

**СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ ТИПА МСМ-41 И SBA-15 ДЛЯ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II)**

Рожкова Е.Д.

**научный руководитель к.х.н., профессор Кирик С. Д.
Сибирский Федеральный Университет**

В данной работе показана актуальность синтеза серусодержащих сорбентов на основе мезоструктурированных силикатов типа МСМ-41 и SBA-15 для извлечения палладия (II). Приводится сравнительная характеристика сорбентов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время очень востребован класс мезопористых материалов на основе кремния. Данные материалы представляют собой твердые тела, состоящие из полимеризованного диоксида кремния, обладающие целым набором уникальных свойств. Материалы имеют пористую структуру, упорядоченную в двух направлениях, в форме пчелиных сот, с размерами отдельной ячейки от 5 до 100 ангстрем. Этот класс материалов обладает термической и химической стабильностью, поэтому хорошо подходит для создания катализаторов и сорбентов.

Существует возможность варьирования параметров материала, таких как диаметр пор, толщина удельной поверхности, возможность закрепления различных функциональных групп на поверхности материала, что дает сорбенту или катализатору избирательные свойства.

В настоящее время более 90% промышленных химических процессов осуществляются на гетерогенных катализаторах и адсорбентах. За счет особенностей строения материалов SBA-15 и МСМ-41, их можно применять в качестве носителей для катализаторов, получать сорбенты с избирательным действием, например для извлечения благородных металлов из растворов, создавать фильтры на их основе для очистки сточных вод от тяжелых и токсичных металлов.

Цель работы: 1 Синтезировать серусодержащие сорбенты на основе мезоструктурированных материалов типа МСМ-41 и SBA-15.

Методика синтеза

4г плуроника P123 растворяли при комнатной температуре в 125г HCl 1,9 M. после нагревания до 40°C добавляли 37 ммоль (7,7г) TEOS и выдерживали при перемешивании в течение 45 мин до добавления 3-меркаптопропилтриметоксисилана (MPTMS). Пауза в 45 минут является оптимальным временем предгидролиза TEOS по данным [31]. Количество добавляемого MPTMS составляло 40% (M1SD) и 10% (M2SD) относительно TEOS. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при 40°C. Далее в том же сосуде проводилась гидротермальная обработка (ГТО) в течение 48 часов при 80°C в статических условиях. Затем продукт фильтровали и высушивали на воздухе.

Образец M3SD был получен аналогичным способом, однако TEOS и MPTMS смешивали и вводили одновременно в реакционную смесь (количество MPTMS 10% относительно TEOS). Образцы M5SD и M6SD получены аналогично M3SD (количество MPTMS 20% относительно TEOS).

Удаление ПАВ из всех образцов проводилось кипячением в спирте с обратным холодильником в течение 24ч. Очищенный продукт фильтровали и сушили на воздухе.

Методика изучения сорбционных свойств

Сорбцию ионов ртути и палладия (II) из хлоридного раствора проводили в статическом режиме по следующей методике. Навеску сорбента 50 мг помещали в колбу, приливали 10 мл исследуемого раствора, содержащего ионы металла. Время контакта

раствора и сорбента в зависимости от задач регулировалось в интервале от 5 мин до 24 часов при постоянном перемешивании 180 об/мин. После отделения сорбента от раствора фильтрованием, он был промыт дистиллятом и высушен при комнатной температуре. Его исследование проводилось на рентгено-флуоресцентном спектрометре Axion Advanced/таблетки (диаметром 32 мм) для измерения готовили прессованием образца с борной кислотой в качестве связующего.

Результаты.

Результаты синтеза образцов

Процесс конденсации при синтезе M2SD и M3SD визуально проходил без образования геля. При синтезе образцов M5SD и M6SD по истечении 10 мин после добавления силикатосодержащих компонентов в виде смеси (TEOS+MPTMS) образовался гель который впоследствии (минут через 30) перешел в порошковую взвесь. Образец M1SD сразу после добавления MPTMS превратился в густой, трудно перемешиваемый гель, который приобрел порошкообразную консистенцию только после стадии ГТО.

В целом следует отметить, что при соотношении ПАВ:TEOS, превышающем значение 1:60, всегда происходило образование геля. Некоторые данные проведенных синтезов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики процедуры со-конденсации.

образец	ПАВ:TEOS	Количество MPTMS относительно TEOS, %	Потеря массы после отжига, %	Потеря массы после экстракции, %
M1SD	1:90	40	59	29
M2SD	1:60	10	55	38
M3SD	1:60	10	57	49
M5SD	1:67	20	-	-
M6SD	1:67	20	-	-

Результаты изучения емкости сорбентов при сорбции тяжелых и благородных металлов в различных условиях

Сорбцию палладия (II) проводили по методике 2.4 из растворов двух типов: 1М солянокислого раствора H_2PdCl_4 и раствора K_2PdCl_4 в KCl, при pH 6,5. Палладий находится в составе аниона $[PdCl_4]^{2-}$. В таблице 2 приведены результаты сорбции тяжелых и благородных металлов за сутки в статических условиях.

Таблица 2 Сорбционная емкость образцов при сорбции тяжелых и благородных металлов

№	сорбент	$HgCl_2$		K_2PdCl_4		H_2PdCl_4	
		%	ммоль/г	%	ммоль/г	%	ммоль/г
1	M1SDEx	36,88	1,84	0,74	0,07	0,39	0,04
2	M2SDEx	12,08	0,60	0,60	0,56	6,48	0,64
3	M3SDEx	13,78	0,69	5,44	0,51	5,58	0,81
4	M5SDEx	19,22	0,96	3,52	0,33	11,20	1,05
5	M6SDEx	18,16	0,91	2,88	0,27	9,48	0,89

Из данных таблицы 2 видно, что емкость сорбентов по ртути (II) во всех образцах выше емкости палладия (II). Образец M1SDEx, полученный при 40% доли MPTMS относительно TEOS, имеет наивысшую емкость по ртути (до 1,8 – 1,9 (Hg) ммоль/г) при соотношении Hg/S 0,5 – 0,6. Однако этот образец практически не сорбирует палладий.

Возможно, что причиной низкой сорбции палладия является специфическое состояние поверхности.

Образцы M5SDEx и M6SDEx (доля MPTMS при синтезе 20%) сорбируют палладий заметно лучше: до 0,3 ммоль/гиз раствора K_2PdCl_4 , Pd/S=0,1 и до 1 ммоль/г из раствора H_2PdCl_4 , Pd/S=0,4. Емкость по ртути находится на уровне 0,9-1 ммоль/г (Hg/S 0,4 – 0,5).

Образцы M2SDEx и M3SDEx (доля MPTMS составила 10%) в одинаковой мере извлекают и ртуть, и палладий с соотношением Me/S в интервале 0,4 – 0,6. Максимальная емкость по ртути составляет 0,69 ммоль/г, по палладию 0,81 ммоль/г.

Кинетические характеристики сорбции палладия

В таблице 3 приведены результаты сорбции палладия (II) за 24 часа в статических условиях сорбентами M5SDEx и M6SDEx.

Таблица 3 зависимость сорбции палладия (II) на M5SDEx и M6SDEx от времени

Время, мин	M5SDEx		M6SDEx	
	%	ммоль/г	%	ммоль/г
5	10,16	0,96	8,02	0,75
15	10,11	0,95	9,74	0,91
30	8,95	0,84	7,48	0,74
60	10,48	0,99	9,41	0,88
180	10,73	1,01	9,55	0,90
360	11,17	1,05	8,61	0,81
1440	11,20	1,05	9,48	0,89

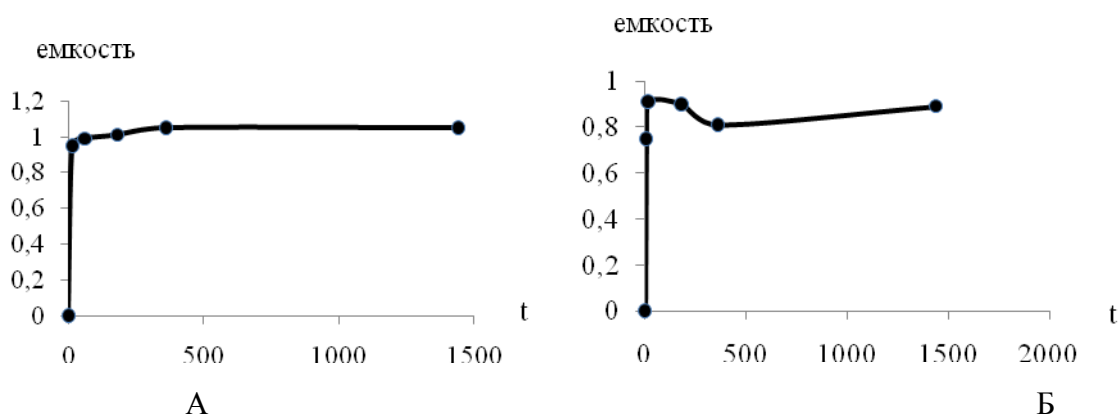


Рисунок 1 – Зависимость сорбции палладия (II) для образцов M5SDEx (А) и M6SDEx (Б) от времени

Из таблицы 3, рисунок 1 видно, что максимальная емкость по палладию (II) для M5SDEx составляет 1 ммоль/г. За время 5 мин достигается 95% емкости от достигнутой за 24 часа.

В экспериментах с M6SDEx (таблица 4, рисунок 5) максимально достигнутая емкость по палладию (II) в образце составляет 0,9 ммоль/г. Равновесие в образцах можно считать установившимся за 5 мин (более 80% от общего количества).

Кинетические характеристики сорбции ртути

В таблице 4 приведены результаты сорбции ртути (II) за период 24 часа в статических условиях сорбентами M5SDEx и M6SDEx.

Таблица 4 зависимость сорбции ртути (II) на M5SDEx и M6SDEx от времени

Время, мин	M5SDEx		M6SDEx	
	%	ммоль/г	%	ммоль/г
5	12,64	0,63	19,92	0,99
15	17,93	0,89	10,60	0,53
30	20,03	1,00	16,98	0,85

60	21,43	1,07	20,58	1,03
180	20,11	1,00	22,45	1,12
360	18,99	0,95	16,68	0,83
1440	19,22	0,96	18,16	0,91

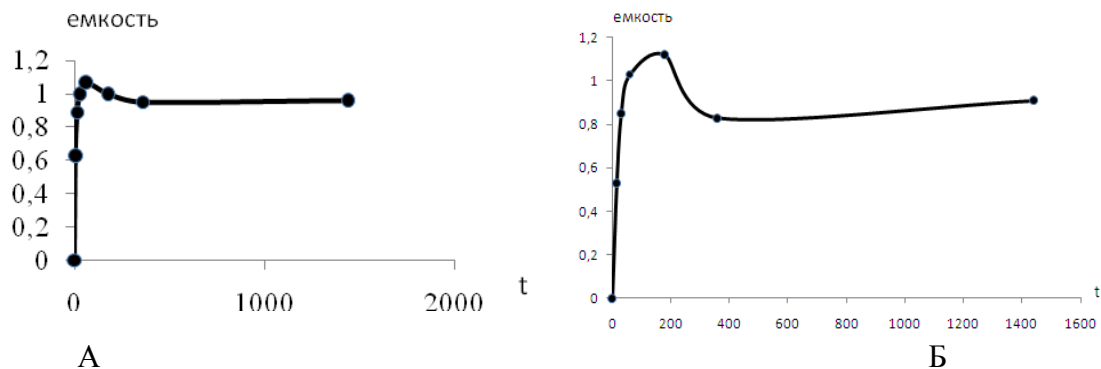


Рисунок 2 – Зависимость сорбции ртути (II) для образцов M5SDEx (A) и M6SDEx (Б) от времени

Образец M5SDEx (таблица 4, рисунок 2) достигает максимальной емкости по ртути (II) в 1 ммоль/г в течение 30 мин. За 5 минут происходит сорбция ~60% ртути от полной емкости. Время 15 минут можно считать достижением равновесия.

В эксперименте с образцом M6SDEx (таблица 4, рисунок 2) максимально достигнутая емкость по ртути (II) в образце составляет 1,1 ммоль/г. Содержание ртути в образцах имеет разброс до 25%. Если принять данный разброс за ошибку, то равновесие в образце M6SDEx так же как и в образце M5SDEx устанавливается за 15 мин.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что функционализированные мезоструктурированные силикатные сорбенты с высокой емкостью могут быть успешно получены методом прямой конденсации органосиликатных компонентов в присутствии директирующего агента P123. Преимуществом прямого синтеза модифицированных мезоструктурированных материалов является одностадийность процесса. Однако извлечение ПАВ в случае прямого синтеза требует более трудоемкой и дорогой операции – экстрагирования.

Исследования сорбционных свойств образцов по отношению к ртути (II) и палладию (II) показали что максимальная емкость по сорбции ртути составила 1,9 ммоль/г, а по палладию 1 1,9 ммоль/г.

Достижение полной емкости происходит за время менее чем 30 минут, причем 60% достигается менее чем за 5 минут. Изучение зависимости сорбции палладия, что извлечение палладия за 5 минут составляет более 80 – 90%.

Данная работа еще не завершена и находится в разработке.