УДК 544.726+661.882

ХІМІЯ ПОВЕРХНІ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТУ ТИТАНУ, СИНТЕЗОВАНОГО НА ОСНОВІ $TiOSO_4$

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

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Ген. Наумова 13, 03680, Київ - 164
e-mail: zaitseva@ispe.kiev.ua

Неорганічний іонообмінник сферично гранульований фосфат титану одержано з $TiOSO_4$ з використанням оригінального золь-гель методу. Вивчено вплив додаткової обробки фосфорною кислотою на фізико-хімічні характеристики матеріалу.

An inorganic ion-exchanger spherically granulated titanium phosphate has been synthesized from $TiOSO_4$ by use of an original sol-gel technique. The effect of additional phosphoric acid treatment on physico-chemical characteristics of materials produced has been studied.

Вступ

Фосфат титану (ФТ) є перспективним іонообмінником, що має підвищену спорідненість щодо ряду іонів важких металів і радіонуклідів [1, 2]; він звичайно синтезується у вигляді порошку, що ускладнює його подальше застосування. В Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України було розроблено методи синтезу ФТ у формі геля (без використання алкоксидів титану), що дало можливість вирішити проблему одержання цього сорбента у формі сферичних гранул шляхом інжекції краплин золю в колону з рідиною, що не змішується з водою [3, 4]. Різниця в одержанні матеріалу у вигляді осаду і гелю полягає в тому, що осадження, як правило, є більш швидким процесом, ніж гелеутворення. У низці робіт було показано [5-7], що сповільнити процес виділення твердої фази, тобто здійснити контрольоване за швидкістю формування мікрогетерогенної дисперсної системи, можна шляхом введення комплексоутворювачів, що мають підвищену спорідненість до одного з компонентів реакції. Однак з такою метою, в основному, використовують органічні сполуки, що утворюють стабільні комплекси з титаном, цирконієм, алюмінієм та іншими металами. У нашій роботі при синтезі ФТ за золь-гель технологією використано неорганічний комплексоутворювач (аніон SO_4^{2-}).

Експериментальна частина

Гідрогелі ФТ в сферично гранульованому вигляді було одержано золь-гель методом з титанілсульфату [8] та хлориду титану [9]. Гелі було відмито дистильованою водою до pH=3,5-4,0 та висушено на повітрі до вмісту вологи в сорбенті 35-40%. Переведення ФТ в Na^+-форму досягалось шляхом обробки 0,1 н розчином NaOH на фоні 0,1 н розчину NaCl до pH=5,5-6,0. Питому поверхню зразків $S_{пит}$ визначали методом теплової десорбції азоту на приладі Coulter SA3100, розподіл об'єму пор за розмірами розраховували з десорбційної кривої ізотерм, об'єм пор (V_s $см^3/г$) визначали ексикаторним методом за парами бензолу та води. Сорбцію іонів проводили з нітратних розчинів в статичних умовах при кімнатній температурі; час контакту складав 48 год. при постійному струшуванні. Початкову та рівноважну концентрації іонів металів визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі С-115 М1 (Selmi, Суми).

Результати та їхнє обговорення

При синтезі ФТ із $TiCl_4$ як комплексоутворювач використовувався аніон SO_4^{2-}, здатний, на нашу думку, конкурувати з аніоном $H_2PO_4^-$ у процесі утворення ФТ. Гідрогелі ФТ було одержано при змішуванні 2,5 М розчину $TiCl_4$, що містив різну кількість H_2SO_4 (при співвідношенні SO_4^{2-}/Ti від 2 до 0), з 2,5 М розчином H_3PO_4. Було встановлено, що введення в систему $TiCl_4$–H_3PO_4 різних кількостей сульфату дозволяє регулювати процес гелеутворювання і одержати гідрогелі ФТ із різною пористою структурою (V_s=0,2÷0,6 см^3/м, $S_{пит}$=210÷350 м^2/г). Так, було показано, що зі збільшенням кількості доданого SO_4^{2-} час гелеутворення зростає (рис. 1). Крім того, додавання SO_4^{2-} призводить до збільшення обсягу мезопор (рис. 2) і питомої поверхні (з 180 до 295 м^2/г).

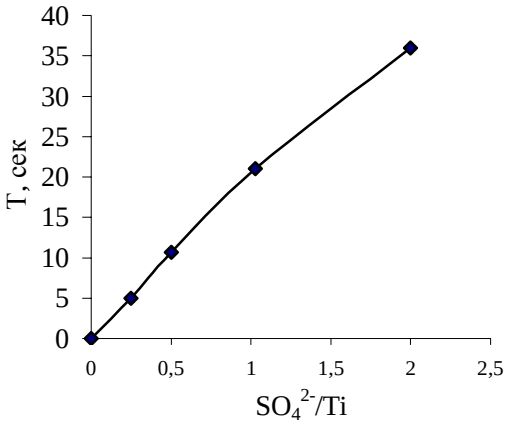

Рис. 1. Залежність часу гелеутворення ФТ від співвідношення SO_4^{2-}/Ti.

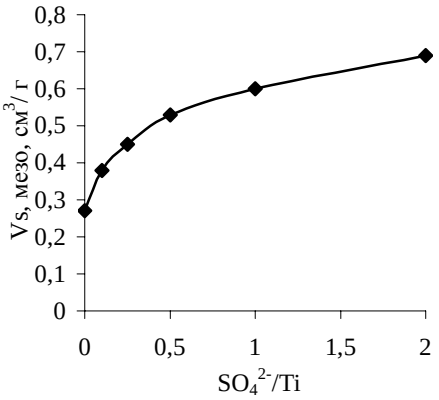

Рис. 2. Залежність сорбційного об'єму пор V_s ФТ від співвідношення SO_4^{2-}/Ti.

Приймаючи до уваги викладене, нами був розроблений золь-гель метод синтезу ФТ із $TiOSO_4$. Іншими словами, замість введення аніонів SO_4^{2-} в розчин $TiCl_4$ ми використали більш дешевий та доступний реактив $TiOSO_4$ (напівпродукт синтезу титанових пігментів). Синтезовані зразки ФТ мають мезопорувату структуру з вузьким розподілом пор за розмірами ($d_{ср}$=160-180 Å), високими значеннями $S_{пит}$ (280-350 м^2/г) і досить високими сорбційними ємностями щодо іонів важких металів.

На підставі даних хімічного аналізу було встановлено, що одержані таким методом зразки ФТ мають в поверхневому шарі не лише гідрофосфатні, але й гідросульфатні функціональні групи. При цьому кількість залишкових груп HSO_4^- у ФТ залежить від ступеня відмивання сорбента і співвідношення P/Ti у вихідній реакційній суміші. З метою видалення цих груп і одержання ФТ із підвищеним вмістом іонообмінних H_2PO_4-груп вивчено вплив обробки гідрогелів ФТ фосфорною кислотою. Гідрогелі ФТ було оброблено розчином H_3PO_4 різної концентрації (0,25-2,0 М) протягом 12 год. Потім вони висушувались при різних температурах (120, 150, 180°С) і відмивались дистильованою водою до слідових кількостей фосфату. Було встановлено, що така обробка призводить до збільшення кількості поверхневих фосфатних груп (табл. 1), яка залежить від концентрації H_3PO_4, температури і часу обробки. Збільшення як концентрації фосфорної кислоти, так і температури обробки призводить до зменшення об'єму мезопор і питомої поверхні (рис. 3, табл. 2). Це може бути викликано процесом переосадження фрагментів гідрогелів ФТ і відповідним стягуванням його каркасу, аналогічним до процесів, що відбуваються в силікагелі в лужному середовищі [10].

Таблиця 1. Вміст титану, фосфору і кисню в поверхневому шарі вихідних та модифікованих зразків ФТ (за даними ЕСХА).

Зразок ФТ		Атомна частка			P/Ti
		Ti	P	O	
Вихідний		0,139	0,141	0,69	1,01
Оброблений H_3PO_4	0,5 М, 120°С	0,099	0,174	0,72	1,75
	0,25 М, 150°С	0,087	0,124	0,75	1,71
	0,5 М, 150°С	0,061	0,115	0,79	1,885
	1,0 М, 150°С	0,063	0,127	0,8	2,015
	0,5 М, 180°С	0,102	0,189	0,76	1,85

а *б*

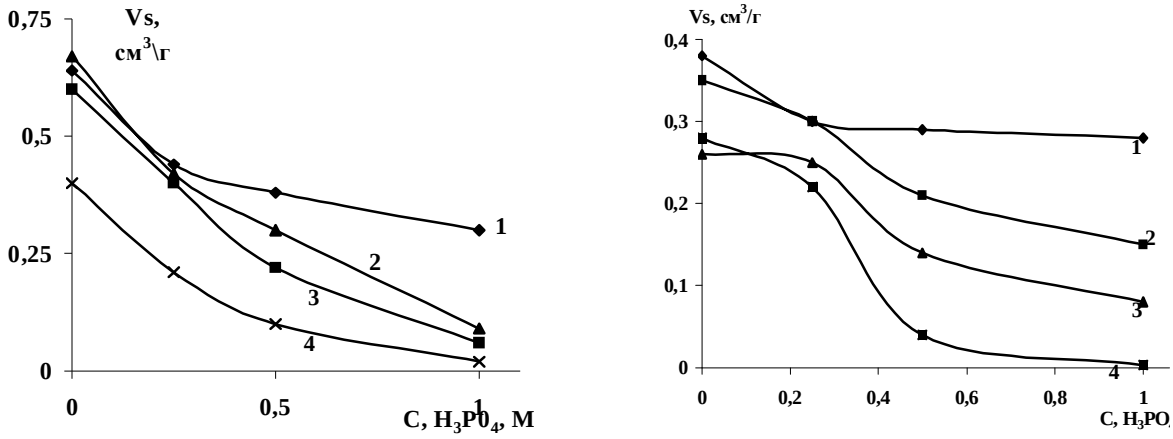

Рис. 3. Залежність об'єму мезопор (*а*) та мікропор (*б*) від концентрації H_3PO_4 для різних температур обробки зразків ФТ (*1* –24°С, *2* –120°С, *3* –150°С, *4* –180°С).

Таблиця 2. Об'єм пор та питома поверхня вихідних та модифікованих зразків ФТ.

Зразок ФТ		V_s, мікро $см^3 \cdot г^{-1}$	V_s, мезо $см^3 \cdot г^{-1}$	$S_{пит}$, $м^2 \cdot г^{-1}$
Вихідний, 25°С		0,28	0,64	282
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	0,27	0,54	250
	0,5 М	0,24	0,46	210
	1,0 М	0,22	0,35	105
Вихідний, 120°С		0,21	0,6	250
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	0,19	0,53	230
	0,5 М	0,18	0,22	180
	1,0 М	0,18	0,10	95
Вихідний, 150°С		0,26	0,57	167
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	0,25	0,49	148
	0,5 М	0,14	0,19	56
	1,0 М	0,008	0,05	8
Вихідний, 180°С		0,28	0,40	91
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	0,22	0,21	75
	0,5 М	0,04	0,002	30
	1,0 М	0,003	0,001	4,5

Як вихідні зразки ФТ, так і оброблені фосфорною кислотою і піддані термообробці, є аморфними матеріалами.

На вихідних і модифікованих зразках була вивчена сорбція іонів деяких важких металів (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Результати цих досліджень (табл. 3, рис. 4) показали, що описана вище додаткова обробка ФТ призводить до збільшення сорбційної ємності у 1,5-3 рази порівняно з вихідними зразками.

Таблиця 3. Сорбційна ємність (ммоль/г) Na^+-форм зразків ФТ при pH=4,0-4,5.

Зразки		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
Вихідний, 25°С		0,93	0,81	0,49	0,70
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	1,64	1,42	0,92	1,20
	0,5 М	1,71	1,34	0,66	1,18
	1,0 М	1,43	1,27	0,46	1,06
Вихідний, 120°С		0,85	0,79	0,45	0,68
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	2,17	1,75	1,2	1,4
	0,5 М	1,94	1,45	0,93	1,33
	1,0 М	1,50	0,9	0,67	1,10
Вихідний, 150°С		0,77	0,73	0,40	0,60
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	1,95	1,42	1,135	1,2
	0,5 М	1,6	1,07	0,94	1,03
	1,0 М	1,21	0,67	0,64	0,6
Вихідний, 180°С		0,45	0,41	0,3	0,35
Оброблений H_3PO_4	0,25 М	0,58	0,48	0,35	0,42
	0,5 М	0,49	0,39	0,31	0,32
	1,0 М	0,23	0,2	0,15	0,16

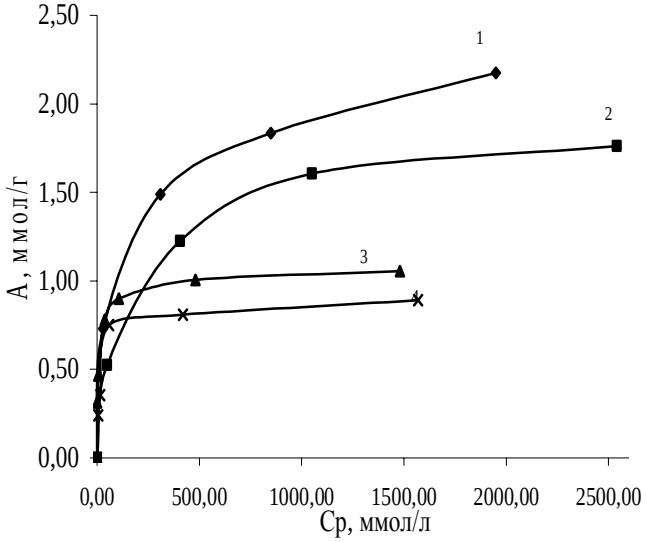

Рис. 4. Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} (*1*, *3*) та Zn^{2+} (*2*, *4*) на вихідних (*3*, *4*) та модифікованих 0,25 М H_3PO_4 при 120°С зразках (*1*, *2*) Na^+-форми ФТ при pH=4,0-4,5.

З одержаних результатів випливає, що збільшення концентрації кислоти (понад 0,5 М) і температури наступної термообробки (більше 150°С) призводить до подальшого зниження сорбційної ємності, пов'язаного зі зменшенням питомої поверхні і об’єму пор.

Література

1. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ion exchangers. 1. Hydrous oxides and acidic salts of polyvalent metals // Talanta. - 1972. - N 19. - P.219-262.
2. Долматов Ю.Д., Булавина З.И. К исследованию структуры ионообменного фосфата титана (IV) // Журн. прикл. химии. - 1974. - Т. 47, № 7. – С.1498-1503.
3. Стрелко В.В. Новые неорганические иониты и возможности их применения для очистки производственных растворов и промстоков // Роль химии в охране окружающей среды. – К.: Наук. думка, 1983. - С.181-188.
4. Стрелко В.В., Беляков В.Н., Бортун А.И. Технологическая схема получения неорганических ионитов сферической грануляции на основе фосфатов и оксидов элементов IV-V группы периодической системы // IX сем. по химии и хим. тех. неорг. сорбентов: Тез. докл. - Пермь, 1985. - С.37-38.
5. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices. A review // Solar Energy Mater. Solar Cells. - 2001. -V. 68. - P.365-381.
6. Gonzalez R., Lopez T., Gomez R. Sol-gel preparation of supported metal catalysts // Catal. Today. - 1997. - V. 35. - P.293-317.
7. Strelko V., Kanibolotsky V., Zaitseva A. Spherically granulated inorganic ionites on the basis of titanium and zirconium hydroxides and phosphates, synthesized by sol-gel method from $TiOSO_4$, $TiCl_4$, $ZrOCl_2$ and H_3PO_4 // Proc. 3rd Intern. Conf. on Ion Exchange (Japan, 2003). – P.97-100.
8. Стрелко В.В., Яковлєв В.І., Зайцева Г.О. Спосіб одержання сорбенту на основі фосфату титану / Деклар. пат. на винахід № 39755, 2001 р. - Бюл. № 6.
9. Бортун А.И., Яковлев В.И., Малиновский Г.А. Метод получения сферически гранулированного фосфата титана / Пат. СССР № 1605343, 1990 г. – Бюл. № 41.
10. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. - Киев: Наук. думка, 1973.