

2. ТЕХНОЛОГИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

Важной стадией золь-гель технологии является выработка водных золей гидратированных оксидов металлов. В работах [30, 54, 60, 100–104] предложено получать золи путем электролиза хлористых растворов металлов в одно-, двух- и трехкамерных электролизерах. Золи гидратированных оксидов титана и олова целесообразно получать в двухкамерном электролизере с подачей раствора металла в анодную камеру, отделенную от катодной катионообменной мембраной. Получение золя гидроксида циркония возможно в однокамерном электролизере.

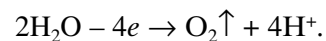
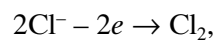
2.1. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Принципиальная конструкция однокамерного электролизера представлена на рис. 25. Корпус электролизера выполнен из листового титана марки ВТ1-0 толщиной 2–3 мм. В качестве анода используют графит или платину. Раствор перемешивают воздухом, подаваемым по трубкам, расположенным на дне электролизера. Газообразные продукты электролиза направляются в систему утилизации хлора. При электрохимическом синтезе золя гидратированного диоксида циркония на электродах происходит разряд ионов водорода и хлора с образованием газообразных продуктов:

на катоде



на аноде



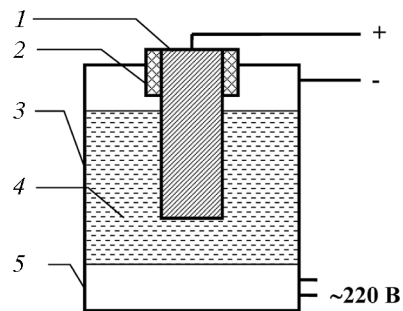


Рис. 25. Принципиальная конструкция однокамерного электролизера:
 1 – анод; 2 – держатель анода; 3 – корпус электролизера, который служит катодом; 4 – электролит (раствор хлорида циркония); 5 – электронагреватель

Первоначальные опыты показали, что электролиз раствора оксихлорида циркония лимитируется катодным процессом выделения водорода.

Анодные процессы выделения хлора и кислорода в хлоридных системах достаточно хорошо изучены и описаны в литературе [105]. Поэтому исследован катодный процесс выделения водорода в целях выбора оптимальных условий электролиза золя гидроксида циркония.

Кинетику электролиза золя гидратированного диоксида циркония из 1,0 моль/л раствора $ZrOCl_2$ [160] исследовали методом снятия катодных поляризационных кривых с применением потенциостата П-5847М. Для снятия катодных поляризационных кривых изучаемый раствор отбирали из бездиафрагменного электролизера объемом 600 мл; катодом служил титан ВТ1-0, анодом – платина. Раствор анализировали на содержание хлорид-ионов по методу Фольгарда. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 4 мВ/с в электрохимической микроячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Ячейка имела трехэлектродную схему, состоящую из платиновых катода и анода и хлорсеребряного электрода сравнения. Термостатирование ячейки проводили с точностью $\pm 0,05^\circ$.

На рис. 26 представлены поляризационные кривые выделения водорода в растворах хлорида циркония при разных значениях отношения Cl/Zr и температуры. Из рисунка следует, что поляризация катода в растворах с атомным отношением Cl/Zr 2,0 и 1,62 незначительна. В исследуемом интервале температур и плотностей тока поляризационные кривые подчиняются тафельской зависимости. Ход кривых соответствует процессу, когда лимитирующей стадией электрохимической реакции является разряд ионов водорода. Малая поляризация выделения водорода объясняется достаточно высокой концентрацией свободной кислоты, равной 1 моль/л [106]. Экспериментально полученные поляриза-

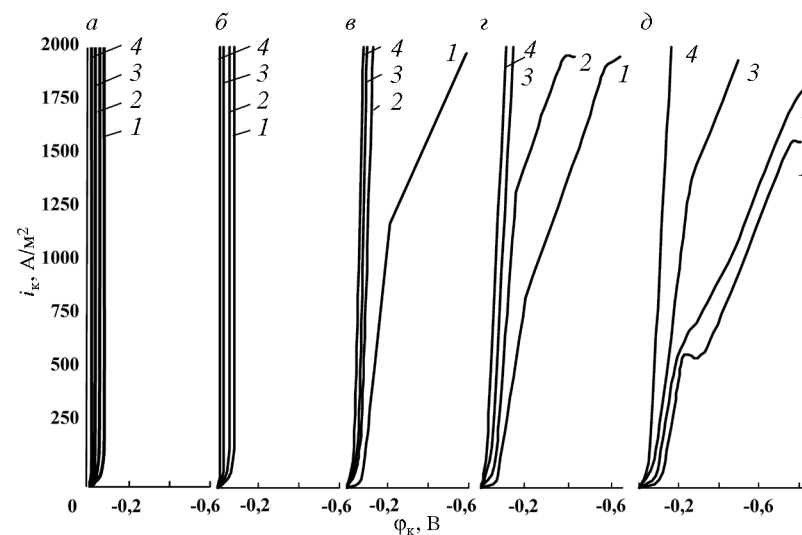


Рис. 26. Зависимость поляризационных кривых выделения водорода из 1,0 моль/л раствора $Zr(IV)$ от атомного отношения Cl/Zr .
 i_k – плотность тока, A/m^2 ; ϕ_k – потенциал, В; атомное отношение Cl/Zr : а – 1,98, б – 1,62; в – 1,25; г – 0,98, д – 0,86; температура, $^\circ C$: 1 – 25, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80

ционные кривые достаточно хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [107]. При увеличении температуры на $1^\circ C$ перенапряжение выделения водорода уменьшается в среднем на 3 мВ. Перенапряжение выделения водорода, рассчитанное для исходного раствора $ZrOCl_2$ при $25^\circ C$ и $i_k = 300 A/m^2$, равно 0,052 В. В ходе электролиза оно возрастает и для золя гидроксида циркония с соотношением $Cl/Zr = 0,6$ при указанных условиях составляет 0,072 В. По мере уменьшения Cl/Zr , т. е. убыли соляной кислоты в растворе, характер поляризационных кривых изменяется. При некоторой плотности тока, которую можно назвать критической (i_{kp}), изменяется наклон кривых. Указанная особенность имеет место в растворе с отношением $Cl/Zr = 1,25$ при температуре $25^\circ C$, растворе с $Cl/Zr = 0,98$ – при 25 и $40^\circ C$ и с $Cl/Zr = 0,86$ – при 24, 40 и $60^\circ C$. Резкое увеличение поляризации катода связано с диффузионными ограничениями подвода ионов водорода к поверхности электрода.

В литературе [108] было отмечено, что даже в сильноокислых растворах прикатодное пространство защелачивается. Вы-

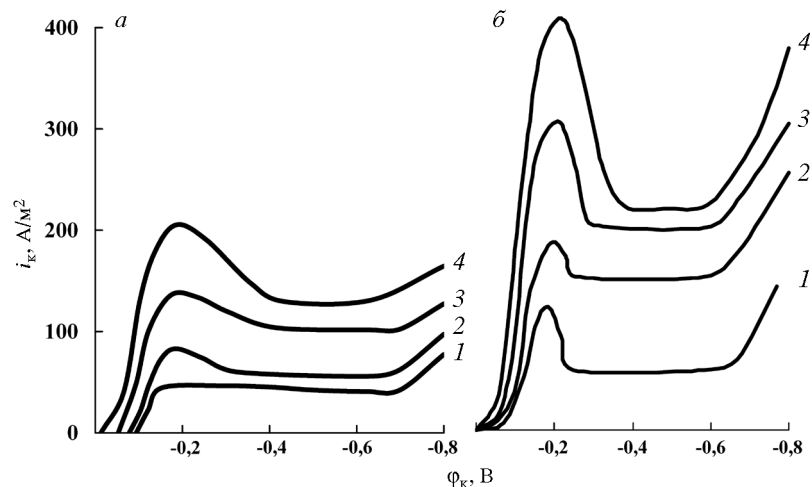


Рис. 27. Зависимость поляризации Pt-катада в золе гидроксида циркония с атомным отношением Cl/Zr = 0,6 от времени предварительной обработки при 90 °С. Время термообработки, ч: а – 0, б – 5; температура, °С: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

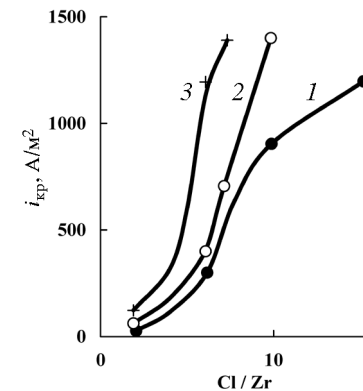
деление водорода по реакции (19) приводит к защелачиванию прикатодного слоя и образованию на катоде основных солей циркония. С повышением температуры вследствие увеличения скорости гидролиза соли указанные диффузионные ограничения наступают при меньших значениях Cl/Zr. При 80 °С, даже для Cl/Zr = 0,86, критическая плотность тока не наблюдается. Авторы работы [109] также отмечали отложение на катоде труднорастворимых гидроксидов редкоземельных металлов при электролизе растворов их хлористых солей с комплексообразующими добавками.

Другой вид имеют поляризационные кривые выделения водорода из золя гидроксида циркония с атомным отношением Cl/Zr = 0,6 (рис. 27).

Поляризационная кривая, снятая при 80 °С, характеризуется несколькими участками. Увеличение поляризующего тока при потенциалах до –0,15 В отражает выделение водорода преимущественно по реакции (18). Дефицит H⁺-ионов в растворе приводит к появлению на катоде пленки основных солей циркония. Последнее отвечает уменьшению поляризующего тока. При потенциалах от –0,4 до –0,6 В водород выделяется под образовавшейся пленкой. При смещении потенциала отрицательнее –0,6 В

Рис. 28. Зависимость критической плотности тока $i_{кр}$, А/м², от атомного отношения Cl/Zr.

Температура, °С: 1 – 25, 2 – 40, 3 – 60



на катоде преимущественно начинает протекать реакция (19). Сила тока возрастает. При снижении температуры до 60...40 °С уменьшается величина максимума плотности тока, при которой возникает пленка основных солей циркония. При 25 °С имеет место предельный диффузионный ток, равный 40 А/м². Максимальная величина плотности тока, соответствующая формированию пленки основных солей циркония, несколько возрастает при предварительной термообработке золя гидроксида циркония (см. рис. 27, б) в результате образования кислоты при гидролизе. Однако существенного возрастания максимальных плотностей тока не наблюдается, следовательно, предварительная термообработка золя в целях повышения кислотности раствора неэффективна.

Экспериментальные данные показывают, что электролиз раствора оксихлорида циркония лимитируется катодным процессом. При достижении критической плотности тока наклон поляризационной кривой изменяется. Последнее связано с подщелачиванием прикатодного слоя и осаждением на катоде основных солей циркония. Следовательно, электролиз оксихлорида циркония следует вести при катодной плотности тока, не превышающей критического значения. Значения $i_{кр}$ для разных отношений Cl/Zr и температур, определенные графически по поляризационным кривым, представлены на рис. 28.

С уменьшением атомного отношения Cl/Zr критическая плотность тока снижается особенно сильно в области Cl/Zr: от 1,0 до 0,6. Помимо отношения Cl/Zr критическая плотность тока существенным образом зависит от температуры электролиза (см. рис. 28). С возрастанием температуры $i_{кр}$ увеличивается, так как повышается скорость гидролиза, уменьшается вязкость раствора, способствующая облегчению доставки деполаризатора к поверхности катода, и одновременно понижается перенапряжение для разряда ионов водорода.

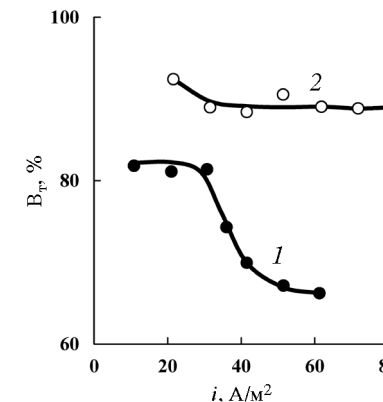
Исходя из приведенных данных, электролиз раствора $ZrOCl_2$ в целях получения золя гидроксида циркония целесообразно вести в две ступени: на первой ступени до $Cl/Zr = 1,0-0,9$ катодную плотность тока можно поддерживать $1500-2000 \text{ A/m}^2$ при температуре $50...60 \text{ }^\circ\text{C}$, на второй ступени для достижения атомного отношения $Cl/Zr \leq 0,6$ электролиз следует вести при катодной плотности тока $200-500 \text{ A/m}^2$ и $80...90 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА ХЛОРИДА ОЛОВА

Золь гидратированного диоксида олова можно получить электролизом раствора хлорида олова в двух- или трехкамерном электролизерах. Использование однокамерного электролизера для этой цели невозможно из-за восстановления ионов олова и осаждения металлического олова на катоде. При проведении процесса в трехкамерном электролизере раствор хлорида олова подают в среднюю камеру, отделенную от катодной и анодной камер катионообменной МКЛ-1 и анионообменной МА-41Л мембранами соответственно. В катодную и анодную камеры заливают $0,1$ моль/л раствор HCl . При осуществлении процесса в двухкамерном электролизере раствор хлорида олова заливают в анодное пространство электролизера, отделенное от катодного катионообменной мембраной. В катодное пространство заливают $0,1$ моль/л раствор HCl . В качестве материала катода применяют титан ВТ1-0; анода – платину.

Для сравнения эффективности получения золя гидратированного диоксида олова в двух- и трехкамерном электролизерах были сняты зависимости выхода по току хлора от мембранной плотности тока и атомного отношения Cl/Sn [120]. На рис. 29 представлены зависимости выхода по току хлора (V_{tr}) от плотности тока при электролизе хлорида олова в двух- и трехкамерном электролизерах. Видно, что выход по току хлора в двухкамерном электролизере значительно выше, чем в трехкамерном, и составляет около 90%. При этом увеличение мембранной плотности тока от 200 до 800 A/m^2 не оказывает существенного влияния на выход по току. В трехкамерном электролизере по мере повышения плотности тока выход по току хлора снижается, особенно значительно при мембранных плотностях тока более $300-400 \text{ A/m}^2$. Снижение выхода по току связано с достижением предельной плотности тока анионообменной мембраны

Рис. 29. Зависимость выхода по току хлора от плотности тока в растворе в трех- (1) и двухкамерном (2) электролизерах



МА-41Л, применяемой в трехкамерном электролизере [161]. Зависимости выхода по току хлора от атомного отношения Cl/Sn в ходе электролиза в двух- и трехкамерном электролизерах носят экстремальный характер (рис. 30).

Электролиз раствора $1,0$ моль/л хлорида олова проводили при мембранной плотности тока 350 A/m^2 . Экстремальный характер зависимостей на рис. 30 связан прежде всего с изменением электропроводности раствора хлорида олова при электролизе, которая в свою очередь обусловлена преимущественно электропроводностью соляной кислоты, образующейся в результате гидролиза. Электропроводность раствора хлорида олова при $Cl/Sn = 4,0$, равная $12,2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, увеличивается до $18,0 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при $Cl/Sn = 2,0$, а затем уменьшается до $13,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при $Cl/Sn = 0,64$. Снижение выхода по току в завершающей стадии электролиза связано также с возрастанием поляризации анода с уменьшением Cl/Sn в растворе [110]. Из рис. 29, 30 также следует, что выход по току хлора в ходе электролиза в двухкамерном электролизере выше такового в трехкамерном.

Таким образом, проведение процесса в двухкамерном электролизере позволяет уменьшить затраты электроэнергии при получении золя гидратированного диоксида олова по сравнению с таковым в трехкамерном электролизере.

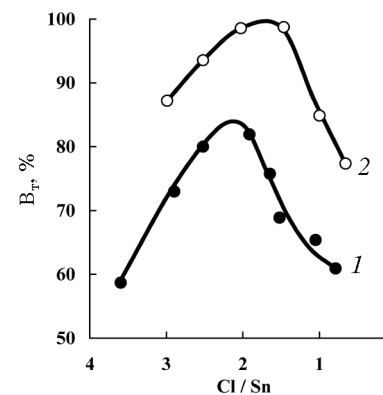


Рис. 30. Зависимость выхода по току хлора от атомного отношения Cl/Sn в растворе в трех- (1) и двухкамерном (2) электролизерах

В целях отработки технологии получения золя гидратированного диоксида олова были проведены исследования анодного процесса при электролизе раствора SnCl_4 в двухкамерном электролизере [110]. Водный 1,5 моль/л раствора SnCl_4 подавали в анодную камеру двухкамерного электролизера, отделенную от катодной камеры катионообменной мембраной МКЛ-1. В катодное пространство электролизера заливали 0,1 моль/л раствора HCl . В качестве катода использовали титан марки ВТ1-0, анода – платину. Электролиз осуществляли при мембранной плотности тока 300 A/m^2 до атомного отношения $\text{Cl/Sn} = 0,8$. При электролизе определяли концентрацию олова гравиметрическим методом и хлорид-ионов – методом Фольгарда. Анодный процесс изучали методом снятия анодных поляризационных кривых при температуре $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Для этого периодически из анодного пространства отбирали растворы с разным отношением Cl/Sn и снимали поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме на потенциостате П-5843М со скоростью развертки 4 мВ/с в специальной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Ячейка имела трехэлектродную схему, состоящую из платиновых катода и анода и хлор-серебряного электрода сравнения. Измеренные потенциалы пересчитывали на водородную шкалу.

На рис. 31 представлены анодные поляризационные кривые на платиновом аноде в растворах хлорида олова с разным атомным отношением Cl/Sn . Поляризационные кривые для растворов $\text{Cl/Sn} < 4$ имеют сложный вид и характеризуются одним максимумом и одним минимумом. Максимум тока наблюдается при

потенциалах $1,6\text{--}1,7 \text{ В}$. Были измерены зависимости значения максимального тока от скорости развертки потенциала в широких пределах. Измерения показали, что зависимость максимального тока от скорости развертки в степени $0,5$ не имеет прямоли-

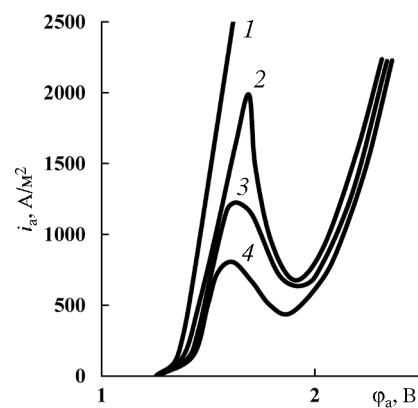


Рис. 31. Анодные поляризационные кривые на платиновом электроде в растворах SnCl_4 в ходе электролиза. Атомное отношение Cl/Sn : 1 – 4,0; 2 – 2,5; 3 – 2,0; 4 – 1,0

нейного характера, что говорит о кинетической природе затруднений в области потенциалов до $2,0 \text{ В}$ [111]. Для исходного раствора $\text{Cl/Sn} = 4,0$ величина максимального тока в условиях эксперимента не достигается (см. рис. 31). Для объяснения хода поляризационных кривых нужно учитывать процессы гидролиза хлорида олова в растворе. При взаимодействии SnCl_4 с водой образуются соляная кислота и продукты гидролиза в растворе по уравнению



Поскольку анодные процессы в растворе хлорида олова протекают в присутствии соляной кислоты, были сняты анодные поляризационные кривые на гладкой платине в растворах HCl разной концентрации (рис. 32).

Анодные кинетические кривые в растворах HCl имеют вид, аналогичный поляризационным кривым в растворах хлорида олова (см. рис. 31). В соответствии с литературными данными [112], максимумы тока на поляризационных анодных кривых обусловлены не диффузионными ограничениями, а кинетической природой в результате торможения реакции выделения хлора и других продуктов электролиза. Указанные торможения связаны со структурой двойного слоя, точнее плотной его части, при изменении потенциала [113]. Начальный линейный участок кривых до максимального тока обусловлен преимущественно электрохимическим образованием потенциалов молекулярного хлора в этой области. При некотором значении потенциала достигается максимальный ток. Принимая во внимание хорошую адсорбционную способность платины к атомам кислорода и хлора, данный максимум на поляризационных кривых следует объяснить блокиров-

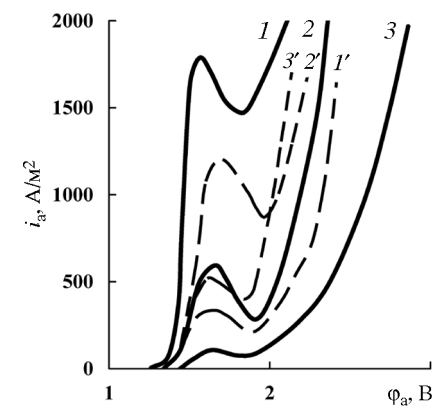


Рис. 32. Анодные поляризационные кривые на платиновом электроде в растворах соляной кислоты (1, 2, 3) и растворах SnCl_4 в присутствии $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ при атомном отношении $\text{Cl/Sn} = 2,0$ (1', 2', 3'). Концентрация HCl , моль/л: 1 – 1,0; 2 – 0,4; 3 – 0,1; содержание $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, мол.-%: 1' – 5,0; 2' – 7,0; 3' – 10,0

кой прианодного слоя адсорбированными атомами кислорода и хлора, он свидетельствует о замедленном протекании рекомбинации атомов хлора. С дальнейшим повышением потенциала величина тока уменьшается из-за образования продуктов электролиза на поверхности, имеющей смешанное хлоркислородное покрытие, превышающее монослойное. Наконец, начиная с некоторого потенциала наблюдается увеличение тока, связанное с синтезом хлоркислородных соединений на электроде с завершенным двухслойным покрытием [112]. Как видно из рис. 31, величина максимального тока снижается с уменьшением Cl/Sn, что можно объяснить уменьшением концентрации свободной соляной кислоты в растворе.

Из сравнения данных рис. 31 и рис. 32 следует, что растворы хлорида олова повышают величину максимального тока по сравнению с чистой соляной кислотой при одной и той же электропроводности. Возрастание максимального тока можно объяснить присутствием в растворах хлорида олова продуктов гидролиза. При электролизе наряду с гидролизом протекают процессы полимеризации, оксоляции и при Cl/Sn = 2,0–2,5 в растворе надежно обнаруживаются коллоидные частицы, построенные на основе диоксида олова [60]. С уменьшением отношения Cl/Sn содержание коллоидного диоксида олова возрастает. Присутствие в растворе полимерных гидроксокомплексов олова и коллоидных частиц диоксида олова, проявляющие в кислой среде анионообменные свойства, снижает сопротивление прианодного пространства, увеличивая тем самым значения максимального тока [114].

Представляет интерес изучение анодных поляризационных кривых, снятых из растворов хлорида олова в присутствии азотнокислого циркония, используемого в качестве стабилизатора золя. На рис. 32 представлены поляризационные кривые из растворов с отношением Cl/Sn = 2,0, содержащие разные добавки $ZrO(NO_3)_2$. Из рисунка следует, что введение в раствор 5 мол.% азотнокислого циркония приводит к уменьшению максимального тока. Это можно объяснить влиянием на скорость анодного процесса коллоидных частиц диоксида олова, во внешней сфере мицелл которых Cl^- -ионы частично замещены на ионы NO_3^- . Однако дальнейшее возрастание содержания $ZrO(NO_3)_2$ приводит к повышению максимального тока, которое обусловлено и увеличением концентрации свободной соляной кислоты в растворе в результате вытеснения Cl^- -ионов из коллоидных частиц ионами NO_3^- .

Была изучена зависимость выхода по току хлора от анодной плотности тока, из которой следует, что выход по току хлора составляет 90% в широком интервале амперной нагрузки. Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод, что при электролизе растворов $SnCl_4$ в целях получения золя гидратированного диоксида олова допустимы высокие плотности тока. В то же время анодную плотность тока следует поддерживать не выше значения максимального тока, до достижения которого преимущественно выделяется молекулярный хлор.

2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЬ-СФЕР МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОГО ФОРМОВАНИЯ

Вторая основная стадия золь-гель технологии – превращение капель золя в гель-сферы (стадия гелирования или желатинизации). Как отмечалось выше, для этой цели используются приемы внешнего и внутреннего гелирования: диффузия аммиака в объем капли из внешней гелирующей среды, экстракция воды или стабилизирующего аниона из золя, повышение pH в объеме капли путем термического разложения доноров аммиака, термический гидролиз. Условия гелирования должны быть подобраны таким образом, чтобы процесс превращения капель золя в гель-сферы обеспечивал сохранение геометрической формы и размеров сфер. Основное требование, предъявляемое к свойствам гель-сфер, – достаточная механическая прочность, обеспечивающая целостность сфер при дальнейших технологических операциях (отмывке, сушке и т. д.). Механическая прочность гель-сфер, получаемых на стадии гелирования, с одной стороны, зависит от физико-химических свойств золя (реологических свойств золя, концентрации гидроксида металла в золе, концентрации электролитов, pH и т. д.), а с другой – определяется подбором гелирующей среды и условиями гелирования.

Гель-сферы получают с помощью разнообразных диспергирующих устройств: распыления в центробежных аппаратах, двухжидкостных сопел, вибрационных капилляров, воздушно-жидкостных диспергаторов и т. д. [5, 115–119]. Наибольший интерес, с точки зрения синтеза неорганических сорбентов, представляют капиллярные диспергирующие устройства, позволяющие получать монодисперсные капли жидкостей с контролируемыми размерами. Устройства, описанные в литературе

[115–119], можно условно разделить на две группы: устройства, в которых одиночные капли формируются на конце капилляра [115, 116], и устройства, в которых монодисперсные капли образуются за счет разрушения капиллярной струи под действием прикладываемых механических или звуковых колебаний [118, 119]. В случае отсутствия внешнего воздействия на конце капилляра возникают отдельные капли, размеры и скорость образования которых определяются реологическими свойствами жидкости и размером капилляра. Для получения капель заданного размера было предложено использовать непрерывный поток воздуха, который имеет направление движения вдоль капилляра и срывает каплю, когда она достигает размеров, критических при данной скорости воздуха [115]. Один из вариантов этого способа реализуется в устройстве, в котором отрыв капель производится прерывистым воздушным потоком продолжительностью импульса подачи воздуха от 0,01 до 0,25 с при давлении 0,2–1,0 атм [116]. Это устройство позволяет получать капли размером от 0,3 до 1,8 мм при наружном диаметре капилляра, равном 0,25 мм.

Видоизмененный метод импульсного сдувания капли описан в работе [117]. Благодаря тому что конец капилляра утоплен в отверстии воздушного сопла, обеспечивается большая скорость движения капли и исключается возможность образования висячей капли из-за увлечения жидкости потоком воздуха. Следует отметить, что для получения неорганических сорбентов капельное диспергирование, при котором для регулирования размера капель используется воздушный поток [115–117], будет иметь ограниченное применение. Это связано с тем, что под воздействием непрерывного или импульсного потока воздуха капли приобретают большую скорость [117], что может привести к нарушению сферической формы капель или к их разрушению при вхождении в гелирующую жидкость.

Устройства с вибрирующими капиллярами, предназначенные для получения монодисперсных потоков капель, основаны на неустойчивости струи жидкости, вытекающей из капилляра. При наличии перепада давления на капилляре под влиянием сил поверхностного натяжения формируется струя жидкости с диаметром, равным диаметру выходного отверстия. На расстоянии от конца капилляра, равном нескольким его радиусам, струя распадается на капли произвольного размера. При создании в струе возмущения с известной частотой струя будет рас-

падаться на капли одинакового размера. При этом расстояния между ними также будут совпадать. Согласно исследованиям, проведенным с использованием пьезоэлектрического преобразователя для создания периодического возмущения [118], капли одинакового размера могут получаться при частотах, лежащих в пределах $3,5d < \lambda < 7d$, где λ – длина волны, а d – диаметр струи. Однако установленная зависимость справедлива лишь для невязких жидкостей. С учетом поверхностного натяжения (σ), плотности жидкости (g) и диаметра струи (d) была оценена величина оптимальной частоты (f) при минимальной возможной скорости струи [18]:

$$f = 0,627(\sigma/gd^3)^{1/2}.$$

Оптимальная частота связана с линейной скоростью струи (V) и диаметром капилляра d соотношением

$$f = V/4,058d. \quad (21)$$

В случае золь гидратированных оксидов металлов, представляющих собой жидкости, ламинарное течение этих жидкостей по капилляру можно описать уравнением Пуазейля

$$V = \pi r^4 \Delta p / 8 \eta t, \quad (22)$$

где r и t – радиус и длина капилляра; Δp – перепад давления на концах капилляра, η – вязкость. Подставляя в соотношение (21) значение линейной скорости, вычисленной из уравнения (22), можно найти зависимость между оптимальной частотой и вязкостью диспергируемой жидкости:

$$f = r \cdot \Delta p / 64,8 \eta t. \quad (23)$$

Из этого уравнения следует, что для капилляра при постоянном значении Δp оптимальная частота обратно пропорциональна вязкости жидкости. Авторами работы [5] выведено уравнение, позволяющее рассчитать минимальную производительность (P) капилляра, выраженную в граммах конечного продукта в час:

$$P = 6,36 \cdot 10^4 C M (\sigma d^3 / g)^{1/2},$$

где C – исходная концентрация соли в растворе (золе); M – молекулярная масса соединения металла в гелирующем растворе.

2.4. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

Принципиальная технологическая схема золь-гель процесса получения гидратированных оксидов представлена на рис. 33. Исходным сырьем для синтеза материалов служат товарные реактивы: оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, хлорид титана $TiCl_4$ и хлорид олова $SnCl_4$.

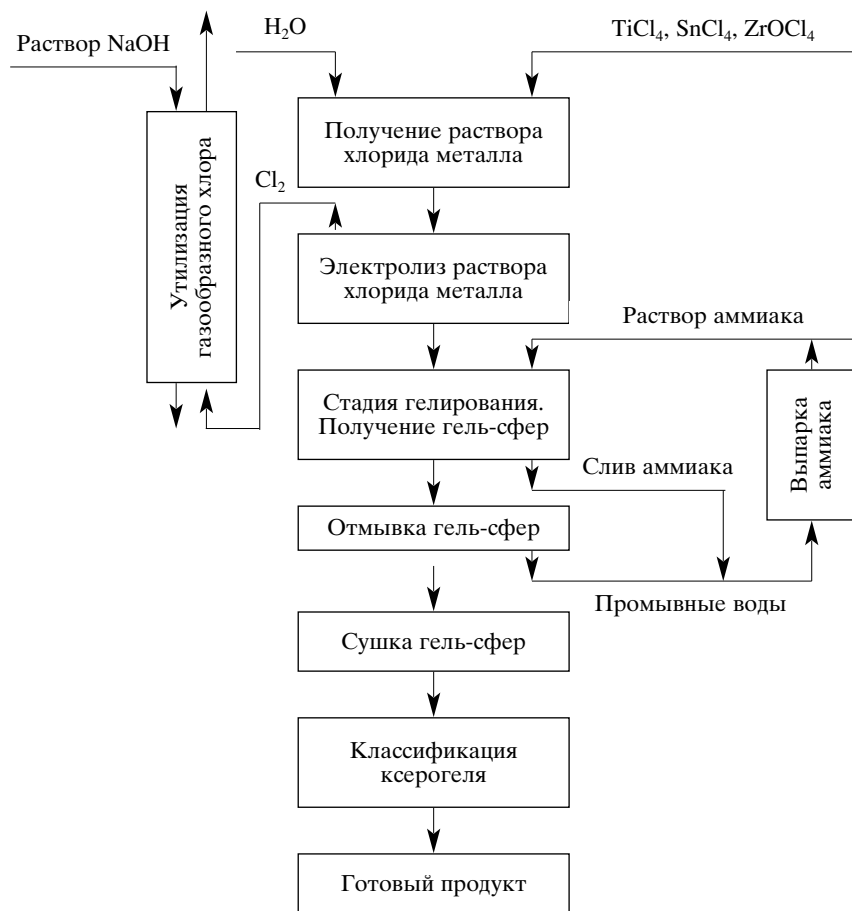


Рис. 33. Принципиальная технологическая схема золь-гель процесса

Для получения гидратированного диоксида циркония в качестве исходного сырья используют [162] карбонат циркония, который растворяют в соляной кислоте с получением анионодефицитного раствора с атомным отношением $Cl/Zr = 1,0-1,5$, что существенно упрощает дальнейший процесс. Для приготовления электролитов реактивы растворяют в обессоленной воде до концентрации 1,2–1,5 моль/л. При необходимости можно применять растворы с большей концентрацией.

Исходные растворы подают в электролизер для создания золь гидратированного оксида металла. Электрохимическое получение золь гидроксида циркония осуществляют в бездиафрагменном электролизере. Корпус электролизера изготовлен из титана марки ВТ1-0 и выполняет роль катода. В качестве анода используют платину. Раствор хлорида циркония с концентрацией 1,4–1,5 моль/л заливают в электролизер и электролиз раствора ведут в две стадии. На первой стадии от $Cl/Zr = 4,0$ до $Cl/Zr = 0,9-1,0$ электролиз проводят при катодной плотности тока 1500–2000 A/m^2 и температуре 50...60 °С. На второй стадии электролиз ведут до достижения Cl/Zr менее 0,5 при катодной плотности тока 200–500 A/m^2 и температуре 80...90 °С. В результате получают золь гидроксида циркония с параметрами:

Концентрация циркония	1,4–1,5 моль/л
Концентрация хлорида	0,5–0,6 моль/л
Значение рН	2,1–2,2
Вязкость	10–20 сСт

Золь гидратированного диоксида олова получают в двухкамерном электролизере. Раствор хлорида олова с концентрацией 1,4–1,5 моль/л подают в анодную камеру электролизера, отделенную от катодной камеры катионообменной мембраной МК40Л. В катодное пространство заливают 0,1 моль/л раствор HCl . В качестве католита можно использовать раствор азотной кислоты для предотвращения выделения водорода на катоде. Материалом катода служит титан ВТ1-0, анода – платина. Катод выполнен в виде цилиндра, охлаждается водой и дополнительно выполняет роль холодильника. Электролиз ведут при температуре 25...40 °С и мембранной плотности тока 300–500 A/m^2 . Полученный золь гидратированного диоксида олова имеет следующие характеристики:

Концентрация олова	1,4–1,5 моль/л
Концентрация хлорида	0,5–0,6 моль/л
Значение рН	2,1–2,2
Вязкость	10–50 сСт

Золь гидратированного диоксида титана получают в двухкамерном электролизере. Раствор 1,4–1,5 моль/л TiCl_4 , содержащий 5 мол.% ZrOCl_2 , подают в анодное пространство электролизера и проводят электролиз. Условия электролиза хлорида титана полностью соответствуют таковым хлорида олова. В результате получают золь, имеющий следующие характеристики:

Концентрация титана	1,5–1,7 моль/л
Содержание циркония	5,0 мол.%
Концентрация хлорида	0,5–0,6 моль/л
Значение рН	2,1–2,2
Вязкость	10–50 сСт

Газообразные продукты электролиза поступают в систему утилизации газообразного хлора, которая содержит фильтр, загруженный титановой стружкой. Газ поступает в насыпной фильтр в направлении снизу вверх. Противотоком в направлении сверху вниз подается насосом из бака раствор NaOH . Хлор полностью поглощается щелочью с образованием гипохлорида натрия. Очищенный газ направляется в вентиляционную систему.

Полученный золь гидратированного оксида металла с различной вязкостью капельно диспергируют в 5%-й раствор аммиака с образованием гель-сфер. Для выработки монодисперсных капель используют капиллярные диспергирующие устройства.

Гель-сферы отмывают от избытка аммиака и электролитов. Промывные растворы и отработанный аммиак направляют в выпарной аппарат для выделения аммиака, который вновь используется на стадии гелирования.

Гель-сферы сушат на воздухе до определенной влажности. Гранулы ксерогеля классифицируют на фракции заданного размера и фракцию 0,4–1,4 мм применяют как готовый продукт. В случае необходимости гель-сферы сушат при температуре 150 °С и дополнительно отжигают при 300...800 °С.

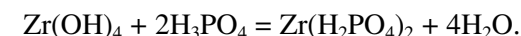
2.5. ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Синтетические неорганические сорбенты на основе труднорастворимых солей четырехвалентных металлов типа фосфатов или гексацианоферратов все шире используют в технологии и научных исследованиях [137, 163]. Внедрению этих сорбентов в промышленную практику благоприятствует создание эффек-

тивных способов грануляции, в частности разрабатываемой в последние годы золь-гель технологии, обеспечивающей получение прочных гранул сферической формы [121, 126]. Известно, что одним из основных критериев совершенства любой технологии синтеза является степень однородности или гомогенности зерен, вырабатываемых в одной партии, либо от партии к партии. В случае органических ионитов физическая неоднородность матрицы – причина расхождений в свойствах зерен (плотности, набухаемости, сорбционной способности, скорости обмена) и служит предметом специального изучения. Для сферических неорганических сорбентов на основе труднорастворимых солей четырехвалентных металлов степень однородности гранул не оценивалась, упоминается только высокая гомогенность гидроксидов металлов, служащих исходным продуктом при синтезе сферических сорбентов золь-гель методом в работе [121].

В данном разделе кратко изложены методы синтеза сферических сорбентов на основе труднорастворимых солей титана, циркония и олова с анионами многоосновных кислородных кислот (H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_2MoO_4 и др.) и ферроцианидов. Почти во всех методах используют двухступенчатую схему, включающую в качестве первой стадии получение промежуточного гидроксидного сферогеля, который на второй стадии превращается (конвертируется) в соответствующее труднорастворимое соединение путем обменной реакции [7, 18, 121–127].

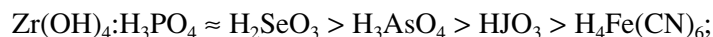
Методы получения гель-сфер гидроксидов, которые являются исходным материалом при синтезе труднорастворимых солей, подробно рассмотрены в предыдущих разделах. Реакция конвертирования гидроксидов может быть осуществлена обработкой гель-сфер растворами кислот, кислых солей или парами кислот [7, 121–127]. В результате образуются новые химические соединения. Например, при обработке гель-сфер гидроксида циркония раствором фосфорной кислоты проходит реакция



После полного завершения реакции поглощение анионов сверхстехиометрических количеств может протекать через формирование высших комплексов [121] или молекулярной сорбции фосфорной кислоты на продуктах взаимодействия.

Из 10 рассмотренных в работе [121] кислот наибольшую сорбционную способность по отношению к гидроксидам проявляют кислородные многоосновные кислоты, образующие менее

растворимые соединения. По реакционной способности их можно расположить в следующий ряд:



Степень превращения гель-сфер гидроксида в соответствующее соединение и физико-химические свойства последнего зависят от многих факторов, главными из которых являются природа и состояние геля; природа и концентрация реагента; продолжительность и температура обработки. В работе [127] рассмотрено влияние старения гель-сфер гидроксида циркония на процесс конвертирования их фосфорной кислотой. Для исследования использовали гель-сферы, полученные золь-гель методом, диаметром 0,8–1,4 мм и имеющие влажность 80%, определяемую высушиванием при 100 °С. Гель-сферы делили на две части. Одну часть гранул выдерживали заданное время под слоем воды при 25, 70 и 90 °С, другую сушили на воздухе при 90 и 150 °С в течение 20 ч. У гель-сфер определяли размер гранул, насыпную массу, снимали изотермы сорбции фосфат-ионов из растворов фосфорной кислоты разной концентрации в статических условиях при комнатной температуре. Отношение объемов твердой фазы к жидкой составляло 1:50, время выдержки 24 ч.

В табл. 1 приведены условия старения, изменение объема и насыпная масса гель-сфер гидроксида циркония в процессе эксперимента. С увеличением температуры и продолжительности обработки наблюдаются усадка гель-сфер и соответственно увеличение их насыпной массы.

На рис. 34 представлены изотермы сорбции фосфат-ионов на образцах гидроксида циркония. С увеличением концентрации фосфорной кислоты количество поглощенных фосфат-ионов возрастает и достигает в пересчете на атомное отношение P/Zr в продукте > 2,0. Максимальная величина сорбции наблюдается при равновесной концентрации фосфорной кислоты, равной 0,2–0,3 моль/л, что совпадает с данными [132]. Известно [67, 132], что стехиометрическое отношение P/Zr в фосфате циркония равно 2,0. Большинство исследователей [67, 114] приписывают фосфату циркония формулу $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с изложенными данными, продуктом взаимодейст-

Таблица 1

Условия старения и свойства гель-сфер гидроксида циркония

№ образца	$T_{\text{обр}}$, °С	$\tau_{\text{обр}}$, ч	pH раствора	$N \cdot 10^3$, моль/л	$\Delta V_{\text{гр}}$, %	m , г/см ³
1	Исходный		9,7	1,5	–	0,17
2	25	980	9,8	–	4	0,18
3	70	2	–	–	6	0,19
4	70	10	9,4	1,5	20	0,21
5	90	1	10,3	–	24	0,19
6	90	3	–	–	–	0,20
7	90	10	9,2	2,0	36	0,24
8	90	20	9,1	2,2	42	0,25

Примечание. $T_{\text{обр}}$ – температура обработки; $\tau_{\text{обр}}$ – время обработки; N – содержание хлоридов в растворе; ΔV – сокращение объема гранул; m – насыпная масса.

вия геля гидроксида циркония с фосфорной кислотой является фосфат циркония. Превышение отношения P/Zr в продуктах над стехиометрическим при значительных концентрациях фосфорной кислоты по рис. 34 можно объяснить молекулярной адсорбцией электролита.

Адсорбция происходит, как полагают авторы [129], по механизму ион-дипольного взаимодействия между полярной матрицей иона и ионами раствора. Вероятно, этим можно объяснить увеличение объема гранул по сравнению с исходным при поглощении фосфат-ионов, которое в нашем случае при концентрации H_3PO_4 0,15 и 0,3 моль/л составляет 10 и 30% соответственно. Степень превращения оксигидроксида в фосфат циркония зависит от концентраций фосфорной кислоты и условий старения гель-сфер гидроксида циркония. Особенно существенно условия старения гидроксида влияют на его

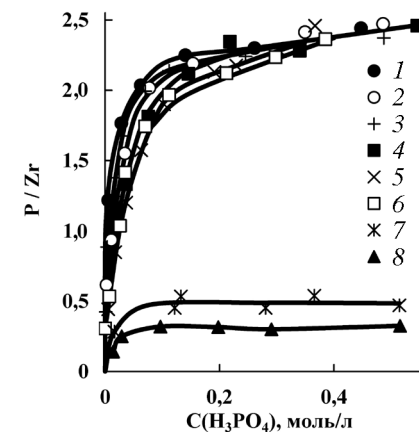
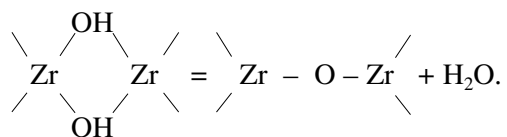


Рис. 34. Изотермы сорбции фосфат-ионов на образцах гидроксида циркония.

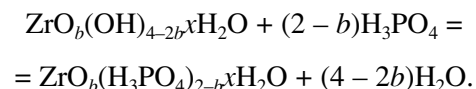
Номера кривых с 1 по 6 соответствуют номерам образцов в табл. 1; 7 – температура сушки 90 °С, 8 – 150 °С

взаимодействие с фосфорной кислотой при малых равновесных концентрациях H_3PO_4 . С повышением температуры и времени обработки гель-сфер степень их превращения при одинаковой концентрации фосфорной кислоты снижается.

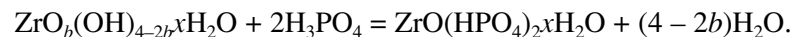
При старении гидроксида циркония протекают оксидационные химические процессы, приводящие к превращению диоловых связей в оксосвязи с отщеплением молекул воды [67, 80, 130] по реакции



Оксосвязь как более прочная менее активна к взаимодействию с фосфорной кислотой по сравнению с олововой связью, чем и объясняется меньшей реакционной способностью продукта старения (см. рис. 34). Протеканием оксидационных химических процессов в структуре оксигидроксида циркония можно объяснить усадку гранул при старении (см. табл. 1). Учитывая изложенные соображения, превращение оксигидроксида в фосфат циркония можно представить реакцией



При значительных равновесных концентрациях фосфорной кислоты (более 0,2–0,3 моль/л) продукты взаимодействия характеризуются одинаковым отношением P/Zr независимо от условий старения гель-сфер. В этом случае образующиеся в результате старения оксосвязи участвуют во взаимодействии с фосфорной кислотой и суммарную реакцию можно представить схемой



Обращает на себя внимание то, что гораздо меньшей реакционной способностью обладают ксерогели гидратированного диоксида циркония, полученные высушиванием на воздухе гель-сфер при 90 и 150 °С по сравнению с гель-сферами, выдержанными в воде, при температуре 90 °С.

Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод, что высушивание на воздухе существенно ускоряет оксидаци-

Условия синтеза, состав и свойства сорбентов

Характеристика сорбента	ФЦ (1 моль/л H_3PO_4 + 0,5 моль/л HCl)	ФТ (0,3 моль/л H_3PO_4)	ФО (1 моль/л H_3PO_4 + 1 моль/л HCl)	ГЦФЦ (0,2 моль/л $K_4Fe(CN)_6$ + 1 моль/л HCl)	ГЦФТ (0,1 моль/л $K_4Fe(CN)_6$ + 1 моль/л HCl)	ГЦФО (0,2 моль/л $K_4Fe(CN)_6$ + 1 моль/л HCl)
r	2,50	1,20	2,70	0,54	0,42	0,50
r'	1,81	0,37	0,21	0,46	0,09	0,04
ϵ , ммоль/г	1,11	0,59	0,16	0,46	0,28	0,03
P_m , МПа	30,00	27,00	45,00	38,00	9,00	23,00
S , м ² /г	7,50	120,00	216,00	62,00	162,00	141,00

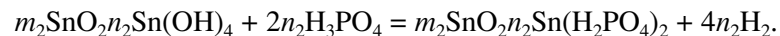
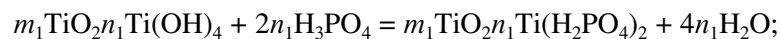
Примечание: r и r' – мольное отношение фосфатов или гексацианоферратов к диоксиду металла в жидкой и твердой фазах соответственно; ϵ – статическая обменная емкость по цезию, определяемая в растворе 0,1 моль/л CsCl + 1 моль/л NaCl; P_m – механическая прочность гранул; S – удельная поверхность.

онные процессы в структуре гидроксида по сравнению с обработкой под слоем воды при одинаковых температурах. При сушке геля происходит значительная усадка гранул, в результате чего размер их уменьшается более чем в 2 раза и формируется пористая структура адсорбента [131]. Пористая структура при сушке геля возникает под действием капиллярных сжимающих сил, которые могут достигать значительных величин в зависимости от кривизны поверхности раздела воздух–вода в порах [94], соответственно в гель-сферах появляются существенные механические напряжения. Механические напряжения в гель-сферах при сушке способствуют протеканию оксидационно-химических процессов – превращению гидроксида в оксид.

В работах [126–128] описан золь-гель метод синтеза сферических сорбентов на основе фосфатов и гексацианоферратов циркония, титана и олова. Методика синтеза включала в себя приготовление гель-сфер гидратированного оксида металла золь-гель методом, которые в дальнейшем обрабатывали растворами H_3PO_4 или $K_4Fe(CN)_6$ в присутствии HCl, с последующей отмывкой и сушкой гель-сфер при температуре 105 °С до постоянной массы. Состав и свойства исследуемых фосфатов циркония (ФЦ), титана (ФТ) и олова (ФО) и соответствующих гексацианоферратов (ГЦФЦ, ГЦФТ и ГЦФО) приведены в табл. 2.

Для обоих типов сорбентов прослеживается характерное резкое уменьшение концентрации ионогенных групп и емкости ϵ при переходе от циркония к олову. Величина \bar{r} , равная мольно-

му отношению фосфатов (гексацианоферратов) к диоксиду металла в твердой фазе, снижается более чем на порядок. Обнаруженная зависимость объясняется особенностью строения первичных частиц гель-сфер гидратированных оксидов. Первичные частицы гидратированного диоксида циркония представляют собой аморфный гидроксид, который при обработке фосфат-ионами практически полностью превращается в соответствующее химическое соединение – фосфат циркония $Zr(HPO_4)_2$. Естественно, изменяя степень превращения гель-сфер гидроксида циркония, можно получать продукты взаимодействия с разным атомным отношением P/Zr. Основу строения гель-сфер гидратированных оксидов титана и олова составляют кристаллические диоксиды анатазной и касситеритной модификаций соответственно, которые гораздо слабее конвертируются при обработке реагентами. Состав первичных частиц указанных гидратированных оксидов можно представить в виде $m_1TiO_2n_1Ti(OH)_4$; $m_2SnO_2n_2Sn(OH)_4$, т. е. ядро частицы состоит из оксида, а поверхностный слой образован гидроксидом. Полагая, что оксосвязи не участвуют во взаимодействии с кислотами, реакции конвертирования можно представить в виде



Поэтому гель-сферы гидратированных оксидов титана и олова полностью не превращаются в фосфаты при обработке их фосфорной кислотой и продукты взаимодействия представляют собой смесь оксида и фосфата металла. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что в продуктах взаимодействия гидратированных оксидов титана и олова с фосфорной кислотой присутствуют кристаллические оксиды.

Микрорентгеноспектральный метод показал [128], что все сферические сорбенты на основе фосфатов и гексацианоферратов (II) четырехвалентных металлов, синтезированные золь-гель методом, являются гомогенными (в пределах 2–3 мкм). Уровень гомогенности сорбентов по Zr, Ti, Sn, P и Fe не превышает $\pm 1,5$ отн.% для двусторонней доверительной вероятности 0,99. Предложенный золь-гель метод синтеза позволяет получать фосфаты и гексацианоферраты циркония, титана и олова в виде сферических, механически прочных гранул с равномерным распределением всех компонентов по объему гранул.

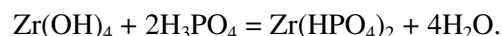
2.6. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРОГРАНУЛИРОВАННОГО ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Физико-химические свойства фосфата циркония (IV) как перспективного неорганического адсорбента, катионообменника и катализатора, полученного традиционным методом осаждения, исследованы достаточно подробно [67, 114, 133–137]. Свойства продукта существенно образом зависят от состава, характеризующего атомным отношением P/Zr, условий получения и обезвоживания геля, а также от степени кристаллическости. Для стехиометрического фосфата циркония (IV) отношение P/Zr = 2, и этому соединению приписывают формулу $Zr(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$. Кристаллический α -фосфат циркония α -Zr(HPO₄)₂ имеет строгий, указанный выше стехиометрический состав и обладает слоистой структурой [67, 138]. Слои α -Zr(HPO₄)₂ состоят из ионов циркония (IV), расположенных почти в одной плоскости и связанных друг с другом через фосфатные группы, лежащие выше плоскости из атомов циркония и ниже нее. Слои упакованы в блоки таким образом, что образуют структуру, имеющую моноклинную решетку с размером элементарной ячейки $a = 0,9097$; $b = 0,5307$ и $c = 1,6284$ нм; $\beta = 111,38^\circ$. Большинство циркониево-фосфатных гелей имеют аморфную или полукристаллическую структуру и сформированы из фрагментов кристаллического α -Zr(HPO₄)₂.

Для получения фосфата циркония (IV) в виде сферических механических прочных гранул был предложен золь-гель метод синтеза [126, 127, 139–141], состоящий из следующих основных стадий: получения золя гидроксида циркония (IV) электролизом раствора $ZrOCl_2$, капельного диспергирования золя в раствор аммиака с образованием гель-сфер $Zr(OH)_4$, конвертирования гель-сфер $Zr(OH)_4$ в фосфат циркония (IV), отмывки и сушки гель-сфер фосфата циркония (IV).

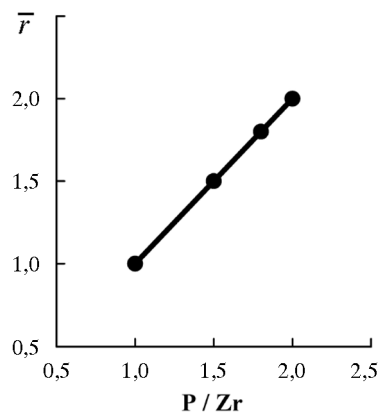
Основной стадией рассматриваемого метода, а также золь-гель процессов, предложенных другими авторами [123, 142], является конвертирование или обработка гель-сфер $Zr(OH)_4$ раствором H_3PO_4 , приводящая к превращению гель-сфер гидроксида циркония (IV) в гель-сферы фосфата циркония (IV). Проведение золь-гель процесса стало возможным из-за того, что на стадии конвертирования гель-сферы не разрушаются. Это связано со слоистым строением гидроксида и фосфата циркония (IV). В соответствии с моделью [67] слои гидроксида циркония (IV) об-

разованы тетрамерными ионами, связанными друг с другом гидроксильными группами, расположенными выше плоскости слоя и ниже нее. В результате каждый ион циркония (IV) окружен восемью гидроксильными группами в форме искаженного куба. Гидроксильные группы, находящиеся выше слоя из ионов циркония (IV) и ниже него, замещаются на гидрофосфат-ионы без существенного изменения положения ионов циркония (IV) в слое, что обеспечивает целостность гель-сфер. Конвертирование можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, описываемое выражением



Химический состав продукта без учета кристаллизационной воды обычно характеризуют отношением $\bar{r} = \text{P}/\text{Zr}$, где P и Zr – количество молей фосфат-ионов и ионов циркония (IV) в продукте. Величина \bar{r} продукта взаимодействия зависит прежде всего от соотношения реагирующих веществ, т. е. атомного отношения $r = \text{P}/\text{Zr}$ в исходной смеси, где P и Zr – количество молей фосфорной кислоты в растворе и соответственно гидроксида циркония (IV) в гель-сферах. На рис. 35 представлена зависимость химического состава фосфата циркония (IV) от отношения P/Zr в исходной смеси [141].

Для исследования использованы гель-сферы гидроксида циркония (IV), имеющие следующие характеристики: концентрация гидроксида циркония (IV) 1,2 моль/л; значение pH маточного раствора 5,5; диаметр гранул 0,6–1,5 мм; влажность 62 мас.%. К определенному объему гель-сфер приливали равный объем

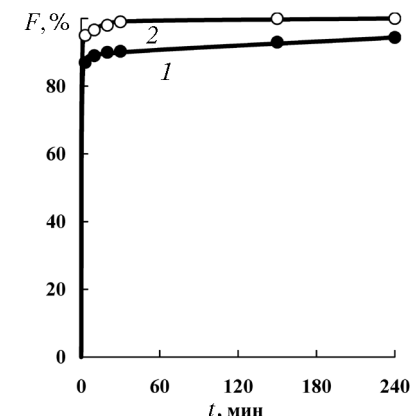


(т:ж = 1:1) раствора H_3PO_4 в присутствии 0,4 моль/л⁻¹ HCl, изменяя величину r от 1,0 до 2,0. Смесь выдерживали при перемешивании в течение 4 ч при температуре 80...85 °С. Из рис. 35 видно, что H_3PO_4 практически полностью взаимодействует и состав конечного продукта определяется составом

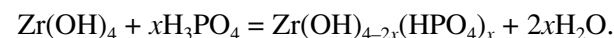
Рис. 35. Зависимость химического состава \bar{r} фосфата циркония от отношения P/Zr в исходной смеси

Рис. 36. Кинетические кривые конвертирования гель-сфер гидроксида циркония (IV) при 25 (1) и 85 °С (2).

F – степень конвертирования (%), τ – время, мин



исходной смеси. Даже при $r = 2$ фосфорная кислота реагирует более чем на 99%. Поскольку при любых величинах \bar{r} фосфат-ионы в фосфате циркония (IV) присутствуют в виде гидрофосфата HPO_4^{2-} [67], конвертирование для $r \leq 2$ можно описать выражением



Изменение концентрации HCl в пределах 0,1–0,5 моль/л⁻¹ не оказывает влияния на химический состав конечного продукта.

На рис. 36 представлены кинетические кривые конвертирования гель-сфер $\text{Zr}(\text{OH})_4$, при т:ж = 1:1; $r = 1,8$; концентрации HCl 0,4 моль /л⁻¹ и перемешивании для снятия внешнедиффузионных ограничений. По оси ординат отложены величины степени

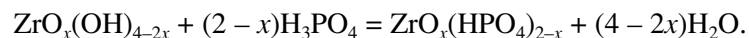
конвертирования, определяемой выражением $F = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100$,

где C_τ и C_0 – концентрации H_3PO_4 в растворе в момент τ и в исходном растворе.

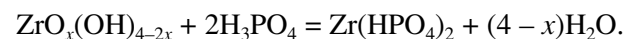
Взаимодействие $\text{Zr}(\text{OH})_4$ с H_3PO_4 протекает с высокой скоростью. Время полупревращения при 25 °С составляет менее 3 мин. Высокой скорости взаимодействия следовало ожидать, так как гель-сферы представляют собой высокодисперсные макropористые тела влажностью 60–70 мас.%. Однако глубина процесса существенным образом зависит от температуры. Если при 85 °С степень превращения за 2,5 ч составила 99,97%, то при 25 °С – только 93. Даже после выдержки в течение 24 ч величина F при 25 °С была равна 96%.

В работе [127] исследовано влияние продолжительности и температуры (25...90 °С) предварительной обработки гель-сфер $\text{Zr}(\text{OH})_4$ на их взаимодействие с H_3PO_4 . При старении наблюдаются усадка гранул и снижение реакционной способности гель-сфер, которое выражается в уменьшении степени превращения

гидроксида в фосфат, особенно при малых равновесных концентрациях H_3PO_4 . При старении $\text{Zr}(\text{OH})_4$ протекают оксолоационные химические процессы [67, 130], приводящие к превращению диоловых связей в оксосвязь с отщеплением молекулы воды. Оксосвязь как более прочная менее активна при взаимодействии с H_3PO_4 , чем и объясняется меньшая реакционная способность продукта старения. Поэтому превращение оксогидроксида в фосфат циркония можно представить реакцией



Однако с увеличением равновесной концентрации H_3PO_4 продукты взаимодействия характеризуются $\bar{r} = 2$ независимо от условий старения гель-сфер [127]. В этом случае образующиеся в результате старения оксосвязи участвуют во взаимодействии с H_3PO_4 и суммарную реакцию можно представить в виде



Аналогичный эффект вызывает повышение температуры обработки, в реакцию с H_3PO_4 вступают оксосвязи. Полученные после стадии конвертирования гель-сферы фосфата циркония (IV) имеют влажность 70–80 мас.%, определяемую высушиванием образца до постоянной массы при 100 °С, и объем пор 2,3–4,0 см³/г, отнесенный к 1 г твердой массы, т. е. являются разжиженными высокодисперсными пористыми телами. Для увеличения механической прочности и оптимизации других характеристик гель-сферы высушивают.

В работе [139] исследовано влияние условий сушки гель-сфер фосфата циркония на свойства ксерогелей. В табл. 3 приведены условия получения гель-сфер фосфата циркония (IV) и их свойства.

Атомное отношение P/Zr определяли на основании химического анализа в исходном растворе r и твердой фазе \bar{r} после обработки, содержание воды $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ в образцах фосфата циркония определяли прокаливанием навески при 900 °С. Всего было получено пять образцов с величиной \bar{r} от 0 до 2,14.

После конвертирования гель-сферы фосфата циркония отмывали водой до pH = 3 и сушили на воздухе в соответствии с условиями, приведенными в табл. 4. Степень усадки гранул при сушке вычисляли из выражения $\alpha = V_0/V_t$, где V_0 и V_t – исходный и конечный объемы сферических гранул соответственно.

Таблица 3

Условия конвертирования гель-сфер гидроксида циркония и состав продуктов

Образец	Концентрация H_3PO_4 , моль/л		$\text{pH}_{\text{равн}}$	Атомное отношение P/Zr		Содержание воды в гель-сферах $m_{\text{H}_2\text{O}}$, мас.%	Увеличение объема гель-сфер, отн.%
	$C_{\text{исх}}$	$C_{\text{равн}}$		r	\bar{r}		
ГДЦ	–	–	–	–	0,00	79,4	0,0
ФЦ-1	0,17	0,0092	2,10	0,5	0,50	80,7	0,0
ФЦ-2	0,35	0,0183	1,45	1,0	0,98	78,6	5,0
ФЦ-3	0,52	0,0432	1,38	1,5	1,40	72,1	8,0
ФЦ-4	1,00	0,2430	1,12	2,9	2,14	70,3	22,5

Таблица 4

Условия обезвоживания и свойства образцов ксерогеля

Образец	\bar{r}	Условия обезвоживания		$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$, мас.%	α	P_m , МПа
		T , °С	t , ч			
ГДЦ	0,00	25	6	64,5	–	<5
		25	30	31,0	6,1	108±17
		100	24	11,0	8,1	136±35
		200	24	–	9,5	278±43
ФЦ-1	0,50	25	6	66,8	–	11±4
		25	30	23,6	5,6	74±18
		100	24	10,6	6,0	197±51
		200	24	–	7,1	239±38
ФЦ-2	0,98	25	6	58,8	–	35±9
		25	30	21,6	5,2	74±24
		100	24	10,2	5,5	172±38
		200	24	–	6,8	267±57
ФЦ-3	1,40	25	6	51,6	–	12±3
		25	30	21,6	4,5	68±18
		100	24	9,8	4,9	238±53
		200	24	–	5,6	247±73
ФЦ-4	2,14	25	6	52,6	–	15±12
		25	30	18,6	4,3	43±12
		100	24	9,4	4,7	138±30
		200	24	–	5,5	225±45

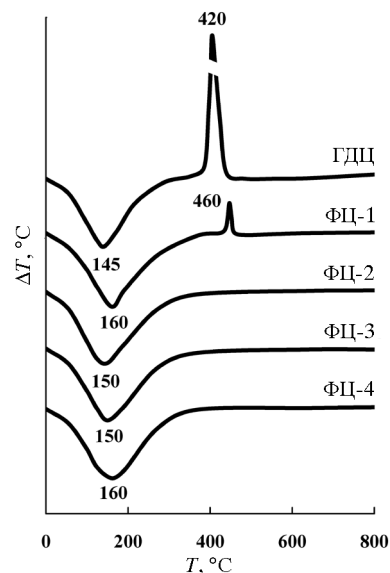


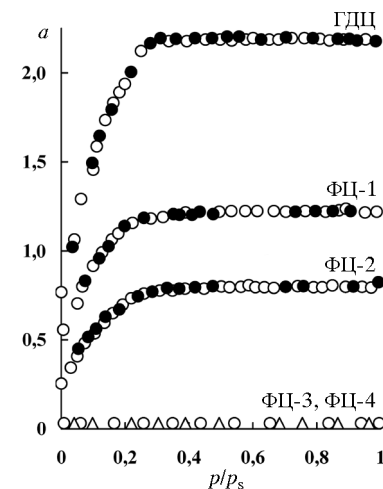
Рис. 37. Кривые дифференциально-термического анализа образцов

У продуктов обезвоживания механическую прочность P_m устанавливали методом раздавливания упруго-хрупких тел между двумя жесткими опорами (по результатам 30 параллельных определений) и для образцов, высушенных при 100 °С, истинную плотность твердой фазы γ_m объемным гелевым методом, кажущуюся плотность γ_k и параметры пористой структуры. Однородный гранулометрический состав и сферическая форма материала позволили рассчитать по среднему размеру гранул объем ксерогеля и его кажущуюся

плотность при предположении однородности гранул и отсутствии трещин и пустот. Для определения параметров пористой структуры снимали полные изотермы адсорбции паров бензола и низкотемпературной адсорбции азота в области небольших относительных давлений. Конвертирование сопровождается увеличением объема гидрогранул по отношению к исходному, особенно резким при переходе от состава $\bar{r} = 1,4$ к стехиометрическому, при этом содержание воды в гранулах снижается. На рис. 37 представлены кривые дифференциально-термического анализа образцов ксерогелей. Экзотермический эффект на термограммах связан с переходом оксида циркония из аморфного в кристаллическое состояние. Экзотермический эффект при 460 °С для образца ФЦ-1 указывает на присутствие в нем фазы гидроксида циркония. Сушка геле-сфер образцов в интервале температур 25...200 °С вызывает существенную усадку гранул, при этом объем геле-сфер в зависимости от условий уменьшается в 4,3–9,5 раза. При одних и тех же условиях сушки степень усадки гранул снижается с увеличением атомного отношения P/Zr в геле-сферах. В соответствии с наиболее распространенной точкой зрения [87, 94] пористая структура адсорбента при сушке геля формируется под действием капиллярных сил. Последним противостоит увеличивающа-

Рис. 38. Изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах с разной степенью фосфатирования.

a – количество адсорбированного вещества, ммоль/г; p/p_s – относительное давление паров



яся при сушке геля прочность его скелета. Конечная пористая структура адсорбента фиксируется при равенстве противоположно действующих сил. На пористость высушенного продукта оказывают влияние не только условия сушки, но и способы получения и обработки геля.

Эти выводы подтверждают данные табл. 4. Механическая прочность геле-сфер гидроксида циркония составляет менее 5 МПа. При конвертировании геле-сфер фосфорной кислотой их механическая прочность возрастает. При сушке (с уменьшением содержания воды) значительно возрастает механическая прочность образцов. Для всех образцов фосфата циркония, высушенных до постоянной массы (температура 100 и 200 °С), механическая прочность достаточно высока и находится в пределах 130–270 МПа.

На рис. 38 представлены изотермы адсорбции–десорбции паров бензола на образцах. Изотермы адсорбции на ГДЦ и продуктах конвертирования носят обратимый характер и для образцов ФЦ-1, ФЦ-2 и ГДЦ внешне напоминают изотерму Ленгмюра, т. е. не имеют четко выраженного гистерезиса, что характерно для микропористых адсорбентов. Образцы ФЦ с $\bar{r} > 1,4$ практически не адсорбируют пары бензола во всем интервале относительных давлений. Рассчитанные по изотермам адсорбции параметры микропористой структуры образцов: предельный объем адсорбционного пространства W_0 , константа B (по уравнению Дубинина–Радушкевича), а также объем микропор V_s и удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота приведены в табл. 5.

Из табл. 5 следует, что ГДЦ представляет собой микропористый адсорбент с удельной поверхностью 278 м²/г и объемом микропор 0,2 см³/г. С увеличением степени превращения гидроксида в фосфат до $\bar{r} = 1,4$ наблюдается уменьшение объема пор и удельной поверхности. Продукты конвертирования с $\bar{r} > 1,4$ яв-

Таблица 5

Физико-химические характеристики образцов, высушенных при 100 °С

Образец	Δm_{H_2O} , мас. %	Плотность, г/см ³		S_{N_2} , м ² /г	V_s	W_0	$B \cdot 10^6$
		γ_m	γ_k				
ГДЦ	11,0	4,45±0,08	2,4±0,1	278	0,196	0,187	1,2
ФЦ-1	10,6	3,42±0,08	2,4±0,1	242	0,111	0,112	1,6
ФЦ-2	10,2	2,97±0,07	2,3±0,1	120	0,072	0,066	1,2
ФЦ-3	9,8	2,87±0,07	2,4±0,1	<0,1	0,0	0,0	–
ФЦ-4	9,4	2,27±0,06	2,3±0,1	<0,1	0,0	0,0	–

ляются полностью непористыми для молекул азота, бензола и гелия. Подтверждает этот вывод сопоставление кажущихся и истинных плотностей образцов (см. табл. 5). Истинная плотность твердой фазы плавно снижается от значения 4,45 для ГДЦ до 2,27 г/см³ для ФЦ-4, тогда как кажущаяся плотность всех образцов примерно одинакова и для ФЦ с $\bar{r} > 1,4$ практически совпадает с истинной плотностью твердой фазы.

Ранее [143] был рассмотрен вопрос о предельной плотноупакованной, глобулярной структуре адсорбента при сушке гидрогеля, когда капиллярные силы превосходят структурную прочность сетки геля на всем протяжении формирования пористой структуры. В соответствии с полученными зависимостями диаметр и объем пор наиболее плотноупакованной структуры в этом случае будут определяться толщиной адсорбционной пленки. Следует отметить, что параметры плотноупакованной структуры получены при предположении, что размеры первичных частиц не изменяются и поверхностные слои соседних первичных частиц не взаимодействуют в процессе обезвоживания. Для образцов фосфата циркония с $\bar{r} > 1,4$ (см. табл. 5) при сушке гель-сфер формируются непористые структуры. Образование непористого продукта можно объяснить взаимодействием поверхностных слоев первичных полимерных частиц, например, за счет формирования водородных связей между фосфатными группами соседних слоев [67, 137]. Возможно протекание полимеризации при сближении полимерных цепей. Указанные взаимодействия характерны для полимерных цепей и плоских частиц, что свойственно строению гель-сфер фосфата циркония. В целом ксерогели ФЦ с $\bar{r} > 1,4$ можно рассматривать как объемно-сшитые полимеры. В полярных жидкостях, прежде

всего в воде и водных растворах, фосфату циркония свойственно набухание [134]. Степень набухания (увеличение объема) воздушно-сухих образцов ФЦ симбатно связана с содержанием фосфатных групп и составляет, отн. %: ГДЦ – 0, ФЦ-1 – 1, ФЦ-2 – 7, ФЦ-3 – 8 и ФЦ-4 – 26.

В работе [144] методами структурной рентгенографии и малоуглового рассеяния нейтронов исследована эволюция структуры гель-сфер фосфата циркония (IV) при изменении содержания воды при сушке. Исходные гель-сферы и продукты на начальных этапах сушки построены на основе фрагментов двумерных слоев α -фосфата циркония (IV). С уменьшением концентрации воды при сушке формируются блоки из слоев α -Zr(HPO₄)₂ без изменения положения ионов циркония (IV) в слоях. Блоки имеют толщину около 1,6–2,1 нм, т. е. содержат 2–3 слоя, и размеры 5,0±0,1 нм и не имеют четко ограниченной поверхности раздела. Таким образом, гель-сферы разной влажности построены из разветвленных фрагментов (слоев, блоков) α -фосфата циркония (IV).

Принципиальная технологическая схема получения сферогранулированного фосфата циркония (IV) представлена на рис. 39. Исходным сырьем для получения продукта является карбонат циркония, который разлагают в растворе HCl с получением раствора хлорида циркония (IV), имеющего концентрацию по цирконии (IV) 1,3–1,5 моль/л, отношение Cl/Zr = 1,2–1,5. В качестве исходного сырья может быть использован оксихлорид циркония (IV). Раствор хлорида циркония (IV) подвергают электролизу в однокамерном электролизере для получения золя гидроксида циркония (IV) [145]. При электролизе происходит снижение концентрации HCl в растворе из-за разложения ее на электродах на газообразные Cl₂ и H₂; углубление гидролиза и полимеризации ионов циркония (IV) и формирование золя гидроксида циркония (IV) с параметрами: концентрация по цирконии (IV) 1,3–1,5 моль/л, отношение Cl/Zr = 0,15–0,30, рН = 1,8–2,2 и вязкость 8–30 сСт. Выделяющийся при электролизе газообразный Cl₂ улавливается раствором NaOH с образованием гипохлорита натрия, который постепенно разлагается до NaCl. Полученный золь гидроксида циркония (IV) направляют на стадию гелирования.

Гелирование осуществляют путем капельного диспергирования золя в водный раствор аммиака. В результате диффузии аммиака в объем капли золь происходит нейтрализация свободной

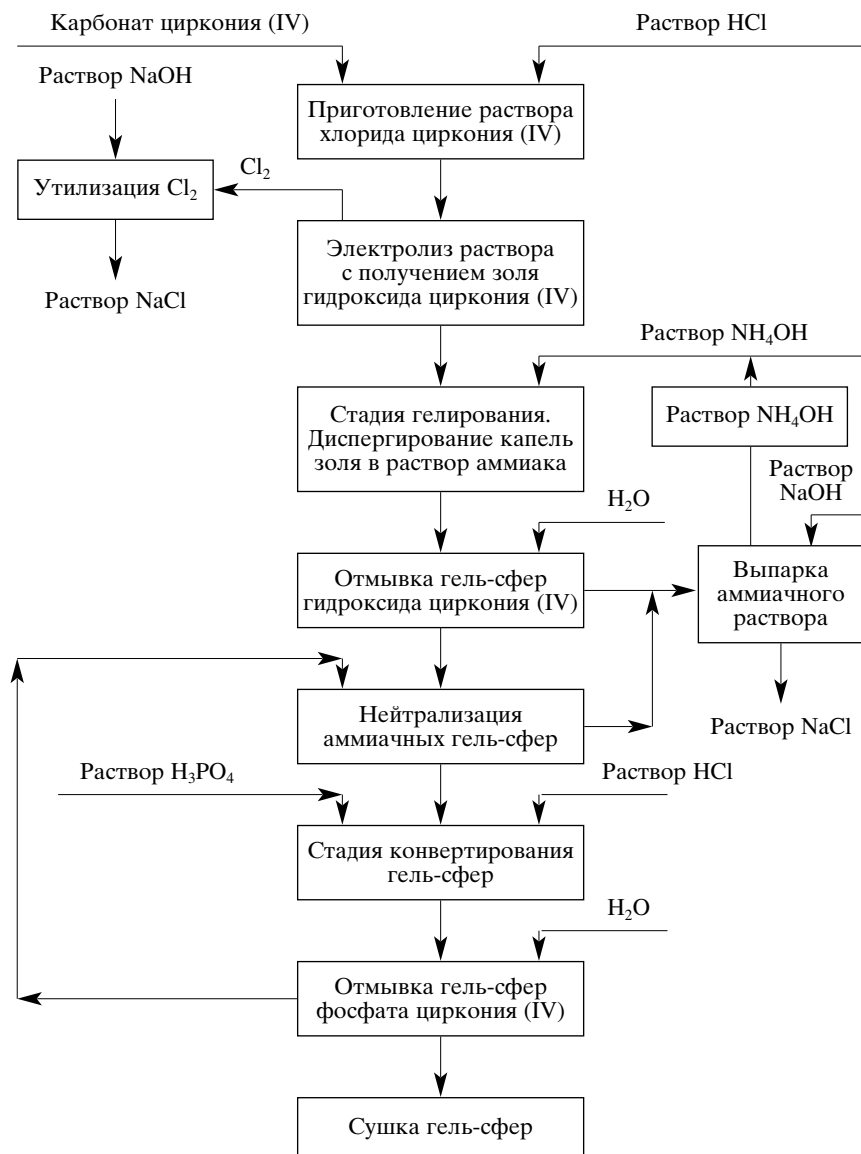


Рис. 39. Принципиальная технологическая схема получения сферогранулированного фосфата циркония (IV)

HCl и хлорид-ионов, связанных с коллоидными частицами; и гелирование капель золя с образованием гель-сфер $Zr(OH)_4$, обладающих достаточной механической прочностью для дальнейших операций.

Гель-сферы отмывают от избытка аммиака. Промывные растворы направляют на выпарные аппараты для выделения из них аммиака, который в виде раствора NH_4OH идет на стадию гелирования. Аммиачные гель-сферы имеют щелочную реакцию. Для их нейтрализации используют солянокислый раствор, образующийся после конвертирования. Растворы после нейтрализации гель-сфер направляют на выпарку аммиачного раствора. Стадию конвертирования проводят путем обработки гель-сфер гидроксида циркония (IV) раствором H_3PO_4 при отношении в смеси P/Zr = 1,8–2,0, концентрации HCl в растворе 0,3–0,5 моль/л и температуре 80...90 °С в течение 2–4 ч. Гель-сферы фосфата циркония (IV) отмывают от избытка кислоты и промывные растворы направляют на нейтрализацию аммиачных гель-сфер.

Для увеличения механической прочности и формирования необходимой пористости гель-сферы фосфата циркония (IV) сушат на воздухе до остаточной влажности 20–36 мас.% и используют как сферогранулированный фосфат циркония (IV) в H^+ -форме. Сорбент может быть переведен в солевую форму, например натриевую, путем обработки продукта раствором Na_2CO_3 . Научно-производственной фирмой «Термоксид» освоено опытно-промышленное производство указанного продукта. Полученный золь-гель методом сферогранулированный фосфат циркония (IV) имеет товарную марку «Термоксид-3А».

Основные физико-химические свойства сорбентов следующие:

Химический состав $Zr(OH)_{4-2x}(HPO_4)_x$	$x = 1/8, x = 2/0$
Влажность, определяемая высушиванием при 100 °С	30–36 мас.%
Форма гранул	Сферическая
Размер гранул	0,4–1,0 мм
Насыпная масса	1,04–1,10 кг/л
Механическая прочность	150–300 кг/см ²

Продукты химически, морфологически и кристаллохимически однородны. Уровень химической гомогенности по цирконию и фосфору, оцениваемый как разброс содержаний макрокомпонента относительно среднего значения при использо-

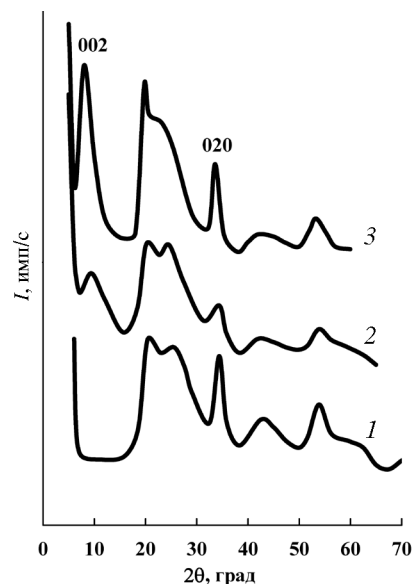


Рис. 40. Рентгенограммы образцов Термоксида-3А.
 \bar{P} : 1, 2 – 1,8; 3 – 2,0; влажность, мас. %: 1, 3 – 36; 2 – 20

вании электронного зонта диаметром 2–3 мкм, не превышает $\pm 1,5$ отн. % для двусторонней доверительной вероятности 0,99 [128]. Кроме того, выпускаются продукты разной степени кристалличности.

На рис. 40 представлены рентгенограммы продуктов в H^+ -форме. На них помечены отражения, генетически связанные с соответствующими брегговскими рефлексами кристаллического $\alpha-Zr(HPO_4)_2$. На рентгено-

грамме образца Термоксида-3А (см. кривую 1) отсутствует рефлекс от плоскости (002). Поскольку в кристаллическом α -фосфате циркония (IV) рефлекс от (002) связан с расстояниями между слоями циркония (IV), твердофазный каркас рассматриваемого ионообменника построен на основе фрагментов двумерных слоев $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ размером около 6 нм. Поэтому этот продукт обладает наименьшими стерическими препятствиями для ионного обмена катионов. На рентгенограмме образца Термоксида-3А (см. кривую 2) имеется широкий рефлекс от (002), что указывает на присутствие в структуре блоков из слоев с межплоскостным (межслоевым) расстоянием 1,05 нм. Образец Термоксида-3А (см. кривую 3) имеет более высокую степень кристалличности, твердофазная структура которого построена на основе блоков $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ с межплоскостным расстоянием 1,05 нм. Блоки имеют размер по плоскости (002) около 4,5 нм, т. е. состоят в среднем из четырех слоев. Размеры по плоскости (020) составляют, как и для двух образцов, величину около 6,0 нм.

На рис. 41 представлена структура слоя $\alpha-Zr(HPO_4)_2$. На рис. 41, а показан вид слоя сбоку, а на рис. 41, б – сверху, где жирными линиями обозначены фосфатные группировки, расположенные выше плоскости слоя, а тонкими – фосфатные группировки,

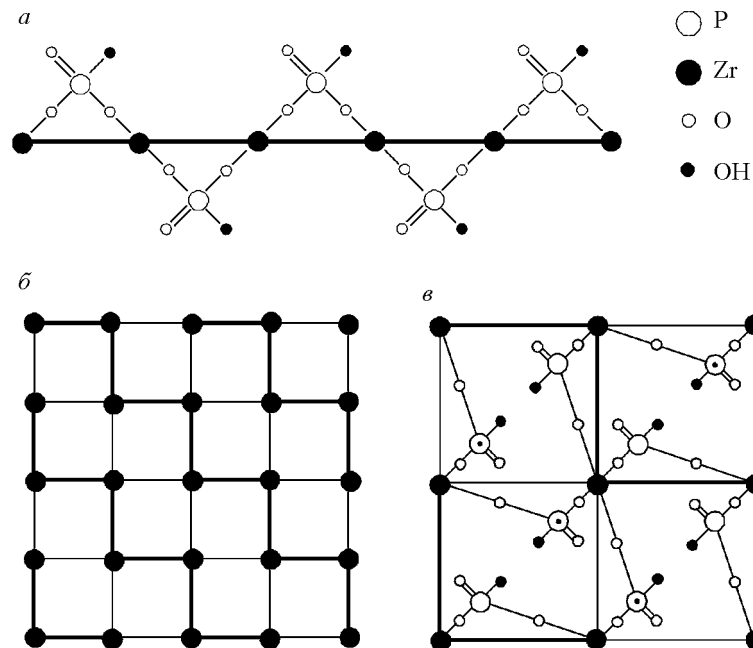
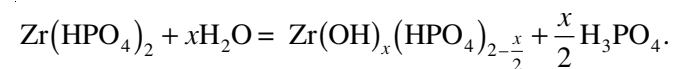


Рис. 41. Структура слоя фосфата циркония.
 Пояснения см. в тексте

находящиеся ниже нее. На рис. 41, в изображен фрагмент слоя с фосфатными группировками.

В водных растворах фосфат циркония (IV) подвержен гидролизу [10, 67, 137], сопровождающемуся заменой гидрофосфатных групп на гидроксильные, что, например, для H^+ -формы можно представить выражением



Устойчивость к гидролизу возрастает при увеличении степени кристалличности и уменьшении отношения P/Zr в ионообменнике. В щелочной среде гидролиз усиливается, что ограничивает использование материала в области $pH > 8$.

На рис. 42 представлены кинетические кривые гидролиза образцов Термоксида-3А ($\bar{P}/Zr = 1,8$, Na^+ -форма, содержание Na^+ 2,4 мг-экв/г), снятые в статических условиях при $t:j =$

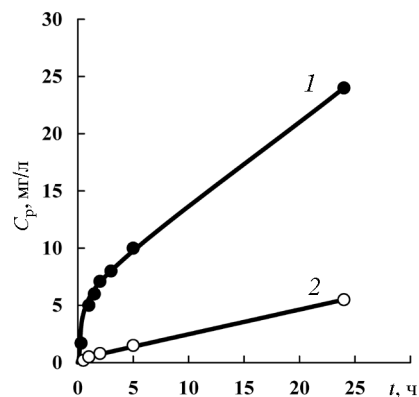


Рис. 42. Кинетические кривые гидролиза образцов Na^+ -форм Термоксида-3А.

$r = 1,8$; влажность, мас. %: 1 – 36, 2 – 20

$= 5 \text{ г}:100 \text{ см}^3$, $\text{pH} = 7,4\text{--}7,5$ при перемешивании раствора.

С увеличением времени выдержки скорость гидролиза уменьшается. Поэтому для сравнения гидролитической устойчивости образцов лучше использовать средний показатель скорости гидролиза,

определяемый за первые сутки выдержки по выражению $\vartheta = \frac{C_p V}{mt}$,

где C_p – концентрация фосфат-ионов в растворе в пересчете на фосфор; V – объем раствора; m – масса сорбента; t – время выдержки, равное 24 ч. Средняя скорость гидролиза для образца Термоксида-3А (см. кривую 1 рис. 42) за первые сутки выдержки составила $2 \cdot 10^{-2} \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для Na^+ -формы образца Термоксида-3А ($\bar{P}/\bar{Zr} = 2,0$) скорость гидролиза имеет близкое значение. Более высокой гидролитической устойчивостью обладает образец Термоксида-3А (см. кривую 2 рис. 42), для которого скорость гидролиза равна $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Таким образом, скорость гидролиза зависит от метода получения и обработки сорбента.

На рис. 43 в качестве примера показана типичная кривая титрования образца Термоксида-3А ($\bar{P}/\bar{Zr} = 1,8$, влажность 36 мас. %) по катиону Na^+ , снятая в статических условиях при ионной силе раствора 0,1 моль/л.

Сорбент представляет собой слабокислотный ионообменник, емкость которого существенным образом зависит

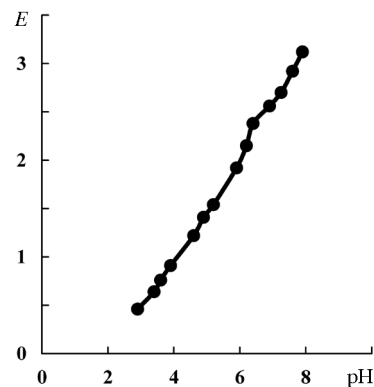


Рис. 43. Кривая титрования образца Термоксида-3А.

Влажность 36 мас. %, $\bar{r} = 1,8$; E – емкость, $\text{мг} \cdot \text{экв}/\text{г}^{-1}$

от величины pH раствора. Кривая титрования имеет вид, характерный для фосфата циркония (IV) с аморфной или полукристаллической структурой [67, 114, 133, 136]. Некоторые ионообменные свойства Термоксида-3А изучены в работах [146–148]. Ионообменник обладает высокими кинетическими характеристиками [149] и повышенной селективностью к радионуклидам цезия, что дало возможность использовать его в промышленном масштабе для очистки воды бассейнов выдержки отработанного топлива первого и второго блоков Белоярской АЭС [150]. Применение сорбента позволило ликвидировать потенциально опасное радиохимическое загрязнение. Исследованию ионообменных свойств фосфата циркония (IV), синтезированного методом осаждения, посвящено большое число работ, основные результаты которых обобщены в обзорах [67, 114, 133, 137]. Выявленные закономерности ионного обмена могут быть распространены на Термоксид-3А с учетом его структуры и метода получения.

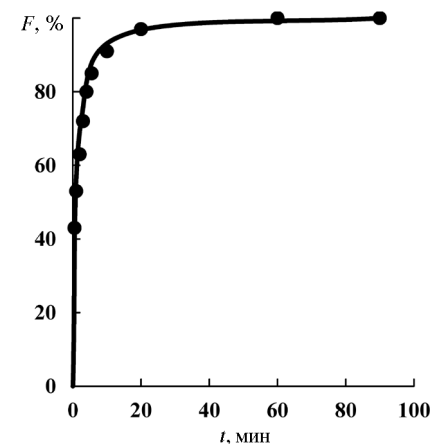
2.7. СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ (IV)

Гидроксид циркония (IV) в качестве ионообменного материала находит применение для доочистки питьевой воды от соединений кремния, мышьяка, фосфора и других примесей, в радиохимии – для разделения и выделения радионуклидов, в атомной энергетике – для очистки водных сред от радионуклидов. Весьма перспективно использование сорбента в медицине для удаления токсичных соединений из биологических жидкостей. Сорбционные процессы на оксигидратах протекают с участием гидроксильных групп, способных диссоциировать в зависимости от pH по кислотному или основному механизму. Гидроксильные группы отличаются неоднородностью, на гидратированном диоксиде циркония обнаружены [164, 165] две группы сорбционных центров с константами диссоциации $\text{p}K_1 = 7,0$ и $\text{p}K_2 = 10,3$. Имеется также третья группа слабокислотных центров с константой диссоциации, близкой к $\text{p}K$ диссоциации воды. Сорбционная способность щелочно-земельных элементов на ГДЦ [164, 166] существенным образом зависит от pH раствора. С повышением pH емкость по щелочно-земельным катионам повышается. По увеличению сорбционной способности катионы второй группы располагаются в ряд $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Известно, что модифицирование гидроксида циркония (IV) многозарядными кислородсодержащими анионами (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_3^{2-} , AsO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.) позволяет существенно изменять его сорбционно-селективные свойства [151, 152]. Значительный интерес в качестве сорбентов представляют карбонат-замещенные формы гидроксида циркония (IV), что связано со свойствами карбонат-ионов, которые с одними металлами образуют нерастворимые осадки, с другими – растворимые в воде комплексы. Наиболее рационально проводить модифицирование гидроксида циркония карбонатными ионами на стадии обработки гель-сфер. Для отработки технологии модифицирования предварительно были сняты кинетические кривые и изотермы сорбции гидрокарбонат-ионов на гель-сферах гидроксида циркония (IV) [153]. Для работы применяли гель-сферы, полученные описанным методом, имеющие размеры гранул 0,6–1,6 мм и влажность 77 мас.%, определяемую по убыли навески образца при сушке ее до постоянной массы при температуре 100 °С. Содержание ZrO_2 в гель-сферах, найденное прокаливанием высушенных гель-сфер при 950 °С, составило 1,2 ммоль/см³. Отмытые от аммиака гель-сферы предварительно нейтрализовали хлороводородной кислотой до значения pH в маточном растворе в пределах 5–6, отмывали 2 раза водой при т:ж = 1:1 и отжимали от маточного раствора на вакуум-фильтре. Кинетическую кривую сорбции ионов HCO_3^- снимали методом ограниченного объема при соблюдении условий внутридиффузионной кинетики. Навеску адсорбента массой 40,54 г, что соответствовало объему гель-сфер 50 см³, заливали 100 мл 0,2 моль/л раствора гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) и перемешивали. Периодически в растворе определяли концентрацию гидрокарбонат-ионов. Для снятия изотерм сорбции навеску гель-сфер в количестве 40,54 г заливали 100 см³ раствора гидрокарбоната натрия разной концентрации и выдерживали в течение 24 ч при перемешивании. Концентрацию гидрокарбонат-ионов в исходном и равновесном растворах определяли титрованием хлороводородной кислотой с использованием индикатора метилового оранжевого.

На рис. 44 представлена кинетическая кривая сорбции гидрокарбонат-ионов в координатах $F-t$, где F – степень достижения равновесия, %, равная $\frac{a_t}{a_\infty} \cdot 100$, a_t и a_∞ – концентрации ионов HCO_3^- в фазе сорбента, достигаемые за время t и при установле-

Рис. 44. Кинетическая кривая сорбции гидрокарбонат-ионов на гель-сферах гидроксида циркония



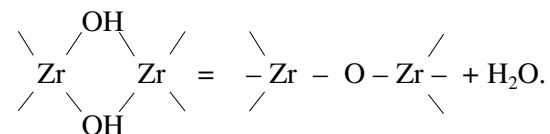
нии равновесия соответственно. Из рис. 44 следует, что сорбция протекает с высокой скоростью. Состояние в сорбционной системе, близкое к равновесию, устанавливается за 1,5–2,0 ч.

Время полуобмена на гель-сферах гидроксида циркония составляет $t_{1/2} = 60$ с. Коэффициент внутренней диффузии гидрокарбонат-ионов в частицу сорбента, рассчитанный по формуле

$$D = \frac{0,03r_0^2}{t_{1/2}}$$

где r_0 – средний размер гель-сфер, равный 1,1 мм, составил $5,8 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

На рис. 45 представлены изотермы сорбции гидрокарбонат-ионов на свежеприготовленных и состаренных гель-сферах, выдержанных в маточном растворе в течение 6 мес. Внешне изотермы сорбции имеют вид, характерный для изотерм Ленгмюра, т. е. обладают круто поднимающимся начальным участком и областью насыщения. Старение гель-сфер приводит к уменьшению их сорбционной способности. Такое снижение можно объяснить протеканием оксоляционных процессов с превращением диоловых связей в оксогруппы по схеме [80], приводящих к уменьшению количества гидроксильных групп:



Полученные данные указывают на то, что процесс старения протекает при комнатной температуре с достаточно медленной

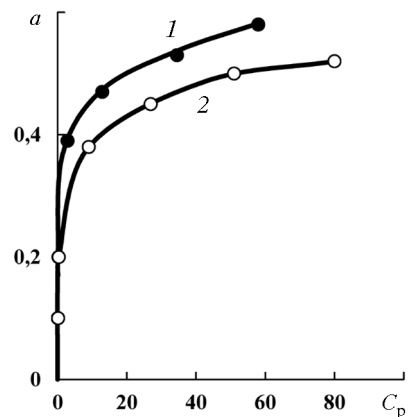
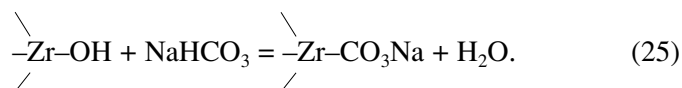
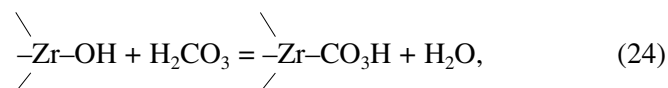


Рис. 45. Изотермы сорбции гидрокарбонат-ионов на гель-сферах гидроксида циркония.

C_p – концентрация сорбата в растворе, ммоль/л, a – сорбция, ммоль/см³; 1 – свежеприготовленные гель-сферы, 2 – состаренные

скоростью. Сорбцию карбонатов на гидроксиде циркония (IV) можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие угольной кислоты и гидрокарбонат-ионов с гидроксильными группами сорбента в соответствии с уравнениями



В результате образуется поверхностный карбонатный комплекс циркония (IV), содержащий в составе H^+ - и Na^+ -ионы, способные к ионному обмену. Взаимодействие в системе протекает преимущественно по уравнению (25), так как в соответствии с уголекислотным равновесием в области pH от 7 до 8 концентрация ионов HCO_3^- в растворе существенно выше таковой H_2CO_3 . Кроме того, в растворах равновесие образования угольной кислоты устанавливается значительно медленнее, чем равновесие ее ионизации. Концентрационная константа обмена по реакции (25) равна

$$K = \frac{a}{\bar{C}_{\text{OH}} \cdot C_p}, \quad (26)$$

где a и C_p – содержание карбоната в гель-сферах и растворе соответственно; \bar{C}_{OH} – концентрация гидроксильных групп в гель-

сферах, способных к взаимодействию при данных условиях, определяемая из выражения

$$\bar{C}_{\text{OH}} = a_m - a, \quad (27)$$

где a_m – емкость гель-сфер по карбонат-ионам при постоянном значении температуры и pH. Как известно, величина a_m для слабофункциональных ионообменников существенным образом зависит от pH раствора. Выражение (26) с учетом (27) преобразуется к линейной формуле уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K C_p}. \quad (28)$$

Экспериментальные данные по сорбции гидрокарбонат-ионов на гель-сферах в области равновесных концентраций гидрокарбоната-натрия от 5 до 80 ммоль/л (рис. 46) удовлетворительно описываются выражением (28). Емкость состаренных гель-сфер по CO_2 оказалась равной 0,54, свежеприготовленных – 0,6 ммоль/см³ или порядка 0,5 моль CO_2 на моль ZrO_2 . На основании этих данных состав твердой фазы карбонатсодержащего гидроксида циркония имеет вид $\text{Zr}(\text{OH})_{3,5}(\text{NaCO}_3)_{0,5}$. Известно [10], что при добавлении растворов карбонатов аммония или карбоната щелочного металла к растворам солей циркония выпадают осадки переменного состава, хорошо растворимые в избытке осадителя. Авторы работы [154] нашли, что при взаимодействии оксихлорида циркония (IV) с карбонатом аммония при исходном мольном соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3:\text{ZrOCl}_2 = 1:1$ образуется осадок – гидрокарбонат циркония состава $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, содержащий сорбированные ионы Cl^- и ионы аммония. По предлагаемой методике формируется гидроксид циркония (IV), модифицированный карбонат-ионами.

Таким образом, методика модифицирования включает обработку нейтрализованных

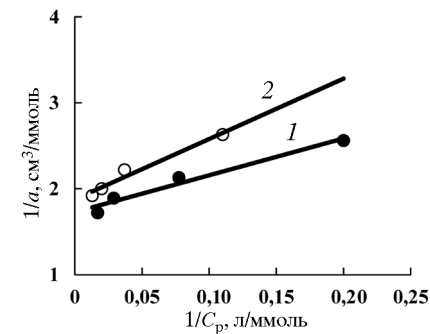


Рис. 46. Изотермы сорбции гидрокарбонат-ионов на гель-сферах гидроксида циркония в линейной форме уравнения Ленгмюра:

1 – свежеприготовленные гель-сферы; 2 – состаренные

гель-сфер гидроксида циркония (IV) раствором гидрокарбоната натрия до содержания карбоната в гель-сферах 0,4–0,5 ммоль/см³ и последующую их сушку до влажности 45–50 мас. %.

По данной методике получена партия карбонатсодержащего сорбента, имеющая следующие характеристики: мольное отношение $\text{CO}_2/\text{ZrO}_2 = 0,4$; влажность 48 мас.%; размер гранул 0,4–1,0 мм. Содержание CO_2 в сорбенте дополнительно определяли газометрическим методом [155] путем обработки навески материала хлороводородной кислотой с последующим определением объема выделившегося CO_2 . Найденное количество CO_2 составило 5,0 мас.%, что хорошо согласуется с сорбционными данными. Для сравнения по данной методике было установлено количество CO_2 в сферогранулированном гидроксиде циркония, полученном золь-гель методом [80] и имеющей влажность 48 мас.%. Содержание CO_2 оказалось равным 1,3 мас.%. Это указывает на то, что при синтезе происходило загрязнение материала CO_2 , что следует учитывать при рассмотрении ионообменных свойств гидратированного диоксида циркония [156]. Изотермы сорбции ионов щелочно-земельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) на образце карбонатсодержащего гидроксида циркония (IV) снимали в статических условиях при соотношении т:ж ~ 1:100 и времени выдержки при периодическом перемешивании 48 ч. Сорбцию проводили из боратного буферного раствора на фоне 0,1 моль/л H_3BO_3 . Заданную концентрацию ионов водорода в растворе поддерживали добавлением расчетных количеств HCl и NaOH . Постоянное содержание натрия в растворе достигалось добавлением NaCl . Концентрацию щелочно-земельных элементов в жидкой фазе определяли объемным трилометрическим методом [157].

На рис. 47 представлены изотермы адсорбции катионов щелочно-земельных элементов из боратного буферного раствора при $\text{pH} = 9 \pm 0,1$ и ионной силе раствора 0,02 моль/л на карбонатсодержащем гидроксиде циркония (IV). По увеличению сорбционной способности указанные катионы располагаются в ряд $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Такой порядок селективности для катионообменников обычно связывают с увеличением радиуса катионов и соответственно с уменьшением влияния гидратации катионов на сорбционное взаимодействие. Наибольшую селективность к гидроксиду циркония проявляют катионы стронция, для которых коэффициент распределения K_d составляет величину 10^4 даже при заполнении емкости сорбента 0,5 ммоль/г. Для пары катио-

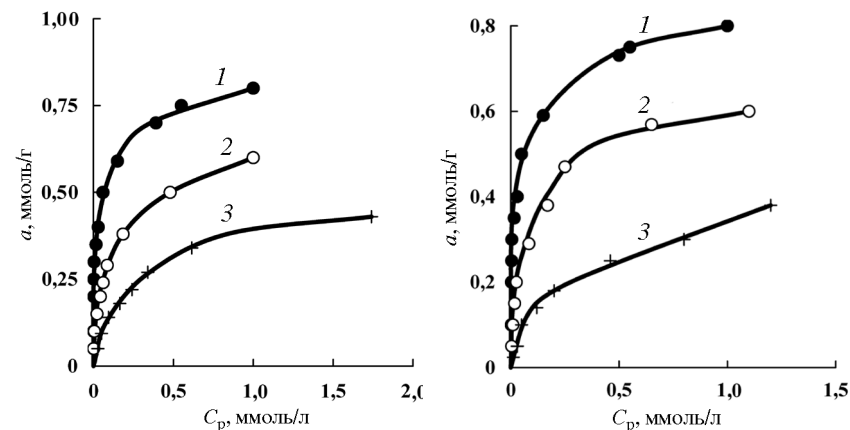
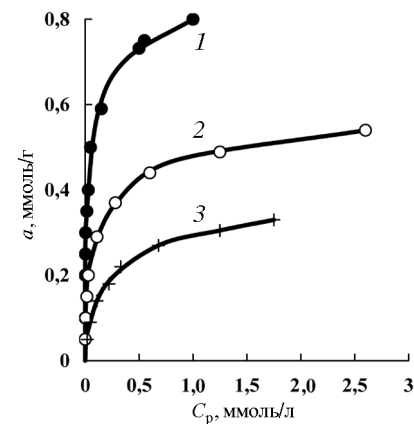


Рис. 47. Изотермы сорбции щелочных металлов из боратного буферного раствора и концентрации Na^+ 0,02 моль/л на карбонизированном гидроксиде циркония:
1 – Sr^{2+} , 2 – Ca^{2+} , 3 – Mg^{2+}

Рис. 48. Изотермы сорбции Sr^{2+} на карбонизированном гидроксиде циркония из боратного буферного раствора и концентрации Na^+ 0,02 моль/л при разных значениях pH :
1 – 9,0; 2 – 8,0; 3 – 7,5

ис. 49. Изотермы сорбции Sr^{2+} на карбонизированном гидроксиде циркония из боратного буферного раствора $\text{pH} = 9$ при разных концентрациях Na^+ .
 C_{Na^+} , моль/л: 1 – 0,02, 2 – 0,1; 3 – 0,52



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

нов Sr^{2+} – Mg^{2+} коэффициент разделения в области Генри, рассчитанный по выражению $K_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}} = K_d^{\text{Sr}^{2+}}/K_d^{\text{Mg}^{2+}}$, составил величину 10. Для пары катионов Sr^{2+} – Ca^{2+} коэффициент разделения $K_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$ в этих условиях оказался равным 2,6.

Можно предположить, что ионный обмен на карбонатсодержащем гидроксиде циркония (IV) сопровождается комплексобразованием катионов с поверхностными карбонатными группировками. Поэтому наблюдаемый порядок селективности можно связать с обратным рядом произведения растворимости карбонатов металлов $\text{ПР}_{\text{SrCO}_3} < \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} < \text{ПР}_{\text{MgCO}_3}$.

С уменьшением величины рН (рис. 48) снижается сорбционная способность материала по катионам стронция, что характерно для слабокислых катионообменных материалов. При этом коэффициент распределения ионов стронция при равновесной концентрации Sr^{2+} 0,05 ммоль/л и рН = 9, равный $1,0 \cdot 10^4$, уменьшается при рН = 8 до $4,5 \cdot 10^3$ и при рН = 7,5 до $1,5 \cdot 10^3$. Заметное конкурирующее влияние на сорбцию Sr^{2+} карбонатсодержащим гидроксидом циркония (IV) оказывают катионы Na^+ (рис. 49).

С увеличением концентрации Na^+ сорбционная способность материала уменьшается. В целом полученные данные позволяют рекомендовать карбонатсодержащий гидроксид циркония (IV) для выделения радионуклидов стронция из щелочных не слишком засоленных растворов.

Производственно-научной фирмой «Термоксид» создано малотоннажное производство и освоен выпуск по золь-гель технологии селективных неорганических сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония, титана и олова, получивших торговую марку «Термоксид». Характерными свойствами данных фильтрующих материалов являются селективность к радионуклидам, высокие кинетические характеристики и радиационная стойкость. Сорбенты выпускаются в виде механически-прочных сферических гранул размерами 0,4–1,0, 0,2–0,4 и 0,05–0,1 мм.

Сорбенты марки «Термоксид» нашли применение в атомной энергетике для очистки от радионуклидов технологических вод АЭС: жидких радиоактивных отходов, конденсатов выпарных аппаратов (дебалансных вод), вод бассейнов выдержки отработанного топлива, ликвидации последствий аварийных ситуаций. Использование сорбентов позволило повысить экологическую безопасность АЭС. На сегодняшний день сорбенты «Термоксид» применяются на АЭС России и входят в проект ВВЭР-1000, реализуемый на АЭС «Куданкулам» (Индия).

Сорбенты также используются в прикладной радиохимии для производства медицинских генераторов ^{68}Ge – ^{68}Ga и радионуклидов медицинского назначения ^{99}Mo ; в пищевой промышленности – для очистки вин и коньяков от избыточных количеств металлов и доочистки питьевой воды. Сорбенты пригодны для очистки биологических жидкостей, включая гемо-, лимфо- и плазмсорбцию.

Автор выражает благодарность сотрудникам фирмы «Термоксид» и особенно ведущим специалистам С.И. Боровкову, А.Ю. Муромскому, Ф.Л. Калягину, М.Л. Калягиной, О.Л. Боровковой за создание оборудования и практическую реализацию золь-гель технологии.

Автор выражает особую благодарность Шарыгиной Л.А. за помощь в области научно-технической информации и патентоведения и за подготовку рукописи к публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Моисеев В.Е. Золь-гель метод получения неорганических сорбентов на основе гидроксидов титана, циркония и олова // Ионный обмен и ионометрия: Сб. Ленинградского ун-та. Л.: ЛГУ, 1986. Вып. 5. С. 9–29.
2. Вольхин В.В. Золь-гель процессы и их применение в технологии неорганических ионообменников // Ионный обмен и ионометрия: Межвуз. сб. Санкт-Петербургского ун-та, 1996. Вып. 9. С. 3–23.
3. Sancher C., Livage J. // New. J. Chem., 1990. V. 14, No. 6–7. P. 513–521.
4. Sol-gel processes for ceramic nuclear fuels // Panel proc. series IAEA. Vienna, 1968. 179 p.
5. Макаров В.М. и др. // Радиохимия, 1976. Т. 8, № 5. С. 773–783.
6. Naas P.A. et al. // Ind. and End. Chem. Prod. Res. and Develop., 1980. V. 19, No. 3. P. 459–467.
7. Баран В. // Докл. 3-го симп. СЭВ, 24–26 марта 1974. Прага, 1975. С. 258–271.
8. Шарыгин Л.М. Золь-гель метод получения сферогранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов титана, олова и циркония // Тр. Урал. конф. по радиохимии, 27–29 сентября 2001. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2001. С. 76–90.
9. Поспелов А.А. и др. // Химия и технология неорганических сорбентов. Пермь, 1979. С. 85–91.
10. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Иностран. лит., 1963. 165 с.
11. Соловкин А.С., Цветкова З.Н. // Успехи химии, 1962. Т. 31, № 11. С. 1394–1416.
12. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия, 1973. 159 с.
13. Bhatia L.S., Ghosh S. // J. Ind. Chem. Soc., 1939. No. 7. P. 687–697.
14. Thomas L.W., Stewart W.G. // Kolloid Zeitschrift, 1939. Bd 86, No. 3. S. 279–288.
15. Зигмонди Р. Коллоидная химия. Киев: УНИС, 1931. 59 с.
16. Пат. 3723273 (США), МКИ В 01 j 13.02. Оpubл. в РЖ Химия, 1977. 3Л302П.
17. Owens H.S., Morris R. // J. Phys. Chem., 1938. V. 42, No. 5. P. 563–566.
18. Baran V. et al. // J. Radioanal. Chem., 1975. V. 24, No. 2. P. 355–359
19. Posnjak V.E. The nature of “stannic acids” // J. Phys. Chem., 1926. V. 30, No. 5. P. 1073–1076.
20. Weiser H.V. Hydrous stannic oxides IV // J. Phys. Chem., 1922. V. 26, No. 4. P. 654–686.
21. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Барыбин В.И. Исследование гидратированной SnO₂, полученной золь-гель методом // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1979. Т. 15, № 12. С. 2248–2250.

Отзывы и предложения направлять по адресу:
ЗАО ПНФ «Термоксид».
624250, Свердловская область, г. Заречный, а/я 94.
E-mail: admin@termoxid.ru
Тел/факс (343-77) 7-28-60

22. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Барыбин В.И. Исследование термической устойчивости гидратированного диоксида олова, полученного золь-гель методом // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1981. Т. 17, № 10. С. 1804–1808.
23. Гончар В.Ф., Барыбин В.И., Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я. Гидротермальное модифицирование гидратированного диоксида олова, полученного золь-гель методом // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1982. Т. 18, № 1. С. 79–81.
24. Шарыгин Л.М., Галкин В.М. Исследование термического поведения гидратированной двуокиси циркония, полученной золь-гель методом // Кинетика и катализ, 1980. Т. 21, № 6. С. 1608; деп. в ВИНТИ. № 4227–80. 25.09.80.
25. Малых Т.Г., Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я. и др. Исследование свойств сорбентов на основе гидратированного диоксида титана, полученного золь-гель методом // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1980. Т. 16, № 10. С. 1857–1860.
26. Шарыгин Л.М., Малых Т.Г., Дорофеев Ю.А., Третьяков С.Я. Исследование термического поведения сорбента на основе гидратированной двуокиси титана // Кинетика и катализ, 1980. Т. 21, № 6. С. 1608; деп. в ВИНТИ. № 4226–80. 25.09.80.
27. Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С. Формовка микросферических и шариковых адсорбентов и катализаторов на основе активной окиси алюминия. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1973. 65 с.
28. Власов В.А., Кручинина Н.С., Башмакова О.К. и др. О жидкостном формировании гранул окиси алюминия // Ж. прикл. хим., 1977. Т. 50, № 1. С. 5–8.
29. Glasman Yu. // Croat. Chem. Acta, 1979. V. 52, No. 2. P. 115–123.
30. Шарыгин Л.М., Штин А.П., Третьяков С.Я. и др. Получение водных золь-гелей гидратированных окислов циркония, титана, олова методом электролиза их хлористых солей // Коллоидный журнал, 1981. Т. 43, № 4. С. 812–816.
31. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев: Наук. думка, 1970.
32. Брагина М.И., Бобыренко Ю.Я. // Ж. неорг. хим., 1972. Т. 17, вып. 1. С. 117.
33. Брагина М.И., Цветкова М.П., Бобыренко Ю.Я. // Ж. физ. хим., 1977. Т. 51, № 5. С. 1222.
34. Rumpf M.E.P. // Ann. Chem., 1937. V. 11, No. 8. P. 456.
35. Davis J.E.D., Long D.A. // J. Chem. Soc. (A), 1968. No. 10. P. 2560.
36. Adanis D.M., Newton D.C.J. // J. Chem. Soc. (A), 1968. No. 9. P. 2262.
37. Шарыгин Л.М., Вовк С.М. Спектры комбинационного рассеяния водных солянокислых растворов титана (IV) // Ж. неорг. хим., 1987. Т. 32, № 9. С. 2285–2287.
38. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Гончар В.Ф. Исследование гидролиза титана (IV) в солянокислых растворах с применением комбинационного рассеяния света // Ж. неорг. хим., 1988. Т. 33, № 7. С. 1706–1712.
39. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений. М.: Мир, 1966.
40. Морозов И.С., Топтыгина Т.М. // Ж. неорг. хим., 1960. Т. 5, № 11. С. 2518–2521.
41. Топтыгина Т.М., Морозов И.С. // Ж. неорг. хим., 1961. Т. 6, № 7. С. 1685–1688.
42. Набиванец Б.И., Кудрицкая Л.Н. // Ж. неорг. хим., 1967. Т. 12, № 5. С. 1165.
43. Варшал Б.Г., Бобров А.В., Маврин Б.Н. и др. // Докл. АН СССР, 1974. Т. 216, № 2. С. 374.
44. Raques-Ledent M. Th. // Spectrochim. Acta, 1976. V. 32 A, No. 6. P. 1339.
45. Бобович Я.С. // Оптика и спектроскопия, 1963. Т. 14, № 5. С. 647–650.
46. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978.
47. Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Вовк С.М., Коренкова А.В. Исследование образования золя гидроксида циркония при электролизе раствора $ZrOCl_2$ // Коллоидный журнал, 1985. Т. 47, № 1. С. 120–125.
48. Бурков К.Д., Кожевников Г.В., Лилич Л.С., Мюнд Л.А. // Ж. неорг. хим., 1982. Т. 27, № 6. С. 1427–1431.
49. Бурков К.Д., Лилич Л.С. Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. № 2. С. 134.
50. Рейнтен Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. 332 с.
51. Хайдук И. // Успехи химии, 1961. Т. 47, вып. 9. С. 1145.
52. Долматов Ю.Д. // Ж. прикл. хим., 1969. Т. 42, № 8. С. 1725.
53. Берестенева З.Я., Корецкая Г.А., Каргин Г.А. // Коллоидный журнал, 1950. Т. 12, № 5. С. 338–342.
54. Шарыгин Л.М., Малых Т.Г., Логунцев Е.Н., Штин А.П. Исследование образования золя гидратированной двуокиси титана при электролизе раствора четыреххлористого титана // Ж. прикл. хим., 1980. Т. 53, № 6. С. 1277–1281.
55. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Малых Т.Г. Исследование образования золя гидратированной двуокиси титана методом комбинационного рассеяния света // Коллоидный журнал, 1984. Т. 64, № 3. С. 607–609.
56. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Гаридулич Л.Н. Коллоидно-химические превращения титана (IV) при электролизе водного раствора $TiCl_4$ // Коллоидный журнал, 1990. Т. 52, № 1. С. 188–191.
57. Вовк С.М., Шарыгин Л.М., Бобович Я.С. и др. // Тр. 4-го Всесоюз. сов. по химии твердого тела. Свердловск, 1985. С. 21.
58. А. с. 1128623 (СССР). Способ получения золя гидратированного диоксида титана / Л.М. Шарыгин, В.Ф. Гончар, В.И. Барыбин, А.П. Штин, С.М. Вовк, О.Ю. Смышляева. Заявл. 20.04.83. МКИ С 25 В 1/00.
59. К вопросу о строении и ионообменных свойствах гидроокиси титана / Ф.А. Белинская, Е.Д. Макарова и др. // Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. Вып. 1. С. 21–33.
60. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Барыбин В.И. и др. Исследование образования золя гидратированной двуокиси олова при электролизе раствора хлористого олова // Коллоидный журнал, 1981. Т. 43, № 1. С. 192–195.
61. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Вовк С.М. и др. Изменение структуры коллоидных частиц гидратированной двуокиси олова при электролизе раствора $SnCl_4$ // Коллоидный журнал, 1983. Т. 45, № 1. С. 127–131.

62. Woodward L.A., Anderson L.E. // J. Chem. Soc., 1957. No. 6. P. 1284.
63. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финг, П. Гейтс, К. Редклиф и др. М.: Мир, 1973.
64. Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А.М. Андерсена. М.: Мир, 1977.
65. Баличева Т.Г., Петрова Г.А., Рой Н.И., Шарко Е.Д. // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. № 3. С. 162.
66. Brunt H.A., Zeil W.Z. // Phys. Chem. Neue Folge, 1962. Bd 32. S. 384.
67. Clearfield A., Nancollas G.H., Blessing R.H. New inorganic ion exchanger // Ion Exchange and Solvent-Extraction, 1973. V. 5, No. 1. P. 1–120.
68. Clearfield A., Vaughan P.A. // Acta cryst., 1956. V. 9, No. 7. P. 555.
69. Muha G.H., Vaughan P.A. // J. Chem. Phys., 1960. V. 33, No. 1. P. 194.
70. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Смышляева О.Ю. и др. Коллоидно-химические превращения при электролизе двухкомпонентного водного раствора SnCl_4 и TiCl_4 // Коллоидный журнал, 1991. Т. 53, № 1. С. 178–181.
71. Шарыгин Л.М., Малых Т.Г., Галкин В.М. Исследование высокодисперсных образцов системы $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, полученных золь-гель методом // Неорг. матер., 1989. Т. 25, № 9. С. 1518–1522.
72. Стреколовский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
73. Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Вовк С.М., Дорофеев Ю.А. Исследование твердых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом // Неорг. матер., 1991. Т. 27, № 2. С. 295–299.
74. Каракчиев Л.Г., Беленок Т.М., Митякин П.Л. Синтез и физико-химические свойства золь гидратированных оксидов. 1. Золь диоксида циркония // Сиб. хим. журнал, 1992. Вып. 4. С. 100–104.
75. Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Третьяков С.Я., Коренкова А.В. Исследование пористой структуры смешанного адсорбента на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // Неорг. матер., 1988. Т. 24, № 10. С. 1673–1675.
76. Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Галкин В.М. Термическое поведение бинарного адсорбента $8\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного золь-гель методом // Неорг. матер., 1992. Т. 28, № 7. С. 1543–1547.
77. Шарыгин Л.М., Пономарев В.Г., Галкин В.М., Жуков С.С. Термическое поведение двухкомпонентного адсорбента системы $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_2$ // Неорг. матер., 1990. Т. 26, № 4. С. 818–822.
78. Каракчиев Л.Г., Ляхов Н.В. Гелеобразование в гидратированной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // Коллоидный журнал, 1996. Т. 58, № 1. С. 40–43.
79. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
80. Зайцев Л.М. О гидроокисях циркония // Ж. неорг. хим., 1966. Т. 11, вып. 7. С. 1684–1692.
81. Вольхин В.В. и др. // Изв. вузов. Цветмет., 1966. № 4. С. 28–32.
82. Вольхин В.В., Пономарев Е.И., Золотавин В.Л. Влияние способа гранулирования на сорбционные свойства гидратированных оксидов металлов // Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1965. Т. 1, № 9. С. 1573–1576.
83. Шарыгин Л.М., Поспелов А.А., Чухланцев В.Г. Получение гранулированного фосфата цирконила замораживанием и его ионообменные свойства // Радиохимия, 1965. Т. 7, № 6. С. 744–747.
84. Шарыгин Л.М., Чухланцев В.Г. О возможности замораживания гелей как метода грануляции неорганических адсорбентов // Радиохимия, 1972. Т. 14, № 2. С. 231–234.
85. Полежаев Ю.М., Микшевич М.В. // Тр. Урал. политех. ин-та, 1975. № 226. С. 9–14.
86. Неймарк И.Е. // Успехи химии, 1956. Т. 25, № 6. С. 748–764.
87. Неймарк И.Е. // Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Геохимиздат, 1959. С. 112–122.
88. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наук. думка, 1982. 210 с.
89. Шейнфайн Р.Ю., Неймарк И.Е. // Кинетика и катализ, 1967. Т. 8, № 2. С. 433–437.
90. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Изд-во литер. по строител. и архитект., 1956. С. 8–10.
91. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных сорбентов и катализаторов. Минск, 1971. 285 с.
92. Веселовский В.С., Селяев И.А. // Ж. физ. хим., 1935. Т. 6, № 9. С. 1171–1175.
93. Шарыгин Л.М. Влияние прочности сетки геля на формирование его структуры при высушивании // Химия редких элементов: Сб. тр. Урал. политех. ин-та. Свердловск, 1965. № 148. С. 158–165.
94. Шарыгин Л.М. Формирование пористой структуры адсорбента при сушке геля // Ж. физ. хим., 1979. Т. 53, № 3. С. 706–709.
95. Амелина В.А., Шукин Е.Д. // Коллоидный журнал, 1970. Т. 32, № 6. С. 795–798.
96. Амелина В.А. и др. // Коллоидный журнал, 1975. Т. 37, № 2. С. 332–335.
97. Шарыгин Л.М., Чухланцев В.Г. Применение адсорбционного метода для исследования структур гелей после замораживания // Коллоидный журнал, 1969. Т. 31, № 3. С. 459–465.
98. Шарыгин Л.М., Чухланцев В.Г. К теории действия замораживания гелей // Ж. физ. хим., 1971. Т. 45, № 9. С. 2315–2319.
99. Савельев Б.А. Строение, состав и свойства ледяного покрова морских и пресных водоемов. М., 1963. 39 с.
100. А. с. 729282 (СССР). Способ получения хлористых основных солей металлов четвертой группы периодической системы элементов / Л.М. Шарыгин, А.П. Штин, В.М. Галкин, В.Ф. Гончар, В.И. Барыбин. Заявл. 11.04.77. МКИ С 25 В 1/24.
101. А. с. 715643 (СССР). Способ получения золь гидратированного оксида металла // Л.М. Шарыгин, В.И. Барыбин, Т.Г. Малых, С.Я. Третьяков, А.П. Штин. Заявл. 20.02.78. МКИ С 25 В 1/00.
102. А. с. 1120711 (СССР). Способ получения водных золь гидратированных оксидов металлов / Л.М. Шарыгин, В.И. Барыбин, Е.И. Злоказова, А.В. Коренкова. Заявл. 11.05.82. МКИ⁴ С 25 В 1/00.

103. А. с. 1128623 (СССР). Способ получения золя гидратированного диоксида титана / Л.М. Шарыгин, В.Ф. Гончар, В.И. Барыбин, А.П. Штин, С.М. Вовк, О.Ю. Смышляева. Заявл. 20.04.83. МКИ⁴ С 25 В 1/00.
104. А. с. 1282463 (СССР). Способ получения золя гидратированного диоксида циркония / Л.М. Шарыгин, С.Я. Третьяков, В.М. Галкин, А.В. Коренкова, В.Г. Пономарев. Заявл. 06.02.85. МКИ⁴ С 01 G 25/02; С 22 В 34/14.
105. Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян А.Л. Прикладная электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1962.
106. Ермаков А.Н., Маров И.Н., Беляева В.Н. // Ж. прикл. хим., 1963. Т. 36, № 8. С. 1623.
107. Стендер В.В. Прикладная электрохимия. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1961.
108. Nobuyuki K. // Denki Kagaku, 1979. V. 47. P. 738.
109. Петрин Б.К., Бубырева Н.С. // Электрохимия, 1966. № 2. С. 1470.
110. Злоказова Е.И., Коренкова А.В., Шарыгин Л.М., Барыбин В.И. Исследование анодного процесса при электролизе раствора SnCl₄ // Ж. прикл. хим., 1991. Т. 64, № 3. С. 524–527.
111. Далахей П. Новые приборы и методы электрохимии. М.: Иностран. лит., 1957.
112. Кокоулина Д.В., Красовицкая Ю.И., Кришталик Л.И. // Электрохимия, 1971. Т. 7, № 8. С. 1218–1221.
113. Шимонис И.В., Раков А.А., Веселовский В.И. // Электрохимия, 1970. Т. 6, № 2. С. 163–168.
114. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.
115. Рейл К., Холлет Д. // Приборы для научных исследований, 1969. № 4. С. 7–8.
116. Самуэльс В.Е., Спаркс Р.Е. // Приборы для научных исследований, 1973. № 2. С. 30–32.
117. Ченг Л., Кресс В.Г. // Приборы для научных исследований, 1975. № 3. С. 24–26.
118. Шнейдер Д.М., Хендрикс С.Д. // Приборы для научных исследований, 1964. № 10. С. 99–101.
119. Дабора Е.К. // Приборы для научных исследований, 1967. № 4. С. 37–41.
120. Шарыгин Л.М., Барыбин В.И., Вовк С.М. Образование золя диоксида олова при электролизе раствора хлорида олова (IV) // Коллоидный журнал, 1997. Т. 59, № 3. С. 403–406.
121. Saletka R., Tumpf M. Uptake of inorganic acids on hydrogels of tetravalent hydroxides and its application for the preparation of some inorganic sorbents // J. Radioanal. Chem., 1976. V. 30, No. 1. P. 155–172.
122. Ullrich J. et al. // J. Radioanal. Chem., 1975. V. 24, No. 2. P. 361–368.
123. Saletka R., Tumpf M. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1977. V. 39, No. 4. P. 669–675.
124. Saletka R., Koncsny C. // J. Radioanal. Chem., 1976. V. 30, No. 1. P. 119–129.
125. Моисеев В.Е., Пышкин В.П., Шарыгин Л.М. Сорбционные свойства диоксида циркония модифицированного фосфат-ионами // Радиохимия, 1982. Т. 24, № 2. С. 204–206.
126. Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Пышкин В.П. и др. Синтез фосфатов циркония, титана и олова золь-гель методом и исследование их свойств // Неорг. матер., 1983. Т. 19, № 11. С. 1899–1902.
127. Галкин В.М., Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Пышкин В.П. Взаимодействие гидратированного диоксида циркония с фосфорной кислотой // Неорг. матер., 1983. Т. 19, № 8. С. 1337–1340.
128. Визжачий А.В., Моисеев В.Е., Шарыгин Л.М. Исследование гомогенности сферических сорбентов на основе фосфатов и гексацианоферратов (II) циркония, титана и олова, синтезированных золь-гель методом // Неорг. матер., 1986. Т. 22, № 3. С. 460–463.
129. Цайков Ц.П., Бойчинова Е.С. Химическая устойчивость гидратированной двуокиси циркония // Ж. прикл. хим., 1978. Т. 51, № 9. С. 2098.
130. Зайцев Л.М., Шубина Т.Н. Старение гидроокисей циркония // Неорг. матер., 1966. Т. 2, № 9. С. 1592.
131. Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Штин А.П. Исследование пористой структуры гидратированной двуокиси циркония, полученной золь-гель методом // Неорг. матер., 1979. Т. 15, № 11. С. 2051–2054.
132. Wedwking E., Wilke H. Die Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindung, untersucht durch Adsorptionsmessungen am Zirkonoxudhydrogel. II // Kolloid. Zeitschrift, 1924. Bd 34, Ht 1. S. 283.
133. Clearfield A., Jahangir L.M. // Recent Dev. Separ. Sci. Boca Raton (Fla), 1986. V. 8. P. 131–160.
134. Комаров В.Д., Тикавый В.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971. Т. 14, № 5. С. 651–655.
135. Карасева Т.А., Скрипкин З.Д., Стрелко В.В. // Укр. хим. ж., 1976. Т. 42, № 5. С. 479–483.
136. Черноруков Н.Г., Коршунов А.И., Шуклина Н.П. Иониты и ионный обмен. Л.: Наука, 1975. С. 10–14.
137. Сухарев Ю.Н., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. М.: Энергоатомиздат, 1983. 112 с.
138. Clearfield A. // Ann. Rev. Mat. Sci., 1984. V. 14. P. 205–207.
139. Галкин В.М., Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е. и др. Исследование физико-химических свойств сферического фосфата циркония, полученного золь-гель методом // Ж. прикл. хим., 1989. Т. 62, № 10. С. 2207–2212.
140. Пат. 2 034 645 (RU). Неорганический сферогранулированный обводненный ионообменный материал и способ его получения / Л.М. Шарыгин, В.М. Галкин, В.Е. Моисеев, А.В. Коренкова, С.Я. Третьяков, В.И. Барыбин, С.И. Боровков. Заявл. 25.04.92. МКИ В01 J20/02.
141. Шарыгин Л.М., Калягина М.Л., Боровков С.И. Золь-гель технология получения сферогранулированного фосфата циркония (IV) // Ж. прикл. хим., 2005. Т. 78, вып. 2. С. 229–234.
142. Тимаков В.П., Поспелов А.А., Крылов В.Н. Неорганические ионообменные материалы. Л.: ЛГУ, 1980. С. 141–148.
143. Шарыгин Л.М. О предельно-плотноупакованной структуре адсорбента при сушке геля // Ж. физ. хим., 1969. Т. 43, № 4. С. 1042–1043.
144. Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Dorofeev Yu.A. et al. Structure of zirconium phosphate gels produced by the sol-gel method // J. Phys. Condens. Mat., 1997. No. 9. P. 4031–4039.

145. Шарыгин Л.М. Получение сферогранулированного гидроксида циркония (IV) золь-гель методом // Ж. прикл. хим., 2002. Т. 75, вып. 9. С. 1427–1450.
146. Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М. Исследование сорбции свинца (II) оксидными и фосфатными сорбентами // Ж. неорг. хим., 1992. Т. 37, № 2. С. 280–286.
147. Шарыгин Л.М., Боровков С.И., Моисеев В.Е., Галкин В.М. Умягчение воды гранулированным неорганическим сорбентом типа фосфата циркония // Химия и технология воды, 1993. № 11–12. С. 785–788.
148. Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Муромский А.Ю. и др. Дезактивация теплоносителя бассейнов выдержки АЭС неорганическим сорбентом фосфатом циркония // Атомная энергия, 1994. Т. 77, вып. 4. С. 308–313.
149. Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М., Албантова Г.П. Кинетические характеристики ионообменного процесса на фосфате циркония, полученного золь-гель методом // Неорг. матер., 1989. Т. 25, № 9. С. 1532–1537.
150. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Сараев О.М. и др. Очистка воды бассейнов выдержки отработавшего топлива с помощью радиационно-стойких неорганических сорбентов // Атомная энергия, 2001. Т. 91, вып. 2. С. 126–130.
151. Бреслер С.Е., Синочкин Ю.А., Егоров А.И., Перунов Д.А. // Радиохимия, 1959. Т. 1, № 5. С. 507–513.
152. Сухарев Ю.Н. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоиздат, 1987. 120 с.
153. Шарыгин Л.М., Калягина М.Л., Боровкова О.Л. Синтез золь-гель методом карбонатсодержащего гидроксида циркония (IV) и исследование его сорбционных свойств по отношению к щелочно-земельным элементам // Ж. прикл. хим., 2009. Т. 82, вып. 5. С. 762–765.
154. Лимарь Т.Ф., Шатская К.И. // Ж. неорг. хим., 1963. Т. 8, вып. 11. С. 2483–2489.
155. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 843 с.
156. Беляков В.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н. Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства) // Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1977. № 212. С. 58–63.
157. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 179–181.
158. Пат. 3888788 (US). МКИ В 01j 13/00. United Stat. Pat. Office, 1975. № 935.
159. Чуднов А.Ф. Синтез гидратированной двуокиси олова с помощью озона // Ж. неорг. хим., 1976. Т. 21, № 5. С. 1415.
160. Шарыгин Л.М., Коренкова А.В., Штин А.П. и др. Исследование кинетики электросинтеза золя гидратированного диоксида циркония // Ж. прикл. хим., 1985. Т. 58, № 8. С. 1771–1776.
161. Шарыгин Л.М., Злоказова Е.И., Штин А.П. Исследование электролиза водного раствора хлорида олова (IV) // Ж. прикл. хим., 1987. Т. 60, № 4. С. 778–784.
162. Пат. 2292949 (RU). Способ получения сферогранулированных сорбентов на основе гидратированного диоксида циркония / Л.М. Шарыгин, М.Л. Калягина, О.Л. Боровкова, С.И. Боровков. Заявл. 11.04.2005. МПИ В 01 J 20/06.
163. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.А. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.И. Корольков. М.: Наука, 1971.
164. Семеновская Т.Д., Деак М., Чмутов И.К. // Ж. физ. хим., 1975. Т. 49, № 2. С. 462–465.
165. Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М., Третьяков С.Я., Галкин В.М. Кислотные свойства гидратированной двуокиси циркония // Ж. прикл. хим., 1979. Т. 52, № 7. С. 1468–1472.
166. Черных О.А. Бойчинова Е.С. // Ж. прикл. хим., 1973. Т. 46, № 11. С. 2445–2449.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Шарыгин Леонид Михайлович родился 23 февраля 1941 г. После окончания физико-технического факультета Уральского политехнического института и до настоящего времени занимается научно-исследовательской и изобретательской деятельностью в области создания неорганических сорбентов марок «Термоксид», разработкой технологий их получения и применения.

Доктор технических наук, профессор, автор более 300 научных публикаций и 100 изобретений. Под его руководством подготовлено десять кандидатов и два доктора наук.

За разработку и организацию производства неорганических сорбентов удостоен звания лауреата Государственной премии СССР. За многолетнюю плодотворную изобретательскую деятельность присвоено почетное звание заслуженного изобретателя РФ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Химия золь-гель процесса	7
1.1. Исследование гидролиза титана (IV) в солянокислых растворах с применением КР-спектроскопии	7
1.2. Образование золя гидратированного диоксида титана при электролизе раствора четыреххлористого титана	16
1.3. Образование золя гидратированного диоксида олова при электролизе раствора хлорида олова	20
1.4. Образование золя гидроксида циркония при электролизе раствора хлорида циркония	29
1.5. Образование золь при электролизе двухкомпонентных растворов хлоридов металлов	34
1.6. Взаимная коагуляция золь гидроксидов циркония и алюминия	39
1.7. Стадии гелирования и формирование пористой структуры адсорбента	42
2. Технология золь-гель процесса	47
2.1. Кинетика электросинтеза золя гидроксида циркония	47
2.2. Исследование электролиза раствора хлорида олова	52
2.3. Получение гель-сфер методом жидкостного формования	57
2.4. Принципиальная технологическая схема золь-гель процесса	60
2.5. Получение неорганических сорбентов на основе труднорастворимых солей	62
2.6. Золь-гель технология получения сферогранулированного фосфата циркония	69
2.7. Синтез золь-гель методом карбонатсодержащего гидроксида циркония (IV)	83
Заключение	91
Список литературы	92
Сведения об авторе	101

Научное издание

Леонид Михайлович Шарьгин

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Рекомендовано к изданию ученым советом
Института химии твердого тела
и НИСО УрО РАН

Редактор **М.О. Тюлюкова**
Технический редактор, корректор **Е.М. Бородулина**
Компьютерная верстка **Г.П. Чащиной**
Дизайн **Т.О. Турыгиной**

ISBN 978-5-7691-2178-4



НИСО УрО РАН № 60(10)–18. Сдано в набор 24.12.10. Подписано
в печать 31.01.11. Формат 60×84 1/16. Бумага типографская. Печать
оффсетная. Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 7. Тираж 200 экз. Заказ № 8.

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Отпечатано в типографии
«Уральский центр академического обслуживания».
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.