

УДК 544.726

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ КРЕМНЕФОСФОРНОСУРЬМЯНОГО ИОНИТА И КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

А.А. Святкина¹, М.А. Синякова^{2*}

(¹ООО «Комбинат питания “Конкорд”»; ² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна; *e-mail: kafischem@yandex.ru)

Получен набор композиционных материалов на основе кремнефосфорносурьмяного ионита и фторопласта с разным соотношением обоих компонентов. Изучены их ионообменные свойства. Сопоставлены характеристики композиционных материалов и исходного ионита. Определено оптимальное для данного набора материалов соотношение ионита и фторопласта.

Ключевые слова: ионный обмен, неорганические иониты, ионообменные композиционные материалы.

Метод ионного обмена находит применение в разных отраслях человеческой деятельности: водоподготовке и очистке сточных вод, медицине, химической и пищевой промышленности [1–3]. Требования, предъявляемые к ионитам в том или ином процессе, и свойства самого ионита определяют его область применения. Например, неорганические иониты на основе полимеров сурьмы(V) проявляют высокую избирательность к редким, щелочным, щелочноземельным (стронций, барий) и тяжелым металлам в нейтральной и кислой средах. Они перспективны для селективного извлечения из растворов сложного состава катионов кадмия, ртути, кобальта, серебра и стронция, а также извлечения ценных и токсичных элементов из сточных вод. Кремнефосфорносурьмяный ионит в калиевой форме нашел применение в процессах упрочнения стекла [4, 5]. На основе неорганических ионитов можно создавать композиционные материалы, свойства которых будут отличаться от свойств исходных ионообменников; создание подобных материалов в настоящее время считается весьма перспективным направлением [6–11].

На кафедре физической химии СПбГУ были получены и изучены композиционные материалы на основе таких неорганических ионитов, как «Полисурьмин» и «Ферроцин» [12–14]. Исходные иониты представляют собой порошки или частицы неправильной формы. В некоторых случаях (например, при пероральном приеме в медицинских целях) такая форма очень удобна, но она не пригодна для формирования мембран, нитей, трубок или нанесения на поверхность инертного материала. Этот недостаток может быть устранен созданием композиционного материала на

основе неорганического ионита и органического полимерного связующего. В отличие от исходного ионита композит пластичен, его толщину и форму можно варьировать, но его ионообменная емкость понижается, что особенно заметно при высоком содержании полимерного связующего. Однако при низком содержании связующего композит становится неоднородным, его механические свойства ухудшаются. Следовательно, очень важно подобрать оптимальное соотношение ионита и связующего.

Для композитов на основе ионитов «Ферроцин» и «Полисурьмин» оптимальными были признаны образцы, содержавшие 60–70 и 60% ионита соответственно [12]. В случае с кремнефосфорносурьмяным ионитом можно было ожидать, что наилучшие результаты будут получены при меньшем содержании ионита и большем содержании органического полимера, поскольку этот ионит имеет пористость намного выше, чем ферроцин и полисурьмин.

Экспериментальная часть

Цель настоящей работы – изготовление композиционных материалов (композитов) на основе неорганического кремнефосфорносурьмяного ионита (КФС-ионит) и органического полимерного связующего; сравнение полученных композитов друг с другом и с исходным КФС-ионитом; выбор (на основе полученной информации) композита с оптимальным соотношением компонентов.

КФС-ионит – смешанный оксигидрат сурьмы, кремния и фосфора; визуально представляет собой белые частицы неправильной формы. Распределение частиц исходного ионита по размерам представлено на рис. 1. Сопоставление результа-

тов, полученных до и после ультразвуковой обработки, указывает на достаточно высокую степень агрегации частиц ионита. Для изготовления композитов КФС-ионит измельчали и выделяли фракцию с размерами частиц ≤ 125 нм.

Органическое связующее – фторопласт Ф-26 (сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена), не обладающий ионообменными свойствами. Его навеску растворяли в ацетоне и вводили в раствор измельченный ионит, затем частично выпаривали ацетон и загустевшую суспензию распределяли по стеклянной подложке. После испарения остатков ацетона формировалась плоская композитная мембрана, которая легко отделялась от подложки. Готовые мембраны нарезали на квадраты размером примерно $0,5 \times 0,5$ см; толщина мембран составляла $0,0412 \pm 0,032$ мм.

Для исходного ионита и всех образцов композита определяли истинную плотность (пикнометрический метод) [15], удельную площадь поверхности (метод адсорбции азота) и влажность [16]. В Ресурсном Центре СПбГУ «Нанотехнологии» были получены электронные фотографии исходного ионита и одного из композитов.

В ходе исследования были поставлены эксперименты, посвященные кинетике и равновесию обмена ионов бария(II) на КФС-ионите и композитах в статических условиях. Для получения зависимости обменной емкости от времени навески ионообменников приводили в контакт с водными растворами BaCl_2 ; объем раствора во всех случаях составлял 50 см^3 , концентрация $0,1 \text{ мэкв} \cdot \text{см}^{-3}$. По истечении определенных промежутков времени (0,5; 1 и 3 ч; 1, 2, 7 и 14 сут.) ионит отделяли от раствора методом фильтрования. Далее определяли

концентрацию ионов Ba^{2+} в растворе трилонометрическим методом. Масса навески КФС-ионита составляла $0,5$ г. Массы навесок образцов подбирали таким образом, чтобы масса ионита в каждой навеске также составляла $0,5$ г. Для получения зависимостей обменной емкости от концентрации в растворе навески приводили в контакт с растворами BaCl_2 разной концентрации, выдерживали до достижения состояния равновесия не менее 2 сут. (это время установили на основании кинетических исследований), определяли концентрацию ионов Ba^{2+} . Время, необходимое для установления равновесия, было определено ранее [13, 14]. На основании полученных результатов рассчитывали обменную емкость Γ , $\text{мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$, степень обмена F и коэффициент распределения $K_{\text{распр.}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, для этого использовали следующие уравнения

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C^*)V}{g}, F = \Gamma / \Gamma_{\text{max}},$$

$$K_{\text{распр.}} = \Gamma / C^*,$$

где C_0 и C^* – соответственно исходная и равновесная концентрации Me^{z+} в растворе ($\text{мэкв} \cdot \text{см}^{-3}$); V – объем раствора (см^3); g – исходная масса навески (г), Γ_{max} – максимальная емкость.

Использовали ионообменники как в водородной, так и в калиевой форме (она является рабочей в некоторых случаях применениях КФС-ионита [5]).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Созданы композиты с содержанием КФС-ионита 30, 40, 50 и 70% (М-30, М-40, М-50 и М-70 соответственно). Поверхности композиционных мембран М-30 и М-40 были однородными, без трещин. При формировании мембраны М-50 образовались трещины, из-за чего невозможно было определить площадь мембраны. Мембрана М-70 оказалась непригодной для дальнейших исследований: ее невозможно было отделить от подложки и она была явно неоднородна (фотографии представлены на рис. 2). От работы с этой мембраной пришлось отказаться, но полученный результат показал, что данный состав может быть использован для нанесения тонкого слоя КФС-ионита на инертную поверхность. Изготовлен также композит на основе КФС-ионита в калиевой форме с содержанием ионита 30%. Результаты определения плотности, удельной площади поверхности,

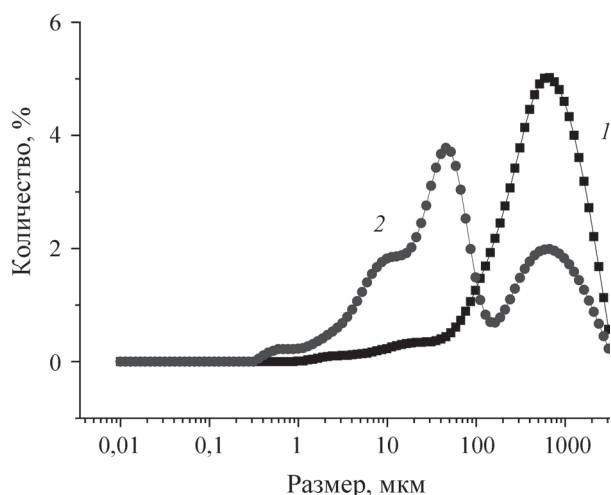


Рис. 1. Распределение частиц ионита КФС по размерам: 1 – исходное; 2 – после обработки ультразвуком

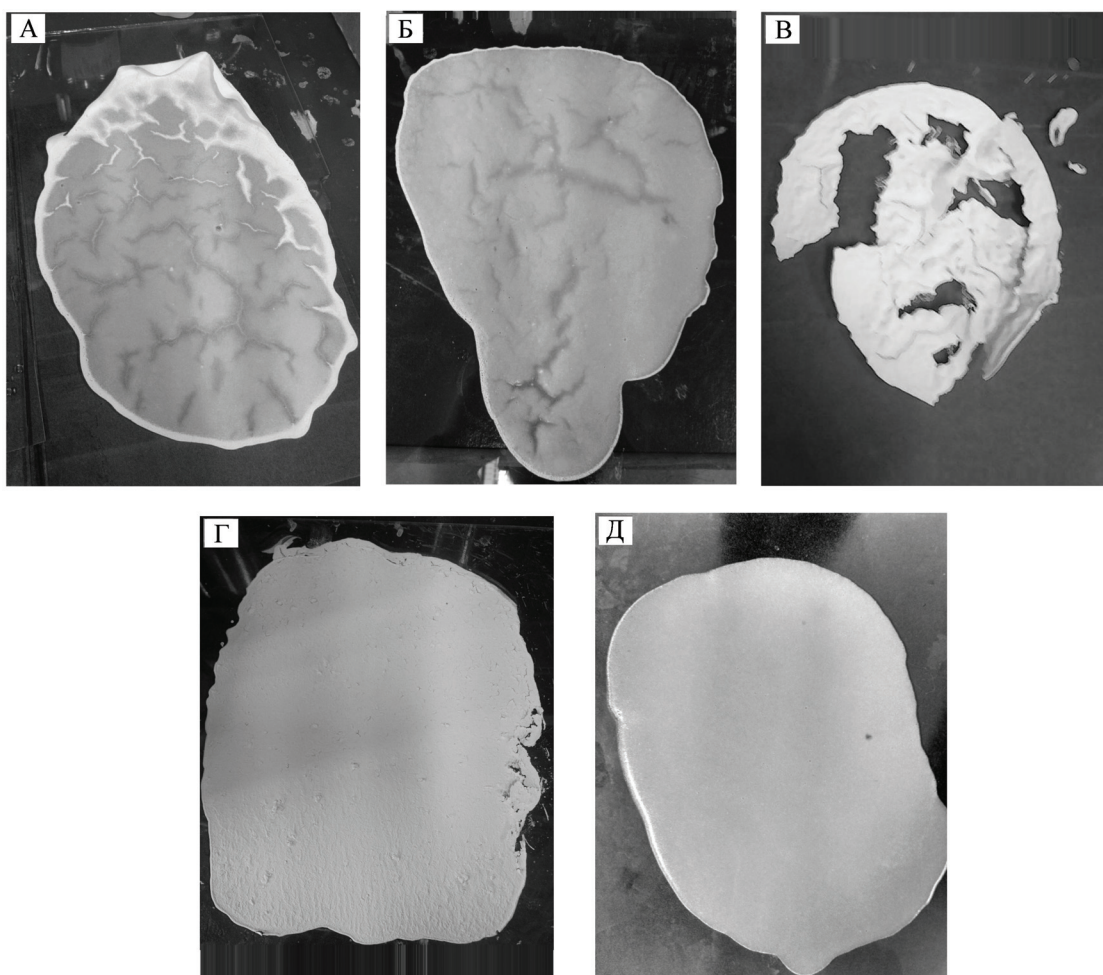


Рис. 2. Фотографии композиционных мембран: А – М-30, Б – М-40, В – М-50, Г – М-70 (все в Н-форме), Д – мембраны М-30 в К-форме

влажности исходного ионита и образцов композитов представлены в табл. 1.

Исследование кинетики поглощения ионов Ba^{2+} КФС-ионитом в водородной и калиевой формах позволило установить, что при прочих равных условиях Н-форма показывает большие величины обменной емкости (рис. 3) и коэффициентов распределения. Это связано, вероятно, с тем, что ионит имеет большее сродство к иону K^+ , чем к иону H^+ , вследствие чего последний более эффективно замещается ионом бария. Если перейти от абсолютных величин емкости к безразмерным степеням обмена, можно увидеть, что скорость процесса при переходе от водородной формы к калиевой снижается (рис. 4).

Зависимости величин обменной емкости и степени обмена от равновесной концентрации для Н- и К-форм (рис. 5, 6) подтверждают закономерности, полученные в экспериментах по кинетике: ион Ba^{2+} охотнее замещает ион H^+ , чем ион K^+ , по-

казывая при одинаковых концентрация в растворе большие значения Γ и F .

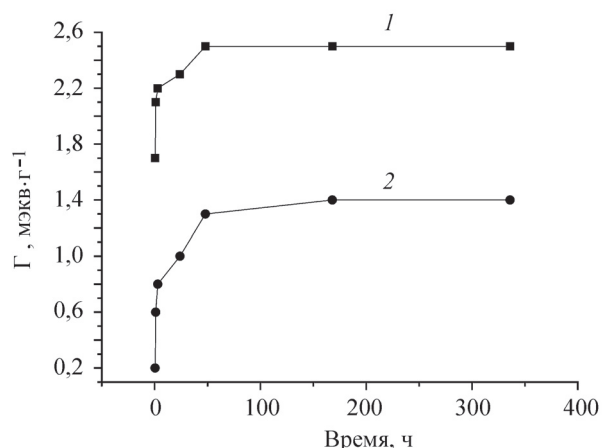


Рис. 3. Зависимость обменной емкости от времени при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – КФС-ионит в К-форме

Характеристики КФС-ионита и композитов на его основе

Характеристика	КФС-ионит	М-50	М-40	М-30
Истинная плотность, г/см ³	2,92	–	2,59	1,70
Удельная площадь поверхности, м ² /г*	420	56	38	27
Влажность, %	13	5,6	4,5	3

* Представленные в таблице результаты были получены при 100–110 °С; после сушки при 120 °С удельная площадь поверхности КФС-ионита стала равна 470 м²/г, а удельные площади поверхности композитов не изменились.

Композиты М-30 и М-40 в Н-форме показали довольно низкие, по сравнению с исходным ионитом, значения обменной емкости (рис. 7), при этом скорость процесса была несколько меньше (рис. 8). Результаты исследования равновесия ионного обмена на композитах М-30 и М-40 так-

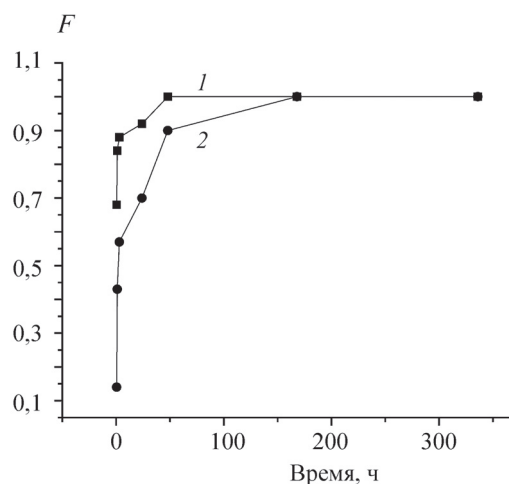


Рис. 4. Зависимость степени обмена от времени при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – КФС-ионит в К-форме

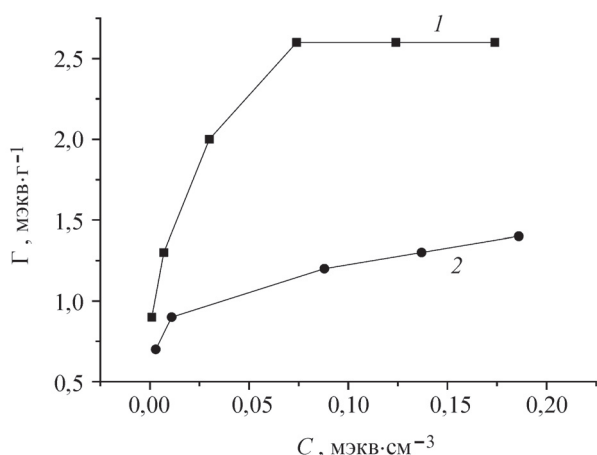


Рис. 5. Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – КФС-ионит в К-форме

же показывают понижение емкости, особенно заметное при высоких концентрациях иона бария (рис. 9, 10). Тенденция сохраняется для композита М-50 и несколько неожиданно нарушается для композита М-30 в калиевой форме (табл. 2). Последний демонстрирует обменную емкость, сопоставимую с обменной емкостью исходного ионита в растворах той же концентрации, а максимальная емкость Γ_{\max} и соответствующая ей степень обмена достигаются в данном случае быстрее, чем на исходном ионите в К-форме. Этот результат весьма интересен и нуждается в дальнейшей проверке.

На электронных фотографиях КФС-ионита и композиционного материала М-30 показана их структура (рис. 11). КФС-ионит обладает развитой рельефной поверхностью и большим количеством пор, на выступающих сегментах видно осветление, объясняемое так называемым краевым эффектом – интенсивным испусканием электронов с заостренных участков поверхности. Компози-

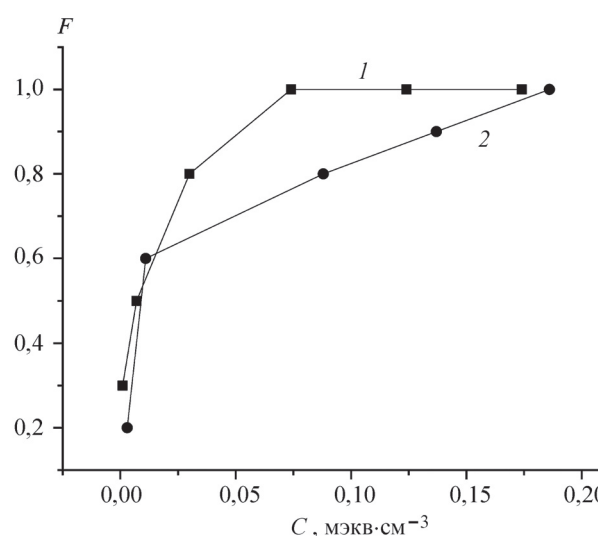


Рис. 6. Зависимость степени обмена от равновесной концентрации при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – КФС-ионит в К-форме

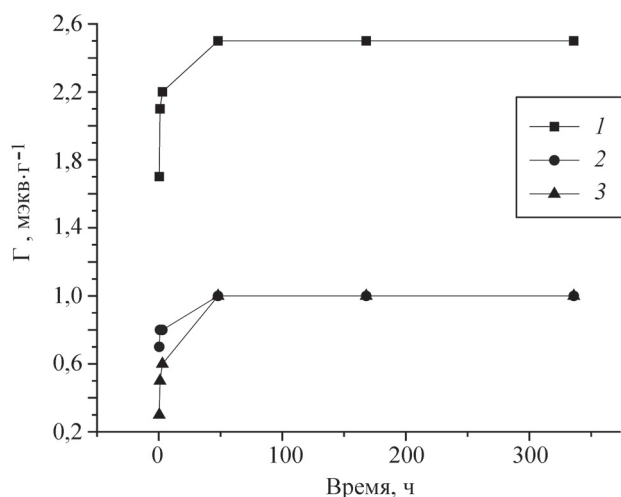


Рис. 7. Зависимость обменной емкости от времени при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – композит М-40 в Н-форме; 3 – композит М-30 в Н-форме

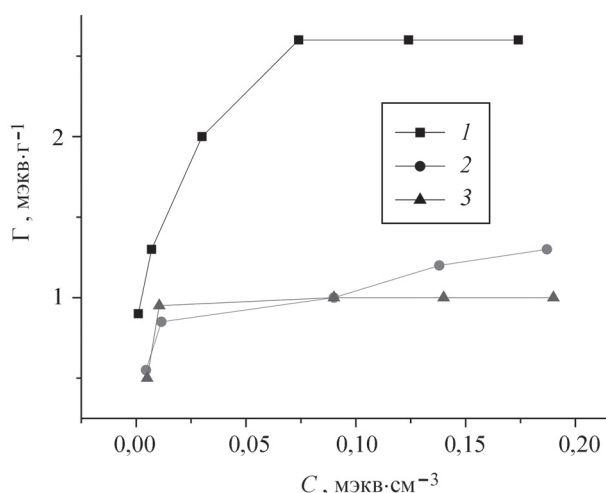


Рис. 9. Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – композит М-40 в Н-форме; 3 – композит М-30 в Н-форме

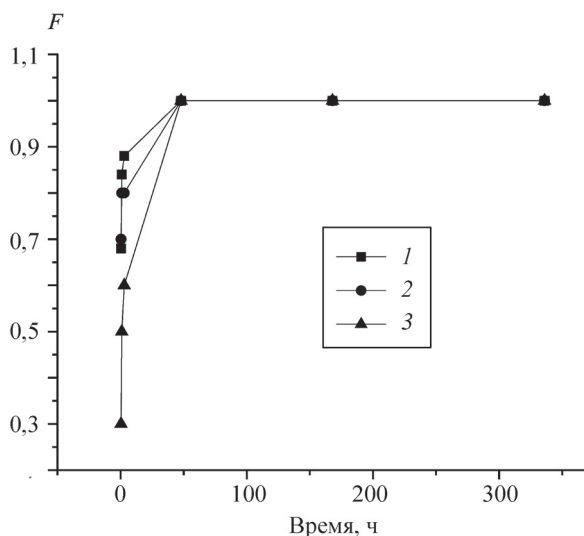


Рис. 8. Зависимость степени обмена от времени при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – композит М-40 в Н-форме; 3 – композит М-30 в Н-форме

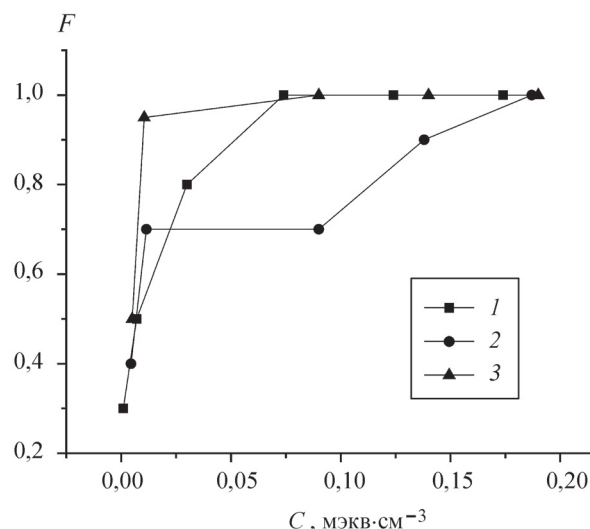


Рис. 10. Зависимость степени обмена от равновесной концентрации при поглощении ионов бария: 1 – КФС-ионит в Н-форме; 2 – композит М-40 в Н-форме; 3 – композит М-30 в Н-форме

ционный материал состоит из полимера, в котором распределены частицы ионообменника, здесь также проявляется краевой эффект.

Таким образом, впервые были изготовлены и охарактеризованы композиционные материалы на основе кремнефосфорносурьмяного ионита и фторполимера. Сравнение композитов разного состава позволяет сделать вывод, что соотношение 40% КФС-ионита и 60% фторопласта можно считать оптимальным. Как и ожидалось, этот результат отличается от полученных для композитов на основе полисурьмина и ферроцина. Композиционные материалы, содержащие 30 и 50%

ионита, проявляют удовлетворительные ионообменные характеристики, но у композита М-30 как достигаемые величины емкости, так и скорость обмена несколько хуже, чем у композита М-40, а композит М-50 склонен к растрескиванию. У всех исследованных образцов ионообменные характеристики хуже, чем у исходного КФС-ионита, но это объясняется присутствием фторопласта, негативно влияющего на перемещение ионов в композите. Все имеет достоинства и недостатки: повышение пластичности композита по сравнению с исходным КФС-ионитом следует считать его достоинством, а понижение емкости – недо-

Т а б л и ц а 2

Величины поглощения Va^{2+} КФС-ионитом и композитами на его основе в Н- и К-форме

Ионообменник	C_0 , мЭКВ·см ⁻³	Γ , мЭКВ·г ⁻¹	F	$K_{распр.}$, см ³ /г
КФС-ионит в Н-форме	0,1	2,6	1	38,2
	0,2	2,6	1	15,3
КФС-ионит в К-форме	0,1	1,2	0,8	13,6
	0,2	1,4	1	7,7
М-30 в Н-форме	0,1	1	1	14
	0,2	1	1	14
М-40 в Н-форме	0,1	1	0,8	11
	0,2	1,3	1	7
М-50 в Н-форме	0,1	1	0,8	11
	0,2	1,3	1	7
М-30 в К-форме	0,1	1,5	1	8,5
	0,2	1,5	1	8,5

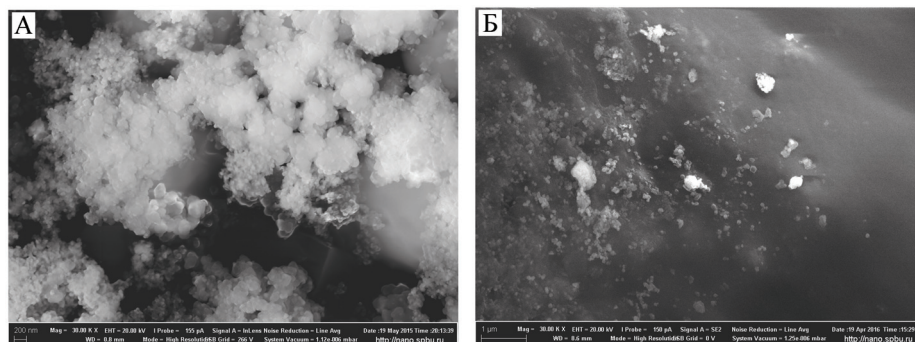


Рис. 11. Микрофотографии: А – КФС-ионит; Б – композит М-30 при увеличении в 30 000 раз

статком. В целом выполненную работу следует признать успешной, а поставленную цель – достигнутой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л., 1983.
2. Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М., 2006.
3. Лубенцова К.И. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2016.
4. Овчинникова В.Ф., Черняк А.С., Завьялова Л.Л., Белинская Ф.А., Милицина Э.А., Григорова Н.С. // ЖПХ. 1986. № 7. С. 1473.
5. Микудо Р.В., Солинов В.Ф., Синякова М.А., Карманова Л.А., Емельянов Г.А., Черник Г.Г. // Стекло и Керамика. 2016. № 8. С. 10.
6. Sata T. Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application. UK: the Royal Society for Chemisrty, 2004.
7. Tanaka Y. Ion exchange membranes: fundamentals and application. Netherlands: Elsevier Science, 2015.
8. Gopal V., April G.C., Schrodt V.N. Separation and Purification Technology. 1998. Vol. 14. P. 85.
9. Hayashha T., Bartsch R.A., Kurosawa T., Igawa M. // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 1023.
10. Ruey-Shin Juang, Shiow-Wen Wang, Li-Chun Lin // Journal of membrane Scieece. 1999. Vol. 160. P. 225.
11. Котов В. В. Горелова Е.И., Горелов И.С.,

Авторы выражают благодарность Д.А. Александрову (СПбГУ) за определение удельной площади поверхности ионообменников.

- Данилова Г.Н. Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 413.
12. Колодезева Н.С., Григорова Н.С., Карманова Л.А., Синякова М.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 4. С. 543.
13. Минзарь М.А., Синякова М.А., Карманова Л.А. Экологическая химия. 2014. № 4. С. 249.
14. Антуганова Ю.О., Синякова М.А., Карманова Л.А. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 12. С. 1.
15. Гаузнер С.И., Кивилис С.С., Осокина А.П., Павловский А.Н. Измерение массы, объема и плотности. М., 1972.
16. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Ни-кольского. Л., 1987.

Поступила в редакцию 12.02.17

COMPARATIVE DESCRIPTION OF THE PROPERTIES ION EXCANGER FROM SILICON, PHOSPHORUS AND ANTIMONY AND COMPOSITE MATERIAL BASED ON IT

A.A. Svyatkina¹, M.A. Siniakova^{2*}

(ООО «Food Complex “Concord”»; Saint-Petersburg State University of Technology and Design; *e-mail: kafischem@yandex.ru)

A set of composite materials on the basis of silica-phosphate-antimony ion-exchanger and polytetrafluoroethylene with various ratios of both components is synthesized. Ion-exchange properties of these composite materials are studied. Their characteristics and characteristics of an initial ionite are compared. The ratio of an ionite, optimum for this set of materials, and polytetrafluoroethylene is defined.

Key words: ion exchange, inorganic ion exchangers, ion-exchange composite materials.

Сведения об авторах: Святкина Анна Антоновна – инженер-химик ООО «Комбинат питания “Конкорд”» (anylee@mail.ru); Синякова Мария Александровна – науч. сотр. Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, канд. хим. наук (kafischem@yandex.ru).