СТРУКТУРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ ФОСФОРА

Корниенко М.А., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А.

Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Соединения на основе сложных оксидов сурьмы (V) применяются в качестве высокоселективных неорганических катионообменников в отношении щелочных и щелочноземельных ионов. Допирование таких соединений ионами фосфора приводит к изменению их сорбционных характеристик.

В связи с этим целью работы было исследование структуры и ионного обмена H^+/Me^+ ($Me = Na, K$) в полисурьмяной кислоте (ПСК), допированной ионами фосфора, имеющей следующий состав: $H_2Sb_{1,86}P_{0,14}O_6 \cdot 2H_2O$.

Ионный обмен H^+/Me^+ проводили по известной методике. Значения ионообменной ёмкости при обмене H^+/Na^+ составили 4,2 мг-экв/г; при обмене H^+/K^+ : 2,4 мг-экв/г. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-3М (фильтрованное $CuK\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции $10 < 2\theta < 70$ град.

Для выяснения механизма сорбционного процесса использовали несколько кинетических моделей (модель псевдопервого порядка, модель псевдвторого порядка, диффузионную модель Бойда).

В рамках моделей кинетики сорбции (псевдопервого и второго порядков) на основании графических зависимостей были рассчитаны константы скорости процесса, которые составили: $k_1(H^+/Na^+) = k_1(H^+/K^+) = 0,0005 \text{ c}^{-1}$ и $k_2(H^+/Na^+) = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$; $k_2(H^+/K^+) = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$. Высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,9$) позволяют утверждать, что данные модели удовлетворяют кинетике сорбции металлов в полисурьмяной кислоте, допированной ионами фосфора.

Вероятно, на первом этапе преобладает пленочная сорбция (модель псевдопервого порядка), далее идёт диффузия в твердой фазе и собственно химический процесс (модель псевдвторого порядка).

Для нахождения коэффициентов диффузии при контакте с гидроксидами металлов, воспользовались соотношением Бойда для диффузии в гомогенном зерне. Кинетические зависимости степени замещения, построенные в координатах $Vt = f(t)$, представляют собой прямые с различным углом наклона, свидетельствующим о реализации в ПСК, допированной ионами фосфора, внутризернового механизма диффузии. Коэффициенты диффузии, найденные по модели Бойда составили: $D(H^+/Na^+) = 7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D(H^+/K^+) = 6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Согласно данным РФА, при ионном обмене H^+/Me^+ ($Me = Na, K$) не происходит изменения симметрии кристаллической решетки и разрушения структуры типа пирохлора. По-видимому, ионный обмен протекает по механизму образования твёрдых растворов (гомогенное зерно).