

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Teofil LAWGMIN, Andrzej WAKSMUNDZKI

Preparatyka i własności jonowymienne polifosforanu cyrkonylu

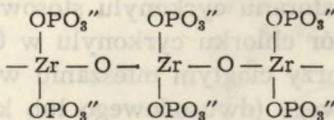
Препаратика и ионообменные свойства полифосфата цирконила

Preparation of Zirkonyl Polyphosphate and its Ion-Exchange Properties

W poszukiwaniu nowych nieorganicznych wymienniczy jonowych wykazano [1—5], że połączenia tlenowe pierwiastków IV grupy z bezwodnikami kwasowymi V i VI grupy dają osady trudno rozpuszczalne, wykazujące szczególnie wysoką pojemność wymienną, dochodzącą do 1200 mVal/100 g i znaczną szybkość wymiany. Jonity tego rodzaju pod wielu względami przewyższają jonity organiczne ze względu na ich odporność na temperaturę i na działanie promieniowania.

Jonitem takim są na przykład polifosforany cyrkonylu o różnym stosunku $ZrO_2:P_2O_5$. Podobne materiały mogą być otrzymywane przy użyciu kwasów: arsenowego, molibdenowego i wolframowego w miejsce kwasu fosforowego oraz tlenków TiO_2 , SnO_2 , ThO_2 w miejsce ZrO_2 . Struktura tych związków i ich własności nie są jeszcze w pełni zbadane.

Ogólną konfigurację polifosforanu cyrkonylu można przedstawić w postaci wzoru:



Własności i preparatyka fosforanu cyrkonylu były przedmiotem badań kilku autorów, głównie Krausa [1—5] i Amphletta [6—8] oraz Larsena i Vissersa [9]. Jak wykazali wymienieni autorzy, właś-

ciwości jonitu są uzależnione od sposobu preparatyki, surowców, rodzaju substratów oraz od wzajemnego stosunku P_2O_5 i ZrO_2 . Ze względu na interesujące własności tych związków i możliwości ich szerszego zastosowania w praktyce zachodzi konieczność ustalenia optymalnych warunków ich syntezy i wpływu różnych parametrów na własności otrzymanego produktu. Chodzi głównie o sprecyzowanie warunków preparatyki tak, aby otrzymany jonit posiadał w przybliżeniu własności powtarzalne, co jest nieodzowne przy porównywaniu wyników adsorpcji i rozdziału.

Celem przedłożonej pracy było przeprowadzenie doświadczeń nad parametrami wpływającymi na jakość polifosforanu cyrkonylu. W celu wykazania zmian własności badano jego zdolność jonowymienną dla jonów K^+ i Li^+ jako substancji wzorcowych. Dodatkowo mierzono wielkość powierzchni właściwej otrzymanych preparatów metodą chromatografii gazowej oraz hydrolizę wytrąconego żelu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiałem wyjściowym w preparatyce był chlorek cyrkonylu $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, wyprodukowany w Katedrze Technologii Chemicznej UMCS w Lublinie. Strącanie fosforanu cyrkonylu przeprowadzano ortofosforanem jednosodowym $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (FOCh Gliwice), dodawanym do roztworu $ZrOCl_2$ o różnych stężeniach. Używano również do strącania ortofosforanu dwusodowego $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ oraz kwasu ortofosforowego H_3PO_4 . Przebadało wpływ następujących parametrów na własności końcowego produktu:

- 1) stężenie roztworów substratów $ZrCl_2$ i Na_2HPO_4 , z których wytrącano żel;
- 2) pH żelującego się fosforanu cyrkonylu;
- 3) rodzaj odczynnika strącającego;
- 4) czas żelowania;
- 5) temperatura żelowania i suszenia;
- 6) przemywanie jonitu.

W preparatyce polifosforanu cyrkonylu stosowano następującą procedurę: sporządzano roztwór chlorku cyrkonylu w 0,1n kwasie solnym, do którego bardzo powoli, przy ciągłym mieszaniu wlewano wodny roztwór ortofosforanu jednosodowego (dwusodowego lub kwasu ortofosforowego). W celu uwidocznienia wpływu warunków strącania i dalszej obróbki oznaczano następnie własności sorpcyjne otrzymanego jonitu oraz wielkość jego powierzchni. Własności sorpcyjne określano przez wyznaczenie izotermi sorpcji jonów litu lub potasu metodą analizy czołowej.

W tym celu wysuszony i sproszkowany preparat umieszczono w mikrokolumnkach szklanych po 0,25 g w każdej, który doprowadzano do $pH=5,5$ przez przemywanie wodą destylowaną. Następnie przez kolumnki sączono roztwór $LiCl$ lub KCl , aż do momentu przebicia, który rejestrowano metodą spektrometryczną. Ilość zaadsorbowanego jonu (a) wyliczano z objętości retencyjnej V_R i stężenia C sączonego roztworu według zależności: $a = V_R \cdot C$. Jak wykazały badania poprzedników [1—9], strącanie polifosforanu cyrkonylu należy przeprowadzać przy nadmiarze NaH_2PO_4 . W celu wykazania wpływu wzajemnego stosunku ilości NaH_2PO_4 do $ZrOCl_2$ przebadano własności fosforanu cyrkonylu, uzyskanego przy strącaniu go z roztworów, mieszając roztwory jednakowej objętości o następujących stężeniach (w molach/l):

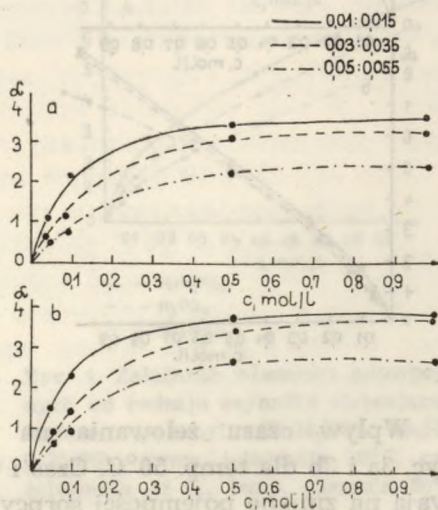
a) 0,1 $ZrOCl_2$:0,015 NaH_2PO_4 ,

b) 0,03 $ZrOCl_2$:0,035 NaH_2PO_4 ,

c) 0,5 $ZrOCl_2$:0,055 NaH_2PO_4 .

Otrzymane osady po wytrąceniu według podanego wyżej postępowania pozostawiano w temperaturze pokojowej przez 8 godz. do żelowania. Po tym czasie otrzymany żel odsączano na lejku Büchnera i przemywano wodą destylowaną dotąd, aż przesącz wykazał $pH=3,4$. Chodziło o to, aby nie następowała hydroliza preparatu. Następnie osad osuszano w suszarce do stałego ciężaru, po czym osad rozdrobniono do konsystencji mączki i przesiewano przez sito o wymiarze oczek 0,06 mm.

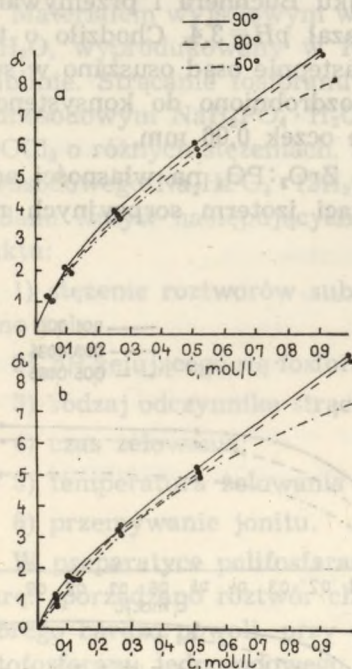
Wpływ wzajemnego stosunku molowego $ZrO_2:PO_4$ na własności adsorpcyjne preparatu przedstawiono w postaci izoterm sorpcyjnych na ryc. 1a i 1b.



Ryc. 1. Wpływ stosunku $ZrO_2:PO_4$ na własności wymienne polifosforanu cyrkonylu, a — dla KCl , b — dla $LiCl$

Jak widzimy, najwyższe własności sorpcyjne wykazuje jonit otrzymany przy najmniejszym stosunku $\text{ZrO}_2:\text{PO}_4$, tzn. $\text{ZrOCl}_2:0,015 \text{ NaH}_2\text{PO}_4$. W miarę, jak stężenie roztworów, z których przeprowadza się strącanie, rośnie, własności sorpcyjne preparatu maleją. Preparat otrzymany przy stosunku stężeniowym substratów 0,01:0,015 jest silnie zdyspergowany, nie nadaje się więc do wypełnienia kolumny ze względu na powolne sączenie roztworów przy przeprowadzaniu adsorpcji. Z tego powodu w dalszych badaniach stosowano preparat uzyskiwany z roztworów o wzajemnym stosunku $\text{ZrO}_2:\text{PO}_4=0,03:0,035$, który wykazuje grubsze uziarnienia.

W celu wykazania wpływu temperatury na dojrzewanie hydrożelu polifosforanu cyrkonylu przebadano własności sorpcyjne produktu, który żelowano w temperaturze pokojowej (20°), a następnie w temperaturze 50° , 80° i 90°C w różnym czasie. Żel stosowany do doświadczeń otrzymywany był z roztworu o wzajemnym stosunku molowym substratów $\text{ZrOCl}_2:\text{NaH}_2\text{PO}_4=0,03:0,035$ (ryc. 2).



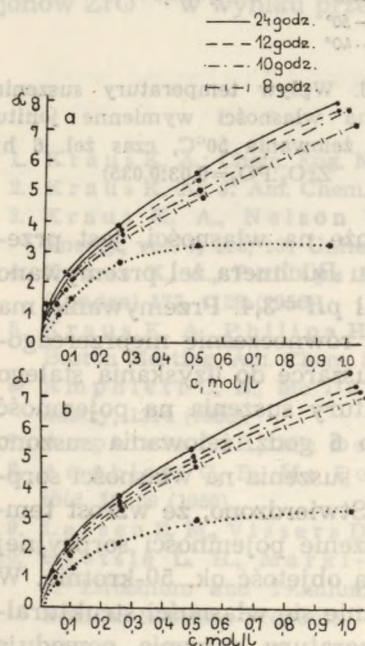
Ryc. 2. Wpływ temperatury dojrzewania hydrożelu ($\text{ZrO}_2:\text{PO}_4=0,03:0,035$, czas żelowania 12 h); a — dla KCl, b — dla LiCl

Wpływ czasu żelowania na właściwości sorpcyjne przedstawiają ryc. 3a i 3b dla temp. 50°C . Czas i temperatura żelowania wyraźnie wpływają na zmianę pojemności sorpcyjnej produktu. Wraz ze wzrostem cza-

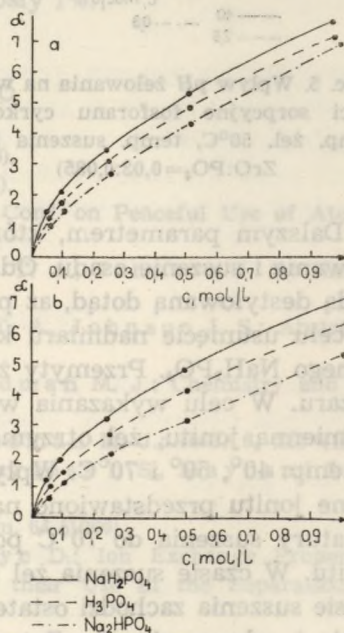
su i temperatury pojemność sorpcyjna znacznie wzrasta. Można zatem wnosić, że w czasie dojrzewania następuje dalsza polimeryzacja fosforanu cyrkonylu w wyniku usieciowania i dalszego zagęszczenia szkieletu. Aby uzyskać powtarzalne własności sorpcyjne, należy przestrzegać odpowiedniej temperatury i czasu żelowania. Z dotychczasowych wyników można wnosić, że żelowanie w wyższych temperaturach daje produkt o wysokiej zdolności sorpcyjnej (ryc. 2a, b).

Zmiana czynnika strącającego ma również wpływ na własności sorpcyjne jonitu. Oprócz fosforanu jednosodowego, stosowano fosforan dwusodowy oraz kwas ortofosforowy. Własności wymienne tak otrzymanych jonitów przedstawiono na ryc. 4a i 4b. Uzyskane wyniki wskazują, że najwyższą pojemność sorpcyjną wykazuje jonit, którego żel był otrzymywany przy zastosowaniu fosforanu jednosodowego.

W o.nawianym wyżej eksperymencie żelowanie było przeprowadzane przy $pH=1,0$. W dwóch następnych żelowanie przeprowadzono przy $pH=2,5$ i $0,3$. Produkt końcowy dla tych pH wykazywał mniejszą zdolność wymienną, zwłaszcza niską adsorpcją odznaczał się jonit uzyskany

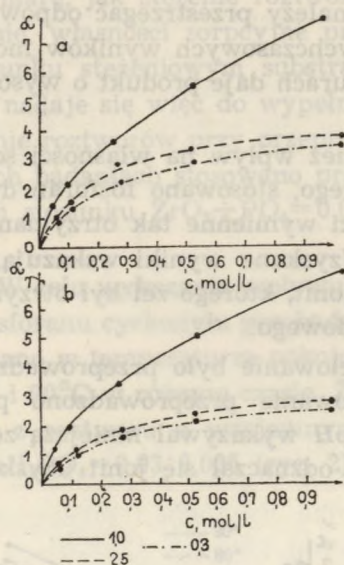


Ryc. 3. Wpływ czasu żelowania na własności jonitu żelowanego w temp. 50°C ($\text{ZrO}_2:\text{PO}_4=0,03:0,035$, temp. suszenia 50°C)

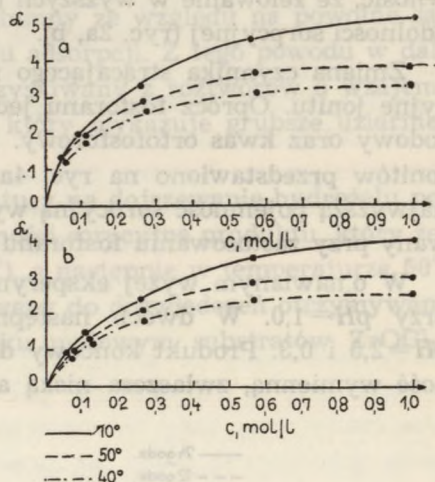


Ryc. 4. Zależność własności adsorpcyjnych od rodzaju czynnika strącającego fosforan cyrkonylu (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 i H_3PO_4 ; temp. żelowania 50°C , czas żelowania 12 h, temp. suszenia 50°C)

przy niższym pH żelowania. Na ryc. 5a i 5b przedstawiono izotermy sorpcji K^+ i Li^+ na sorbentach otrzymanych przy różnych pH 0,3, 1, 2,5 o tym samym stosunku $ZrO:NaH_2PO_4$.



Ryc. 5. Wpływ pH żelowania na własności sorpcyjne fosforanu cyrkonu (temp. żel. $50^{\circ}C$, temp. suszenia $50^{\circ}C$, $ZrO:PO_4=0,03:0,035$)



Ryc. 6. Wpływ temperatury suszenia żelu na właściwości wymienne jonitu (temp. żelowania $50^{\circ}C$, czas żel. 6 h; $ZrO_2:PO_4=0,03:0,035$)

Dalszym parametrem, który wpływać może na właściwości, jest przemycanie i suszenie osadu. Odsączony na lejku Büchnera żel przemycano wodą destylowaną dotąd, aż przesącz wykazał $pH=3,4$. Przemycanie ma na celu usunięcie nadmiaru kwasu solnego i równocześnie nieprzereagowanego NaH_2PO_4 . Przemity żel suszono w suszarce do uzyskania stałego ciężaru. W celu wykazania wpływu temperatury suszenia na pojemność wymienną jonitu, żel otrzymany w $50^{\circ}C$ po 6 godz. żelowania suszono w temp. 40° , 50° i $70^{\circ}C$. Wpływ temperatury suszenia na właściwości sorpcyjne jonitu przedstawiono na ryc. 6a i 6b. Stwierdzono, że wzrost temperatury suszenia do $70^{\circ}C$ powoduje zwiększenie pojemności sorpcyjnej jonitu. W czasie suszenia żel zmniejsza swoją objętość ok. 50-krotnie. W czasie suszenia zachodzi ostateczne uformowanie się właściwości strukturalnych i adsorpcyjnych. Zatem wzrost temperatury suszenia powoduje prawdopodobnie większe usieciowanie produktu i większą jego powierzchnię adsorpcyjną.

W celu pełnej charakterystyki otrzymanych sorbentów oprócz izoterm mierzono wielkość ich powierzchni właściwej. Wielkość powierzchni otrzy-

manyh preparatów mierzono chromatograficzną metodą desorpcji cieplnej azotu. Wielkość powierzchni badanych próbek jonitu kształtuje się w granicach 30—50 m²/g adsorbentu. Im większa powierzchnia, tym większa jest wartość adsorpcyjna jonów.

Z kolei przeprowadzono doświadczenia nad regeneracją jonitu obsadzonego jonami Li lub K do formy H. Zaadsorbowane jony dają się łatwo eluować 0,5n kwasem solnym. Łatwiej jest wymywany jon litu niż jon potasu. Przy eluowaniu jonu potasowego używa się dwukrotnie więcej kwasu. Zregenerowany jonit ponownie badano na jego własności wymienne. Okazało się, że jego pojemność adsorpcyjna była identyczna z pojemnością jonitu świeżego.

W końcu przeprowadzono badania nad ilością strat jonów cyrkonylowych ZrO^{++} w czasie przemywania wysuszonego produktu wodą destylowaną. Do badań użyto próbki fosforanu cyrkonylu o masie 0,5 g, otrzymane przy żelowaniu w temperaturze pokojowej w czasie 6, 12, 18 i 24 godz. Próbkę przemywano 10 ml wody destylowanej. Oznaczenie ilości jonów ZrO^{++} w wycieku przeprowadzono kolorymetrycznie. Z badań wynika, że fosforan cyrkonylu hydrolizuje w nieznacznym stopniu, a straty jonów ZrO^{++} w wyniku przemywania wyniosły 1%.

PIŚMIENNICTWO

1. Kraus K. A.: Chem. Eng. News 34, 4780 (1956).
2. Kraus K. A.: J. Am. Chem. Soc. 78, 694 (1956).
3. Kraus K. A., Nelson V.: Proc. Intern. Conf. on Peaceful Use of Atomic Energy, vol. 7, 113, 131 United Nations (1965).
4. Kraus K. A., Philips H. O., Carlson T. A., Johnson J. S.: Nature (London) 177, 1128 (1956).
5. Kraus K. A., Philips H. O., Carlson T. A., Johnson J. S.: Abstracts, Boston Meeting, Am. Chem. Soc. (1959).
6. Amphlett C. B., Mc Donald L. A., Redman M. J.: Chemistry and Industry, 1314 (1956).
7. Amphlett C. B., Mc Donald L. A., Redman M. J.: *ibid.* 6, 220 (1958).
8. Amphlett C. B., Mc Donald L. A., Burgass I. S., Maynard I. C.: *ibid.* 10, 69 (1959).
9. Larsen E. M., Vissers D. R.: J. Phys. Chem. 64 (1960).
10. Baetsle L. H., Marki-Musyl J., Huyс D.: Ion Exchange Properties of Zirconium and Titanium Phosphate and their Use in the Separation of Nuclear Reaction Products.

РЕЗЮМЕ

С целью более точного определения параметров препарирования полифосфата цирконила, влияющих на его ионообменные свойства, изучены следующие

параметры: концентрация растворов $ZrOCl_2$ и NaH_2PO_4 , из которых был осажден гель, род реагента, образующего осадок, pH , время и температура осаждения, а также температуры осушения геля.

Ионообменные свойства полученных образцов проверены путем определения изотерм сорбции $LiCl$ и KCl , использованных в качестве стандартов. В результате проведенных экспериментов были установлены условия препаратики ионита полифосфата цирконила, обладающего максимальными ионообменными свойствами.

SUMMARY

In order to determine the influence of preparation conditions of zirconyl polyphosphate on its ion exchanging properties the following parameters have been studied: concentration of solutions of $ZrOCl_2$ and NaH_2PO_4 from which the gel was precipitated, nature of precipitating reagent, pH , time and temperature of gelating, and temperature of desiccation. The ion exchanging properties of the received gel samples were tested with the help of sorption isotherms of $LiCl$ and KCl as standard substances. As a results of the investigation the preparation conditions have been established, giving the optimum ion exchanging properties of zirconyl polyphosphate.