

## МЕЗОПОРУВАТІ СФЕРИЧНО ГРАНУЛЬОВАНІ ФОСФАТИ ТИТАНУ, СИНТЕЗОВАНІ З ТИТАНІЛСУЛЬФАТУ

Г.О. Зайцева, В.В. Стрелко, В.І. Яковлєв

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 13, 03680 Київ-164  
e-mail: Zaitseva@ispe.kiev.ua*

*Неорганічний іонообмінник - фосфат титану – було отримано в сферично гранульованому вигляді з використанням золь-гель методу. Досліджені структурні характеристики синтезованих матеріалів: питома поверхня, об'єм та розподіл пор за розмірами, а також сорбційні властивості щодо іонів важких металів.*

*An inorganic ion-exchanger - granulated titanium phosphate - has been synthesized by sol-gel method from  $TiOSO_4$ . The structure characteristics (surface area, pore volume and size distribution) and adsorption properties (towards some heavy metal ions) of obtained materials have been studied.*

### Вступ

Іонообмінні методи знайшли широке застосування при захисті навколишнього середовища [1]. Неорганічні іонообмінні матеріали можуть працювати в екстремальних умовах (висока температура, радіаційне випромінювання, присутність органічних розчинників та оксидантів) та в присутності великого надлишку конкуруючих іонів, в яких органічні іонообмінники не працюють ефективно [2, 3].

Серед неорганічних іонообмінників слід виділити кристалічні і аморфні фосфати титану (ФТ) та цирконію (ФЦ) [4]. Іонообмінні властивості їхніх кристалічних модифікацій детально вивчено [4, 5]; деякі з цих матеріалів мають високу спорідненість до дво- та тривалентних катіонів [6], проте ці сполуки не знайшли широкого застосування, попри ряд корисних властивостей. Однією з цих причин є те, що вони синтезуються у вигляді порошку чи дрібних пластинок, що робить незручним їх використання в динамічних режимах адсорбції.

Аморфні фосфати титану отримують змішуванням солей титану з фосфорною кислотою або її солями [2, 7]. Фосфат титану загальною формулою  $Ti(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$  осаджується в кислих або нейтральних розчинах у вигляді об'ємного осаду, що важко фільтрується. Розроблено оригінальну золь-гель технологію, яка дозволяє отримати аморфний фосфат титану з хлориду титану у вигляді механічно міцних сферичних гранул гідрогелю розміром 1-3 мм [7]. Більш перспективною та привабливою є золь-гель технологія одержання сферично гранульованого фосфату титану з титанілсульфату, який є промисловим напівпродуктом. Порівняльний аналіз [8] показує, що ФТ, отриманий з сірчаноокислого розчину титану(IV) з надлишком кислоти, має кращі іонообмінні властивості і більш високі коефіцієнти розподілу щодо ряду іонів металів, в порівнянні зі зразками, одержаними з хлориду титану(IV). Менший ступінь гідролізу титану(IV) у розчинах титанілсульфату, більш висока кислотність останніх, більший надлишок фосфат-іонів сприяє синтезу іоніту з більшим впорядкованим розташуванням структурних ланцюгів та функціональних груп та більшою іонообмінною ємністю.

В данній роботі вивчено сорбційні властивості і хімія поверхні фосфату титану, одержаного за розробленою нами золь-гель технологією у сферично гранульованому вигляді з титанісульфату.

## Експеримент

Сферично гранульований фосфат титану з різним співвідношенням P/Ti (0,8; 1,0; 1,25; 1,4; 1,6; 1,8) в реакційній суміші було отримано золь-гель методом з титанісульфату [9], після чого відмито водою та висушено. Питому поверхню зразків фосфату титану  $S_{\text{пит}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) визначали методом теплової десорбції азоту на поромірі Coulter SA3100, об'єм пор  $V_s$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) - ексикаторним методом за бензолом та водою, розподіл об'єму мезопор за радіусами розраховували із десорбційної кривої ізотерм. Титрування проводили 0,1 н. розчинами HCl, NaOH методом окремих наважок на фоні 0,1 н. NaCl в інтервалі pH=1-9, при постійній іонній силі 0,1 та співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:100. Сорбцію іонів Cu(II), Co(II), Ni(II) проводили з хлоридних розчинів в статичних умовах при кімнатній температурі. Величини адсорбції визначали за різницею вихідної та рівноважної концентрацій, час контакту складав 48 год., після чого рідку фазу відділяли фільтруванням, концентрацію іонів Cu(II), Co(II), Ni(II) визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі С-115 М1.

## Результати та їхнє обговорення

Деякі структурні характеристики зразків ФТ, одержаних з титанісульфату (зразки 1-5) та хлориду титану (зразок 6) [10], подано в табл. 1. Зразки, одержані з титанісульфату, характеризуються більшими величинами сорбційного об'єму пор та питомої поверхні в порівнянні з одержаними з хлориду титану(IV), і мають мезопористу структуру з вузьким розподілом пор за розмірами ( $d_{\text{ср}}=170-200 \text{ \AA}$ , рис. 1). Слід зазначити, що зразки, синтезовані звичайними методами, характеризуються переважно невеликою (декілька  $\text{м}^2/\text{г}$ ) питомою поверхнею та ультрапоруватістю.

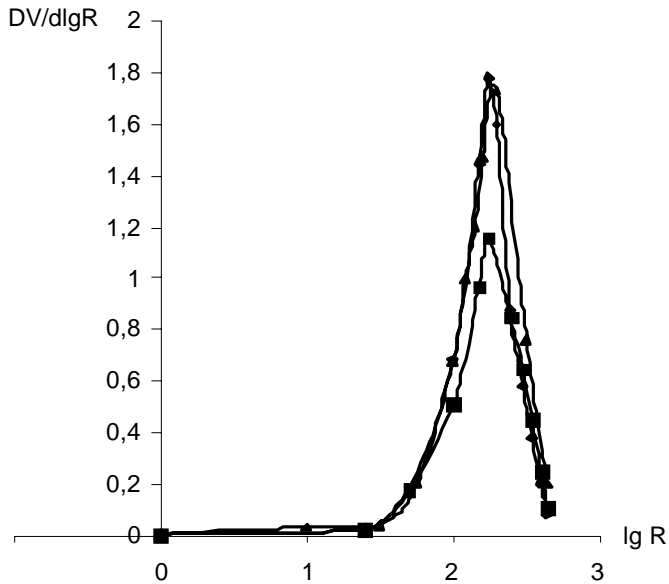
**Таблиця 1.** Структурні характеристики зразків фосфату титану сферичної грануляції.

Зразок	Співвідношення P/Ti	$V_s, \text{H}_2\text{O}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_s, \text{C}_6\text{H}_6, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$
1	0,85	0,25	0,34	195
2	1,0	0,26	0,43	245
3	1,25	0,20	0,62	205
4	1,4	0,31	0,56	255
5	1,65	0,24	0,65	278
6	1,5	0,20	0,17	115

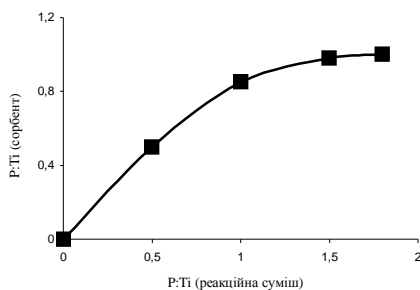
Рентгеноструктурний аналіз виявив аморфну природу усіх отриманих зразків ФТ з різним співвідношенням P/Ti в реакційній суміші. Результати елементного аналізу на фосфор, сірку та титан в синтезованих зразках показали, що максимальне мольне співвідношення P/Ti (рис. 2) відповідає 1:1, збільшення кількості фосфору в реакційній суміші не призводить до зміни цього співвідношення в гідрогелях, а надлишковий фосфор видаляється при відмиванні водою (рис. 3).

Криві pH-метричного титрування зразків ФТ з різним співвідношенням P/Ti в реакційній суміші зображено на рис.4. Сорбційну ємність при pH<2 обумовлено вмістом сульфогруп, наявність перегину pH=1,95-2,1 відповідає ділянці повної дисоціації сульфогруп, далі має місце дисоціація фосфатних груп. Характер змін кривих залежить від співвідношення P/Ti у зразках. Катіонообмінна ємність до pH=2, що обумовлена вмістом

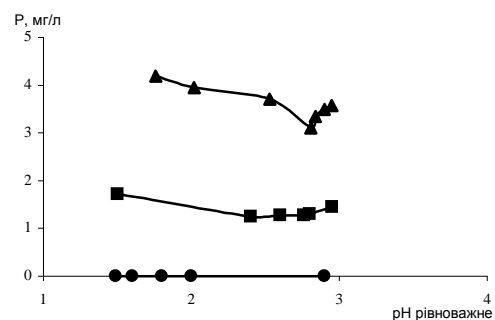
сульфогруп, зростає зі зменшенням відношення P/Ti. Різниця кривих рН-метричного титрування зразків ФТ, синтезованих з хлориду титану та титанілсульфату, наявна лише на початкових ділянках, тобто за рахунок присутності сульфо-груп, а подальші ділянки кривих, обумовлені обміном за рахунок фосфатних груп, для зразків з однаковим співвідношенням P/Ti практично співпадають.



**Рис. 1.** Розподіл пор за розмірами для зразків фосфатів титану, одержаних в реакційних сумішах із співвідношенням P/Ti 1,0 (●), 1,4 (■), 1,65 (▲).

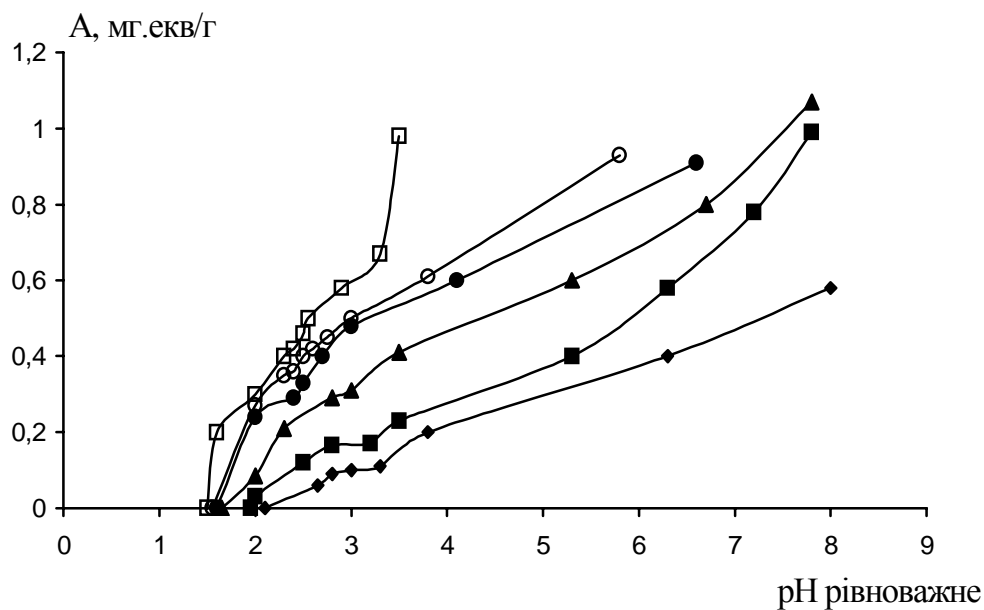


**Рис. 2.** Залежність вмісту фосфору в сорбенті від його вмісту в реакційній суміші

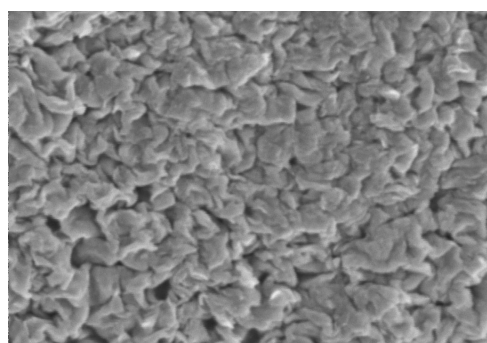


**Рис. 3.** Залежність кількості десорбованого фосфору від рН розчинів для зразків ФТ, одержаних в реакційних сумішах із P/Ti 1,0 (●), 1,4 (■), 1,65 (▲)..

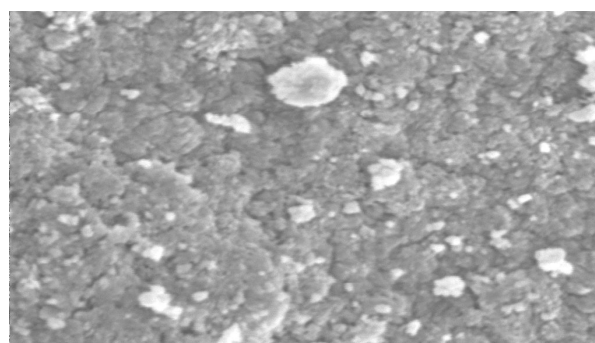
За даними електронної мікроскопії (рис. 5), гідрогель ФТ, синтезований з титанілсульфату, має блочну структуру, простір в гідрогелі між блоками являє собою поруватий об'єм (транспортні пори та мезопори), який в процесі сушки гідрогелю значно зменшується, внаслідок втрати води і стиснення скелету гідрогелю; при цьому відбувається зміна середнього розміру пор, об'єм мезопор зменшується, а об'єм мікропор залишається постійним. За даними диференційно-скануючої калориметрії, видалення води відбувається у два етапи (видалення фізично та хімічно зв'язаної води) (рис.6).



**Рис. 4.** Криві рН-метричного титрування для зразків ФТ, синтезованого з розчинів із співвідношенням Р/Ті: 0,8 (□), 1,0 (○), 1,25 (●), 1,4 (▲), 1,65 (■) з  $\text{TiOSO}_4$  та Р/Ті=1,25 з  $\text{TiCl}_4$  (◆).

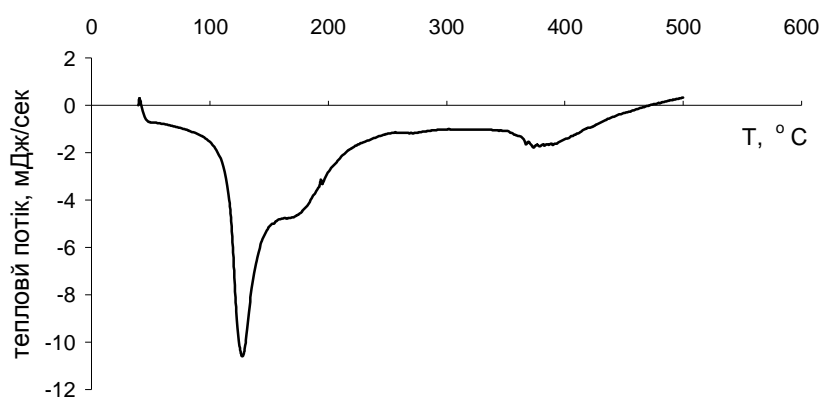


а



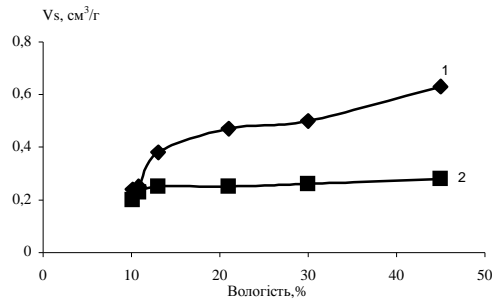
б

**Рис. 5.** Електронні фотографії ( $\times 40\,000$ ) для вологого (а) та висушеного при  $150^\circ\text{C}$  (б) гідрогелю ФТ, синтезованого з  $\text{TiOSO}_4$ .

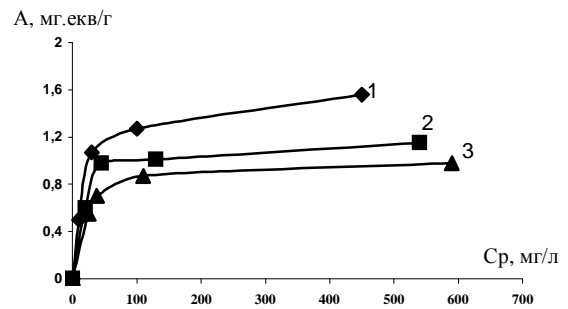


**Рис. 6.** Дані диференціально скануючої калориметрії для зразка ФТ, одержаного з  $\text{TiOSO}_4$ .

Процес видалення фізично-зв'язаної води не впливає на кінцеву сорбційну ємність одержаних матеріалів (виміряну за даними ізотерм сорбції, одержаними в статичних умовах щодо катіонів важких металів з нітратних розчинів і розраховану за різницею початкової і кінцевої концентрацій) (табл. 2), але призводить до зниження швидкості поглинання, що можна пояснити зменшенням сорбційного об'єму пор (див. рис. 7). Процес видалення хімічно-зв'язаної води призводить як до зменшення сорбційної ємності одержаних матеріалів (за рахунок конденсації поверхневих фосфатних груп у пірофосфатні), так і до погіршення кінетичних характеристик матеріалів за рахунок стиснення скелета гідрогелю, зменшення сорбційного об'єму пор та питомої поверхні.



**Рис. 7.** Залежність сорбційного об'єму мезо- (1) та мікропор (2) зразків ФТ від вологості сорбента.



**Рис. 8.** Ізотерми сорбції іонів Cu(II)-1, Co(II)-2, Ni(II)-3 на зразках ФТ, одержаних з титанілсульфату при рівноважному рН 3,5-4,0.

**Таблиця 2.** Величини сорбційної ємності (А, мг.екв/г) для зразків ФТ, синтезованих з TiOSO<sub>4</sub> і висушених при різних температурах.

Температура обробки, °С	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)
25	1,55	1,15	0,98
100	1,50	1,10	0,90
120	1,50	1,10	0,90
140	1,40	1,05	0,83
160	1,15	0,75	0,69
180	0,81	0,62	0,50

Ізотерми сорбції іонів Cu(II), Co(II), Ni(II) на сорбентах, отриманих з титанілсульфату, зображено на рис.8. Видно, що ці матеріали мають досить високі величини сорбційної ємності і вигнуту початкову ділянку ізотерм сорбції, що свідчить про високу спорідненість одержаних матеріалів до іонів важких металів.

Виконані кінетичні дослідження сорбції іонів Cu(II) з 0,5 н. хлоридних розчинів показали, що за перші 15 хв. сорбенти, отримані з титанілсульфату, сорбують 74% іонів Cu(II), за 30 хв. – 80%, за 2 год. – 85%, а рівновага встановлюється за 4 год. Зразки ФТ, одержані за аналогічною методикою з хлориду титану, мали гірші кінетичні характеристики: так, вони за 15 хв. в аналогічних умовах сорбували 58% іонів Cu(II), а за 2 год. – 77,5% іонів, що пояснюється меншими величинами сорбційного об'єму пор та питомої поверхні у зразків, синтезованих з хлориду титану.

## Висновки

Детально вивчено фізико-хімічні властивості сорбента на основі фосфату титану, одержаного за розробленою нами оригінальною золь-гель технологією у сферично гранульованому вигляді з  $\text{TiOSO}_4$ . Встановлено, що синтезований фосфат титану має досить високу питому поверхню (до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ), великий об'єм пор (до  $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ ) та є мезопоруватим матеріалом з вузьким розподілом пор за розмірами ( $d_{\text{сер}}=170-180\text{Å}$ , має значну спорідненість до іонів важких металів та досить великі величини сорбційної ємності і добрі кінетичні характеристики сорбції іонів важких металів.

## Література

1. Clearfield A. Role of ion exchange in solid-state chemistry// Chem. Rev. - 1988 – V.88. - P.125-148.
2. Амфлет Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
3. Егоров Е.В., Макарова С.Б. Ионный обмен в радиохимии. – М.: Энергоатомиздат, 1971. – 406 с.
4. Clearfield A., Nancollas G.H., Blessing R.H. New inorganic ion exchangers// Ion Exchange and Solvent Extraction/ J.A. Marinsky, Y. Marcus, Eds. - 1973. - V.15. – P.1-120.
5. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ion exchangers. 1. Hydrous oxides and acidic salts of polyvalent metals// Talanta. - 1972. - N19. - P.219-262.
6. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах// Успехи химии. – 1997. – Т.66. – С.641-660.
7. Стрелко В.В. Новые неорганические иониты и возможности их применения для очистки производственных растворов и промстоков, роль химии в охране окружающей среды. - Киев: Наук. думка, 1983. – С.181-188.
8. Долматов Ю.Д., Булавина З.И. К исследованию структуры ионообменного фосфата титана (IV)// Журн. прикл. химии. – 1974. – Т.47, №7. - С.1498-1503.
9. Стрелко В.В., Яковлев В.И., Зайцева Г.О. Декларацийний пат. на винахід «Спосіб одержання сорбенту сферичної грануляції на основі фосфату титану» № 39755, 2001 р. - Бюл. №6.
10. Бортун А.И., Яковлев В.И., Малиновский Г.А. Метод получения сферически гранулированного фосфата титана. Пат. СССР №1605343, 1990 г. - Бюл. №41.