

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут сорбції та проблем ендоекології

На правах рукопису

УДК 541.183

СУХОРЕБРА  
Світлана Арнольдівна



ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ МОЛІБДЕНУ (VI), ВОЛЬФРАМУ (VI),  
ВАНАДІЮ (V), ГЕРМАНІЮ (IV) ТА ФЕРОЦИАНІДІВ  
НЕОРГАНІЧНИМИ ІОНІТАМИ НА ОСНОВІ  
ГІДРОКСОФОСФАТІВ ТИТАНУ ТА ЦИРКОНІЮ

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1996

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00740400 (F)

АВ 34.466  
сорбції та проблем ендоекології  
демії наук України

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: академік НАН України, доктор хімічних наук, професор СТРЕЛКО Володимир Васильович;

Науковий консультант: кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник БОРТУН Анатолій Іванович

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук

БЕЛЯКОВ Володимир Миколайович;

кандидат хімічних наук

МІТЧЕНКО Тетяна Євгенівна

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ: Інститут хімії поверхні Національної Академії наук України

Захист відбудеться "17" травня 1996 р. о 10<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.36.01 при Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України за адресою: 252601, Київ-142, проспект академіка Палладіна 32/34.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України за адресою: вул.Шовковична,30.

Автореферат розісланий "6" квітня 1996 р.

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук

Телев — ЛІСНИЧА Т.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Підвищений науковий інтерес до розробки методів синтезу, досліджень та практичного використання неорганічних іонообмінних матеріалів, що спостерігається в теперішній час, обумовлений притаманним їм комплексом фізико-хімічних, насамперед, сорбційних властивостей, які відповідають вимогам сучасної промисловості та техніки.

Вибір сорбційного матеріалу з широкого асортименту розроблених синтетичних неорганічних іонітів для вирішення прикладних задач означає, перш за все, вибір простих та відтворюваних у технологічному відношенні методів синтезу, які дозволяють одержувати високоміцні гранульовані іонообмінувачі, що мають необхідні сорбційні параметри. Універсальною в цьому відношенні є оригінальна технологія одержання сферично гранульованих аморфних гідроксофосфатів та гідратованих діоксидів багатовалентних металів, яка базується на золь-гель методі.

Особливе місце серед цих неорганічних іонітів займають гідроксофосфати титану та цирконію ( далі - ГТФ та ГЦФ ). Всебічне вивчення закономірностей взаємодії катіонів лужних, лужноземельних, перехідних та важких металів з ГТФ та ГЦФ стало основою для конкретного використання цих матеріалів як ефективних катіонообмінувачів. Однак, закономірності аніонного обміну на цих матеріалах практично не вивчені. Більше того, особливої уваги тут заслуговує дослідження процесів сорбції аніонів складної будови ( поліаніони, відіокомплекси ), оскільки ряд цінних елементів, зокрема, молібден, вольфрам, ванадій та германій, існують у розчинах переважно у вигляді аніонів, хімічний склад та молекулярна будова яких можуть змінюватись залежно від впливу багатьох факторів. Підвищена

тенденція до використання сорбційних методів у гідрометалургії, а також незмінне підвищення потреб сучасної техніки в зв'язаних елементах обумовлюють необхідність вивчення їх сорбції сферично гранульованими ГФТ та ГФЦ.

З іншого боку, відомо, що сорбційні властивості проявляють й індивідуальні молібдати, вольфрамати, ванадати, а також фероціаніди титану та цирконію. Враховуючи цей факт, ми вважали доцільним (в межах даної роботи) розвинути уявлення про те, що сорбцію поліаніонів  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$  та ацидокомплексів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  можна розглядати як метод модифікування поверхні іонітів на основі ГФТ та ГФЦ з метою одержання поліфункціональних сорбентів, які містять у своєму складі декілька рівновидів поверхневих функціональних груп.

Мета роботи:

- вивчити закономірності сорбції  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$  та фероціанідів із розчинів різного складу амфолітами на основі гідроксофосфатів титану та цирконію, синтезованими по золь-гель технології;
- встановити закономірності взаємодії аніонів  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$  та фероціанідів з поверхневими функціональними групами матриці іонітів на основі аморфних фосфатів титану та цирконію;
- синтезувати ГФТ та ГФЦ сферичної грануляції, модифікованих шляхом вінообмінної сорбції поліаніонів  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$  та фероціанід-іонів;
- провести дослідження сорбційних властивостей модифікованих поліаніонами  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$  та фероціанід-іонами ГФТ та ГФЦ по відношенню до цезію та ряду перехідних елементів, а також їх хімічного складу та гідролітичної стабільності.

Наукова новизна роботи. Вперше експериментально досліджені та сформульовані закономірності сорбції  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$  та фероціанідів сферично гранульованими ГВГ та ГВЦ, синтезованими по гелевій технології. З використанням фізико-хімічних методів дослідження вперше проведено порівняльне визначення особливостей сорбції аніонів складної хімічної будови - поліаніонів та аццодокомплексів - гідроксофосфатами та гідратованими діоксидами  $\text{Ti}$  та  $\text{Zr}$  (далі - ГДТ та ГДЦ). Запропоновано метод модифікування неорганічних іонітів на основі  $\text{Ti}$  та  $\text{Zr}$  шляхом аніонообмінної сорбції аніонів  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ , та фероціанідів, а також вивчені катіонообмінні властивості одержаних матеріалів, насамперед, по відношенню до цезію.

Практичне значення роботи. В результаті проведених досліджень по сорбції з водних розчинів  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ , та  $\text{Ge(IV)}$  гідроксофосфатами титану та цирконію сферичної грануляції одержані дані, які можуть стати основою для рішення практичних задач розробки сорбційних методів вилучення та концентрування  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{V}$  та  $\text{Ge}$  із розчинів різного сольового складу.

На основі виявлених закономірностей аніонообмінного модифікування ГВГ та ГВЦ фероціанідами одержані поліфункціональні іоніти з підвищеною спорідненістю до цезію при збереженні практично незмінної високої сорбційної ємності по відношенню до багатозарядних іонів перехідних металів, яка є характерною для вихідних немодифікованих сорбентів. Одержані іоніти є перспективними матеріалами для використання в різних сорбційних технологічних процесах, наприклад, для очищення питної води в побутових адсорбційних фільтрах.

На захист виносяться:

1. Закономірності досліджених процесів сорбції  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$  та фероціанідів  $\text{IWF}$  та  $\text{IWC}$  сферичної грануляції, синтезованими по гелевій технології.
2. Висновок про взаємозв'язок між особливостями будови поверхні іонітів на основі гідроксофосфатів та гідратованих діоксидів  $\text{Ti}$  та  $\text{Zr}$  та їх взаємодією з аніонами  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Ge(IV)}$ , а також фероціанід-іонами.
3. Положення про визначальний вплив аніонного обміну при проходженні досліджених процесів сорбції.
4. Метод модифікування неорганічних іонітів на основі титану та цирконію фероціанід-іонами в результаті їх сорбції вихідними матеріалами сферичної грануляції.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на 13-му Всесоюзному семінарі "Хімія та технологія неорганічних сорбентів" (Мінськ, 1991); 13-ій Українській конференції по неорганічній хімії (Ужгород, 1992); 2-му Міжнародному симпозіумі з хімії поверхні, адсорбції та хроматографії, SCAC '92 (Москва, 1992); Конференції Американського Інституту інженерів-хіміків, AIChE-94 (Сан-Франциско, США, 1994).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 7 друкованих праць, в тому числі дві статті та тези п'яти доповідей на конференціях.

Особистий внесок автора в роботи, які увійшли в дисертацію та виконані у співавторстві, полягає в активній участі в дослідженні, постановці експериментальних задач та їх вирішенні, в аналізі та інтерпретації одержаних результатів.

Структура та об'єм дисертації. Дисертацію написано згідно класичної схеми; вона складається із вступу, чотирьох роз-

ділів, закінчення, висновків та списку використаної літератури. Дисертація викладена на 175 сторінках і містить 37 малюнків та 13 таблиць. Бібліографія нараховує 185 назв.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ містить постановку задачі дослідження, його мету, положення, що виносяться на захист, та відомості про структуру дисертації.

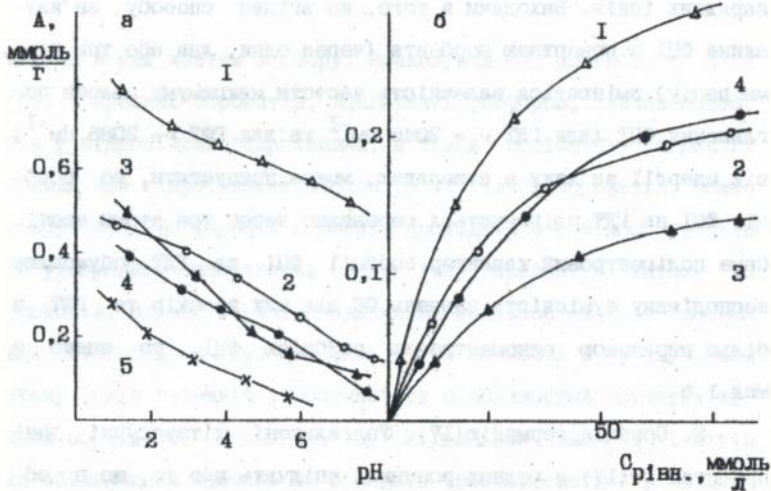
В першому розділі представлено проаналізовані та узагальнені літературні дані про методи синтезу та фізико-хімічні властивості сорбентів на основі аморфних фосфатів титану та цирконію. Викладено сучасні уявлення про стан Mo(VI), W(VI), V(V) та Ge(IV) у водних розчинах. Зроблено аналіз робіт по вивченню сорбції досліджуваних елементів органічними іонообмінними смолами, а також неорганічними сорбційними матеріалами. Відмічено відсутність у літературі даних про дослідження сорбції Mo, W, V та Ge фосфатними неорганічними іонами. Викладено також основні напрями розробок методів одержання сорбційних матеріалів, що містять фероціаніди. На основі огляду літератури сформульовані задачі окремих досліджень та всієї роботи в цілому.

Другий розділ містить опис використаних у роботі реактивів, фізико-хімічних методів дослідження: адсорбційних, спектроскопії в видимій та ІЧ-області, ЯМР<sup>31</sup>P- та ЯМР<sup>51</sup>V-спектроскопії.

Описано також методи одержання та основні сорбційні параметри зразків іонітів, що використано в експериментах. ІУТ, ІУЦ, ГДТ та ГДЦ синтезовано по гелевій технології. Рівне співвідношення P:Zr у фазі сорбентів досягали відповідним

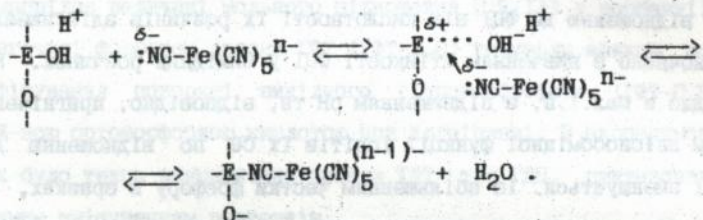


факторів, в тому числі і кислотності середовища. Експерименти по визначенню залежності сорбційної ємності (СЕ) зразків по відношенню до ФЦІ від кислотності їх розчинів здійснювали одночасно з вивченням стійкості ФЦІ у вихідних розчинах. Як видно з Мал.1.а, з підвищенням рН та, відповідно, пригніченням аніонообмінної функції іонітів їх СЕ по відношенню до ФЦІ зменшується. Із збільшенням частки фосфору в зразках, а значить, зменшенням кількості груп  $\text{E-OH}$  на поверхні, сорбція ФЦІ також знижується. Ці факти можуть свідчити про аніонообмінний характер досліджуваного процесу сорбції, який



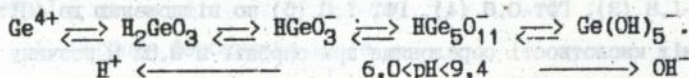
Мал.1. Залежність сорбційної ємності ГДЦ (1), ГДТ (2), ГФЦ-1,8 (3), ГФТ-0,8 (4), ГФТ-1,0 (5) по відношенню до ФЦІ: а) від кислотності середовища при сорбції з 0,02 М розчину фероціаніду калію, Т:Ж=1:100, середовище НСІ - КОН; б) рівноважної концентрації ФЦІ, Т:Ж=1:100, рН = 5,0 ÷ 6,0.

проходить по механізму нуклеофільного заміщення гідроксилу біля координаційно ненасичених атомів титану та цирконію:

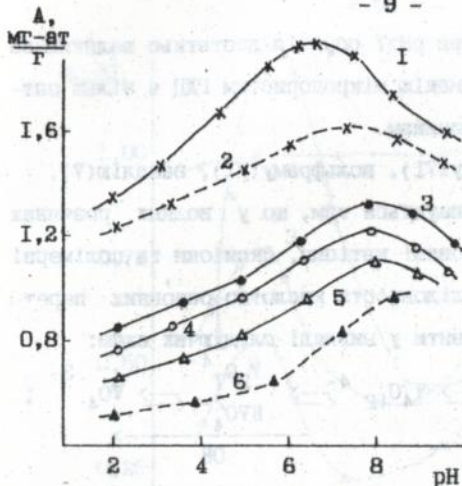


Одержані нами результати ІЧ-спектрометричного дослідження поверхневих фероціанідів у сполученні з теоретико-груповим аналізом виявили особливість сорбованих ФЦІ як багато-зарядних іонів. Виходячи з того, що згідно способу зв'язування ФЦІ з поверхнею сорбента (через один, два або три атоми азоту) змінюється залежність частоти максимуму полюси поглинання ФЦІ (для ГДТ  $\nu = 2045 \text{ см}^{-1}$  та для ІВТ  $\nu = 2085 \text{ см}^{-1}$ ) від енергії зв'язку з поверхнею, можна припустити, що сорбція ФЦІ на ГДТ здійснюється переважно через три атоми азоту. Саме поліцентровий характер сорбції ФЦІ на ГДТ обумовлює несподівану сумісність значень СЕ для цих зразків та ІВТ з більш вираженою одноцентровою сорбцією ФЦІ, що видно з Мал.1,б.

2. Сорбція германію(IV). Узвгальнені літературні дані про стан Ge(IV) у водних розчинах свідчать про те, що в області досліджуваних концентрацій переважають його аніонні форми в широкому інтервалі рН:



З Мал.2 видно, що як і у випадку сорбції ФЦІ, спостерігається зниження СЕ іонітів по відношенню до Ge(IV) із збіль-



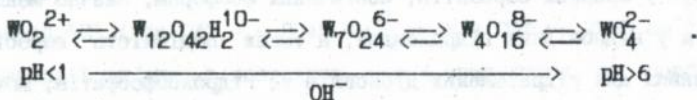
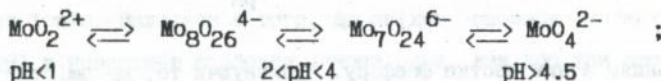
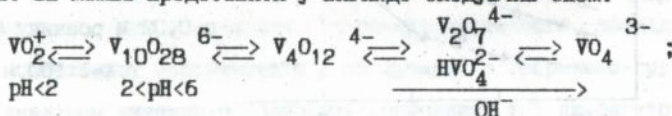
Залежність сорбційної  
ємності ГДЦ(1), ГДТ(2),  
ГФЦ-0.6(3), ГФЦ-0.9(4),  
ГФЦ-1.8(5), ГФТ-0,8(6)  
по відношенню до гер-  
манію від кислотності  
середовища при сорбції  
з 0,02 М розчину  $\text{GeO}_2$ .  
Т:Ж=1:100.

ненням в них частки фосфору. Враховуючи те, що вміст  $\equiv \text{E-OH}$  груп у зразках сорбентів, збагачених фосфором, значно менше, ніж у відповідних гідроксидах, а також подібність перебігу кривих для гідратованих діоксидів та гідроксофосфатів, можна припустити, що сорбція германію проходить в обмінюванію та утворенням поверхневих сполук типу германатів титану та цирконію. Однак, характер одержаних залежностей не є типовим для аніонного обміну. Цей факт можна пояснити з урахуванням стану іонів германію у розчинах та особливостей пористої будови сорбентів. Очевидно, що підвищення ємності іонітів із збільшенням значень pH розчинів спостерігається у відповідності з процесами поступового перетворення катіонних форм в аніонні, а потім полімеризацією аніонів  $\text{Ge(IV)}$  у розчинах в області pH максимальної сорбції ( $\text{pH}_{\text{max}}$ ). Враховуючи те, що ГДЦ характеризується вираженою мікропористою будовою, можна пояснити зміщення  $\text{pH}_{\text{max}}$  в кислу область в порівнянні з ГДТ тим, що при  $\text{pH} \sim 6,2$  реалізуються найбільш сприятливі умови

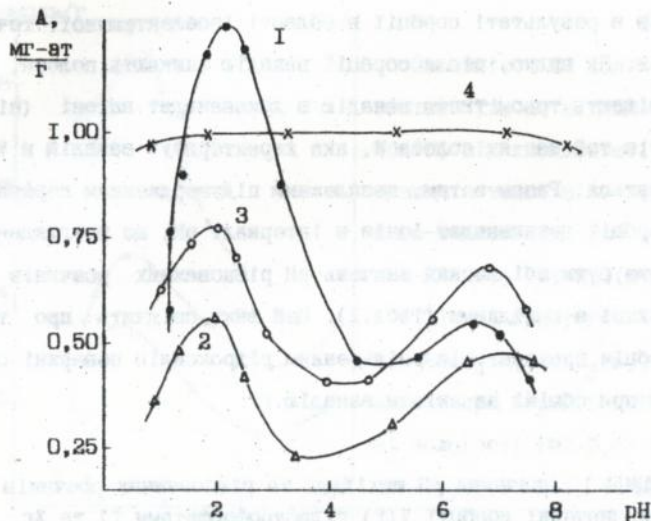
для поглинання  $\text{HGeO}_3^-$ . При  $\text{pH} > 7$  сорбція достатньо великих за розміром поліаніонів германію мікропористим ГДЦ в більш затривденню по стеричним причинам.

### 3. Сорбція молібдену(VI), вольфраму(VI), ванадію(V).

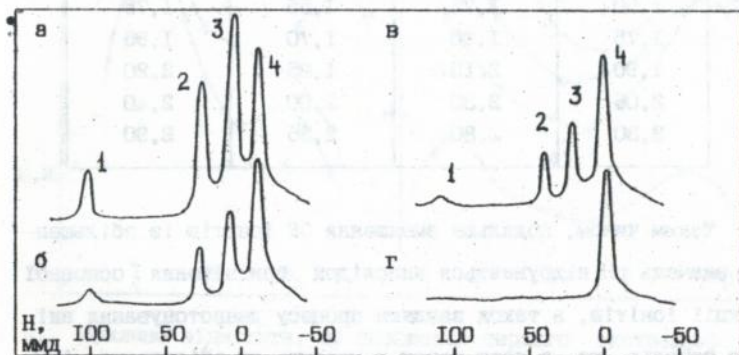
Mo, W та V характеризуються тим, що у водних розчинах можуть утворювати гідратовані катіони, оксиони та полімерні аніони, які зв'язані послідовністю кислотно-основних перетворень. Їх можна представити у вигляді наступних схем:



При вивченні сорбції ванадію було використано метод ЯМР<sup>51V</sup> спектроскопії для визначення складу різних іонних форм у вихідних та рівноважних після сорбції розчинах. Як видно з Мал.3, положення першого максимуму ( $\text{pH} \approx 2$ ) на кривих для ГФЦ, ГФТ та ГДТ відповідає області  $\text{pH}$  переходу катіонних форм ванадію в аніонні. Ясно також, що збільшення сорбційної ємності іонітів при переході від  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 2$  відбувається з підвищенням концентрації у розчині найбільш полімеризованих декаванадат-аніонів. Перебіг кривої для ГДЦ означає практично повне виділення ванадію при заданих умовах експерименту. Спектри ЯМР<sup>51V</sup> (Мал.4) вихідних та рівноважних розчинів в цьому інтервалі  $\text{pH}$  ілюструють зменшення частки декаванадат-



Мал.3. Залежність сорбційної ємності ГДТ (1), ГЦЦ (2), ГФТ (3), ГДЦ (4) по відношенню до V(V) від кислотності середовища при сорбції з 0,02М розчину  $\text{NaVO}_3$  з Т:Ж = 1:100 (1,3) та з 0,02 М розчину  $\text{NaVO}_3$  з Т:Ж = 1:50 (2,4).



Мал.4. ЯМР<sup>51</sup>V спектри ванадію у вихідному (а) та рівноважних розчинах після V(V)-сорбції зрезками ГЦЦ (б), ГФТ (в), ГДЦ (г); pH = 1,8.

аніонів в результаті сорбції в області ізоелектричної точки ванадію. Як видно, після сорбції ванадію зникають полоси, що відповідають трьом типам ванадію в декаванадат-аніоні (піки 1,2,3), в той час як полоса 4, яка характеризує ванадій в  $VO_2^+$ , залишається. Разом з тим, незалежним підтвердженням переважної сорбції декаванадат-іонів в інтервалі рН, що розглядається, може бути збільшення значень рН рівноважних розчинів у порівнянні з вихідними (Табл.1). Цей факт свідчить про те, що сорбція проходить із звільненням гідроксилів поверхні сорбентів при обміні на аніони ванадію.

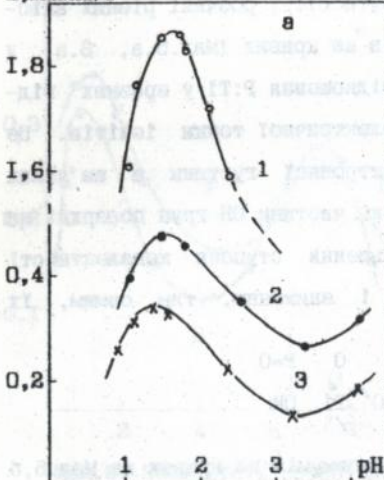
ТАБЛИЦЯ 1. Значення рН вихідних та рівноважних розчинів при вивченні сорбції V(V) гідроксофосфатами Ti та Zr.

ГФЦ Т:Ж=1:50, $[NaVO_3]=0,04M$		ГФТ Т:Ж=1:100, $[NaVO_3]=0,02M$	
рН <sub>вих.</sub>	рН <sub>рівн.</sub>	рН <sub>вих.</sub>	рН <sub>рівн.</sub>
1,50	1,75	1,55	1,75
1,75	1,90	1,70	1,95
1,90	2,10	1,85	2,20
2,05	2,30	2,00	2,40
3,30	2,80	2,35	2,90

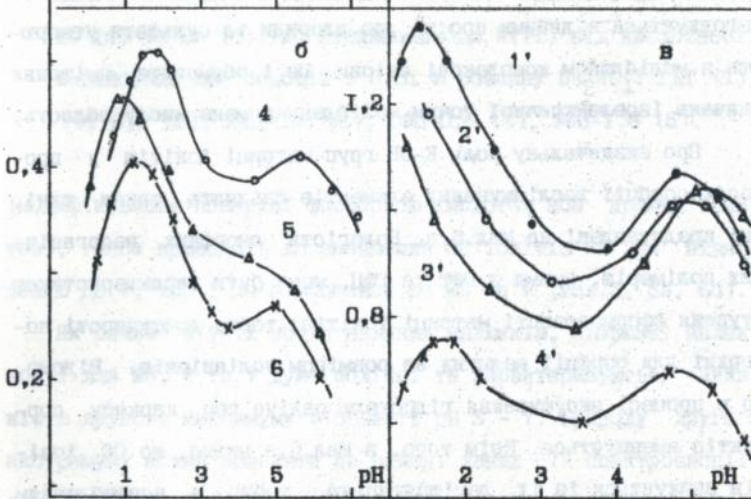
Таким чином, подальше зменшення СЕ іонів із збільшенням значень рН відбувається внаслідок пригнічення основної функції іонів, а також завдяки процесу депротонування аніонів ванадію, що, в свою чергу приводить до збільшення фактичного заряду іонів, які сорбуються. Очевидно, що в цьому випадку принцип електронейтральності виконується при участі у сорбції більшого числа гідроксилів поверхні іонів.

A, ммоль/г

Мал.5.

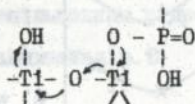


Залежність СЕ іонів, що містять Ті, по відношенню до Мо(VI) від кислотності середовища а також від: а) мольного відношення P:E у зразках ГДТ(1), ГВТ-0,8(2), ГВТ-1,0(3); б) присутності аніонів  $H_2SO_4$ (4),  $HNO_3$ (5),  $HCl$ (6) кислот при сорбції ГВТ-0,8; в) вологості ГВТ-0,8: 1'-75%; 2'- 55%; 3'-35%; 4'-20%.



Важливо відмітити, що положення першого екстремуму на аналогічних залежностях, які отримано при вивченні сорбції Мо(VI) та W(VI) (Мал.5,6), також відповідає області рН переходу катіонних форм цих елементів в аніонні. Як слідує з Мал.5(а,б), положення максимумів залежить як від природи по-

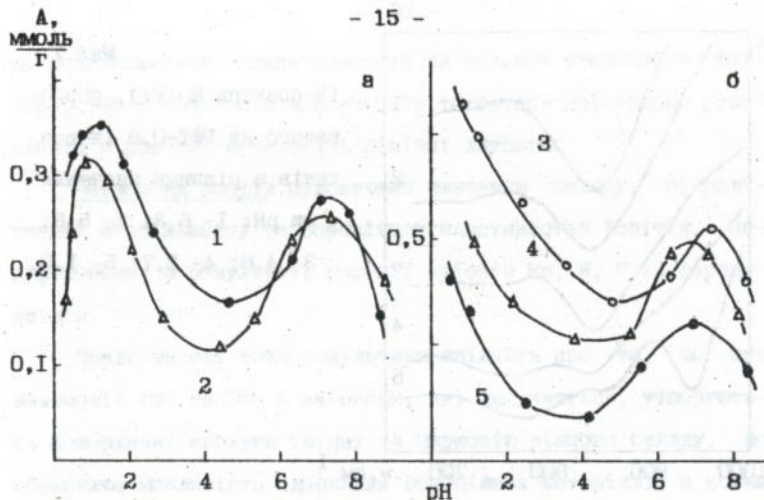
верхні іонітів, так і від присутності у розчині різних аніонів. Слабке зміщення максимумів на кривих (Мал.5,а, б,а) у кислую область зі збільшенням відношення P:Ti у зразках відповідає такому ж зміщенню ізоелектричної точки іонітів. Це пов'язано з перерозподілом електронної густини в зв'язках Ti-O-P, що обумовлено заміщенням частини OH-груп поверхні на фосфатні. Це приводить до збільшення ступеня ковалентності зв'язків Ti-O у групах  $\text{Ti-OH}$  і зниженню, тим самим, їх рудливості (основності):



З іншого боку, положення максимумів на кривих на Мал.5,б погоджується з даними про те, що хлориди та сульфати утворюють з молібденом комплексні аніони. Це і обумовлює зміщення значень ізоелектричної точки молібдену в менш кислую область.

Про визначальну роль E-OH груп матриці іонітів у процесах сорбції досліджуваних елементів свідчать також дані, які представлені на Мал.5,в. Вологість аморфних неорганічних полімерів, якими є ГФТ та ГФЦ, може бути характеристикою ступеня сформованості матриці іонітів, тобто доступності поверхні для сорбції великих за розміром поліаніонів. Відомо, що в процесі висушування гідрогелю радіус пор каркасу сорбентів зменшується. Крім того, з Мал.5,в видно, що SE іонітів знижується із їх дегідратацією, тобто з поглибленням процесу конденсації гідроксильних груп. Інше кажучи, при зниженні вологості фактично зменшується кількість Ti-OH груп в матриці ГФТ, які здатні до аніонного обміну.

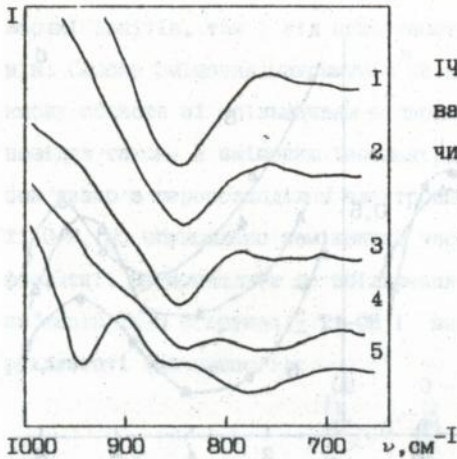
В свою чергу, збільшення частки фосфору в зразках, що містять як Ti так і Zr, незалежно від способу їх одержання



Мал.6. Залежність сорбційної ємності зразків, що містять Ті (а) та Zr (б), по відношенню до W(VI) від кислотності середовища при сорбції з 0,01 М розчину  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ : ГТ (1), ГТ-0,8 (2), ГЦ-0,6 (3), ГЦ-0,9 (4), ГЦ-1,8 (5).

(модифікування поверхні фосфорною кислотою або прямий синтез), також приводить до зменшення СЕ іонів як по відношенню до V, так і по відношенню до Mo та W (Мал.3, 5а, 6б).

Як бачимо з усіх представлених малюнків, одержані залежності для Mo, W та V дуже подібні та характеризуються наявністю другого максимуму в області pH 5 - 7. Природу другого екстремуму можна пояснити на основі даних ІЧ-спектроскопії, одержаних при дослідженні поверхневих форм молибдену в зразках ГТ (Мал.7). При pH=6,3 (крива 1) та pH=5,3 (крива 2) в ІЧ-спектрах спостерігається полюс з частотою  $885 \text{ см}^{-1}$ , яку слід віднести до коливання  $\nu_3(\text{F}_2) \text{MoO}_4^{2-}$ . Перегіб на високо-частотному крилі основної полюси в області  $925 \text{ см}^{-1}$  відповідає двом коливанням  $\nu_1(\text{A}) \text{MoO}_4^{2-}$ . При зменшенні pH розчинів в ІК-



Мал.7.

ІЧ-спектри Мо(VI), сорбованого на ІФТ-0,8 із розчинів з різними значеннями рН: 1- 6,3; 2- 5,3; 3- 4,8; 4- 2,7; 5- 1,0.

спектрі молибдену, сорбованого на ІФТ, зменшується інтенсивність полоси  $885 \text{ cm}^{-1}$ , плече зміщується в область більш високих частот і при рН =1,0 переходить у полосу з  $\nu=960 \text{ cm}^{-1}$ . В області  $800 \text{ cm}^{-1}$  з'являється нова полоса, яка збільшується при зменшенні рН. Зміщення коливання Мо-О в сторону більш низьких частот ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ), викликано, ймовірно, утворенням фрагменту Мо-О-Мо, а полоса  $960 \text{ cm}^{-1}$  обумовлена коливанням Мо=О. Ці дані, на наш погляд, свідчать про сорбцію в кислій розчинах поліаніонів Мо. Очевидно також, що при рН 5,0 - 6,0 сорбуються тетраедричні монованіони  $\text{MoO}_4^{2-}$ , концентрація яких значно збільшується в області рН другого максимуму.

В той же час аналіз ЯМР<sup>51</sup>V-спектрів вихідних розчинів ванадію(V) та даних про природу моновольфрамат-аніонів допоміг нам встановити деякий взаємозв'язок між утворенням у розчині тетраедричних монованіонів  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  та появою другого піку на одержаних залежностях: вони мають місце при одних і тих же значеннях рН. Можливо, значне збільшення сорбційної ємності іонітів по відношенню до Мо, W та V в інтервалі рН,

що розглядається, можна пояснити як впливом стеричного фактора, так і здатністю моноаніонів тетраедричної будови утворювати в розчині безконечні лінійні ланцюги.

Четвертий розділ присвячено вивченню складу, гідролітичної стабільності та сорбційних властивостей іонітів, модифікованих в результаті сорбції аніонів Mo, W, V та фероцианідів.

Представлені вище результати свідчать про те, що при взаємодії ГФТ та ГФЦ з аніонами, які вилучаються, утворюються поверхневі сполуки титану та цирконію різного складу, що обумовлює можливість одержання сорбційних матеріалів з новим

ТАБЛИЦЯ 2. Хімічний склад модифікованих ГФТ та ГФЦ,

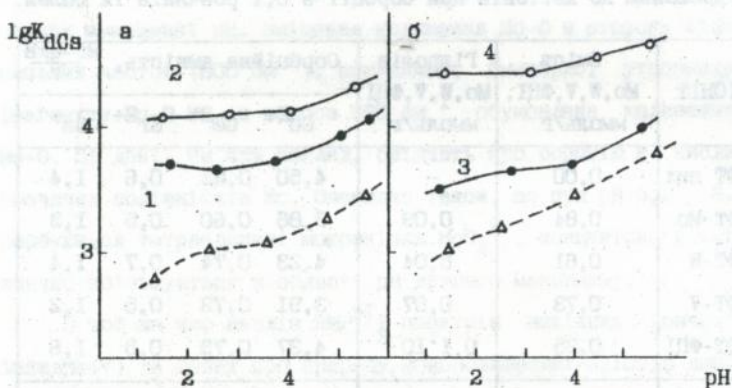
їх гідролітична стійкість у воді та сорбційна ємність по відношенню до катіонів при сорбції з 0,1 розчинів їх солей.

ІОНІТ	Ємність Mo, W, V, ФЦ, ммоль/г	Гідроліз Mo, W, V, ФЦ ммоль/г	Сорбційна ємність, мг-екв г			
			Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>
ГФТ вих	0,00	-	4,50	0,82	0,6	1,4
ГФТ-Mo	0,84	0,09	3,86	0,60	0,5	1,3
ГФТ-W	0,61	0,04	4,23	0,74	0,7	1,4
ГФТ-V	0,73	0,07	3,91	0,73	0,5	1,2
ГФТ-ФЦ	0,35	0,1 · 10 <sup>-2</sup>	4,37	0,79	0,5	1,6
ГФЦ вих	0,00	-	2,81	0,72	0,8	0,6
ГФЦ-Mo	0,89	0,10	3,00	0,52	0,7	0,6
ГФЦ-W	0,68	0,03	2,94	0,67	1,1	0,7
ГФЦ-V	0,87	0,09	2,73	0,64	0,6	0,5
ГФЦ-ФЦ	0,41	0,2 · 10 <sup>-2</sup>	2,80	0,69	0,6	0,8

І. М. Стефаніка  
АН України

комплексом властивостей. З Табл.2 видно, що модифіковані аніонами Mo(VI), W(VI) та V(V) іоніти, на відміну від зразків, що містять ФЦІ, значно гідролізують у воді та у ряді випадків мають менші значення сорбційної ємності у порівнянні з вихідними матеріалами. Причиною цього може бути зменшення іонообмінної здатності сполуки, що утворюється на поверхні, при її локалізації в мікропористій складовій сорбента та, як результат цього, недоступність функціональних груп для іонів, які сорбуються.

Підвищення селективності іонітів по відношенню до цезію в результаті хімічного модифікування їх поверхні ФЦІ наочно продемонстровано (Мал.8) при вивченні сорбції мікрокількостей Cs<sup>137</sup> з модельних розчинів, які містять макрокількості Na<sup>+</sup> (8 г/л) і K<sup>+</sup> (0,4 г/л). Видно, що з підвищенням вмісту



Мал.8. Залежність коефіцієнту розподілу Cs<sup>137</sup> при сорбції з розчину Рінгера вихідними ІФТ (а) та ІФЦ (б) - пунктирна лінія; та зразками ІФТ-ФЦІ та ІФЦ-ФЦІ із наступним вмістом ФЦІ, ммоль/г: 1- 0,17; 2- 0,23; 3- 0,07; 4- 0,29.

поверхневих фероцианідів звично збільшується ступінь вилучення цезію з розчинів, особливо при менших значеннях рН. Цей факт підтверджує участь фероцианідів у цьому процесі, для яких є характерною здатність функціонувати в кислому середовищі.

Таким чином, високі показники гідролітичної стабільності модифікованих ФЦІ зразків ГФТ та ГФЦ, а також їх практично незмінна іонообмінна здатність по відношенню до багатовалентних катіонів (Табл.2) разом з підвищеною селективністю до цезію, дозволяють розглядати процес сорбції ФЦІ вихідними іонітами як спосіб одержання нових ефективних іонообмінних матеріалів.

#### ВИСНОВКИ

1. Вивчено закономірності сорбції молібдену(VI), вольфрам(VI), ванадію(V), германію(IV) та фероцианідів неорганічними іонітами на основі гідроксофосфатів титану та цирконію (ГФТ та ГФЦ), синтезованими по оригінальній золь-гель технології. Розроблено сорбційний метод модифікування ГФТ та ГФЦ з метою одержання поліфункціональних іонітів; ці матеріали використано для вилучення ряду перехідних металів та цезію із розчинів різного сольового складу.

2. Встановлено, що досліджені процеси сорбції відбуваються переважно з обміном гідроксилів матриці ГФТ та ГФЦ на аніони Mo(VI), W(VI), V(V), Ge(IV) та фероцианідів по механізму нуклеофільного заміщення функціональних OH- груп біля координаційно ненасичених атомів титану та цирконію цих сорбентів з утворенням поверхневих сполук змішаного типу.

3. З використанням методів ЯМР<sup>51</sup>V-, ЯМР<sup>31</sup>P-спектроскопії, спектроскопії в УФ- та видимій областях показано, що

залежності сорбційної ємності ГФТ та ГФЦ по відношенню до молібдену(VI), вольфраму(VI), ванадію(V) та германію(IV) від кислотності середовища мають складний екстремальний характер, а величини сорбційної ємності іонітів визначаються станом у розчинах іонних форм елементів, що вилучаються, їх здатністю утворювати поліаніони, кількістю функціональних гідроксильних груп на поверхні ГФТ та ГФЦ, а також впливом стеричного фактора.

4. Встановлено, що сорбція германію ГФЦ та ГДЦ призводить до практично 100%-ного його вилучення із хлоридних, нітратних та сульфатних розчинів. Найбільша сорбційна ємність досліджених іонітів по відношенню до германію (2-3 мг/г) відповідає області існування поліаніонів Ge(IV) у розчині (рН = 6 ÷ 9).

5. В результаті обробки вихідних ГФТ та ГФЦ розчинами, що містять фероціаніди та поліаніони Mo(VI), W(V), V(V), одержано модифіковані в процесі вііонообмінної сорбції нові поліфункціональні іоніти. Вивчено їх склад, гідролітичну стійкість, а також сорбційні властивості по відношенню до цезію, ряду лужноземельних та перехідних металів.

6. Показано, що процес сорбції фероціанід-іонів аморфними неорганічними іонітами на основі титану та цирконію можна розглядати як спосіб модифікування ГФТ та ГФЦ. Сорбція фероціанід-іонів супроводжується утворенням нерозчинних поверхневих фероціанідів (гідроліз -  $2 \cdot 10^{-3}$  ммоль/г), що призводить до збільшення сорбційної ємності вихідних іонітів по відношенню до цезію, а також до підвищення їх селективності при вилученні Cs<sup>137</sup> із розчинів різного сольового складу ( $K_{ДС} = 10^3 - 10^4$ ).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Сухоребря С.А., Бортун А.И., Александрова В.С., Стрелко В.В. Исследование закономерностей сорбции германия неорганическими ионитами на основе титана и циркония // Укр.хим.ж.- 1992, т.58, N2, С.51-55.
2. S.A.Suchorebraya, A.I.Bortun, V.S.Alexandrova, V.V.Strelko. On the studies of molybdenum(VI) sorption on titanium phosphate's ion exchangers // Solv.Extr.&Ion Exch. -1994. 12(1), 173-192.
3. Хайнаков С.А., Сухоребря С.А., Александрова В.С., Стрелко В.В. Сорбция германия неорганическими ионитами на основе титана и циркония // Тез. докладов XIII Всесоюзного семинара "Химия и технология неорганических сорбентов", г.Минск, ноябрь 1991г., С.69.
4. Стрелко В.В., Хайнаков С.А., Бортун А.И., Бортун Л.Н., Сухоребря С.А. О возможности использования гранулированных неорганических ионитов для очистки питьевой воды // В сб: "Синтез неорганических сорбентов и применение их для очистки сточных вод". - Челябинск, 1990, С.24.
5. Сухоребря С.А., Хайнаков С.А., Александрова В.С., Клибус С.В., Зайцева Г.Н., Стрелко В.В. Изучение сорбции анионов Mo(VI), W(VI) и Ge(IV) ионитами на основе гидроксофосфатов титана и циркония // В сб.тез.докладов 13-й Украинской конференции по неорганической химии, г.Ужгород, 21-25 сентября 1992г., С.233.
6. Сухоребря С.А., Александрова В.С., Стрелко В.В. Сорбция ферроцианид-ионов как способ модифицирования неорганических ионитов на основе фосфатов титана и циркония // В сб.

тезисов докладов на VI Научно-техническом семинаре по фосфору "Научные и материаловедческие проблемы химии фосфора и его неорганических соединений". -г.Львов, 27 - 30 сентября 1993г., С.75.

7. S.A.Suchorebraya, V.V.Strelko, A.I.Bortun, V.S.Alexandrova, S.A.Khainakov. Adsorption of composite anions by inorganic ion exchangers on the basis of titanium and zirconium // AIChE Annual Meeting, San Francisco, 13-18 November 1994, paper N 147 1.

#### АННОТАЦИЯ

Сухоребрая С.А. Исследование сорбции молибдена(VI), вольфрама(VI), ванадия(V), германия(IV) и ферроцианидов неорганическими ионитами на основе гидроксофосфатов титана и циркония. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия, Институт сорбции и проблем окружающей среды НАН Украины, Киев, 1996г.

Защищается 7 печатных работ, которые содержат результаты исследования сорбции молибдена(VI), вольфрама(VI), ванадия(V), германия(IV) и ферроцианидов гидроксофосфатами титана и циркония (ГФТ, ГФЦ), синтезированными по оригинальной гелевой технологии. На основе данных статических экспериментов, исследования состояния элементов в растворе и на поверхности сорбентов с помощью физических методов (ИК-, ЯМР<sup>51V</sup>- и ЯМР<sup>31P</sup>- спектроскопии) предложена сравнительная характеристика процессов сорбции для ГФТ, ГФЦ и гидратированных диоксидов Ti и Zr (ГДТ, ГДЦ). Установлены зависимости величин сорбционной емкости ГФТ и ГФЦ по отношению к Mo(VI), W(VI),

V(V), Ge(IV) и ферроцианидам от кислотности среды, концентрации элементов в растворе, а также от влажности и мольного отношения P:Э (Э=Ti, Zr) в образцах. Изучена кинетика сорбции Ge(IV) образцами ГДЦ и ГФЦ.

Определено, что исследованные процессы сорбции протекают преимущественно с обменом гидроксидов поверхности ионитов на анионы Mo(VI), W(VI), V(V), Ge(IV) и ферроцианидов. Доказано определяющее влияние полимеризации анионов Mo(VI), W(VI), V(V) и Ge(IV) на характер полученных зависимостей. Показано, что процесс сорбции ферроцианид-анионов можно рассматривать как способ модифицирования исходных ионитов для повышения их селективности по отношению к цезию.

#### SUMMARY

Sukhorebraya S.A. Investigation of molybdenum(VI)-, tungsten(VI)-, vanadium(V)-, germanium(IV)- and ferrocyanides-adsorption by the ionites based on titanium and zirconium hydroxophosphates.

Thesis on the competition of Candidate's Degree (Chemical Sciences) in speciality 02.00.04. - Physical Chemistry, The Institute for Sorption & Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.

It is defended 7 published papers, containing the results on investigation of molybdenum(VI)-, tungsten(VI)-, vanadium(V)-, germanium(IV)- and ferrocyanides- adsorption by titanium and zirconium hydroxophosphates (HTiP, HZrP), obtained according to the original gel technology. On the basis of static and dynamic tests as well as studies on the elements' state on surface and in solutions by physical methods

(NMR<sup>51</sup>V-, NMR<sup>31</sup>P-, IR-spectroscopy) a comparative description of sorption processes for HTiP, HZrP as well as titanium and zirconium hydrous dioxides (HTiD, HZrD) is proposed. The dependences of HTiP and HZrP sorptive capacity with respect to Mo(VI), W(VI), V(V), Ge(IV) and ferrocyanides on solution acidity, elements' concentration in a solution, as well as humidity and mole ratio P:E (E=Ti,Zr) in samples have been found. Kinetics of Ge(IV)-adsorption by HZrP and HZrD have been studied. It is shown that the sorption processes investigated occur mainly as ion exchange of surface hydroxides of the ionites with Mo(VI)-, W(VI)-, V(V)-, Ge(IV)- and ferrocyanides-anions. It is proved that the dependences obtained are mainly conditioned by polymerization of Mo(VI)-, W(VI)-, V(V)- and Ge(IV)-anions. It is also shown that the adsorption of ferrocyanides may be considered as a method of modification of initial ionites for increase of their selectivity with respect to cesium.

Ключові слова: сорбція, молібден(VI), вольфрам(VI), ванадій(V), германій(IV), фероціаніди, гідроксофосфати титану та цирконію, гідратовані діоксиди, аніони, поліаніони.

Підп. до друку 02.04.96      Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір  
друк. № 1      Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 1.0  
Умовн. фарбо-відб. 1.0      Облік-вид. арк. 1.0  
Тираж 100      Зам. № 6-1353.

---

Фірма «ВІПОЛ».  
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

445324

AB 34.466

**AB 34.466**