

УДК 546.723–12

**ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОКСИГИДРАТОВ ЖЕЛЕЗА (III),
ПОЛУЧЕННЫХ АППЛИКАЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова
e-mail: such@susu.ac.ru (1)

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 6 июля 2005 г.

Введение

В связи с неослабным интересом исследователей к вопросам направленного, прогнозируемого синтеза сорбентов и катализаторов [1, 2] с контролируруемыми сорбционными и иными параметрами остро стоит вопрос о понимании механизма структурообразования оксигидратных гелей и связи структуры с физико-химическими свойствами.

В настоящее время сорбенты на основе оксигидратов Fe, Nb, Zr и других элементов являются перспективными материалами для очистки сточных вод и для извлечения редких металлов в гидрометаллургии. Тонкое текстурирование полимерной оксигидратной матрицы путем формирования в ней определенных жидкокристаллических фаз (ионный аппликационный синтез) может явиться методом синтеза неорганических сорбентов с высоковоспроизводимыми сорбционными характеристиками.

В предыдущих работах [3–5] были показаны пути модификации гелей оксигидратов железа (ГОЖ) и оксигидратов ниобия (ГПН) в целях улучшения их физико-химических и эксплуатационных свойств. Было установлено положительное влияние апплицирования бихромат-ионами гелей ГОЖ, содержащих нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ) и гелей ГПН, содержащих НТФ, на анионообменные (сорбируемость) параметры последних. Поэтому встал вопрос о детализированном изучении роли апплицирующих добавок в процессах формирования специфической структуры.

1. Экспериментальная часть

Синтез модифицированного ГОЖ проводили осаждением геля оксигидрата из 1 М раствора хлорида железа 10 %-м раствором аммиака (до pH 8,0). Затем при постоянном перемешивании в реактор по каплям вводили раствор НТФ в необходимом количестве и доводили pH до 4,0, добавляя HCl. Температура синтеза равнялась 20 и 60 °С. После двухчасового перемешивания гель оставляли в маточном растворе на 24 ч для созревания. Затем маточник декантировали, гель отфильтровывали, высушивали на воздухе в течение 6 суток и проводили его декриптацию (растрескивание) в воде. При синтезе образцов, апплицированных бихромат-ионами, после осаждения ГОЖ в реактор добавляли расчетное количество 0,02 М калия двуххромовокислого. Последующий синтез выполняли аналогично получению модифицированных гелей ГОЖ в присутствии НТФ. Готовый сорбент высушивали на воздухе при комнатной температуре, гранулировали и отмывали бихромат-ионы растворами аммиака (1:10). По разности концентраций

в исходном и равновесном растворах определяли мольные отношения НТФ и хрома к железу в твердой фазе геля: $\alpha = \text{мНТФ/Fe}$; $\beta = \text{мCr/Fe}$ [6].

Термогравиметрические исследования проводили на деоватографе Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при скорости нагрева печи 10 °С/мин.

2. Результаты и их обсуждение

Роль структурной воды в полимерной матрице оксигидратных сорбентов велика, так как фактически она определяет сходство и различия сорбционно–обменных систем. Как в кристаллических, так и в аморфных неорганических полимерах вода (в обобщающем смысле) выполняет, с одной стороны, структурирующую роль, а с другой — образует функциональные обменные группы. Кристаллическая организация оксигидратов определяет дискретный характер активации таких сорбентов. Для рентгеноаморфных полимерных матриц характерна вероятностная природа явления акватации, а поэтому нельзя провести четкого различия между типами воды. Связанная вода, входящая в состав оксигидрата, подразделяется на три типа: адсорбированная вода; вода, связанная с каркасом геля водородной связью, и структурная вода. В рентгеноаморфных полимерных системах энергия связи воды с оксигидратом изменяется непрерывно [1].

Согласно классическим представлениям, схема разложения оксигидратов тяжелых металлов должна включать три этапа дегидратации: отщепление сверхстехиометрической воды (при температуре около 100 °С), образование гидроксидной формы (для трехвалентных металлов, то есть отщепление двух молей воды, приходящихся на моль оксида и образование MeO(OH)), то есть формирование оксида–гидроксида [1].

Исследования [7] установили термическим, термогравиметрическим и рентгеновским методами, что в «состарившемся» и «отожженном» при 110 °С геле оксигидрата железа можно выделить три состояния связанной воды:

- 1) слабо связанную воду, удаляющуюся при 110 °С;
- 2) связанную воду, удаляющуюся при 170 °С;
- 3) кристаллизационную воду, удаляющуюся при 300 °С.

С течением времени доля воды второго типа падает, а третьего — увеличивается. Авторы [7] на основании ИК–спектров полагают, что вода второго типа выделяется за счет отщепления гидроксильных или ОЛ–групп. Каталитическая активность, как показали исследования этих же авторов, прямо связана с долей воды второго типа в образцах, т. е. с числом гидроксильных групп в геле.

В литературе [1] упоминается о том, что для аморфного пентаоксида ниобия характерен один эндотермический и один экзотермический эффект. Дегидратация протекает в температурном интервале 150–350 °С, а эффект кристаллизации наблюдается при 560–600 °С. Указывается, что данный экзоэффект соответствует кристаллизации аморфного оксида в орторомбическую модификацию. Данные температурные интервалы хорошо согласуются с полученными нами результатами.

2.1. Оксигидраты железа, модифицированные НТФ и апплицированные бихромат–ионами

Характерный вид кривых дифференциального термического анализа (ДТА) гелей оксигидрата железа представлен на рис. 1–4.

Термограммы неапплицированных образцов ГОЖ, модифицированных НТФ, представлены на рис. 1.

Для образцов чистого ГОЖ (рис. 2) за эффектом дегидратации, наблюдаемом при температуре 150 °С, следует резкий эффект раскалывания (экзоэффект), связанный с процессами кристаллизации. Максимум этого эффекта наблюдается при температуре 261 °С. Введение в матрицу ГОЖ органической добавки НТФ (рис. 1) смещает максимумы эффектов дегидратации образцов ГОЖ–НТФ в более низкотемпературную область (120–130 °С). Кристаллизационный эффект раскалывания расщепляется на два эффекта, которые наблюдаются при температуре 230–290 °С. Снижение максимума эффекта дегидратации свидетельствует о более разрыхленной оксооловой связанности гелей ГЖ–НТФ, что не противоречит нашей модели ламеллярно–гелевого структурирования образцов, содержащих в межплоскостном пространстве группы НТФ.

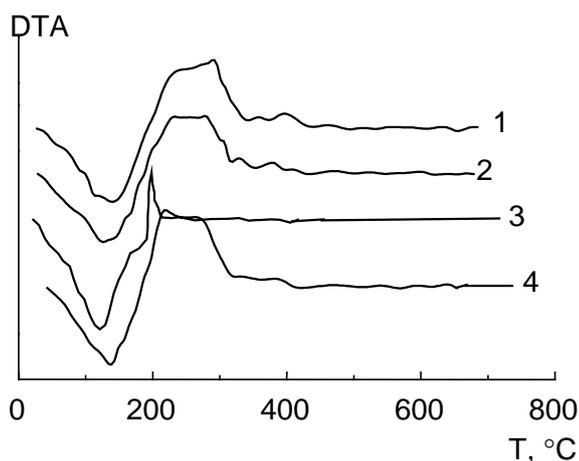


Рис. 1. Характерный вид дериватограмм оксигидрата железа, модифицированного НТФ:

1 — ДТА геля ГОЖ(293К)–НТФ(0.5) (после сорбции ионов Ca^{2+}); 2 — ГОЖ(333К)–НТФ(0.5) (после сорбции ионов Ca^{2+}); 3 — ГОЖ(293К) (после сорбции ионов Sr^{2+}); 4 — ГОЖ(333К)–НТФ(0.5) (после сорбции ионов Sr^{2+}). Возраст гелей — 2 мес

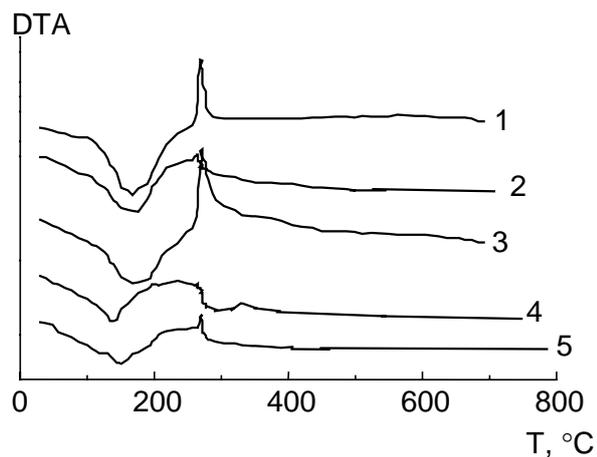


Рис. 2. Характерный вид дериватограмм оксигидрата железа, модифицированного НТФ:

1 — ДТА геля ГОЖ(293К); 2 — ГОЖ(293К)–НТФ(0.01)–Cr(0.15) (после сорбции ионов Ca^{2+}); 3 — ГОЖ(293К)–НТФ(0.1)–Cr(0.15) (после сорбции ионов Ca^{2+}); 4 — ГОЖ(293К)–НТФ(0.01)–Cr(0.15) (после сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); 5 — ГОЖ(293К) (после сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Возраст гелей — 2 мес

Термограммы апплицированных образцов ГОЖ представлены на рис. 2. Апплицирование и модифицирование гелей приводит к смещению максимумов эффектов дегидратации в более низкотемпературную область (для образцов ГЖ(293К)–НТФ(0,01)–Cr(0,15) и ГЖ(293К)–НТФ(0,1)–Cr(0,15) максимумы эффектов дегидратации смещаются в более низкотемпературную область: 132, 129 °С). Это также соответствует нашей модели ламеллярно–гелевого структурирования образцов, содержащих в межплоскостном пространстве группы НТФ.

2.2 Оксигидраты железа, модифицированные ди–2–этилгексилфосфатом калия (ГЖ–ГДГ) и оксигидраты железа, модифицированные цинковой солью диизобутилфосфорной кислотой (ГЖ–ZnДБФ).

Как следует из литературных источников [1] кубический гидроксид оксигидрата железа имеет следующие термогравиметрические особенности: 1) максимум эндоэффекта приходится на температуру 144 °С; 2) максимум экзоэффекта кристаллизации приходится на 409 °С. Для других кристаллографических форм характер кривых усложняется: появляются несколько эндоэффектов дегидратации в области 140–450 °С, а также экзоэффекты в температурном интервале 310–577 °С. ДТА чистого ГОЖ представлена на рис. 3. Для данного образца температура эффекта кристаллизации 260 °С. Введение в матрицу ГОЖ органической добавки ди–2–этилгексилфосфата калия (рис. 3) смещает эффект кристаллизации в более низкотемпературную область 225–234 °С. Как следует из общих представлений о процессах кристаллизации, смещение этого эффекта в более низкотемпературную область есть следствие высокой изначальной упорядоченности полимерной матрицы. Эта упорядоченность вызвана введением в матрицу мезогена ди–2–этилгексилфосфата калия (ГЖ–ГДГ), то есть эффект упорядочения структуры геля нами достигнут. Эндоэффекты дегидратации практически не смещаются по сравнению

с чистым образцом ГОЖ. Сорбция ионов Ca^{2+} данными образцами практически не приводит к смещению эффектов кристаллизации. Полиморфные превращения кристаллизации отмечаются при температурах 388–390 °С.

Введение в матрицу ГОЖ органической добавки цинковой соли диизобутилфосфорной кислоты (рис. 4) при увеличении концентрации ZnДБФ в твердой фазе от 0,01 до 0,1 смещает экзотермический эффект кристаллизации в сторону повышенных температур: 261, 271, 318 °С. Данное смещение связано с разрыхлением полимерной матрицы, вследствие чего температура кристаллизации увеличивается. Увеличение концентрации органических добавок в твердой

фазе связано с определенным разукрупнением полимерной матрицы, то есть в данном случае эффекта структурирования, то есть образования мезофаз не наблюдается.

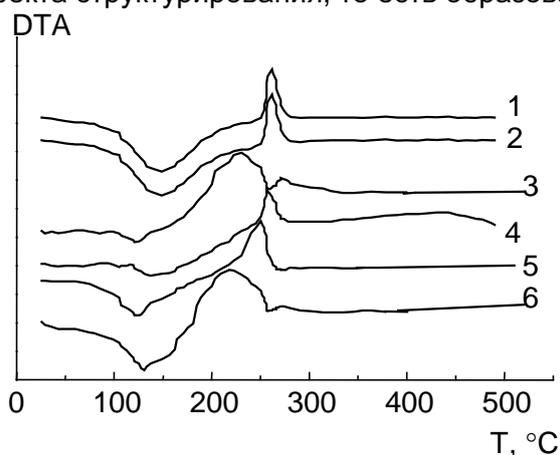


Рис. 3. Характерный вид дериватограммы оксигидрата железа, модифицированного ди-2-этилгексилфосфатом калия:

1 — DTA геля ГОЖ (293 К); 2 — DTA геля ГЖ (после сорбции ионов Ca^{2+}); 3 — DTA геля ГЖ-ГДГ-0,01; 4 — DTA геля ГЖ-ГДГ-0,08 (после сорбции ионов Ca^{2+}); 5 — DTA геля ГЖ-ГДГ-0,03; 6 — DTA геля ГЖ-ГДГ-0,1. Возраст гелей — 2 мес

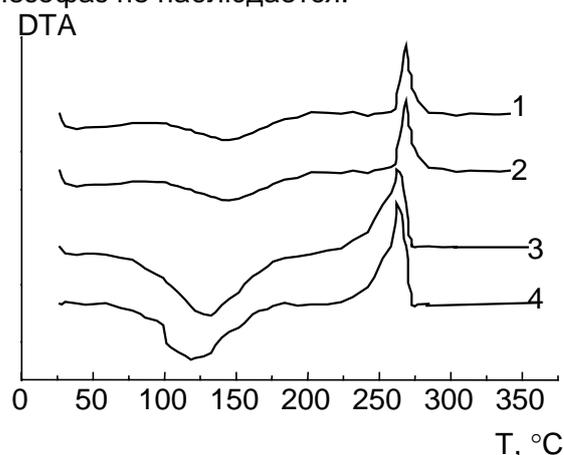


Рис. 4. Характерный вид дериватограммы оксигидрата железа, модифицированного ZnDBP:

1 — DTA геля ГЖ-ZnDBP-0,03 (после синтеза); 2 — DTA геля ГЖ-ZnDBP-0,08 (после синтеза); 3 — DTA геля ГЖ-ZnDBP-0,01 (после сорбции ионов Ca^{2+}); 4 — DTA геля ГЖ-ZnDBP-0,08 (после сорбции ионов Ca^{2+}). Возраст гелей — 2 мес

Анализ кривых ДТА показывает, что на всех изученных образцах наблюдается эффект дегидратации и эффект кристаллизации. Данные эффекты различаются от образца к образцу как интенсивностью, так и шириной пиков, а также значением максимальной температуры соответствующих термических эффектов.

Как известно из литературных источников [1], для оксигидратов тяжелых металлов характерно образование структур близких к ламеллярным гелевым фазам, т. е. плоскостным структурам, образованным, например, железокислородными тетраэдрами, плоскости которых разделены межслоевой гидратной влагой. Введение в такую матрицу апплицирующих ионов [1], способствует формированию плоскостной полимерной матрицы вследствие проникновения модифицирующих ионов (молекул) в межплоскостное пространство. Для гидроксида железа можно представить образование подобных плоскостных структур типа γ -фазы FeOON . Подобные структуры характерны для образования оловых плоскостных фаз оксигидрата железа.

Вероятность перехода геля к ламеллярной текстуре возрастает при большой концентрации НТФ в системе. При этом молекулам НТФ облегчено вхождение в межплоскостное пространство. Ламеллярная модель хорошо согласуется с высокими сорбционными параметрами синтезированных образцов. Вследствие введения органических молекул в матрицу оксигидрата железа (ГОЖ) следует ожидать определенное ориентирующее воздействие этих веществ на расположение макромолекул оксигидратной матрицы. Подобное структурирование может обладать всеми признаками жидкокристаллических структур [8].

Согласно представлениям об оксо-оловом полимерном строении оксигидратной матрицы и автоволновом механизме формообразования, изложенным в работах [9], оксигидратный гель состоит из вихреобразных структур (пейсмекеров), имеющих высокую степень полимеризации, и низкомолекулярных гелевых фрагментов. Пейсмекеры образованы параллельно расположенными полимерными цепями (или слоями) и имеют мезофазоподобную упорядоченность. В низкомолекулярных фрагментах полимерные цепи расположены неупорядоченно. Согласно расчетам [9], в неупорядоченных фрагментах геля OH^- , аква- и ол-группы находятся как снаружи, так и внутри полимерных образований. С ростом степени полимеризации начинает проявляться спиралевидная организация полимерных цепей (слоев) и OH^- и аква-группы «выворачиваются на поверхность», а ол-группы — внутрь гелевых агрегатов. Такое строение обуславливает дифференцированную дегидратацию типов связанной воды разных полимерных образований. В частности, в пейсмекерах ол-группы дегидратируются трудней, а OH^- и аква-группы — легче, чем в неупорядоченных гелевых фрагментах. Доступность OH^- и аква-групп повышает

сорбционные свойства вихреобразных структур. Таким образом, удельные энергозатраты на дегидратацию ол–связей повышаются с ростом степени полимеризации. Энтальпия перехода в кристаллическое состояние, очевидно, возрастает с увеличением доли мезофазоподобных спиралевидных образований: в таких участках полимеры уже частично упорядочены, что уменьшает затраты энергии на перестройку структуры и облегчает кристаллизацию.

Термолиз оксигидрата железа, модифицированного мезофазообразователями протекает в два этапа в следующих температурных интервалах: $\approx 120\div 130$, $\approx 260\div 380$ °С. Введение в матрицу ГОЖ органической добавки смещает максимумы эффектов дегидратации образцов ГОЖ–НТФ в более низкотемпературную область (120—130 °С). В первом интервале происходит дегидратация адсорбированной (поровой, физически связанной) воды и аква–групп (молекул воды, координационно связанных с ионами металла оксигидратной матрицы), на втором этапе наблюдается отщепление воды в результате оксоляции соответственно концевых ОН– и ол–групп.

Заключение

1. Оксигидраты железа, модифицированные НТФ и оксигидраты железа, модифицированные ди–2–этилгексилфосфатом калия (ГЖ–ГДГ) и ГПН, модифицированные НТФ имеют максимальную долю агрегатов с мезофазоподобной упорядоченностью. Данные образцы имеют минимальную температуру перехода в кристаллическое состояние. В данных гелях на первом этапе термолиза удаляются значительные количества влаги с небольшими удельными энергозатратами. Количество ол–групп, отщепляемых на втором этапе, невелико, но энергозатраты в 2 раза выше.

2. При рассмотрении второго этапа дегидратации для образцов оксигидрата железа, модифицированного НТФ и апплицированного бихромат–ионами, а также оксигидратов железа, модифицированных цинковой солью ди–изо–бутилфосфорной кислотой (ГЖ–ZnДБФ) удаление влаги происходит с меньшими затратами энергии, чем на первом этапе. Вероятно, при нагревании геля в печи дериватографа высокоструктурированные образцы подвергаются реакции деструкции в большей степени и вода, «скрытая» ранее во внутренней области полимерных фрагментов высвобождается наружу, происходит ослабление ее связи с полимерной цепью и на ее удаление требуются меньшие энергетические затраты.

3. Методами термогравиметрии показано структурирующее влияние апплицирующих бихромат–ионов на оксигидратную матрицу железа вследствие направленной оляционной сшивки ее. При этом формируется гидратородобная структура гелей.

Работа выполнена по гранту РФФИ–Урал (проект № 04–03–96050).

Список литературы

1. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.
2. Печенюк С.П., Касиков А.Г., Кузьмин Л.Ф. Влияние условий получения геля оксигидрата железа (3) на его сорбционную способность // Журн. прикл. химии, 1984. № 4. С. 784—753.
3. Сухарев Ю. И., Апаликова И.Ю., Лепп Я.Н. Способ получения сорбента на основе оксигидрата железа / Патент РФ № 2073562, 1997
4. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Рябухин А.Г. Ионобменные свойства сорбирующих полимеров на основе оксигидратов железа, апплицированных бихромат–ионами // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2001. № 2. С. 68—72.
5. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Рябухин А.Г. Сорбирующие полимеры на основе оксигидратов железа // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2000. № 3. С. 90—93.
6. Апаликова И.Ю., Сухарев Ю.И., Короткова Е.А. Исследование нового сорбционного материала на основе оксигидрата железа // Химия, Технология, промышленная экология неорганических соединений: Сб. науч. тр. // Пермь.: Изд–во ПермГТУ, 1998. С. 42—49.
7. Okamoto G., Furuichi R., Sato N. Chemical reactivity and electrical conductivity of hydrous ferric oxide // *Electrochim. Acta*, 1967. Vol. 12, № 9. P. 1287.
8. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Апаликова И.Ю. О некоторых условиях формирования мезофазоподобных состояний неорганических полимерных ионитов на основе оксигидратов и гидрофосфатов тяжелых металлов. Южно–Уральский гос. ун–т. Челябинск, 1998. 8 с. Ил. 3. Библиогр. 16 назв. Рукопись деп. в ВИНТИ. 15.04.98, № 1149–В98.

9. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Сорбционно–морфологические свойства оксигидрата лантана как перспективного неорганического сорбента // Сб. статей Международной научно–технической конференции. Пермь: Изд–во ПермГТУ, 1998. С. 82—85.