

УДК 546.831:541.64:532.135

## **КИНЕТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ «ОКСИГИДРАТ ЦИРКОНИЯ–НИТРАТ ИТТРИЯ»**

**В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Т.В. Мосунова, Ю.В. Егоров**  
e-mail: wik22@inbox.ru

Южно–Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2003 г.

### **Введение**

Оксигидраты циркония являются классическими неорганическими сорбентами [1]. Ранее [2] нами показано, что для оксигидратов циркония, синтезированных в особых условиях, изотермы сорбции ионов иттрия в координатах «сорбция — равновесная концентрация» имеют волнообразный характер. Данное явление объясняется неравновесностью гелевых оксигидратных систем и особенностями их формообразования [3, 4]; время пребывания в неравновесном состоянии зависит от условий получения и может достигать нескольких лет. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики сорбции ионов иттрия образцами оксигидрата циркония.

### **1. Экспериментальная часть**

Образцы оксигидрата циркония получали по методике медленного осаждения геля раствором аммиака ( $\rho = 0,987 \text{ г/см}^3$ ) из растворов оксихлорида циркония (квалификации ЧДА) с последующим медленным изотермическим высушиванием. Способ подробно описан в работе [5]. Температура синтеза лежала в интервале  $17...19^\circ\text{C}$ ; гели синтезировали в темноте; количество исходной соли (в пересчете на ионы циркония) 0,07 моль; объем реактора был постоянным и равным 5 л. рН синтеза 9,25. Значение рН выбрано на основании рекомендаций работы [6]. Маточный раствор декантировали, гели отфильтровывали и высушивали на фильтре при постоянных температуре и влажности до воздушно–сухого состояния. В качестве сорбата использовали растворы нитрата иттрия. Изотермы сорбции снимали в координатах «сорбция – время контакта геля с сорбатом». Кинетику сорбции изучали как сразу после контакта образцов с нитратом иттрия, так и после выдержки геля в сорбате в течение 24 часов. В первом случае исследование проводили в статических условиях: навески контактировали с раствором нитрата иттрия на встряхивателе в течение 12...180 мин. с шагом 12 мин., затем сорбат отфильтровывали и анализировали на содержание ионов иттрия. Соотношение Т/Ж выдерживали равным 0,05 г/мл. Концентрации ионов  $\text{Y}^{3+}$  определяли титрованием комплексоном – III в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Интервал изменения концентраций сорбата составлял 0,05...0,13 моль/л с шагом 0,02 моль/л. Для получения достоверных результатов титрования максимально повысили точность измерений и уменьшили доверительный интервал, используя стандартные аналитические приемы [7]. Во всех расчетах доверительный интервал вычисляли для доверительной вероятности 95%.

Кинетику сорбции после выдержки геля в сорбате исследовали в динамических условиях, пропуская с постоянной скоростью (0,33 мл/мин) нитрат иттрия через колонку круглого сечения площадью  $10 \text{ мм}^2$ , заполненную оксигидратом циркония. На выходе колонки измеряли концентрацию ионов  $\text{Y}^{3+}$  в течение 500 мин. с шагом 12 мин. Исходные концентрации сорбата: 0,072, 0,082, 0,094, 0,101, 0,103, 0,116, 0,119, 0,123 моль/л. Скорость фильтрации, массу сорбента и временной интервал выбрали на основании результатов предварительных экспериментов.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены поверхности, иллюстрирующие изменение сорбируемости с течением времени при различных концентрациях сорбата соответственно для начального периода времени, в течение которого шло насыщение сорбента ионами иттрия, и после выдержки геля в сорбате в течение 24 часов.  $C_p$  — текущая (квазиравновесная) концентрация сорбата, моль/л,  $\Gamma$  — значение сорбции, ммоль/г (разница между исходным и текущим количеством ионов иттрия, отнесенная к массе геля),  $t$  — время контакта геля с сорбатом, мин.

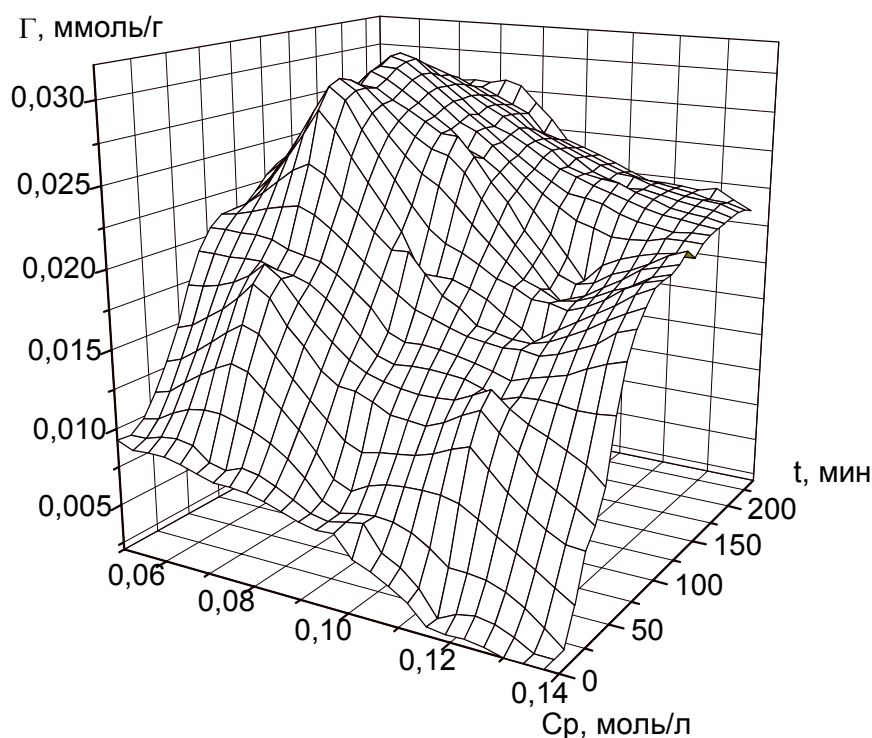


Рис. 1. Изменение сорбируемости ( $\Gamma$ ) с течением времени ( $t$ ) при различных концентрациях сорбата ( $C_p$ ) с момента контакта геля с сорбатом

Как видно из рис. 1, в течение первых 130...140 мин. контакта образцов с сорбатом происходит увеличение количества поглощенных ионов иттрия. Далее рост сорбируемости замедляется, но система не стабилизируется, а переходит к состоянию квазинасыщения. На рис. 3 показаны сечения трехмерных зависимостей  $\Gamma = f(C_p, t)$  в плоскости «сорбция–время» в начальный момент времени и после выдержки геля в сорбате в течение суток. Из данных сечений видно, что изменение сорбции с течением времени происходит не монотонно, а имеет колебательный характер на протяжении всего времени контакта образцов с сорбатом.

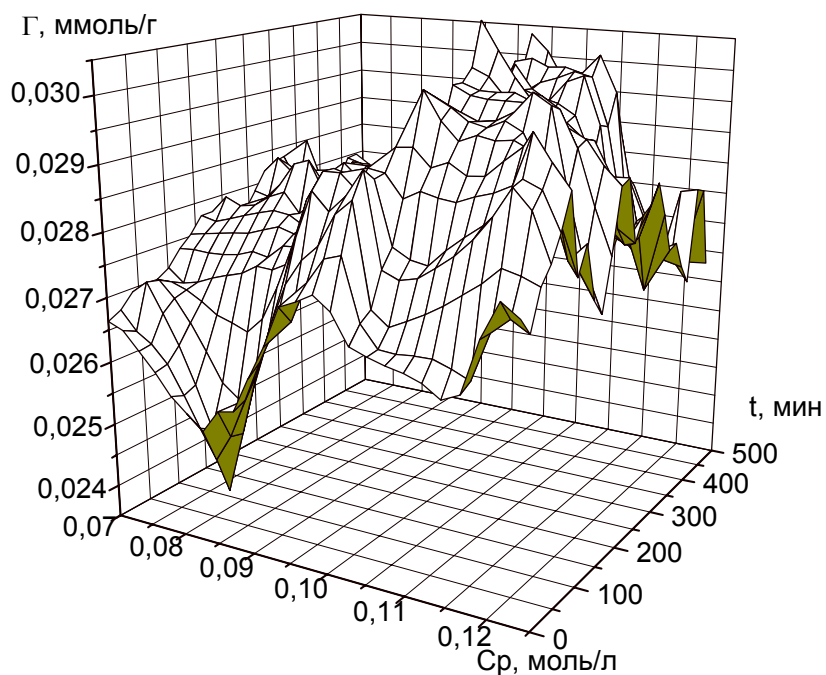
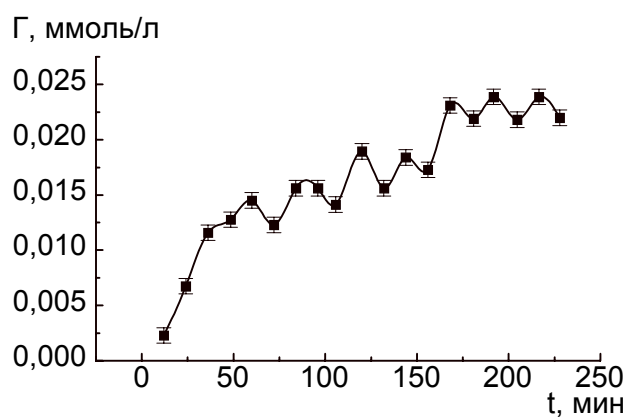
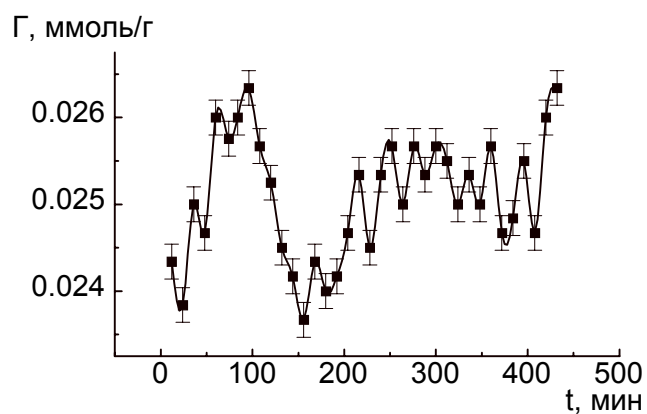


Рис. 2. Поверхность, иллюстрирующая изменение сорбируемости с течением времени при различных концентрациях сорбата после выдержки геля в сорбате в течение 24 часов



а)



б)

Рис. 3. Сечения поверхностей зависимостей  $\Gamma = f(C_p, t)$  в плоскости «сорбция – время»:

а — с момента контакта геля с сорбатом; б — после выдержки геля в сорбате в течение суток

Явление временной периодичности можно объяснить на основе оксо–оловых представлений о строении полимерной оксигидратной матрицы и автоволновом механизме

сорбции ионов из раствора [3, 4]. Ионы иттрия, извлекаемые оксигидратом циркония из сорбата, представляют собой моно- или полигидроксоаквакомплексы [8]. Данные частицы присоединяются к гелю посредством наращивания матрицы с образованием координационных связей между ионами металла и  $\text{OH-}$ ,  $\text{ол-}$  и аква-группами полимерных цепей [4, 9]. Таким образом, возникает вторичная оксигидратная матрица, образованная ионами иттрия, в которой наблюдаются явления структурирования, следствием которых является наблюдаемый колебательный характер кинетических сорбционных изотерм.

Процессы структурирования вторичной (иттриевой) оксигидратной системы, согласно работам [3, 4, 9] осуществляются через жидкую фазу путем деструкции фрагментов геля, перехода их в раствор, последующей диффузии к активным гелевым центрам полимеризации с образованием адсорбционных активных комплексов, которые разрушаются с выбросом частиц в раствор (пептизацией) или полимеризацией (сорбцией), что приводит к колебаниям экспериментально фиксируемого значения сорбции. Данное явление во многом сходно с динамикой жидкостей, где наблюдается постоянное образование, разрушение и перестройка ассоциатов [9]. Однако в жидкостях подобные процессы протекают чрезвычайно быстро вследствие низкой степени ассоциации и малой вязкости. В гелях, из-за относительно низкой кинетической подвижности громоздких макромолекул, процессы протекают достаточно медленно на измеримом временном интервале.

Оксигидраты циркония, синтезированные в особых условиях [5], являются живущими системами, в которых непрерывно протекают процессы структурообразования. В воздушно-сухом состоянии автоволновые колебания как бы «заморожены», возможны лишь низкоэнергетические процессы, например, обмен молекулами воды. При контакте с сорбатом процессы гидратации и структурных перестроек становятся интенсивнее за счет увеличения количества взаимодействующих частиц [9]. Между полимерными цепями могут возникать новые сшивки, ранее невозможные из-за стерических препятствий. Такие сшивки могут образовывать как концевые  $\text{OH-}$ , так и аква-группы, координационно связываясь одновременно с атомами иттрия и циркония. Таким образом, при контакте оксигидрата циркония с раствором нитрата иттрия возможна структурная перестройка оксигидратной матрицы цирконогеля. При этом в деструкционно-полимеризационных процессах участвует также слой полимерных фрагментов, образованных ионами иттрия.

Интенсивность подобных процессов структурирования, очевидно, настолько высока, что не смотря на незначительное количество сорбированных ионов иттрия (по сравнению с общей массой геля), колебания сорбции достоверно обнаруживаются простыми экспериментальными методами (рис. 3).

## Заключение

Изотермы сорбции ионов иттрия оксигидратами циркония, синтезированных в особых условиях, имеют волнообразный вид в координатах «сорбция — время контакта геля с сорбатом». В течение первых 130...140 мин. контакта образцов с сорбатом происходит возрастание сорбции до наступления квазинасыщения. Колебательный характер сорбции сохраняется и после выдержки геля в сорбате в течение 1 суток.

Ионы иттрия образуют вторичную оксигидратную систему на матрице цирконогеля. Данная система претерпевает собственные деструкционно-полимеризационные преобразования, следствием которых является периодичность изотерм сорбции и свойств геля не только в зависимости от концентрации, но и от времени.

При контакте оксигидрата циркония с сорбатом возможна структурная перестройка оксигидратной матрицы цирконогеля с участием слоя полимерных фрагментов, образованных ионами иттрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России и Правительства Челябинской области (грант 03-03-в № П2003329).

## Список литературы

1. Рейнтен Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., 1973. — 322 с.

2. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Ширшова Н.С. Некоторые сорбционные особенности оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. — № 3. — С. 73—78.
3. Sukharev Y.I., Potemkin V.A., Markov B.A. Autowave processes of forming gels as a cause of the coloring of oxyhydrate gels (the chromatic effect) of some rare earth metals (yttrium, gadolinium) // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 194, 2001. — P. 75—84.
4. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. — Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. — Т.61. — № 6. — С.855—863.
5. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и термолиз аморфного оксигидрата лантана // Журн. неог. хим., 2001. — Т.46. — № 6. — С. 893—898.
6. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Коростелева В.В. Влияние pH синтеза на физико–химические характеристики оксигидратов циркония, синтезированных в особых условиях // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. — № 2. — С. 65—69.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336с.
8. Кукушкин Ю.Н. Аква–, гидроксо– и оксокомплексы переходных металлов. // Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. К.А. Буркова. Л.: ЛГУ, 1989. — № 9. — С.5
9. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Потемкин В.А. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях // Журнал физической химии, 2003. —(в печати).