение других аналогичных систем. Но в некоторых областях сорбенты на основе ГПН можно использовать. Очень важным для практического применения является сорбционная необратимость поглощения ионов стронция и высокая ионообменная емкость по этому катиону (5 ммоль/г). Исходя из этого, можно сделать вывод об использовании сорбентов на основе ГПН для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами (и в частности,  $\text{Sr}^{90}$ ), а также для концентрирования радионуклидов, содержащихся в морской воде.

Таблица 2

### Линеаризованные изотермы сорбции бихромат-ионов образцами ГПН, апплицированных бихромат-ионами

Сорбент	Коэффициенты линеаризованного уравнения $C_p/C_c = 1/(\Gamma \cdot k) + (1/\Gamma) \cdot C_p$ ( $Y = A + B \cdot X$ )		Емкость сорбента, $\Gamma$ , ммоль/г
	A	B	
ГПН			0
ГПН–НТФ(0,05)Cr(0,15)	11,511	7,168	0,139
ГПН–НТФ(0,1)Cr(0,15)	32,268	3,877	0,258
ГПН–НТФ(0,3)–Cr(0,15)	30,248	3,471	0,288
ГПН–НТФ(0,5)–Cr(0,15)	46,762	1,685	0,594

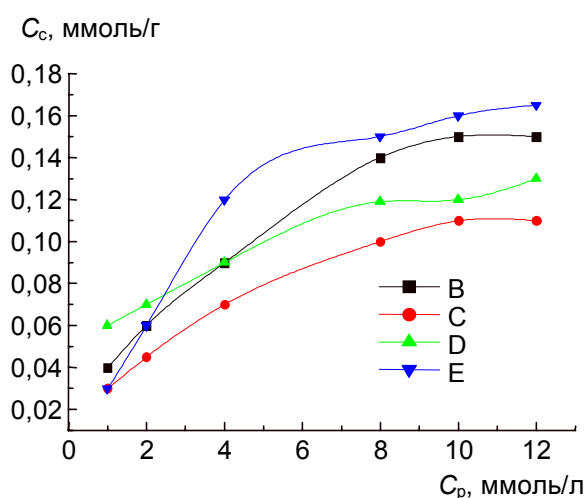


Рис. 3. Характер изотерм сорбции бихромат-ионов образцами:

B — ГПН; C — ГПН–НТФ(0,05); D — ГПН–НТФ(0,05)–Cr(0,15); E — ГПН–НТФ(0,05)–Cr(0,15), где  $C_c$  и  $C_p$  — соответственно сорбируемость и равновесная концентрация бихромат-ионов в растворе (ммоль/г, ммоль/л)

### Заключение

Создан новый сорбент на основе комплексона нитрилотриметилфосфоновой кислоты и оксигидрата ниобия, способный сорбировать как катионы так и анионы.

Установлено положительное влияние апплицирования бихромат-ионами гелей ГОЖ, содержащих НТФ, на анионообменные (сорбционная емкость) параметры последних.

Работа выполнена по гранту РФФИ–Урал (проект № 01–03–96421).

**Список литературы**

1. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. — М.: Атомиздат, 1975. — 217 с.
2. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 120 с.
3. Патент № 2073562. Способ получения сорбента / Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Лепп Я.Н.; Заяв. 08.07.94; Зарег. 20.02.97 г.
4. Амфлетт Ч. Неорганические иониты / Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 188 с.
5. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Короткова Е.А. Исследование нового сорбционного материала на основе оксигидрата железа // Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений. — 1998. — Вып. 1. — С. 42—49.
6. Данильченко П.Т., Ковтун О.Ф. Синтетические и природные гидраты окислов железа // Известия Крымского педагогического института. — 1957. — Т. 24. — С. 51—58.
7. Носач В.В. Решение задач аппроксимации с использованием персональных компьютеров. — М.: МИКАП, 1994. — 382 с.