



## Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксида железа(III)

Семушин В.В., Печенюк С.И.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Академгородок, Апатиты*

### Аннотация

Изучено влияние сорбированных на свежесозданном оксигидроксида Fe(III) катионов цветных металлов (Cu(II), Ni(II), Cr(III), Pb(II) и Cd(II)) на изменение состава и свойств оксигидроксида при длительной выдержке (старении) в 0.25 М растворе NaCl при комнатной температуре. Установлено, что старение сопровождается кристаллизацией исходного оксигидроксида с образованием гематита и гематита с примесью гётита, в зависимости от природы катиона сорбата. При этом уменьшаются основные свойства поверхности оксигидроксида

### Введение

Катионы цветных металлов (ЦМ), особенно меди, никеля, свинца, кадмия и хрома, являются очень опасными загрязнителями окружающей среды. Их миграция и распространение происходит путём сорбционного распределения между водной фазой и твёрдыми, главным образом оксидными компонентами почв. В промышленных регионах непрерывно происходит образование аморфных оксигидридов (ОГ), главным образом железа и алюминия, которые сорбируют катионы – загрязнители. Кроме того, катионы, например, меди и никеля поступают в окружающую среду с отвалами гидроксида железа (железистый кек) и использованными алюминиевыми коагулянтами. Аморфные гидроксидные фазы постепенно кристаллизуются. Представляют интерес два вопроса: 1) что происходит с сорбированными катионами и 2) каковы направления кристаллизации ОГ, загрязнённых катионами. Исходя из этого, ранее мы исследовали рН-метрическим методом старение свежесозданных и сразу же насыщенных сорбатом (катионами) оксигидридов (ОГ) Fe(III), Cr(III), Al(III), Zr(IV) и Ti(IV) в 0.25 М растворе NaCl при комнатной температуре и периодическом контакте с атмосферой [1]. Было установлено, что старение сопровождается самопроизвольным подкислением суспензии ОГ и частичной десорбцией сорбата, что в наибольшей степени проявляется для ОГ Al с сорбированным Cd<sup>2+</sup>, а в наименьшей – для ОГ Cr(III). Второе место по степени десорбции катионов ЦМ после алюминия занимает ОГ Fe(III). Поскольку основное внимание в работе [1] было уделено взаимодействию поверхности оксигидроксида с раствором электролита, в данной работе мы исследовали превращения твёрдой фазы (сорбента): изменение поверхностных свойств и кристаллизацию при старении под влиянием сорбированных катионов ЦМ.

## Эксперимент

Системы для изучения процесса старения готовили следующим образом. В объёме 1.5 л смешивали 1.25л 0.3М раствора NaCl (фоновый электролит), содержащего аликвоту раствора сорбата, рассчитанную так, чтобы концентрация катиона сорбата в системе «сорбент + сорбат + электролит» составляла  $\sim 9$  мг/г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , и 250 мл суспензии, содержащей 0.03 моля сорбента. Использовали растворы солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Содержание катионов ЦМ в системе «сорбент + сорбат + электролит» составляло, мг/г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $\text{Cu}^{2+}$  - 8.9,  $\text{Ni}^{2+}$  - 9.4,  $\text{Pb}^{2+}$  - 8.6,  $\text{Cr}^{3+}$  - 9.8,  $\text{Cd}^{2+}$  - 9.8. Исходную концентрацию сорбата контролировали перед смешением раствора сорбата и суспензии сорбента. Применяли реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Для получения сорбента использовали метод быстрого щелочного гидролиза раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (53.3 г Fe/л) [2]. Аликвоту этого раствора, соответствующую 0.03 моля  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , разбавляли водой до  $\sim 100$  мл и при постоянном перемешивании и pH-метрическом контроле с помощью лабораторного pH метра «pH 211 Hanna Instruments» с комбинированным электродом «HI 1131В Hanna Instruments» нейтрализовали 2 М раствором NaOH до установления в суспензии pH осаждения 8.5 ( $\text{pH}_{\text{ос}}$ ), устойчивого в течение  $\sim 5$  мин. Осадок ОГ отделяли от маточного раствора и трижды промывали  $\text{H}_2\text{O}$  декантацией с применением центрифугирования, каждый раз в течение 5 мин при  $n=2000$  об/мин. Промытый осадок суспендировали в общем объёме воды 250 мл. Суспензию сорбента вносили в раствор сорбата, как указано выше, и корректировали значение величины pH суспензии ( $\text{pH}_{\text{сусп}}$ ) снова до 8.5. Полученную систему в герметически закрытом полиэтиленовом сосуде выдерживали при комнатной температуре ( $18 \pm 5^\circ\text{C}$ ) и периодическом встряхивании без корректировки pH в течение 2-3 лет. Для сравнения был поставлен аналогичный эксперимент по старению сорбента, свободного от сорбата. В течение всего времени выдерживания из системы через определенные, все возрастающие промежутки времени отбирали пробы суспензии по 30-50 мл, измеряли в них при постоянном перемешивании pH суспензии (рис. 1), после чего возвращали пробы в систему.

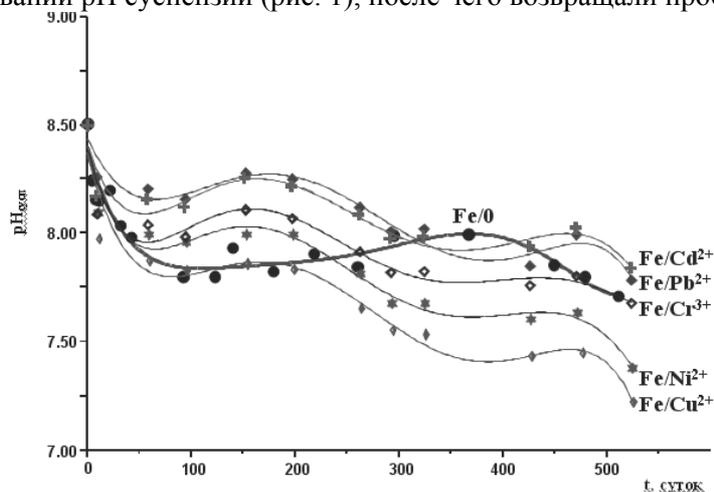


Рис. 1. Изменение pH изучаемых систем с сорбированными катионами ЦМ и без сорбата. По оси абсцисс – время  $t$ , суток. По оси ординат – pH суспензии

По окончании выдерживания из системы, после интенсивного перемешивания отбирали пробы суспензии по 30-50 мл, измеряли в них при постоянном перемешивании  $\text{pH}_{\text{сусп}}$ , после чего отфильтровывали твёрдую фазу и измеряли pH фильтрата ( $\text{pH}_{\text{ф}}$ ). Фильтрат анализировали атомно-абсорбционным методом на содержание катиона сорбата и сорбента (табл. 1). Всю массу сорбента отделяли от раствора путём декантации с последующей трехкратной отмывкой сорбента от раствора фонового электролита. Отмытый гель сорбента разбавляли до 250 мл и измеряли  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  (табл. 1). Из полученной суспензии отбирали аликвоты, соответствующие  $\sim 0.008$  моля ОГ для экспериментов по определению pH точки нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) и изучению кинетики реакции гетерогенного гидролиза (ГГ)

комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  (табл. 2). Константа скорости ( $K_n$ ) этой реакции употребляется нами в качестве дополнительной характеристики основных свойств поверхности ОГ [3-5]. Часть сорбента отделяли от раствора и определяли брутто-состав гидрогеля, как описано в работах [3, 6]. При этом навески гелей сначала сушили до постоянной массы при  $110^\circ\text{C}$  определяя количество интермециллярной воды -  $x$ , после чего прокаливали при  $950-1050^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Результаты представлены в таблице 3. Часть геля сушили в вакуумном эксикаторе в чашке Петри над едким натром до постоянной массы. Гель в процессе сушки распался на ряд плоских изометрических фрагментов, и на поверхности соприкосновения со стеклом в каждом фрагменте было обнаружено спиралевидное растрескивание (рис. 2). Высушенный ОГ исследовали методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2 с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения (монохроматор - графит). Дифрактограммы представлены на рис. 3.

## Результаты и обсуждение

Как мы отмечали в работе [1], по мере старения системы с различными сорбатами - катионами ЦМ подкисляются в различной степени. Изученные здесь системы отличаются от систем, описанных в работе [1] тем, что в течение всего времени старения объём газовой фазы над раствором был постоянен, тогда как в ранее изученных системах, объём газовой фазы увеличивался по мере отбора проб из системы. На рисунке 1 отражены результаты периодического измерения  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  в исследуемых системах в течение 1.5 лет. Видно, что изменения  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  во всех системах с сорбированными катионами ЦМ имеют сходный волнообразный характер. Относительно резкое снижение  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  в продолжение первых 50 суток, затем два периода метастабильности между 100-250 сутками и 350-450 сутками. Наибольшее снижение  $\text{pH}$  в системах  $\text{Fe}/\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}/\text{Ni}^{2+}$ , а наименьшее в системе  $\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$ , затем  $\text{Fe}/\text{Pb}^{2+}$ . Характер изменения  $\text{pH}$  в системе со свободным сорбентом несколько иной: после первоначального падения  $\text{pH}$  следует продолжительный период метастабильности от 100 до 300 суток. Значение  $\text{pH}_{\text{сусп}}$  в системе перед окончательным разделением жидкой и твердой фазы приведены в таблице 1. Влияние катиона ЦМ на степень подкисления суспензии выглядит следующим образом:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . В работе [1] была получена последовательность  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr}$ . Такое различие в рядах влияния катионов связано с  $\text{CO}_2$ , которого в ранее изученных системах было больше по причине постоянного возрастания объёма газовой фазы, что, вероятно, вызвало более интенсивное подкисление. В частности,  $\text{pH}$  начала осаждения  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  7.8; в ранее изученной системе  $\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$   $\text{pH}_{\text{сусп}}$  [1] после выдержки составил 6.63, в настоящей работе 7.90, и соответственно уменьшилась десорбция кадмия с 49 до 9.7%. Для всех систем наблюдается заметный суспензионный эффект  $\Delta\text{pH}$  (табл. 1). Видно, что наименьшее различие кислотно-основных свойств поверхности свободного сорбента и сорбента с сорбированными катионами наблюдается для систем  $\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Fe}/\text{Cr}^{3+}$ , и наибольшее – в системе  $\text{Fe}/\text{Cu}^{2+}$ . Как отмечали ранее [1], самопроизвольное подкисление систем сопровождается частичной десорбцией сорбированных катионов, причём максимальная десорбция наблюдается для  $\text{Cd}^{2+}$  (табл. 1). Центральный катион сорбента в раствор не переходит.

Таблица. 1 Данные измерения  $\text{pH}$  в системах после выдержки в течение 1.5-2.5 лет

Системы $\text{Fe}/\text{M}^{z+}$		$\text{Fe}/0$	$\text{Fe}/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}/\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}/\text{Pb}^{2+}$	$\text{Fe}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}/\text{Cd}^{2+}$
pH	суспензии	7,98	6,94	7,30	7,66	7,56	7,90
	фильтрата	7,31	6,88	6,92	7,12	6,85	7,16
	$\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{сусп}}-\text{pH}_{\text{ф}}$	0,67	0,06	0,38	0,54	0,71	0,74
	суспензия отмытого геля	7,49	4,86	5,27	5,00	6,20	6,78
Десорбция, $\text{M}^{z+}$ %		-	0,1	0,05	0,5	0,8	9,7

Таблица. 2 Характеристики кислотно-основных свойств поверхностей феррогелей после выдержки в течение 1.5-2.5 лет

Характеристики		Состав системы						
		Fe/0 св. <sup>1</sup>	Fe/0	Fe/Cu <sup>2+</sup>	Fe/Ni <sup>2+</sup>	Fe/Pb <sup>2+</sup>	Fe/Cr <sup>3+</sup>	Fe/Cd <sup>2+</sup>
pH <sub>ТНЗ</sub> фон NaCl, моль/л	0,1	8,58	7,78	6,71	6,99	7,31	7,43	7,68
	1,0	8,16	7,50	6,74	7,08	7,38	7,51	7,89
K <sub>н</sub> ·10 <sup>4</sup> с <sup>-1</sup>	60 <sup>0</sup> С, 1М NaCl	3,75± 0,54	1,19± 0,15	1,53 ± 0,15	1,48 ± 0,14	0,59 ± 0,07	1,57 ± 0,09	0,44 ± 0,01

Ранее нами было установлено [7], что истинная ТНЗ феррогелей в хлоридной среде соответствует pH<sub>ТНЗ</sub> 8.1 при pH<sub>ос</sub> 8.1. Поскольку pH<sub>ТНЗ</sub> феррогелей при других pH<sub>ос</sub> зависит от концентрации электролита, мы приводим в таблице 2 сравнительные данные при двух разных концентрациях электролита NaCl. Приводим также значения K<sub>н</sub> реакции ГГ комплекса [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Из таблицы 2 видно, что в результате выдержки в выше указанных условиях pH<sub>ТНЗ</sub> снизилось как для феррогеля, свободного от сорбата, так и для феррогелей с сорбированными катионами ЦМ, по сравнению с pH<sub>ТНЗ</sub> свежесозданного феррогеля. Однако снижение pH<sub>ТНЗ</sub> значительно выше во втором случае. Самое большое снижение pH<sub>ТНЗ</sub> наблюдается для системы Fe/Cu<sup>2+</sup>, а затем для системы Fe/Ni<sup>2+</sup>. Видно также, что состояние поверхности этих двух систем близко к истинной ТНЗ состаренного ОГ<sup>2</sup>, т.е. к нейтральной поверхности (феррогели с примесными катионами). Для этих систем истинный pH<sub>ТНЗ</sub> составляет ~6.7 и ~7.0, соответственно, что очень близко к pH<sub>ос</sub> Cu(OH)<sub>2</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub> [8]. В остальных случаях поверхность феррогелей более или менее далека от истинной ТНЗ. По основности больше всего похожа на свободный от сорбата состаренный Fe/0 система Fe/Cd<sup>2+</sup> в 0.1 M NaCl и система Fe/Cr<sup>3+</sup> в 1.0 M NaCl. Далее, скорость ГГ в состаренных системах также значительно ниже, чем для свежесозданного феррогеля с тем же pH<sub>ос</sub>, но корреляция с pH<sub>ТНЗ</sub> отсутствует; возможно, это связано с изменением удельной поверхности гидрогеля. Для систем Fe/Cu<sup>2+</sup>, Fe/Ni<sup>2+</sup> и Fe/Cr<sup>3+</sup> значения K<sub>н</sub> практически совпадают и превышают соответствующую величину для свободного сорбента, выдержанного в течение 1.5 лет. Гетерогенный гидролиз сопровождается побочным процессом - десорбцией ранее сорбированных катионов ЦМ. Это происходит, по-видимому, из-за общего подкисления системы при ГГ. Так, в наибольшей степени при ГГ десорбируется Cd<sup>2+</sup> ~ 26 %, затем Pb<sup>2+</sup> ~ 15%, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ~ 2%, Cu<sup>2+</sup> ~ 0.8%. По-видимому, это опять таки связано с pH<sub>ос</sub> соответствующих ОГ ЦМ.

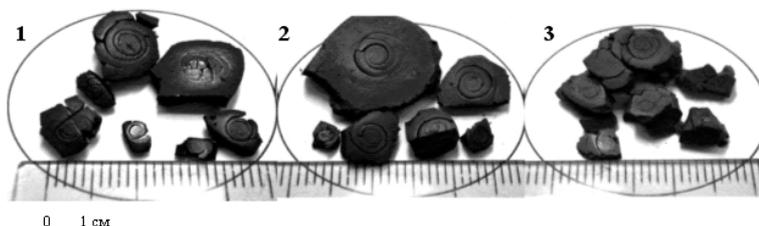


Рис. 2. Спиралевидные растрескивания на поверхности высушенных образцов.  
1 – свежесозданный ОГ Fe(III); 2 – состаренный ОГ Fe(III) с Cr<sup>3+</sup>; 3 – состаренный ОГ Fe(III) с Cd<sup>2+</sup>.

Как было отмечено выше, при сушке гидрогелей на поверхности, изолированной от атмосферы, возникают спиралевидные растрескивания (рис. 2). Аналогичную картину наблюдали авторы работы [10] при созревании оксигидратных гелей под слоем раствора сорбата или воды. Авторы [10] рассматривали это как макроскопическое отражение

<sup>1</sup> Fe-гель свежесозданный

<sup>2</sup> pH<sub>ТНЗ</sub> состаренного ОГ, естественно, отличается от pH<sub>ТНЗ</sub> свежесозданного

существования спиралевидных гелевых образований на микроуровне в результате закручивания металл-кислородных цепей в фазе раствора.

Возможно, наблюдаемое явление относится к процессам самоорганизации в нелинейных системах<sup>3</sup>. Мы имеем дело с химико-механической макросистемой. Систему составляют поверхность стекла и гель с непрерывно изменяющимся составом (за счет удаления воды). Силы сцепления на границе раздела зависят от содержания воды в геле в области контакта. Напряжения, возникающие при усыхании образца, релаксируют при возникновении трещин. Трещины способствует интенсивному выносу воды из области контакта гель-стекло, и одновременно способствуют релаксации напряжений и стимулируют их возникновение путем выноса воды. Эта особенность трещин реализуется в некоторой локальной (круглой) области контакта гель-стекло и трещины развиваются спирально до тех пор, пока все напряжения в данной локальной области геля не снизятся до приемлемого уровня. К этому моменту гель полностью отрывается от стекла. Трещины при этом имеют вид спиралей или концентрических колец (эллипсов). Однако возникновение спиралевидного растрескивания изометрических частиц при высыхании можно объяснить также синерезисом [11], который вызывает образование полостей в геле. Полости, образующиеся в результате синерезиса, должны располагаться по спирали или в виде разорванного круга, поскольку при высыхании геля диффузия молекул воды происходит от центра к краям изометрической частицы (рис. 2).

Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что все состаренные феррогели содержат значительно меньше как связанной, так и интермицеллярной воды, по сравнению со свежесажженным феррогелем. Наибольшая потеря воды при старении наблюдается в системах Fe/Pb<sup>2+</sup> и Fe/Cd<sup>2+</sup>. Наиболее близка в этом отношении к свободному от сорбата феррогелю система Fe/Cr<sup>3+</sup>, что, по-видимому, объясняется близостью характеристик ионов Fe<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> (заряд и ионный радиус [8]). Система Fe/Cu<sup>2+</sup> и Fe/Ni<sup>2+</sup> также очень близки друг к другу, что можно объяснить сходством соответствующих характеристик катионов Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Резкое снижение содержания воды в системах Fe/Pb<sup>2+</sup> и Fe/Cd<sup>2+</sup>, вероятно, объясняется тем, что заполняющие поверхность сорбированные катионы Pb<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> обладают низким зарядом и большими радиусами, вследствие чего они менее гидратированы, чем другие сорбированные катионы. Ранее нами было установлено [9], что при старении и высушивании феррогелей, полученных вышеописанным способом, всегда получается гематит. Катионы Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>, очевидно, не мешают образованию гематита (рис. 3а), тогда как катионы Pb<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> способствуют образованию примеси гётита при кристаллизации (рис. 3б). Несколько уширенные пики на дифрактограммах свидетельствуют о высокой дисперсности образующихся оксидов.

Таблица 3. Состав выдержанных ОГ Fe(III) с сорбированными ЦМ, [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·yH<sub>2</sub>O]·xH<sub>2</sub>O

Содержание воды	Состав системы						
	Fe/0 св. <sup>1</sup>	Fe/0	Fe/Cu <sup>2+</sup>	Fe/Ni <sup>2+</sup>	Fe/Pb <sup>2+</sup>	Fe/Cr <sup>3+</sup>	Fe/Cd <sup>2+</sup>
	Продолжительность выдержки, суток						
	0	582	827	951	964	979	991
x*	155,76	73,92	62,10	59,70	36,17	76,54	30,04
y**	1,07	1,62	0,74	0,82	0,71	1,02	0,51
x+y	156,82	75,54	62,84	60,51	36,88	77,56	30,54

\* x - количество H<sub>2</sub>O, отщепляющееся при сушки до постоянной массы при 110<sup>0</sup>С; \*\* y - количество H<sub>2</sub>O отщепляющееся при прокалке

<sup>3</sup> Авторы благодарят д.г.-м.н., проф., В.И. Ракина из института геология КомиНЦ УрО РАН за обсуждение наблюдаемого явления

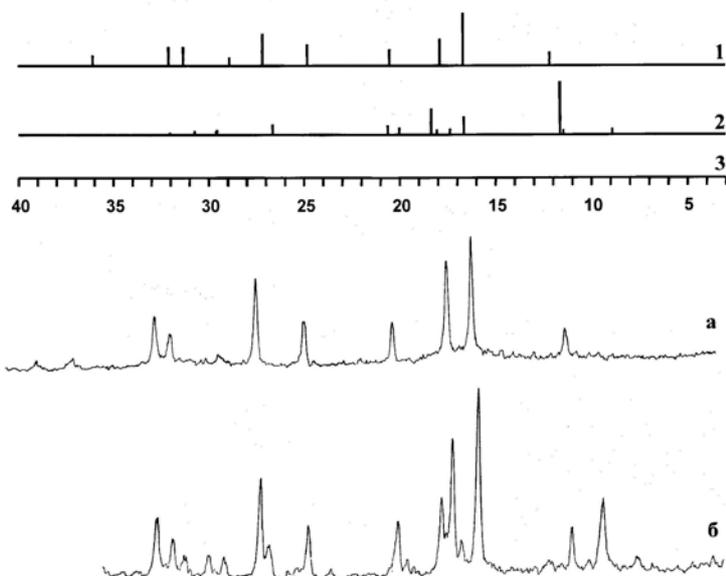


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оксигидроксидов железа(III) с примесью катионов ЦМ, состаренных в 0.25М растворе NaCl в течение 1.5-3 лет.

1 - образцовая дифрактограмма гематита; 2 - образцовая дифрактограмма гётита; 3- линейка, показывающая величины углов отражения: а - типичная дифрактограмма для экспериментальных образцов, кристаллизация по типу гематита (1): Fe/0, Fe/Cu<sup>2+</sup>, Fe/Ni<sup>2+</sup>, Fe/Cd<sup>2+</sup>; б - типичная дифрактограмма для экспериментальных образцов, кристаллизация по типу гематита (1) с примесью гётита (2): Fe/Pb<sup>2+</sup>, Fe/Cr<sup>2+</sup>

## Заключение

Феррогели с сорбированными катионами ЦМ в результате старения в вышеуказанных условиях полностью кристаллизуется с образованием гематита или гематита с примесью гётита. Этим объясняется снижение  $K_n$  ГГ [4], а также снижение  $pH_{ТНЗ}$ . Несмотря на высокую, по-видимому, дисперсность образующихся оксидов, кристаллизация всё же, вероятно, сопровождается уменьшением удельной поверхности оксигидроксида.

## Список литературы

1. Печенюк С.И., Семушин В.В., Кашулина Т.Г. Старение оксигидроксидных сорбентов, насыщенных катионами цветных металлов// Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т.11 Вып. 4. С.633-669.
2. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Кузьмич Л.Ф., Касиков А.Г. Попова Р.А., Залкинд О.А. Оксигидраты, полученные быстрым гидролизом концентрированных растворов солей Fe(III)// Журн.неорг. химии. 1985. Т.30. № 2. С.311-316.
3. Печенюк С.И., Семушин В.В. Сорбционные свойства свежесозревших алюмогелей// Изв. РАН. Серия хим. 2003. №1. С.60-64.
4. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах// Наука. Ленинград. 1991, С. 248.
5. Печенюк С.И., Калинкина Е.В. Сорбционные свойства цирконогелей// Изв.АН, Сер. хим. 1996. № 11. С. 2653-2657
6. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидов металлов при старении в растворах электролитов.// Журн. неорган. химии. 2000. Том 45. № 9. С.1462-1467.

7. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов // Изв. АН. Сер. хим. 1999. №2. С.229-237.

8. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений, Издательство «Химия», Ленинград, 1983, 390 с.

9. Печенюк С.И., Михайлова Н.Л., Кузьмич Л.Ф., Макарова Т.И. Физико-химические исследования ксерогелей оксигидроксидов железа(III), хрома(III), и индия(III). // Журн. неорган. химии. 2003. Том 48. № 2. С.1255-1265.

10. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Белканова М.Ю., Потёмкин В.А. Направление структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов // Журн. структурн. химии. 2006. Том 47. № 1. С.146-151.

11. Scherer G.W. Structure and properties of gels // Cement and Concrete Research. 1999. V.29. P.1149-1157.