

В.В. Сидский, А.В. Семченко, О.И. Тюленкова

УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Введение

В настоящее время активно ведутся работы по разработке и синтезу сорбентов, в качестве которых могут использоваться чистые силикагели. По мнению авторов [1] лидирующие позиции в этом вопросе занимают исследователи Японии и США. Наиболее распространенным и изученным на сегодняшний день способом синтеза чистых силикагелей является алкоксидный способ, использующий в качестве исходных реагентов различные эфиры кремниевой кислоты – тетраэтилортосиликат (ТЭОС), тетраметилортосиликат (ТМОС) и др., причем, коллоидный кремнезем (золь) формируется в результате химических реакций гидролиза и поликонденсации, а гель – путем целенаправленной агломерации частиц золя. Алкоксидный способ позволяет получить пористые материалы более высокой чистоты и гомогенности [2]. Для повышения содержания твердой фазы в коллоидные системы, формируемые из алкоксидов кремния, после проведения реакций гидролиза, вводят наполнители в виде различных форм кремнеземов (аэросил), сферических частиц SiO_2 , полученных щелочным гидролизом, диспергированных кремнегелей [3].

В результате использования золь-гель технологии представляются широкие возможности по получению ксерогелей, высокопористых аэрогелей, стекол, пористых катализаторов, пленок и волокон, состоящих из наночастиц ферромагнетика, размещённых в диамагнитной матрице (SiO_2) обладающих различными функциональными характеристиками [4].

Среди большого числа неорганических сорбентов, отличающихся друг от

друга сорбционными, поверхностными свойствами и соответственно областью применения, особое место занимают пористые сорбенты с магнитными свойствами. Для мониторинга водной и парогазовых сред требуются адсорбенты с различной пористой структурой, среди которых магнитные пористые вещества, полученные золь-гель методом, занимают основное положение. Во-первых, они во много раз дешевле, доступны и синтез их [1] не требует специального оборудования и дефицитного сырья. Во-вторых, методы получения данных адсорбентов, в том числе и с магнитными свойствами, позволяют в широких пределах регулировать их структуру. Это свидетельствует о необходимости расширения исследований по синтезу адсорбентов, выявлению закономерностей механизма их структурообразования, природы поверхности, магнитных и адсорбционно-структурных свойств. Данная работа посвящена синтезу и изучению магнитных сорбентов, представляющих собой магнитный материал с высокими адсорбционными свойствами, полученный золь-гель методом.

1. Методы исследования

Исследования сорбционной емкости полученных золь-гель методом силикагелей с магнитными свойствами проводили на спектрофлуориметре СМ 2203 путём определения концентрации веществ в анализируемом растворе по градуировочному графику. Для этого в дистиллированной воде растворяли азотнокислые соли металлов стронция, свинца и меди, затем в полученные растворы, равными долями вводили силикагели с магнитными свойствами. Измерения проводили до добавления силикагелей с магнитными свойствами и через сутки после введения силикагелей.

2. Экспериментальная часть

Силикагель получали путём внесения синтезированного магнитного порошка (магнетита) в золь с последующим механическим перемешиванием.

Магнетит получали лабораторным путём, используя метод синтеза магнетита путем соосаждения солей двух- и трехвалентного железа избытком щелочи [5]. Для изготовления магнетита в качестве исходного сырья использовали:

- 1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (марки чда);
- 2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки чда);
- 3) дистиллированная вода;
- 4) концентрированная серная кислота H_2SO_4 (марки чда);
- 5) 25 % аммиак.

Готовилась смесь 25,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (марки чда) и 45 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятых в виде их 10%-ных водных растворов (таким образом, отношение Fe(II):Fe(III) составляло 1,1:2, т.е. количество Fe(II) бралось в 10%-ном избытке по сравне-

нию со стехиометрическим). Для предотвращения заметного окисления Fe(II) кислородом воздуха вода для приготовления раствора сульфата железа (II) подкислялась небольшим количеством (1–2 капли) концентрированной H_2SO_4 .

Смесь растворов добавлялась быстро тонкой струей к 180–200 мл 25%-ого раствора аммиака при интенсивном перемешивании механической мешалкой, которое продолжалось еще 20–25 мин после окончания реакции. Осаждение проводилось при $pH = 10$. Образующийся черный осадок отмывался дистиллированной водой методом магнитной декантации до $pH = 8,5$. Реакцию нейтрализации солей избытком щелочи проводили быстро, так как при медленном сливании разбавленных растворов образуются крупные частицы. Предотвратить образование гидроксида железа и другие нежелательные побочные процессы, можно используя предпочтительно хлорид и сульфат железа, и водный раствор аммиака.

Использование аммиака позволяет создать мягкие условия соосаждения оксидов, что благоприятствует протеканию реакции с образованием именно высоко дисперсного магнетита состава Fe_3O_4 или $Fe_2O_3 \cdot FeO$, который обладает лучшими магнитными характеристиками по сравнению с другими магнетитами, например $mFe_2O_3 \cdot nFeO$ (где $n \neq m$), а образовавшаяся при этом соль аммония NH_4Cl при нагревании легко разлагается с выделением газообразного аммиака. Ионы Cl^- и растворимые соли удалялись многократной промывкой дистиллированной водой. В результате уменьшается число разноименных ионов в растворе, вызывающих коагуляцию частиц магнетита или препятствующих их пептизации в жидкости-носителе, а также снижающих впоследствии устойчивость получаемых МЖ.

Магнетит, полученный по данной методике, отличается монодисперсностью частиц, высокими магнитными свойствами, хорошей адсорбционной способностью, что является важными факторами при создании устойчивых силикагелей с сорбционными свойствами.

Для изготовления силикагелей с сорбционными свойствами использовали «гибридный» золь-гель метод. При этом в качестве исходного сырья использовали:

- аморфный тонкодисперсный диоксид кремния (SiO_2) марки ОХ-50;
- тетраэтилортосиликат ТЭОС;
- дистиллированная вода;
- магнетит (Fe_3O_4) или соли металлов.

Сушка гелей ($60\text{ }^{\circ}C - 3\text{ дня}$, $100\text{ }^{\circ}C - 3\text{ часа}$) – наиболее критичная и самая длительная стадия в технологической цепочке получения ксерогелей (рисунок 1).

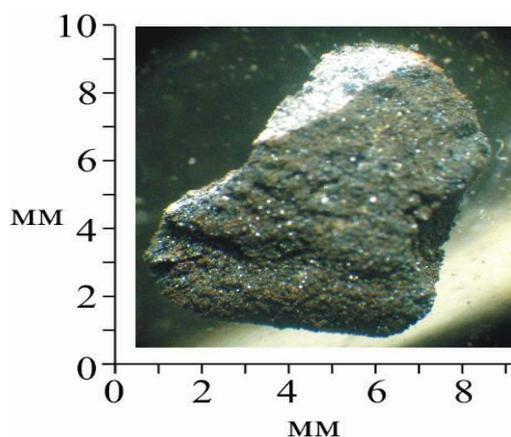


Рисунок 1 – Внешний вид ксерогеля, полученного золь-гель методом с использованием магнетита

Для проведения сушки контейнер с силикагелем помещали в сушильный шкаф и при температуре 55 ± 5 °С выдерживали (в зависимости от размера заготовок) в течение 5–60 часов. Об окончании операции сушки судили по изменению цвета заготовки и достижению ею постоянной массы.

Исследования сорбционной емкости полученных золь-гель методом силикагелей с магнитными свойствами проводили на спектрофлуориметре SM 2203 путём определения концентрации веществ в анализируемом растворе по градуировочному графику (рисунок 2).

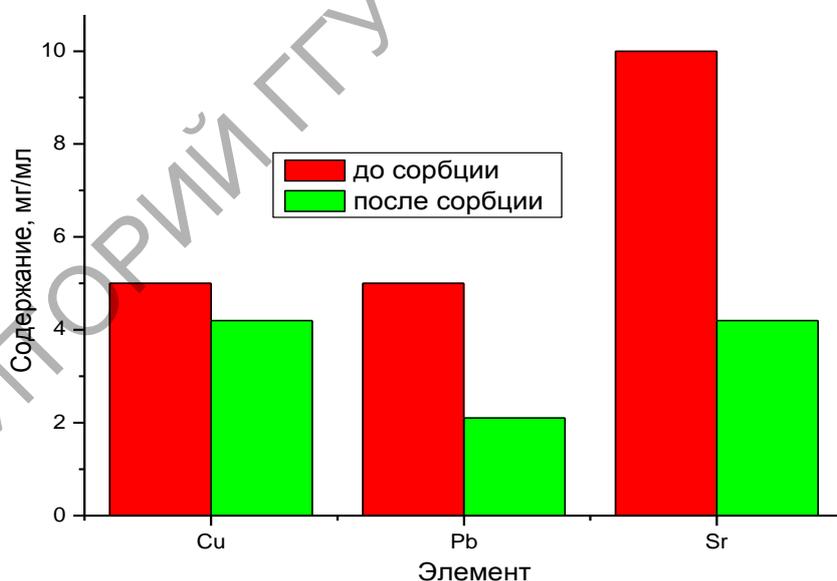


Рисунок 2 – Зависимость содержания металлов до сорбции (красный) и после сорбции (выдержка в растворе сорбентов в течение одних суток (зеленый))

3. Результаты и обсуждения

Полученные золь-гель методом силикагели с магнитными свойствами обладают сорбционной емкостью по отношению к ионам Pb^{2+} и Sr^{2+} и небольшой

сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu^{2+} .

Атомы металлов, входящие в матрицу сорбента, определяющим образом влияют на состояние входящих в сорбент гидроксильных и аквагрупп, а также могут обмениваться на ионы других металлов, находящихся в жидкой фазе.

В процессе формирования частиц оксигидратных сорбентов возможно образование структурных пустот, заполненных катионами (в том числе H_3O^+) или анионами. Пустоты могут включать атомы, имеющие некомпенсированный электростатический заряд или координационную ненасыщенность. В некоторых случаях возникновение заряда может быть сопряжено с изменением степени окисления элемента, входящего в состав матрицы сорбента. Изоморфное замещение ионов матрицы на ионы, отличающиеся величиной заряда, может также изменить заряд поверхности частиц.

Заключение

Отработана методика приготовления золь-гель методом силикагелей с сорбционными свойствами, путём введения в золь магнетита. Синтез силикагелей проводили с использованием «гибридного» золь-гель метода. Полученные золь-гель методом силикагели с магнитными свойствами обладают сорбционной емкостью по отношению к ионам Pb^{2+} и Sr^{2+} и небольшой сорбционной емкостью по отношению к ионам Cu^{2+} . Полученные золь-гель методом силикагели с магнитными свойствами обеспечивают глубокое извлечение ионов Pb^{2+} и Sr^{2+} из жидких сред.

Литература

1. Шутько, А.П. Оптимальные условия применения магнетита в процессах водоочистки / А.П. Шутько, В.М. Радовенчик, Н.Д. Гомеля // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16. – № 1. – С. 180–183.
2. Сандуляк, А.В. О возможности магнитно-сорбционного удаления радионуклидов из радиоактивных вод / А.В. Сандуляк, В.М. Кархов, А.П. Веженский // Энергетика и электрофикация. – 1989. – № 2. – С. 41–42.
3. Chen, K.C. Sol-Gel Processing of Silica / K.C. Chen, T.Tsuchiya, J.D. Mackenzie // J.Non-Cryst.Solids. – 1986. – Vol. 81. – P. 227–327.
4. Hehch, L.L. The Sol-Gel Process / L.L. Hehch, J.K. West // Chem. Rev. – 1990. – Vol. 90. – P. 33–72.
5. Ярославцев, А.Б. Ионный перенос в мембранах и ионообменных материалах / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.Н. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 438–467.