



УДК: 541.183.

Сорбция анионов и некоторых органических перекисей гидратированными диоксидами циркония, титана и олова

Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В., Колосова М.М.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 27.01.2009 г.

Аннотация

Показано, что гидратированные диоксиды циркония, титана и олова могут применяться для разделения анионов в динамическом режиме; а также для разделения и концентрирования органических примесей. В ряде случаев разделение достигается на стадии сорбции.

Ключевые слова: сорбция, анионы, гидратированные диоксиды, цирконий, титан, олово

In this article it is show, that hydroxides of zirconium, the titan and tin can be applied to division of anions in dynamic mode and hydroxide zirconium for division and concentration organic impurity. In some cases division is reached at stage sorption.

Key words: sorption, anions, hydroxides, zirconium, titan, tin

Введение

Одними из наиболее изученных неорганических ионитов являются гидратированные диоксиды поливалентных металлов и их соли с некоторыми кислотами [1]. Неорганические сорбенты обладают высокой радиационной и химической устойчивостью, высокой селективностью к отдельным ионам или группам ионов. Однако в литературе отмечаются и недостатки таких соединений. Например, авторы [2] замечают следующие из них: загрязнение рабочих растворов продуктами растворенных сорбентов, механическое истирание зерен, сложность получения с определенными размерами гранул, замедленная кинетика процессов сорбции и десорбции. К этому нужно добавить “старение” сорбентов, приводящее к снижению их сорбционной способности. Кроме того, методика синтеза сорбентов должна быть хорошо воспроизводимой и, по возможности достаточно простой.

Разработке методов синтеза неорганических сорбентов, обладающих высокой селективностью, эффективными эксплуатационными качествами (форма частиц, их механическая и химическая устойчивость, неизменность свойств при хранении и повторных циклах сорбция-десорбция, кинетика сорбции и десорбции поглощенных веществ) посвящено большое количество работ [1].

Среди способов синтеза неорганических сорбентов наиболее распространенными являются методы щелочного осаждения из растворов. Стадиями, значительно влияющими на свойства конечного продукта, кроме самого осаждения, являются созревание первичного геля, промывание, высушивание, условия гранулирования. На стадии осаждения на свойства неорганического сорбента очень сильно влияет состояние осаждаемых ионов в исходных растворах. Так, например, Zr, Ti, Sn в степени окисления 4 могут подвергаться гидролизу, полимеризации, а также образованию комплексов. Причем, как правило, состояние равновесия достигается крайне медленно. Эти процессы оказываются причиной того, что в растворах данные элементы могут существовать в различных формах. Многообразие форм циркония, титана и олова в степени окисления четыре в растворах приводит к недостаточной воспроизводимости состава, структуры и других физико-химических свойств синтезированных сорбентов [1].

Одним из способов стандартизации соответствующих элементов может быть комплексообразование целевых элементов в исходных растворах. Такой прием использован при синтезе фосфата циркония осаждением гидрогеля в присутствии комплексообразователя сульфосалициловой кислоты [4]. Однако в процессе синтеза гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) встретились трудности: комплексант при щелочном гидролизе соосаждается с гидратированным диоксидом, в котором ионогенными группами являются гидроксильные и остатки сульфосалициловой кислоты и в результате образуется сорбент – сульфасалицилат циркония. Поэтому была предпринята попытка детально исследовать влияние условий синтеза ГДЦ на физико-химические свойства сорбента, а также установить основные параметры синтеза гидратированного диоксида титана (ГДТ) и гидратированного диоксида олова (ГДО), определяющие их оптимальные сорбционные свойства.

ГДЦ, ГДТ и ГДО являются амфотерными соединениями и, в зависимости от условий, могут сорбировать катионы, анионы, а также молекулы веществ. Гидратированные диоксиды могут быть использованы и как носители при получении катализаторов. Авторы монографии [3] изучили фотолюминесценцию катализаторов, нанесенных на дисперсные образцы ионитов и оксидов, в том числе на диоксиды циркония и титана. По мнению авторов, полученные ими данные могут быть использованы для идентификации носителей и катализаторов.

В данной статье приведены результаты исследования сорбции на ГДЦ, ГДТ и ГДО ряда анионов и некоторых неионизированных органических перекисей на ГДЦ.

Все сорбенты получены щелочным гидролизом соответствующих солей [4-6]. В таблице 1 показаны характеристики образцов сорбентов, использованных в исследованиях.

Таблица 1. Гранулометрический состав и пористость сорбентов

Сорбент	Размер гранул, мм	Удельная поверхность S (м ² /г), порометрический объем V (см ³ /г), суммарный объем пор V _S (см ³ /г)
ГДЦ [4]	0,5-0,8; 0,2-0,3	A* S=84,2; V=0,21; V _S =0,319 B** S=14,2; V=0,035; V _S =0,21
ГДТ [5]	0,5-0,8	S=127; V=0,18
ГДО [6]	0,5-0,8; 0,25-0,5	S=100

Анализ таблицы показывает, что ГДЦ, кроме образца В, ГДТ и ГДО мало отличаются по величине поверхности. Они содержат переходные и микропоры. Последние не удалось определить методами ртутной порометрии и адсорбционным, поэтому об изменении общей пористости судили косвенно по величине насыпной

массы сорбентов. В составе осажденных и промытых водой гелей имеются ОН-группы. Так, например, образец В ГДЦ содержит, в зависимости от рН окончания осаждения, во влажном геле содержит от 1,50 до 2,40 моль/моль Zr при изменении рН окончания осаждения от 6 до 10, и в высушенном на воздухе геле соответственно 0,35 и 0,56 моль / моль Zr [4]. Срок хранения ГДЦ незначительно влияет на его сорбционную способность, что проверено, например, по отношению к платиновым металлам [7].

Исследование сорбционных свойств ГДТ показало, что большей способностью сорбировать анионы обладает образец, осажденный при рН 3, а катионы – при рН 12. При соблюдении выбранных условий синтеза, свойства указанных неорганических ионитов довольно хорошо воспроизводимы.

В случае осаждения геля ГДТ в щелочной среде соосаждаются катионы осадителя, а в кислой анионы исходной соли [5]. рН осаждения геля влияет на структуру образцов ГДТ. Осаждение при рН 3 и 6 приводит к образованию кристаллической структуры анатаза, а при рН 9 – аморфной. Выводы согласуются с результатами, полученными в работе [8]. Авторы отмечают, что в областях от 2 до 6 единиц рН образуются мелкокристаллические образцы диоксида титана со структурой анатаза, а при рН >8 рентгеноаморфные образцы.

Если осаждать гель в слабокислой среде при рН 3 также получают образцы со структурой анатаза [5], рН осаждения влияет и на пористую структуру сорбента. Образец, осажденный при рН 3, является более тонкопористым, чем образцы, полученные в более щелочной области (данные, полученные методом БЭТ).

Потенциометрическое титрование гидроксидом лития образцов ГДТ, полученных при рН 3, 5 и 12 показало, что формы кривых титрования различаются для этих образцов. ОН-группы, имеющиеся в их структуре, неоднородны. С повышением рН осаждения кислотность образцов повышается [5]. Образцы, осажденные при рН 3, имеют два типа сорбционных центров, а при рН 5 и 12 три типа. Дериватографический анализ показал, что в интервале температур от 100 до 140 °С происходит дегидратация образцов ГДТ независимо от рН осаждения, сопровождающаяся эндотермическим эффектом. Полная дегидратация заканчивается в интервале от 400 до 450 градусов. Разделить участки физически сорбированной и химически связанной воды не удалось. Расчет энергии активации процесса дегидратации также подтвердил дискретность сорбционных центров [5].

ГДО по данным порометрического анализа микро- и переходнопористый сорбент. Эффективный радиус пор не превышает 100 Å. По результатам электронной микроскопии ГДО состоит из глобулярных элементов диаметром около 300 - 400 Å. При термической обработке образуется структура касситерита [6].

Для ГДЦ, предназначавшегося для сорбции органических перекисей, было несколько видоизменено окончание приготовления сорбента [4] После осаждения, созревания, и фильтрования, отмытый дистиллированной водой гель обрабатывали этиловым спиртом, взятым в объемном соотношении гель: спирт 1:5. Далее полученную смесь тщательно перемешивали до образования однородной суспензии. Через 3-4 часа фильтровали. Обработку спиртом повторяли 3 раза, сокращая время выдерживания геля в этаноле до 2 часов. Затем гель сушили при 40 °С на воздухе или под вакуумом. После обработки спиртом во влажном и высушенном геле уменьшается количество гидроксильных групп. Например, во влажном геле до обработки спиртом в образце А найдено 2,70 моль/моль Zr, после обработки 2,40, а в высушенном 0,48.

Химическая устойчивость В образца ГДЦ, осажденного раствором аммиака ниже, чем образца А, осажденного гидроксидом натрия. Это согласуется с менее

развитой поверхностью образца В (табл.1). Оба образца несколько менее устойчивы в растворах серной кислоты по сравнению с растворами хлороводородной, что можно объяснить большей устойчивостью комплексов циркония с сульфат-ионами по сравнению с хлоридами [9].

Определение растворимости ГДЦ при контакте с 0,6 М раствором хлорида натрия при рН 6,4, 4,7 и 3,2 в течение длительного времени (более месяца) показало, что химическая устойчивость зависит от рН раствора, уменьшаясь с повышением рН (табл.2). С увеличением времени контакта растворимость ГДЦ сначала увеличивается, достигая максимума после 20-25 суток. При дальнейшем увеличении времени контакта с раствором количество перешедшего в раствор циркония уменьшается. По-видимому, на поверхности зерен сорбента происходит образование более плотно упакованных слоев ионита. В работе [10] получены данные по химической устойчивости ГДЦ в растворах хлороводородной, бромоводородной, йодоводородной, азотной, серной и фосфорной кислот и их солей при температурах 25, 40, 60, 80 градусах (рН=2). Время контакта твердой и жидкой фаз было равно времени достижения равновесия при сорбции соответствующих анионов ионитом и составляло для нитрат-ионов от 120 до 4 часов при изменении температур от 25 до 80 градусов, для сульфат-ионов от 144 до 5 часов, для фосфат-ионов от 72 до 3 часов при таких же температурах.

Таблица 2. Растворение ГДЦ в различных средах (Т:Ж=100, время контакта 1 сутки)

Реагент	Концентрация, моль/л	Содержание Zr в контактном растворе, моль/л · 10 ⁵		
		Образец А, высушенный на воздухе при 40°С	Образец А, прокаленный при 500°С	Образец В, высушенный на воздухе при 40°С
H ₂ O	-	(1,4)	Не обнаружен	Не обнаружен
HCl	0,01	3,8	1,4	Не обнаружен
	0,05	(2,1)	9,1	0,65
	0,10	(9,0)	1,7	4,3
H ₂ SO ₄	0,005	(3,1)	1,4	3,0
	0,025	(4,4)	8,3	2,1
	0,05	(11,0)	1,7	1,2
NaOH	1,00	0,65	Не обнаружен	Не обнаружен

Полученные результаты показали, что при постоянном значении рН контактного раствора равном 2 увеличение концентрации анионов не приводит к заметному повышению растворимости твердой фазы в случае галогенид-, нитрат- и фосфат-ионов. В случае сульфат-ионов повышение концентрации аниона в 10 раз ведет к повышению растворимости ГДЦ на 20% при 25 градусах и на примерно 10% при 80 градусах.

Растворимость ГДЦ в присутствии галогенидов практически одинакова и незначительно увеличивается с повышением концентрации анионов в растворе, оставаясь на уровне 4,0-5,0·10⁻⁵ моль Zr/л. Растворимость ГДЦ в нитратной и фосфатной средах практически не изменяется при повышении температуры до 40, 60 и 80 °С и составляет ~ 1,1·10⁻⁶ моль Zr/л. В сульфатных растворах растворимость ионита выше при 25°С по сравнению с более высокими температурами.

Экспериментальные результаты по химической устойчивости ГДТ, полученных с применением различных осадителей рассчитаны для растворов хлороводородной и серной кислот (табл.3).

Таблица 3. Химическая устойчивость ГДТ [5]

Осадитель, 1 М раствор	рН осаждения	Содержание Ti (IV), моль/л 10 ⁶	
		HCl, 0,1 М	H ₂ SO ₄ , 0,05 М
NaOH	3,0	2,3	3,0
	6,0	0,081	2,9
	10,0	3,3	10,0
NH ₄ OH	4,0	4,1	-
	5,0	3,7	-
	6,0	1,8	3,2
KOH	6,0	1,2	-
	10,0	2,5	7,0

Приведенные в табл.3 данные показывают, что химическая устойчивость всех образцов ГДТ ниже в серной кислоте, чем в хлороводородной и образцы, осажденные при рН 6, несколько устойчивее образцов, осажденных при рН равных 3 и 10. Погрешность определения титана от 2 до 5%.

Данные по химической устойчивости ГДО показывают, что обменник можно использовать в растворах серной и азотной кислот [11]. После контакта ГДО при соотношении т : ж = 1 : 100 в течение 1 суток с 1М растворами этих кислот в жидкую фазу переходит около 2·10⁻⁶ мольSn/л. В растворе хлороводородной кислоты при тех же условиях олова в 5 раз больше. Невелика устойчивость ГДО и в щелочных растворах, так при контакте с 0,1М. Раствором гидроксида натрия сорбент пептизируется.

Сорбция анионов

Ряды селективности сорбции анионов на ГДЦ, ГДТ и ГДО приведены в табл.

4.

Таблица 4. Ряды селективности анионов

Ионит	Ряды селективности анионов
ГДЦ[4, 10, 14]	H ₂ PO ₄ ⁻ > HSO ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > I ⁻ > Br ⁻ ≥ Cl ⁻ (рН=2)
	H ₂ PO ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > I ⁻ > Br ⁻ (рН=3)
	H ₂ PO ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > I ⁻ > Cl ⁻ ≥ Br ⁻ (рН=4)
	H ₂ PO ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > I ⁻ > Cl ⁻ ≥ Br ⁻ (рН=5)
	<u>MoO₄²⁻</u> > <u>WO₄²⁻</u> > VO ₃ ⁻ > ReO ₄ ⁻ (рН =2,9)
	<u>WO₄²⁻</u> > <u>MoO₄²⁻</u> > VO ₃ ⁻ > ReO ₄ ⁻ (рН > 9)
	BO ₂ ⁻
ГДТ[5]	H ₂ PO ₄ ⁻ > HSO ₄ ⁻ > C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻ > Cl ⁻
ГДО[6, 14]	H ₂ PO ₄ ⁻ > HSO ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > Cl ⁻

Обращает на себя внимание тот факт, что положение анионов в ряду часто меняется. Такое поведение связано либо с изменением преимущественного состояния иона (например, HSO₄⁻ при рН < 2 и SO₄²⁻ при рН > 2), либо небольшими различиями в гидратации (галогенид-ионы).

По способности сорбировать анионы гидратированные диоксиды располагаются в ряд: ГДЦ > ГДТ > ГДО. Этот ряд совпадает с рядом уменьшения основности гидратированных диоксидов.

Механизм и селективность сорбции анионов описаны в работе [12]. Авторы статьи пытались учесть влияние всех видов взаимодействия в системе ионит-раствор на селективность сорбции. В результате такого подхода механизм может быть

описан не только обменом анионов раствора на ОН-группы ионита, но и так называемая «молекулярная» сорбция и даже образование новых фаз. Аналогично подошли к объяснению селективности сорбции анионов для ГДТ и ГДО.

В кислой области ($\text{pH} < 2$) происходит анионный обмен. Подтверждением тому корреляция обменной емкости, найденной по убыли сульфат-ионов и по изменению pH . При понижении кислотности контактного раствора кроме фосфат-ионов на ГДТ сорбируется и катион Na . При pH 4,8 сорбируется 0,17 ммоль/г, а при 7,5 сорбируется 0,39 ммоль /г. В то же время при сорбции сульфат-ионов в интервале квазиравновесных значений pH от 1,8 до 5,5 сорбция ионов натрия не обнаружена. Сорбция ионов в форме гидросульфата в этих условиях изменялась в пределах от 1,50 до 0,20 ммоль/г.

На селективность сорбции анионов в паре: дигидрофосфат-гидросульфат в основном влияет взаимодействие в фазе сорбента. Положение бензоилсульфонат-иона определяется ионно-ситовым действием ГДТ. В области квазиравновесных значений pH контактного раствора 1,30 и 1,70 обменная емкость, рассчитанная по DrH и убыли сульфат-ионов из растворов практически совпадают, т.е. происходит эквивалентный обмен гидроксильных ионов на гидросульфат-ионы. Сорбция последних резко снижается при $\text{pH} < 2$. Сорбция фосфат-ионов остается значительной вплоть до pH 7,50.

Сорбция фосфат-ионов сопровождается одновременной сорбцией ионов натрия, начиная с pH 4,80 и при квазиравновесном значении pH , контактного раствора равном 7,50 сорбция фосфат-ионов и ионов натрия становится практически одинаковой. Одновременная сорбция катионов, в данном случае натрия и анионов (в виде дигидрофосфата), происходит, по-видимому, в результате вторичной катионообменной сорбции с ионами водорода после сорбции дигидрофосфат-ионов. Возможна также «молекулярная» сорбция в результате ион-дипольного взаимодействия с полярной матрицей сорбента [11]. Сорбция ионов натрия растет с повышением pH раствора. Предполагается, что при pH 7-8 фосфаты сорбируются только по механизму «молекулярной» сорбции. Высказанные предположения согласуются с результатами исследования методом ИК- спектроскопии [5, 13].

При сорбции сульфат-ионов в области pH 1-6 поглощение ионов натрия не обнаружено [13].

При сорбции ионов переходных металлов вольфрама и молибдена в степени окисления 6 их положение в ряду селективности зависит от pH контактного раствора. Изменение происходит при $\text{pH} > 9$, что, вероятно, связано с изменением прочности связи вольфрамат-ионов с водой [12].

Влияние фонового электролита на сорбцию ионов переходных металлов зависит от его природы и концентрации. Сорбция указанных целевых ионов может как уменьшаться, так и увеличиваться в отличие от органических ионитов. Объясняется это тем, что сорбция молибдена, вольфрама 6 и ванадия 5 на органических ионообменниках происходит только по ионообменному механизму и присутствие в контактном растворе фонового электролита вследствие его конкурирующего действия приводит к уменьшению ионообменной сорбции. На ГДЦ в присутствии фонового электролита происходит перераспределение вклада ионообменной и «молекулярной» сорбции, что приводит к уменьшению последней по ионообменному механизму. «Молекулярная» сорбция в зависимости от природы фонового электролита может и уменьшаться, и увеличиваться.

Разделение и концентрирование анионов

Изучение сорбции анионов на исследованных диоксидах показало, что в некоторых случаях селективность настолько высока, что разделение компонентов становится возможным на стадии сорбции. Разделение на ГДЦ таких бинарных смесей как Mo-Re в степени окисления +6 и +7, соответственно и W-Re в тех же степенях окисления стало реальным [14]. Рений, по разработанной методике, практически не сорбируется в колонке, и для его выделения не требуется промывание большим количеством воды, элюат не разбавляется, в то же время ионы переходных металлов накапливаются в фазе сорбента. Извлечение молибдена и вольфрама проходило при пропускании через колонку 0,1 М раствора гидроксида натрия. Повторное разделение указанных бинарных смесей проводили тщательным промыванием колонки дистиллированной водой до pH 10, дополнительной подготовки никакой не требуется. Десять циклов разделения на одной колонке разделительную способность не снижали. Метод можно использовать для очистки растворов, содержащих рений в степени окисления +7 в широком интервале pH от 4 до 11, а также для разделения из сильноминерализованных растворов, содержащих сульфаты и хлориды. Метод применен для отделения молибдена от трехвалентного железа, а также для разделения молибдена и вольфрама в легированных сталях. Примеры разделений приведены в табл. 5-9 [14].

Таблица 5. Разделение бинарной смеси Mo(VI)-Re(VII) фоновый электролит – хлорид натрия $\mu=1$, pH=4,50

Взято для разделения, мг		Получено после разделения, мг			
		В элюате		В фильтрате	
Mo(VI)	Re(VII)	Mo(VI)	Re(VII)	Mo(VI)	Re(VII)
1,02	2,00	1,00±0,01	Не обнаружено	Не обнаружено	1,99±0,02

Таблица 6. Разделение бинарной смеси W(VI)-Re(VII) фоновый электролит – хлорид натрия $\mu=1$, pH=8,40

Взято для разделения, мг		Получено после разделения, мг			
		В элюате		В фильтрате	
W(VI)	Re(VII)	W(VI)	Re(VII)	W(VI)	Re(VII)
1,00	1,00	0,99±0,01	Не обнаружено	Не обнаружено	1,00±0,01

Таблица 7. Разделение бинарной смеси Mo(VI)-W(VI) фоновый электролит – сульфат натрия $\mu=1$, pH=11,75

Взято для разделения, мг		Получено в фильтрате, мг		Получено после разделения, мг			
				В I элюате		В II элюате	
Mo(VI)	W(VI)	Mo(VI)	W(VI)	Mo(VI)	W(VI)	Mo(VI)	W(VI)
0,100	0,200	Не обн.	Не обн.	0,103±0,002	Не обн.	Не обн.	0,202±0,003

Таблица 8. Разделение тройной смеси W(VI)- Mo(VI)- Re(VII) фоновый электролит – сульфат натрия $\mu=1$, pH=5,70

Определяемый ион	Взято для разделения, мг	Получено после разделения, мг
Рений (VII)	0,200	0,204±0,002

Молибден (VI)	0,100	0,103±0,002
Вольфрам (VI)	0,200	0,201±0,002

Таблица 9. Разделение смеси Mo(VI)- Fe(III) фоновый электролит – хлорид натрия $\mu=1$, pH=2,03

Определяемый ион	Взято для разделения, мг	Получено после разделения, мг
Железо(III)	0,95	0,94±0,01
Молибден (VI)	0,100	0,105±0,002

Высокая устойчивость ГДО в растворах азотной и серной кислот, а также высокая селективность сульфат-ионов к сорбенту, позволили разработать метод отделения и концентрирования этих ионов в азотной кислоте квалификации «ч.» [11]. Процесс концентрирования осуществляли по методике: концентрированную азотную кислоту разбавляли до 1 М и пропускали через колонку, заполненную ГДО, в количестве от 200 до 1000 мл со скоростью 2,8 м/ч., далее колонку промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сульфаты из фазы сорбента десорбировали вытеснительным методом: пропускали 0,5 М раствор фосфата натрия подкисленный фосфорной кислотой до pH 2; колонка имела диаметр 3 мм и была заполнена 1г ГДО фракции 0,5-0,8 мм. При содержании примесей сульфатов до 0,002% кратность концентрирования 35-50. Содержание сульфатов в концентрате определяли титриметрически с хлоридом бария в качестве титранта. Погрешность определения составляла не более 6% при вышеуказанном содержании сульфатов и не более 1% при содержании 0,1% примесей.

Сорбция и разделение перекисей на ГДЦ

Перед изучением сорбции органических перекисей на ГДЦ, исследовали влияние условий синтеза на поглощение перекиси бензоила (ПБ) ГДЦ [14]. На образце, показавшем лучшую сорбционную способность, исследована сорбция наиболее широко применяемых органических перекисей : перекись бензоила (ПБ), перекись третично бутилбензоата (ПТББ), гидроперекиси метил- и этилциклогексила (ГПМЦГ и ГПЭЦГ), гидроперекись кумола (ГПК) [4]. ГДЦ, вследствие большой склонности циркония к комплексообразованию со многими органическими соединениями, оказался весьма эффективным сорбентом для перечисленных перекисей. По способности сорбироваться на ГДЦ получен ряд селективности:

ПТББ < ПБ < ГПЭЦ < ГПК < ГПМЦГ.

На основании характера изотерм сорбции выбраны наиболее эффективные растворители для сорбции и десорбции исследуемых соединений. Сорбцию ГПК, ГПМЦГ, ГРЭЦГ, ПТББ лучше вести из растворов гептана, декана, петролейного эфира, а десорбцию этиловым спиртом или его смесью с гептаном.

ИК-спектроскопия и данные дериватографии позволяют сделать заключение о том, что механизм сорбции перекисей и гидроперекиси состоит в образовании водородных связей с гидроксильными группами поверхности ГДЦ. ПБ и ПТББ образуют молекулярные комплексы с цирконием матрицы сорбента. Гидроперекиси таких комплексов не образуют, вероятно, из-за короткого времени сорбции, равному 30 минутам.

Для сорбции перекисей использовали образец ГДЦ, который перед сорбцией был обработан этиловым спиртом. Осаждение геля проводили из 0,5М раствора тетраоксида циркония в 1М хлороводородной кислоте раствором гидроксида

натрия или калия, рН окончания осаждения в обоих случаях 10-11. Удельная поверхность такого сорбента 88,2 м²/г, объем пор 1,09 см³/г. Содержание ОН-групп во влажном геле 3,60 моль/мольZr, в сухом геле 0,80 моль/мольZr при осаждении гидроксидом натрия и 3,80 и 0,81 соответственно в образце, полученном осаждением раствором калия [15]. Статическая сорбционная емкость (СЕ) по ПБ первого образца 0,96 ммоль/г и по ГПМЦГ 1,38 ммоль/г Второго соответственно 1,10 и 1,50 ммоль/г [4, 15].

Изучена сорбция и десорбция в динамических условиях ГПК, ГПМЦГ, ГПЭЦГ и установлены параметры работы колонок при жидкостном хроматографическом разделении. По результатам статической сорбции квазиравновесие для гидроперекиси наступает через 30 минут сорбента с раствором, а при сорбции перекисей через несколько суток. Разница в скоростях сорбции позволила провести разделение этих соединений. Делили искусственные смеси таких составов: ГПК- ГПМЦ, ГПК-ГПЭЦГ, ГПК- ПБ, ГПК-ПТББ- ГПЭЦГ, ГПК - ПТББ – ГПМЦГ.

Таким образом, разработан метод разделения на ГДЦ близлежащих гомологов ряда алкилциклогексил гидроперекисей ГПМЦГ и ГПЭЦГ. Сорбцию гидроперекисей проводили из растворов в гептане. Метод проверен на искусственных смесях ГПЭЦГ:ГПМЦГ от 1:1 до 1:5. Разделение проводили на колонке диаметром 0,9 см, при высоте слоя сорбента 16 см, с размером гранул 0,2 – 0,3 мм. Скорость пропускания раствора 0,24 м/ч Техника выполнения сводилась к следующему: через разделительную колонку пропускали 15-20 мл этилового спирта, затем последний вытесняли гептаном, далее в колонку вводили смесь гидроперекисей в гептане. Суммарное количество последних в растворе не должно превышать 0,10 г. ГПЭМЦ элюировали 70-80 мл о-дихлорбензола. ГПМЦ вымывали этиловым спиртом. Полноту элюирования каждой из гидроперекисей проверяли качественной реакцией с иодидом калия. Проверка на полноту разделения показала высокую степень чистоты полученных фракций. Метод может быть применен для концентрирования гидроперекисей с исходной концентрацией 10 моль/л.

Разработан способ выделения гидроперекисей из продуктов окисления метилциклогексана [16]. Смесь представляла собой многокомпонентную систему, содержащую неокисленный углеводород, гидроперекиси, кетоны, спирты, сложные эфиры, органические кислоты. Для выделения гидроперекисей использована колонка высотой слоя ГДЦ 23 см с фракцией 0,2 – 0,3 мм, скорость пропускания раствора 0,24-0,36 м /ч. Предварительно колонку промывали этиловым спиртом для удаления воды и других примесей. Спирт вытесняли гептаном и вносили пробу. Пробу, перед пропусканием через колонку, разбавляли гептаном в соотношении 1:4 и фильтровали через сухой бумажный фильтр. Суммарное содержание гидроперекисей в колонке не должно быть больше 0,3 г. Далее колонку промывали гептаном до появления в фильтрате гидроперекисей по пробе с иодидом калия. Гидроперекиси элюировали этиловым спиртом. Таким способом получен после вакуумной отгонки спирта концентрат, не содержащий примесей «кислого» и нейтрального характера. Извлечение гидроперекисей составило 85- 88%.

Известно, что в органических растворителях и углеводородах нефтяного происхождения происходит постепенное накопление перекисей в результате процессов самоокисления, что увеличивает их взрывоопасность [17]. Особенно опасны перекиси, накапливающиеся в диэтиловом эфире, так как они взрываются не только при нагревании, но и при механическом воздействии

ГДЦ применили для очистки от перекисей диоксана и этилового эфира. Очистку проводили методом фильтрации через колонку, с такими же

параметрами, что и при разделении перекисей и таким же образцом сорбента и в тех же условиях. Появление перекисей в фильтрате аналогично контролировали по качественной реакции с иодидом калия. При исходной концентрации перекиси в этиловом эфире 0,025 моль/л пропущено 234 мл эфира до проскока перекиси, и 315 мл диоксана с концентрацией перекиси в нем 0,018 моль/л. Очистка с помощью ГДЦ эффективна даже в случае загрязненных перекисей. Очистку растворителя можно проводить и в статике. Для этого диэтиловый эфир или диоксан в количестве 250 мл приводили в контакт с 1 г растертого в порошок ГДЦ, помещенного в сосуды с притертыми пробками и оставляли стоять в темноте, периодически перемешивая встряхиванием. Содержание перекисей в растворителях рассчитывали по разности концентраций последних в исходном растворе и в растворе после контакта с сорбентом в течение первых 7 дней ежедневно и 1 раз в месяц в последующем в течение года. Через неделю после контакта с ГДЦ концентрация перекисей снизилась до 0,005 моль/л, а в конце срока постепенно до 0,003 моль/л в диоксане и 0,001 моль/л в эфире. В растворителях, хранившихся без сорбента, происходило постепенное увеличение концентрации перекисей. Необходимо отметить тот факт, что снижение содержания перекисей в этих экспериментах было большее, чем определенная ранее статическая емкость ГДЦ по перекисям. Можно предполагать, что в присутствии ГДЦ происходит постепенное каталитическое разложение перекисей. Таким образом, ГДЦ можно использовать в качестве «антиоксиданта» органических растворителей. Следует отметить, что ранее для очистки многих растворителей от перекисных соединений применялся активный оксид алюминия [17]. По данным этой работы, однако, оксид алюминия мало эффективен при очистке диэтилового эфира.

Выводы

Данные, изложенные в статье, показывают, что гидратированные диоксиды циркония, титана и олова достаточно устойчивы в определенных средах и могут с успехом применяться для разделения анионов в колоночном варианте. ГДЦ применен также для разделения органических перекисных соединений, их концентрирования и очистки органических жидкостей на примере очистки этилового эфира и диоксана от перекисей. В ряде случаев разделение достигается на стадии сорбции и не требуется сложная подготовка колонки для повторного разделения смеси.

Список литературы

1. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А. и [др]. Ионный обмен. М.: Наука 1991, С. 25-44.
2. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л., 1991, С.255.
3. Яровой П.Н., Овчинникова О.В., Скорникова С.А. и [др.] Люминесценция катализаторов при лазерном возбуждении. Ангарск: АГТА, 2003, С. 104.
4. Бойчинова Е.С. / Автореферат докт. дисс. ЛТИ им. Ленсовета. 1974. С.35
5. Евдокимова Л.И. / Автореферат канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета 1981. С 20.
6. Колосова М.М. / Автореферат канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета 1983. С. 18.

7. Абовская Н.В., Симанова С.А., Бойчинова Е.С. // Тез. докл 3 Всероссийской конференции “Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов”. 1991. Воронеж, ВГУ. С.123-124.
8. Никольский Б.П., Макарова Е.Д., Белинская Ф.А., Толкачева Л.Н. Неорганические ионообменные материалы. ЛГУ, вып. 2. 1980. С. 26-51.
9. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Химия, 1963, С. 341.
10. Цайков Ц.П., Бойчинова Е.С. // Журн. прикл. химии. 1978. Т.51, вып.9. С.2098-2101.
11. Колосова М.М., Бойчинова Е.С. // Журн. прикл. химии. 1987. Т.60, вып.5. С.961-964.
12. Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В. // Журн. общей химии. 1994. Т.64, вып. 5. С.708.- 713.
13. Евдокимова Л.И., Бойчинова Е.С., Тимофеева В.Н., Брынзова Е.Д. // Журн. прикл химии. 1979. Т.52, вып. 6. С.1409-1410.
14. Юнникова Н.В.. Автореферат канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета 1977 20с.
15. Соколова И.А., Бойчинова Е.С. // Журн. прикл. химии. 1972. Т.45, вып.11. С.2209-2213.
16. Соколова И.А., Гребзде А.М., Потехин В.М. // Журн. прикл. химии. 1974. Т.47, вып. 4. С.865-869.
17. Хавкина Э. Органические перекиси. М.: Химия. 1964. 432 с.

Бондаренко Татьяна Степановна –к.х.н.,
доцент кафедры аналитической химии, Санкт-Петербургский
технологический институт, Санкт-Петербург

Колосова Марина Михайловна –к.х.н.,
доцент кафедры аналитической химии, Санкт-Петербургский
технологический институт, Санкт-Петербург

Bondarenko Nanyana S. - lecturer, PhD,
Department of Analytical Chemistry, St.
Petersburg State Technological Institute, St.
Petersburg

Kolosova Marina M. – Lecturer, PhD,
Department of Analytical Chemistry, St.
Petersburg State Technological Institute, St.
Petersburg