

А.С. Руденко, Ю.С. Дзязько, А.В. Пальчик

## НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Получены наноконпозиционные материалы на основе гидратированного диоксида циркония и комплекса циркония с фосфорнитрилхлоридом, которые проявляют селективность к катионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , а также к анионам  $\text{Cr(VI)}$ . Представлены результаты исследования селективного извлечения ионов 3d-металлов из комбинированных растворов. Найдены условия синтеза сорбентов с оптимальным сочетанием кинетических параметров и селективных характеристик.

**ВВЕДЕНИЕ.** Интерес к неорганическим сорбентам обусловлен потребностью в материалах, которые характеризуются высокой термостабильностью и устойчивостью к влиянию ионизирующего излучения, легкостью регенерации, а также высокой селективностью к тем или иным ионам [1]. Среди этих сорбентов особое место занимают неорганические полимеры на основе гидратированных диоксидов металлов IV группы, например, циркония (далее ГДЦ). Это связано не только с высокой сорбционной емкостью указанных материалов, но и с их технологичностью, а именно возможностью получения в виде гранул, а не порошков, в отличие от других неорганических сорбентов [2—5]. Кроме того, гидратированные диоксиды представляют практически единственный класс неорганических сорбентов, которые наряду с катионообменными свойствами характеризуются также и анионообменной способностью в зависимости от кислотности раствора.

Для повышения селективности к определенным ионам ГДЦ, как правило, модифицируют ферроцианидом никеля [6, 7]. Таким образом, получают сорбент для извлечения  $^{137}\text{Cs}^+$  и  $^{60}\text{Co}^{2+}$  из сточных вод атомных станций. К сожалению, неорганические материалы типа ГДЦ не проявляют значительной селективности к ионам некоторых металлов, широко используемых в промышленности, в частности, меди, никеля и хрома [8, 9]. Это значительно снижает эффективность сорбционного извлечения при наличии ионов жесткости, которые обычно присутствуют в технологических растворах.

В работах [10—12] рассмотрены закономерности сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  на неорганических сорбентах — глинистых минералах, а также синтетическом гидратированном оксиде алю-

миния, модифицированных полифосфатами, выполняющими функцию комплексообразующего агента. Найдено, что полученные сорбенты характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к указанным катионам ( $\sim 1\text{—}3$  моль  $\cdot$  кг $^{-1}$ , в основном, в нейтральной либо слабощелочной среде), тем не менее влияние ионов жесткости на сорбцию, а также кинетика сорбции не рассматриваются. С другой стороны, алюмосодержащие материалы склонны к деструкции в кислой среде, необходимой для регенерации.

Следует ожидать, что азотсодержащие сорбенты, в частности, комплексы циркония с фосфорнитрилхлоридом (далее ЦФНХ), будут характеризоваться значительной селективностью к указанным ионам в результате образования поверхностных комплексных соединений. К сожалению, подвижность ионов в сорбентах, которые содержат хелатообразующие группы, обычно весьма невысока: порядок коэффициента диффузии может достигать даже  $10^{-18}$  м $^2$   $\cdot$  с $^{-1}$  [13]. Такая подвижность определяет низкую скорость сорбции, что обуславливает необходимость использования значительного количества сорбента для достижения желаемой степени очистки. При этом возникает проблема регенерации сорбентов, связанная с использованием большого объема агрессивных реагентов, в результате чего образуются вторичные стоки, утилизация которых представляет собой отдельную проблему.

Одним из главных факторов, который определяет скорость сорбции на высокоселективных сорбентах, является размер частиц [14]. Уменьшение их размера до нанодиапазона позволяет значительно увеличить скорость сорбции. Тем не менее такой размер частиц делает невозможным практическое использование высокоселективных сор-

Маркировка нанокмпозитов ЦФНХ–ГДЦ и эмпирические коэффициенты уравнений (4) и (6)

Параметры	Номер образца						
	0	1	2	3	4	5	6
Массовое соотношение ЦФНХ:ГДЦ	0:1	0.2:1	0.4:1	1:1	0.6:1	0.8:1	1:0
Пористость	0.026	0.018	0.025	0.078	0.108	0.045	0.08
Полная обменная емкость, моль·кг <sup>-1</sup>	0.15	0.21	0.33	0.57	0.9	0.65	—
$C_{Cu}^{\infty}$ , моль·кг <sup>-1</sup>	0.2	0.35	0.39	0.42	0.44	0.35	2.05
$b_0$	0.06						0.10
* $b_1$ , с <sup>-1</sup> ; ** $a_1$ , с	* $1.43 \cdot 10^{-4}$	**1.69	**0.33	**1.13	**0.22	**0.51	* $4.54 \cdot 10^{-4}$
* $b_2$ , с <sup>-2</sup> ; ** $a_2$ , с	* $3.68 \cdot 10^{-9}$	** $5.59 \cdot 10^3$	** $5.09 \cdot 10^3$	** $1.69 \cdot 10^4$	** $1.84 \cdot 10^3$	** $4.02 \cdot 10^3$	* $1.41 \cdot 10^{-8}$

бентов. В данной работе рассматривается создание композиционных сорбентов, которые содержат комплексобразующую составляющую, введенную в ионообменную матрицу, выполняющую функцию носителя.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.** Были синтезированы образцы сорбентов с различным содержанием ЦФНХ и ГДЦ. ЦФНХ получали взаимодействием тримера фосфонитрилхлорида с  $ZrOCl_2$  в водно-диоксановой среде, аналогично [2]. Образовавшийся при этом гель сушили до постоянной массы при 290 К. Для полученного образца ЦФНХ мольное соотношение Zr:P было оценено как 4:1. Анализ формы и размеров частиц ЦФНХ проводили с помощью стереоскопического микроскопа МБС-13 с высокоразрешающей ССД камерой. Визуальным методом оценивали около 100 частиц. Было найдено, что средний размер частиц, которые по форме близки к сферическим, составляет 0.05 мкм.

Методика получения образца ГДЦ включала: 1) приготовление золя ГДЦ постепенным прибавлением 1 М  $NH_4OH$  к 1 М  $ZrOCl_2$  при интенсивном перемешивании (соотношение исходных объемов растворов составляло 1:1, температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 330 К); 2) кипячение золя на протяжении 48 ч; 3) выдерживание золя на протяжении 48 ч при 298 К; 4) разбавление золя деионизированной водой в 10 раз; 5) активирование 100 см<sup>3</sup> золя 5 мин при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т; 6) осаждение гидрогеля ГДЦ насыщенным раствором NaOH сразу после активирования; 7) промывание осадка деионизированной водой до исчезновения  $Na^+$  в элюате (содержание  $Na^+$  в растворе определяли с помощью пламенно-

го фотометра ПФМ-У4); 8) высушивание гидрогеля при 298 К до постоянной массы; 9) промывание ксерогеля 0.1 М раствором  $H_2SO_4$  и деионизированной водой до нейтральной реакции элюата; 10) высушивание ксерогеля при 298 К до постоянной массы.

Нанокмпозиты ЦФНХ–ГДЦ синтезировали следующим образом. Процедура получения ГДЦ включала стадии 1–4, указанные выше. К золю добавляли ЦФНХ, навески подбирали таким образом, чтобы массовое соотношение селективной составляющей к содержанию Zr в 100 см<sup>3</sup> золя составляло 0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1 и 1:1. Маркировка образцов приведена в таблице. Следующие этапы синтеза были аналогичны стадиям 5–10. Ультразвуковая активация приводила к измельчению частиц ЦФНХ и равномерному их распределению в объеме золя (получение суспензии). После сушки образцы 0–6 подвергали рассеву, фракцию 0.25–0.5 мм использовали для исследования кинетики сорбции  $Cu^{2+}$ . Данный способ синтеза, основанный на золь–гель превращениях с применением ультразвуковой активации, позволяет получать наноматериалы с достаточно равномерным распределением селективной составляющей в объеме матрицы [3].

Удельную поверхность образцов и объем пор определяли методом тепловой десорбции азота при помощи высокоскоростного адсорбционного анализатора Autosorb-6-B. Пористость рассчитывали как соотношение объема пор к объему материала.

Полную обменную емкость образцов определяли на основании данных потенциометрического титрования путем экстраполяции зависимости обменной емкости по  $Na^+$  от pH на бесконечность.

Кинетику обмена изучали методом “замкнутого объема” при интенсивном перемешивании [14]. В качестве сорбата использовали раствор, который содержал  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CuSO}_4$ . Соотношение массы сорбента и объема сорбата составляло 1:50. Было найдено, что величина pH раствора ( $\sim 3.5$ ) в ходе сорбции практически не изменялась, что было обусловлено амфотерными свойствами ГДЦ, а в случае ЦФНХ — отсутствием у последнего ионообменной функции. По завершении определенного времени сорбент отделяли от раствора, промывали деионизированной водой и десорбировали ионы  $\text{Cu}^{2+}$  раствором, содержащим  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  на протяжении 24 ч при соотношении массы сорбента и объема кислоты 1:25. Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в элюате определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра PVE UNICAM SP-9-800.

Для оценки избирательного извлечения ионов из сложных растворов исследовали сорбцию  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{HCrO}_4^-$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) из индивидуальных растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ) и комбинированных, которые содержали также  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CaCl}_2$  (в случае катионов) и  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (в случае анионов). Соотношение массы сорбента и объема сорбата составляло 1:20, время контакта — 24 ч. Содержание  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в сорбенте определяли путем десорбции, как указано выше. Десорбцию тетраоксохромат-анионов осуществляли раствором, содержащим  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ NaOH}$ , а концентрацию десорбированных компонентов в элюате определяли атомно-абсорбционным методом. Все сорбционные эксперименты были проведены при 298 К.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Введение наночастиц ЦФНХ в матрицу ГДЦ приводит к некоторому снижению удельной поверхности ( $S$ ) образцов (до 10 % мас.), значительному увеличению (в интервале 10—40 % мас.) и снижению при дальнейшем возрастании количества высокоселективной составляющей (рис. 1). Таким образом, кривая  $S-t$  демонстрирует максимум, соответствующий  $t=40$  % мас. (здесь  $t$  — содержание ЦФНХ). Аналогичным образом изменяются пористость и полная обменная емкость. При этом значения последней определяются как содержанием ГДЦ в нанокompозитах, которое уменьшается при возрастании содержания комплексообразователя ЦФНХ, так и удельной поверхностью образцов.

Безусловно, состав и структура нанокompозитов определяет сорбционные свойства последних,

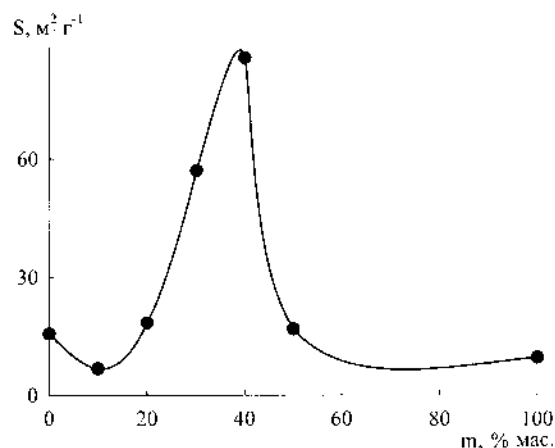


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности от массового содержания ЦФНХ в нанокompозите.

в частности, кинетику обмена. Рассмотрим этот вопрос более детально. Так, предварительно было установлено, что при концентрации сорбата  $100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$  скорость сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  не зависит от скорости перемешивания. Поэтому результаты, полученные при этих условиях, могут быть использованы для количественной оценки диффузии сорбированных ионов в твердой фазе [14]. Известно, что в случае внутридиффузионной кинетики скорость сорбции определяется уравнением [15]:

$$B\tau = 2\pi - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 C'_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}^\infty} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi C'_{\text{Cu}}}{3 C_{\text{Cu}}^\infty}\right)^{0.5}. \quad (1)$$

Здесь  $C'_{\text{Cu}}$  и  $C_{\text{Cu}}^\infty$  — концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в твердой фазе, достигаемая через определенный промежуток времени ( $\tau$ ) и при  $\tau \rightarrow \infty$  соответственно;  $(C'_{\text{Cu}})/C_{\text{Cu}}^\infty = \beta$ , где  $\beta$  — степень завершения процесса;  $B$  — кинетический параметр, связанный с коэффициентом диффузии, который соответствует обмену  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}$ ,  $D_{\text{Cu,H}}$  соотношением:

$$B = \frac{4\pi^2 D_{\text{Cu,H}}}{d^2}, \quad (2)$$

где  $d$  — эффективный диаметр гранул.

Уравнение (1) справедливо при  $(C'_{\text{Cu}})/C_{\text{Cu}}^\infty = 0.9$ . В идеальном случае (изотопный обмен) величина  $B\tau$  пропорциональна  $\tau$  при условии, если лимитирующей стадией является внутридиффузионная кинетика [14]. При этом величина  $D_{\text{Cu,H}}$ , которая рассчитывается по формулам (1), (2), отвечает коэффициенту самодиффузии — диффу-

зии при обмене однородных ионов. Найдено, что величина  $C_{Cu}^\infty$  находится в интервале 0.2—2.0 моль·кг<sup>-1</sup> для образцов 0—6. Такая сорбционная емкость реализуется в слабокислой области, а именно при значениях pH 3.5—4, достигаемых в ходе сорбции.

В нашем случае для нанокмпозитов линейность зависимости  $B\tau$ — $\tau$  не соблюдается (рис. 2), что может быть связано с дополнительным влиянием градиента электрического потенциала, который возникает в гранулах ионита при обмене ионов с различной подвижностью. В случае комплексообразующего сорбента ЦФНХ градиент потенциала возникает вследствие проникновения в гранулы как более медленных катионов  $Cu^{2+}$ , так и более быстрых анионов  $Cl^-$ .

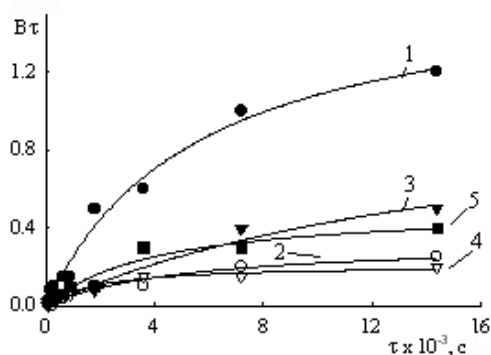


Рис. 2. Временные зависимости  $B\tau$  для сорбции  $Cu^{2+}$  на образцах 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

Для образцов 0 и 6 кинетические кривые носят аналогичный характер и поэтому не приведены. В соответствии с моделью Гельфериха для обмена ионов с различной подвижностью коэффициент диффузии  $Cu^{2+}$  определяется концентрацией обменивающихся ионов в ионите, с одной стороны, и коэффициентами самодиффузии этих ионов ( $D'_{Cu}$  и  $D'_H$ ) — с другой [11]:

$$D_{Cu,H} = \frac{D'_{Cu} D'_H (z_{Cu}^2 C_{Cu} + z_H^2 C_H)}{D'_{Cu} z_{Cu}^2 C_{Cu} + D'_H z_H^2 C_H} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что значение  $D_{Cu,H}$  отвечает  $D'_{Cu}$  при  $C_{Cu} \rightarrow 0$  моль·м<sup>-3</sup>, а при  $C_H \rightarrow 0$  моль·м<sup>-3</sup> величина  $D_{Cu,H} D_H$  соответствует  $D'_H$ . Если происходит полный обмен  $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ , то  $D_{Cu,H} = D'_{Cu}$  при  $\beta \rightarrow 0$ , а  $D_{Cu} = D'_H$  при  $\beta \rightarrow 1$ .

Зависимости  $B\tau$ — $\tau$  для нанокмпозитов могут быть аппроксимированы функциями:

$$B\tau = \frac{a_1 \tau}{a_2 + 1}, \quad (4)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — эмпирические параметры (см. таблицу). Параметр  $B$  находится как дифференциал этих функций:

$$B = \frac{a_1 a_2}{(a_2 + \tau)^2} \quad (5)$$

Отсюда могут быть рассчитаны величины  $B$  и  $D_{Cu,H}$ , которые отвечают определенным значениям  $\tau$ . Для индивидуальных образцов зависимости  $B\tau$ — $\tau$  аппроксимируются полиномиальными функциями:

$$B\tau = b_0 + b_1 \tau + b_2 \tau^2, \quad (6)$$

производная которых может быть представлена в виде:

$$B\tau = b_1 + 2b_2 \tau, \quad (7)$$

где  $b_0$ — $b_2$  — эмпирические коэффициенты.

На рис. 3 приведены зависимости  $D_{Cu}$  от  $\beta$  в полулогарифмических координатах. Видно, что коэффициенты диффузии, которые отвечают обмену  $Cu^{2+} \rightarrow H^+$  не увеличиваются, как следовало ожидать, на основании модели Гельфериха [14], а наоборот, демонстрируют тенденцию к уменьшению, что, безусловно, связано со специфическим взаимодействием ионов с функциональными группами. В случае ГДЦ это может быть гидролиз сорбированных ионов непосредственно в твердой фазе или комплексообразование  $Cu^{2+}$  с функциональными группами сорбента [16], а в случае ЦФНХ — комплексообразование. Коэффициенты самодиффузии  $Cu^{2+}$  были получены экстраполяцией кривых на  $\beta=0$ . Видно, что зависимости  $D'_{Cu}$  от

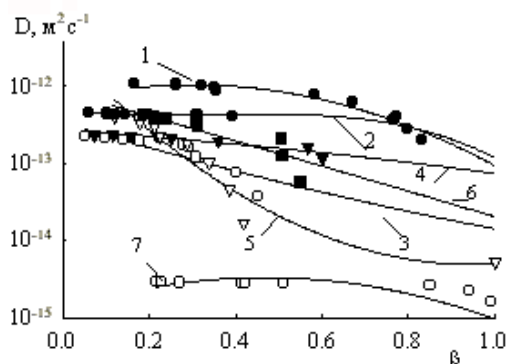


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии, который отвечает обмену  $Cu^{2+} \rightarrow H^+$  для образцов: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), а также сорбции  $CuCl_2$  на образце 6 (7) от степени завершения процесса сорбции.

массового содержания ЦФНХ в нанокompозите демонстрируют максимум для образца 1 (рис. 4). Дальнейшее увеличение содержания комплексообразующего агента в нанокompозите приводит к некоторому уменьшению коэффициента самодиффузии по сравнению с образцами 0 и 1. Для образцов 4 и 5 величины  $D'_{Cu}$  весьма близки к таковым для индивидуального ГДЦ. В случае ЦФНХ коэффициент самодиффузии на 2 порядка ниже по сравнению с ГДЦ.

Экстремальный характер зависимости коэффициента самодиффузии  $Cu^{2+}$  от содержания ЦФНХ в нанокompозите связан, очевидно, с конкурирующим влиянием двух факторов: изменением расстояния между функциональными группами и временем перемещения ионов от одной функциональной группы к другой. К увеличению последнего параметра однозначно приводит введение наночастиц высокоселективной составляющей, подвижность ионов в фазе которой крайне невысока. Тем не менее при ультразвуковой активации возможна иммобилизация ЦФНХ на поверхности ГДЦ, результатом чего может являться изменение степени диссоциации или протонирования  $-OH$ -групп последнего.

Степень извлечения ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $HCrO_4^-$  ( $CrO_4^{2-}$ ) как из индивидуальных, так и из комбинированных растворов, содержащих  $Ca^{2+}$  или  $SO_4^{2-}$  ( $Cl^-$ ), которая достигается в статических условиях, представлена на рис. 5 как функция массового содержания ЦФНХ в нанокompозите. В случае тетраоксохромат-анионов ЦФНХ фактически выполняет роль инертного наполнителя, так как сорбция анионов для этого материала не характерна. Тем не менее на кривых извлечения заметны два максимума, соответствующих 10 и 40 % содержанию ЦФНХ. Следует отметить, что удельная поверхность образца 1 — наименьшая среди всех исследованных сорбентов (см. рис. 1). Таким образом, высокая степень извлечения тетраоксохромат-анионов этим образцом обусловлена, очевидно, увеличением степени протонирования  $-OH$ -групп ГДЦ, что может являться результатом иммобилизации ЦФНХ на поверхности ГДЦ. Подтверждением этому является тенденция к сглаживанию максимума в присутствии анионов  $Cl^-$  (нейтральная среда) и особенно двухзарядных  $SO_4^{2-}$  (кислая среда), которые также сорбируются на поверхности ГДЦ. Кроме того, на кривых извлечения катионов в этой области заметен минимум. Появление максимума у образца 4 может

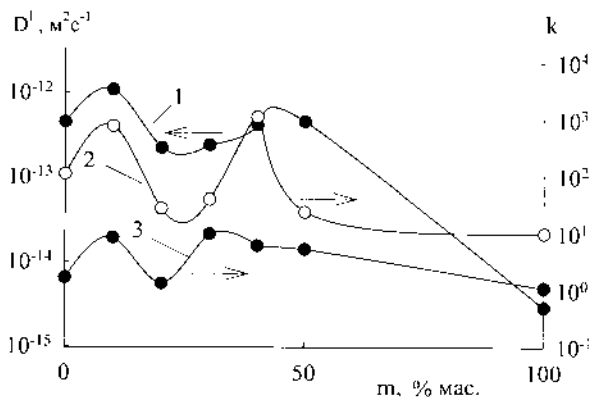


Рис. 4. Зависимость коэффициента самодиффузии  $Cu^{2+}$  (1), коэффициента разделения  $Cu^{2+}-Ca^{2+}$  (2),  $Ni^{2+}-Ca^{2+}$  (3) от содержания ЦФНХ в нанокompозите.

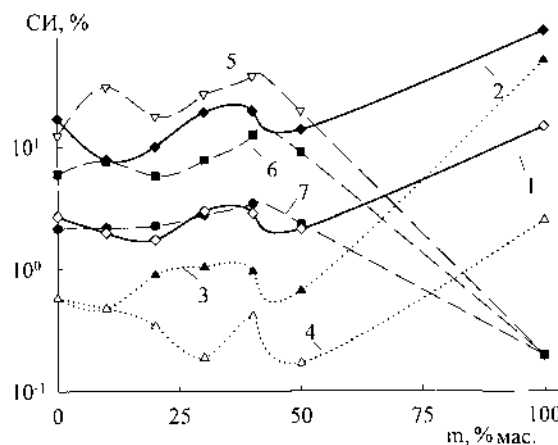


Рис. 5. Степень извлечения ионов:  $Cu^{2+}$  (1, 2),  $Ni^{2+}$  (3, 4),  $HCrO_4^-$  ( $CrO_4^{2-}$ ) (5–7) из индивидуальных (1, 3, 5) и комбинированных (2, 4, 6, 7) растворов, содержащих  $CaCl_2$  (2, 4),  $NaCl$  (6),  $H_2SO_4$  (7).

быть связано как с увеличением степени протонирования  $-OH$ -групп ГДЦ, так и с возрастанием удельной поверхности. Однако пик на зависимости коэффициента диффузии  $Cu^{2+}$  от содержания ЦФНХ 30–50 % указывает на то, что в этой области степень диссоциации  $OH$ -групп ГДЦ по щелочному механизму не снижается (иными словами, степень протонирования не возрастает), таким образом, улучшение сорбционных свойств нанокompозита указанного состава связано с увеличением удельной поверхности.

ГДЦ, ЦФНХ, а также нанокompозиты в заметных количествах сорбируют катионы  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Следует отметить, что в случае сорбции  $Cu^{2+}$  как из индивидуальных, так и из комбинирован-

ных растворов, а также  $\text{Ni}^{2+}$  из индивидуальных, поглотительная способность нанокмозитов выше по сравнению с ГДЦ. Различная форма кривых извлечения, полученных для индивидуальных и комбинированных растворов в интервале 0—40 %, указывает на изменение химического состава поверхности нанокмозитов по сравнению с индивидуальными компонентами. Симбатность участков кривых извлечения, соответствующих содержанию ЦФНХ 40—100 %, свидетельствует об отсутствии указанных изменений.

Для сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (Me) из комбинированных растворов рассчитаны величины, которые в первом приближении аналогичны коэффициенту разделения ( $k$ ) для пар  $\text{Cu}^{2+}$ — $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ — $\text{Ca}^{2+}$

как  $\frac{C_{\text{Me}}^{\infty} C_{\text{Ca,p}}}{C_{\text{Me,p}} C_{\text{Ca}}^{\infty}}$ , где индекс “p” соответствует рас-

твору (рис. 5). Зависимости величины  $k$  от содержания ЦФНХ в нанокмозите демонстрируют два максимума: для образцов 1 и 4, таким образом, указанные сорбенты проявляют повышенную селективность к ионам 3d-металлов. В случае образца 1 это обусловлено, по-видимому, изменением природы поверхности ГДЦ в присутствии ЦФНХ. Для образца 4 такая аномалия может быть вызвана уменьшением размеров частиц ЦФНХ до нанодиапазона при ультразвуковой активации и, следовательно, развитием поверхности высокоселективной составляющей. Следует также отметить, что образец 4 проявляет более высокое сорбционное сродство к  $\text{Ni}^{2+}$  в присутствии избытка  $\text{Ca}^{2+}$ , чем ЦФНХ, что обусловлено, по-видимому, большей поверхностью нанокмозита. В результате большее количество функциональных групп оказывается доступным для сорбции.

Необходимо также подчеркнуть, что регенерация сорбентов осуществляется в один прием раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100 моль·м<sup>-3</sup>). При этом, как было установлено, соотношение твердой и жидкой фаз может составлять 1:1.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, учитывая кинетические данные, следует считать, что массовое содержание ЦФНХ в нанокмозите 10 и 40 % является оптимальным для селективного извлечения катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . При этом наблюдается синергизм: нанокмозит характеризуется большей селективностью, чем его составляющие, при сохранении кинетических параметров, характерных для матрицы. Дальнейшее улучшение сорбционных свойств нанокмозитов, в частно-

сти, увеличение емкости, связано с обработкой методики получения образцов с более высокоразвитой поверхностью, а также с использованием матрицы, характеризующейся выраженной катионообменной способностью именно в слабокислой среде. В перспективе данные материалы могут быть использованы для модифицирования керамических сепараторов с целью получения мембран, селективных к тем или иным ионам d-металлов.

**РЕЗЮМЕ.** Отримано нанокмозитні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію і фосфорнітрилхлоридного комплексу з цирконієм, які проявляють селективність до катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  та аніонів Cr(VI). Наведено результати дослідження селективного вилучення йонів 3d-металів як з індивідуальних, так і з комбінованих розчинів. Встановлено умови синтезу, які дозволяють отримати сорбенти з оптимальним співвідношенням кінетичних параметрів і сорбційної ємності.

**SUMMARY.** Nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and zirconium complex with phosphonitriethylchloride, which are selective to  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  as well as to Cr(VI) anions have been obtained. The results of selective removal of 3d-metal ions from combined solutions are represented. The synthesis conditions, which allow us to obtain the sorbents with optimal combination of kinetic parameters and selective characteristics, were found.

1. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. -1997. -66, № 7. -С. 641—659.
2. Беляков В.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1991.
3. Дзязько Ю.С., Юхин Ю.М., Рождественская Л.М., Руденко А.С. // Сб. тез. IV Всерос. конф. “Химия поверхности и нанотехнология”. -Санкт-Петербург – Хилово, 28.09.–4.10.2009. -С. 268.
4. Meleshevych I., Pakhovchyshyn S., Kanibolotsky V., Strelko V. // Colloids and Surfaces A. -2007. -298. -P. 274—279.
5. Шарыгин Л.М., Калягина М.Л., Боровков С.И. // Журн. прикл. химии. -2005. -78, № 2. -С. 229—234.
6. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Калягина М.Л. // Атомная энергия. -2003. -95, № 2. -С. 127—134.
7. Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M., Borovkov S. // J. Nucl. Sci. Technol. -2007. -44, № 5. -P. 767—773.
8. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. -М.: Атомиздат, 1975.
9. Печенюк С.И., Семушин В.В., Кашулина Т.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. -2003. № 4. -С. 633—639.
10. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Химия и технол. воды. -2006. -28, № 2. -С. 107—116.
11. Климова Г.М., Тарасевич Ю.И. // Там же. -1992. -14, № 12. -С. 939—934.
12. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Теорет. и экспе-

- римент. химия. -1999. -**35**, № 3. -С. 167—170.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. -М.: Химия, 1989.
14. Helfferich F. Ion Exchange. -New York: Dover, 1995.

15. Reichenberg D. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -**75**, № 3. -Р. 589—597.
16. Печенюк С.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, № 4. -С. 711—733.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2010

УДК 543:541.18:543.544 – 414.5

**А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая**

### **АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ**

Изучена адсорбционная способность гидрофобного органокремнезема диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), предварительно гидрофилизированного ацетоном, по отношению к ионам металлов, гидролизующимся при pH 6—8 ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  – (группа I)), а также к легкогидролизующимся в кислых областях: pH 0—2 ( $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  – (группа II)) и pH 3—6 ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  – (группа III)). Установлено, что гидрофобно закрепленный слой молекул ацетона активно участвует в экстракционно-сорбционных процессах в организованной системе органокремнеземный сорбент—органический слой гидрофилизатора—водный раствор сорбата. Показано, что механизм переноса вещества из водной фазы в сольватный слой гидрофилизатора и далее на поверхность ДМХСА определяется преимущественным вкладом молекулярной хемосорбции нейтральных гидроксокомплексов ионов металлов с участием остаточных силанольных групп органокремнезема.

**ВВЕДЕНИЕ.** Анализ современного состояния исследований по сорбционному концентрированию и разделению элементов свидетельствует, что не существует единого подхода к описанию механизма их сорбции на оксигидратных сорбентах (в том числе и кремнеземах) [1—6]. В результате этого затруднено прогнозирование условий и результатов адсорбции с учетом физико-химических характеристик и состояния сорбируемых ионов металлов в растворах, а также природы, числа и кислотно-основных свойств функциональных групп сорбента; возможности участия в сорбционных процессах молекул жидкой фазы. Так, при сорбции из водных сред одной из наиболее интересных моделей, учитывающей влияние молекул среды на сорбционные процессы и дополнительный гидролиз сорбата в приповерхностном гидратном слое, является модель “гетерогенного” гидролиза [6]. Ранее нами [7,8], на примере ряда легкогидролизующихся катионов (ЛГК) в кислой области pH оксигидратами титана (IV), олова (IV) и кремния (IV), показано, что скорость “приповерхностного” гидролиза и эффективность сорбции зависят от кис-

лотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы. При этом изначально сорбционно-активными формами могут быть катионные гидроксоформы сорбата, которые переходят в гидратный слой более “активной” воды, участвуют в “приповерхностном” гидролизе с образованием дополнительных нейтральных гидроксоформ и последующей их сорбцией поверхностью оксигидратов. В результате этого происходит сдвиг соответствующего равновесия и изменение его параметров, характерного для данной ионно-молекулярной формы в объеме водного раствора. По нашему мнению, предотвратив или заметно понизив “приповерхностный” гидролиз сорбата, например, за счет уменьшения числа поверхностных гидроксильных групп вследствие химического модифицирования по указанным группам органосиланами [3, 9, 10] и, таким образом, понизив плотность закрепленного слоя “активной” воды, удалось бы избежать заметного сдвига равновесия гидролиза катионных форм элементов в приповерхностном слое. В то же время использование гидрофобных сорбентов для сорбции электроли-

© А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая, 2010