

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.1:546.723

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕЖЕОСАЖДЕННОГО ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ. ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРА И СОСТАВ ОСАДКОВ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. О. Д. Линников^{1,*}, И. В. Родина¹, Г. С. Захарова¹, К. Н. Михалев², И. В. Бакланова¹,
Ю. В. Кузнецова¹, А. Ю. Гермов², Б. Ю. Голобородский², А. П. Тютюнник¹, З. А. Фаттахова¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН),
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

²ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН),
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Проведен сравнительный анализ состава и структуры свежесоздаваемых осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8 до и после сорбции на них ионов никеля. Методами ИК-, КР- и мессбауэровской спектроскопии, а также рентгенофазового и термического анализов показано, что осадки, полученные из раствора хлорида железа(III) представляют собой двухлинейчатый ферригидрит с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что сорбция на этих осадках ионов никеля не сопровождается хемосорбцией, т.е. образованием смешанных соединений между железом и никелем. Не происходит также их легирования ионами никеля. Найдено, что дзета-потенциал частиц осадков ферригидрита при pH < 5.4 имеет положительное значение, а при pH > 5.4 становится отрицательным. Точка нулевого заряда частиц осадков соответствует pH 5.4.

Ключевые слова: гидроксид железа(III), ферригидрит, хлорид железа(III), никель, ИК-, КР- и мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый и термический методы анализа, дзета-потенциал

DOI: 10.31857/S0044185622060110, **EDN:** BVRRSP

ВВЕДЕНИЕ

Для очистки природных и сточных вод от нежелательных примесей в качестве сорбентов могут быть использованы гидроксиды ряда металлов и, в том числе, гидроксиды железа(III) [1–5]. Получение последних возможно как в результате гидролиза солей трехвалентного железа:



Так и при подщелачивании их растворов щелочами:



Реакция (1) обычно протекает при небольших концентрациях ионов железа(III) в растворе, когда соли трехвалентного железа используются в качестве коагулянтов при очистке природных и сточных вод от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей [1]. Реакция (2) применяется для осаждения гидроксида железа(III) из концентрированных растворов соответствующих

солей. В обоих случаях процесс образования осадка гидроксида железа(III) сопровождается интенсивной коагуляцией его частиц. По литературным данным размер образующихся по обеим реакциям хлопьев осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет десятки микрон и они представляют собой агрегаты из более мелких первичных аморфных частиц нанометрового размера, химический состав и структура которых не всегда соответствует формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [2–14]. Поэтому используемый в литературе термин “гидроксид железа(III)” является достаточно условным и не отражает реальный состав и структуру этого соединения. Вместо него часто употребляют другие термины: “гидратированный оксид железа(III)”, “оксигидрат железа(III)”, “ферригидрит”, “феррогель” и т.п.

Ранее было показано, что гидроксид железа(III), осажденный из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8, является прекрасным сорбентом для ионов

двухвалентного никеля с высокой сорбционной емкостью по этим ионам [15]. Однако структура и состав образовавшихся осадков гидроксида железа(III) не были исследованы. Поэтому представляет значительный интерес вопрос о том, что же является в данном случае сорбентом, какую структуру и брутто-формулу имеют эти осадки, их свойства. Как уже отмечалось выше, в данном вопросе нет полной ясности, имеющиеся литературные данные очень противоречивы.

Кроме того, в ходе сорбционных экспериментов было обнаружено, что при проведении процесса при pH 7 адсорбционная емкость осадков гидроксида железа(III) падает с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, а при сорбции при pH 8 напротив остается постоянной и не зависит от начальной концентрации ионов железа(III) в растворе [15]. Было предположено, что эти отличия обусловлены различиями в протекании процесса коагуляции (агрегации) частиц осадка гидроксида железа(III) при pH 7 и 8. Однако почему это происходит, не было выяснено. Возможно, их причиной являются отличия в свойствах осадков гидроксида железа(III), осажденных при pH 7 и 8.

В первой части данной работы было также показано, что удаление ионов никеля из раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радускевича [15]. При этом свободная энергия адсорбции не превышает 8 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Тем не менее, строго говоря, это не исключает того, что при сорбции ионов никеля гидроксидом железа(III) наряду с физической адсорбцией может одновременно протекать хемосорбционный процесс, как это имеет место, например, при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом [16]. При этом, если вклад хемосорбции в общий процесс поглощения ионов никеля осадком гидроксида железа(III) является небольшим, то изотерма сорбции будет также с удовлетворительной точностью описываться классическими изотермами адсорбции, как и в случае сорбции ионов хрома(VI) магнетитом [16]. Возможно также легирование осадка гидроксида железа(III) ионами двухвалентного никеля. Подобное наблюдалось в работе [17], где при осаждении гидроксида железа(III) в присутствии ионов кобальта в растворе было обнаружено легирование последними образующегося осадка ферригидри-

та. Целью этой части работы является попытка прояснить все эти неясные моменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и ранее [15], исследования проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) на модельном растворе, содержащем 400 мг/л сульфата натрия. Осадки гидроксида железа(III) для изучения их физико-химических свойств осаждали из модельного раствора гидроксидом натрия (10 г/л) при pH 7 и 8 при начальной концентрации ионов железа(III) в растворе 85.3 мг/л. Для этого в заданный объем модельного раствора (400 мг/л Na_2SO_4), при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой, добавляли расчетное количество концентрированного раствора FeCl_3 (21.3 г/л). После ввода щелочи раствор с образующимся в нем осадком гидроксида железа(III) перемешивали при pH 7 и 8 в течение 1–3-х ч. Затем полученную суспензию фильтровали под вакуумом через плотный стеклянный фильтр марки ПОР 4 (Россия), промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. В ходе осаждения гидроксида железа(III) из растворов с помощью пипетки с фильтрующей насадкой отбирали пробы и в них определяли содержание железа. Эти анализы показали, что уже через 1 мин после ввода щелочи в модельный раствор с хлоридом железа(III) концентрация ионов железа в нем не превышала 0.1 мг/л. Следовательно, снятие пересыщения в растворе при образовании осадка гидроксида железа(III) происходило очень быстро.

Осадки гидроксида железа(III) после сорбции на них ионов никеля были получены в сорбционных экспериментах, методика которых была описана ранее [15]. Эти опыты были проведены при начальной концентрации ионов никеля в модельном растворе 30 мг/л.

Величину pH во всех опытах контролировали с помощью pH-метра АНИОН 4100. При этом электроды pH-метра были постоянно погружены в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Содержание ионов железа(III) в растворе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 8000 фирмы Perkin Elmer (USA-Canada).

Морфологию частиц осадков гидроксида железа(III) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6309 LA фирмы JEOL (Japan) со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU.

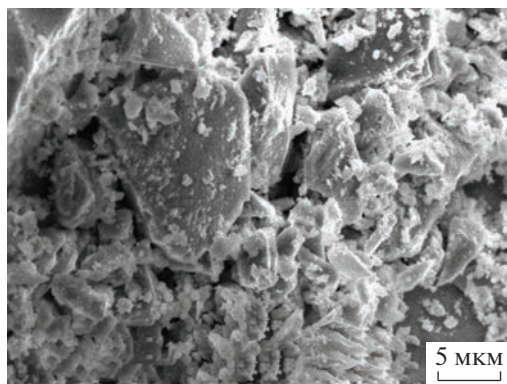


Рис. 1. Микрофотография осадка гидроксида железа(III), осажденного из модельного раствора при pH 7.

Дзета-потенциал частиц осадка гидроксида железа(III) определяли методом электрофоретического рассеяния света с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd.). Для этого в заданный объем модельного раствора при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке вводили требуемое количество раствора FeCl_3 (21.3 г/л). После этого раствор начинали медленно подщелачивать раствором NaOH (10 г/л). После каждого подщелачивания и установления равновесия в растворе, из него отбирали пробы, в которых измеряли дзета-потенциал частиц образовавшегося осадка гидроксида железа(III).

ИК спектр поглощения осадков гидроксида железа(III) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 80 (Брукер) с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) MVP-Pro (Harrick) (материал призмы – алмаз). КР спектры снимали в диапазоне волновых чисел $3200\text{--}50\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex RENISHAW (длина волны $\lambda = 532\text{ нм}$, мощность лазера $P = 0.1\text{--}5\text{ мВт}$).

Термогравиметрический анализ осадков гидроксида железа(III) был выполнен на термоанализаторе STA 449 F₃ Jupiter (Netzsch), совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ (ТГ-ДСК-МС).

Рентгенофазовый анализ осадков производили на рентгеновском дифрактометре STADI-P (STOE, Germany).

Мессбауэровские спектры снимались с использованием спектрометра MC-2201 электродинамического типа в геометрии поглощения с помощью резонансного детектора при температуре 295 К. Источником γ -излучения служил изотоп ^{57}Co с активностью 25 мКи.

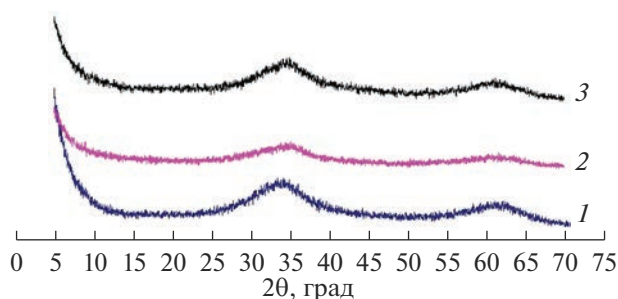


Рис. 2. Дифрактограммы осадков гидроксида железа(III) после сушки на воздухе при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$): 1 – осаждение при pH 7; 2 – осаждение при pH 8; 3 – осаждение при pH 8 в присутствии ионов никеля (30 мг/л) в растворе.

Математическая обработка экспериментальных спектров осуществлялась с использованием программного обеспечения Univem MS. Калибровка сдвигов гамма-резонансных линий проводилась относительно карбонильного α -железа. Подготовка пленок для мессбауэровской спектроскопии проводилась путем осаждения образцов в растворе полистирола (150 мг) в толуоле (600 мкл) с последующим испарением растворителя и полимеризацией полистирола в пленке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пример СЭМ изображения одного из осадков гидроксида железа(III) представлен на рис. 1. Как видно, осадок состоит из очень маленьких агрегированных частиц. Все остальные осадки гидроксида железа(III) имели похожий вид. Внешне это были рыхлые образования темно-коричневого цвета. После фильтрации под вакуумом, промывки дистиллированной водой и сушки на воздухе при комнатной температуре они уплотнялись, становились достаточно твердыми и в несколько раз уменьшались в объеме.

Типичные дифрактограммы осадков приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что дифрактограммы всех трех осадков гидроксида железа(III), независимо от условий их получения, близки между собой. Сорбция ионов никеля на образовавшемся осадке гидроксида железа(III) не оказывает влияния на вид соответствующей дифрактограммы (кривая 3 на рис. 2). На всех дифрактограммах имеются два пика при $33^\circ\text{--}37^\circ$ и $61^\circ\text{--}64^\circ$, характерных для двухлинейчатого ферригидрита [4, 5, 9, 10, 14, 17]. Широкий размытый вид этих пиков указывает на нанометровый размер частиц осадков и их слабую окристаллизованность. Положение данных пиков

практически совпадает для всех полученных осадков, а также согласуется с результатами работ [5, 4, 9, 10, 17]. Следует отметить, что по литературным данным положение этих широких пиков может меняться в зависимости от условий получения осадка ферригидрита, и в ряде случаев вместо двухлинейчатого ферригидрита может образовываться шестилинейчатый, имеющий не два, а шесть размытых пиков [9, 13, 14]. Химический состав ферригидрита также может сильно различаться: $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [2, 5, 7–14]. Часто данное соединение описывают общей формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 1$) и называют феррогелем, аморфным или гидратированным оксидом железа(III), гидроксидом железа(III) и т.п. [5–14]. На наш взгляд, последнее название является более правильным и обобщающим, так как обозначает малорастворимый осадок, выпадающий при подщелачивании растворов солей железа(III), а также при подщелачивании и аэрации воздухом (окислении) растворов солей железа(II). Внешне все образующиеся осадки выглядят практически одинаково, и только детальные исследования могут выявить различия в их химическом составе и структуре. В нашем случае выпадающий осадок гидроксида железа(III) представляет собой двухлинейчатый ферригидрит.

На рис. 3 показаны результаты термического анализа образовавшихся осадков гидроксида железа(III) (двухлинейчатого ферригидрита), которые были получены осаждением в модельном

растворе как без ионов никеля (рис. 3а), так и при их присутствии в нем (30 мг/л, рис. 3б).

Как видно, при нагревании в интервале температур 80–400 °С для обоих образцов наблюдается убыль массы примерно на 25%, которая обусловлена, как показала масс спектроскопия, одновременным удалением воды (МС-кривая $m/z = 18$ а. е. м.) и диоксида углерода (МС-кривая $m/z = 44$ а. е. м.). Убыль массы происходит одноступенчато, без ярко выраженных скачков и описывается эндоэффектами при температурах 144 и 140 °С (ДСК-кривые для pH 7 и 8 соответственно). Наблюдаемое выделение углекислого газа обусловлено, по-видимому, с одной стороны, его десорбцией с образцов, а с другой — термическим разложением возможной небольшой примеси гидрокарбоната железа(III) FeHCO_3 . Это соединение могло образоваться в процессе осаждения гидроксида железа(III) раствором NaOH, так как последний в качестве примеси всегда обычно содержит соду Na_2CO_3 , а также в результате поглощения раствором углекислого газа из воздуха в ходе эксперимента. Экзоэффекты, наблюдаемые при температурах 453 и 542 °С, соответствуют процессу кристаллизации гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что подтверждено рентгенофазовым анализом осадков после термоанализа. Учитывая величину убыли массы (~25%), полученным осадкам можно приписать две возможные брутто-формулы: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Однако характер изменения ТГ-кривых свидетельствует о том, что наиболее вероятной брутто-формулой является, видимо, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В противном случае образование и последующее

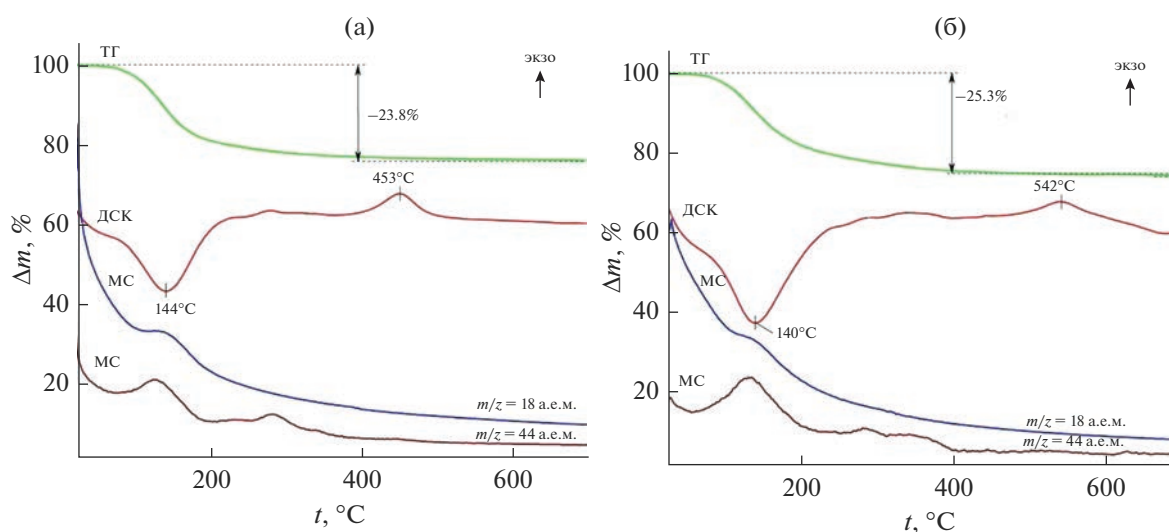


Рис. 3. ТГ-, ДСК- и МС-кривые осадков гидроксида железа(III), осажденных из модельного раствора: (а) при pH 7, без ионов никеля в растворе и (б) при pH 8, в присутствии ионов никеля (30 мг/л). Δm — изменение массы осадка; t — температура, °С.

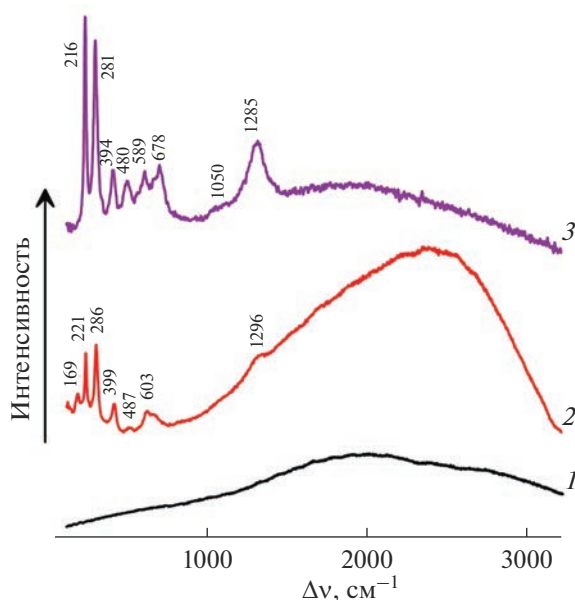


Рис. 4. КР спектры осадка гидроксида железа(III), полученного при pH 8: 1 – съемка при $P = 0.1$ мВт (продолжительность съемки – 120 с); 2 – съемка при $P = 1$ мВт (продолжительность съемки – 10 с); 3 – съемка при $P = 5$ мВт (продолжительность съемки – 10 с).

выделение воды из OH-групп при дегидратации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходило бы при более высоких температурах и должно было сопровождаться ступенчатым изменением массы осадков. Чтобы проверить это предположение, было дополнительно проведено исследование осадков с использованием КР- и ИК-спектроскопии (рис. 4 и 5).

На рис. 4 показан КР спектр осадка гидроксида железа(III), снятый при разной мощности облучающего лазера. Видно, что с увеличением мощности лазера (P) наблюдается изменение вида получаемого КР спектра. Если при $P = 0.1$ мВт спектр представляет собой кривую, на которой не фиксируется ни одной линии (рис. 4, кривая 1), то при мощности лазера 1 и 5 мВт (рис. 4, кривые 2 и 3) вид спектра меняется. Так, при $P = 1$ мВт в КР спектре появляются линии, которые соответствуют гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): 221 и 487 см^{-1} (A_{1g}), 286, 399, и 603 см^{-1} (E_g), 1296 см^{-1} (вторая гармоника). Наблюдаемый при этом подъем фона в диапазоне волновых чисел 1500–2700 см^{-1} скорее всего связан с колебаниями CO_3^{2-} и их обертонами. Отметим, что результаты термоанализа (см. выше) также показали наличие в составе осадков небольших количеств карбонатов (рис. 3).

При дальнейшем увеличении мощности лазера до 5 мВт (рис. 4, кривая 3) в КР спектре уже более четко наблюдаются линии, которые относятся к

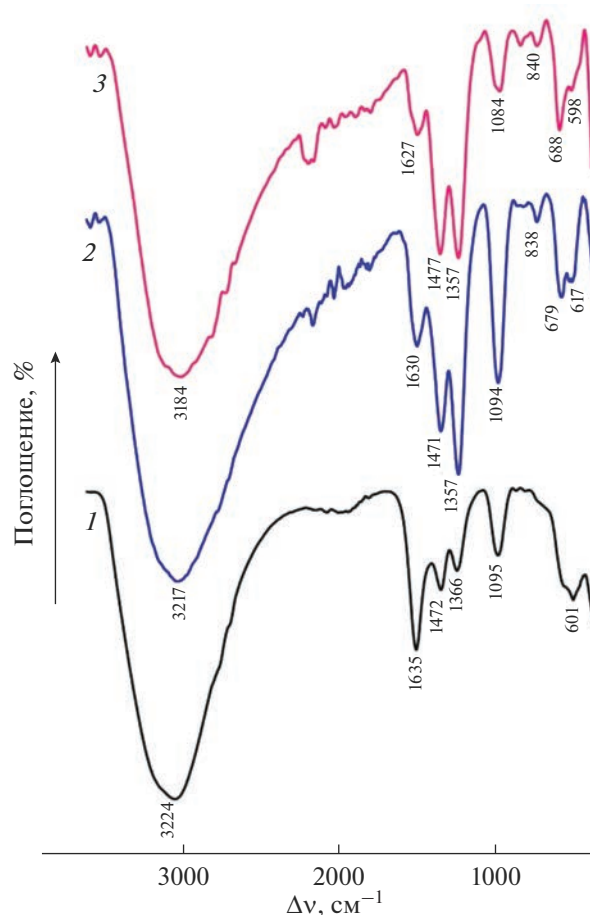


Рис. 5. ИК спектры осадков гидроксида железа(III): 1 – влажный осадок, осажденный при pH 7; 2 и 3 – образцы после сушки на воздухе при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$): 2 – осадок, осажденный при pH 8, после сорбции на нем ионов никеля (30 мг/л); 3 – осадок, осажденный при pH 8.

гематиту: 216 и 480 см^{-1} (A_{1g}), 281, 394 и 589 см^{-1} , 1285 см^{-1} (вторая гармоника). Кроме того, появляется мода при 678 см^{-1} . Можно предположить, что эта линия соответствует колебанию A_{1g} оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит). Таким образом, съемка КР спектра при малой мощности лазера (0.1 мВт) не зафиксировала линии, характерные для OH-групп, которые должны входить в состав осадка, если он соответствует брутто формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Добавим, что разложение ферригидрита с ростом мощности лазера при снятии КР спектров ранее обнаружили в [18], а в работе [19] показано, что с увеличением мощности лазера при снятии КР спектров порошков магнетита происходит его трансформация в маггемит и гематит.

ИК спектры полученных осадков гидроксида железа(III) показаны на рис. 5.

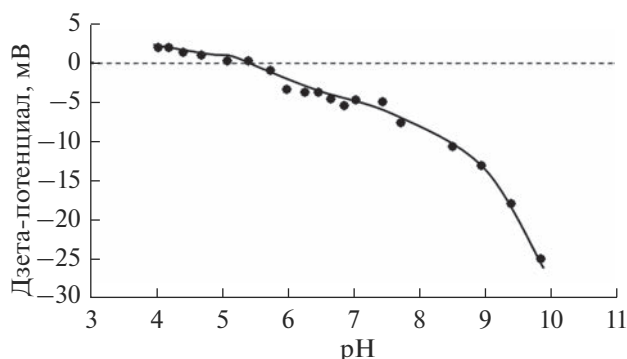


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала частиц гидроксида железа(III) от pH модельного раствора.

Из рис. 5 видно, что ИК спектры осадков гидроксида железа(III), полученных в разных условиях, близки между собой. В ИК спектре влажного образца (кривая 1 на рис. 5) не наблюдается существенных отличий от спектров сухих образцов (кривые 2 и 3 на рис. 5). Сорбция ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) не оказывает существенного влияния на форму спектров. Так, на всех трех спектрах имеются широкие полосы при $3184\text{--}3224\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям молекул воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$. При $1627\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ регистрируются деформационные моды молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Валентные асимметричные и симметричные колебания $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ проявляются в виде полос при $1471\text{--}1477$, $1357\text{--}1359$ и $1084\text{--}1095\text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания $\delta(\text{CO}_3^{2-})$ — при $838\text{--}840\text{ см}^{-1}$ соответственно. Ни в одном из спектров не обнаружено интенсивной узкой полосы в районе $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, принадлежащей валентным колебаниям ОН-группы, не входящей в состав молекул воды. Таким образом, на основании данных термического анализа, КР- и ИК спектроскопии можно заключить, что образующийся в наших экспериментах осадок гидроксида железа(III) имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Чтобы не было путаницы, ниже в тексте мы будем по-прежнему называть образовавшийся в наших экспериментах осадок гидроксидом железа(III), имея в виду, что он представляет собой двухлинейчатый ферригидрит и имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Зависимость дзета-потенциала частиц осадка гидроксида железа(III) от pH раствора показана на рис. 6.

Как видно из рис. 6, дзета-потенциал частиц осадка гидроксида железа(III), образовавшихся в наших экспериментах при $\text{pH} < 5.4$ имеет поло-

жительное значение, а при $\text{pH} > 5.4$ становится отрицательным. Точка нулевого заряда соответствует $\text{pH} 5.4$, что значительно отличается от данных работ [13, 20], где pH точки нулевого заряда для частиц ферригидрита был равен 8.4 и 8.8 соответственно. Наблюдаемое расхождение мы связываем с присутствием сульфат-ионов в модельном растворе.

Рост по абсолютному значению величины отрицательного заряда частиц осадка гидроксида железа(III) при $\text{pH} > 5.4$ позволяет объяснить обнаруженное ранее в [15] при $\text{pH} 7$ снижение адсорбционной емкости осадков гидроксида железа(III) с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе и напротив ее постоянство при $\text{pH} 8$. Как уже упоминалось выше, оно, возможно, связано с тем, что процесс коагуляции частиц осадка гидроксида железа(III) при $\text{pH} 7$ и 8 протекает по-разному. Так, из теории коагуляции Смолуховского следует, что чем больше начальная концентрация частиц осадка в растворе (что в нашем случае эквивалентно повышению начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе), тем сильнее они коагулируют и, очевидно, тем меньше удельная поверхность осадка после завершения процесса коагуляции (из-за внутреннего перекрывания поверхностей частиц, составляющих осадок). Известно также, что высокий дзета-потенциал частиц твердой фазы препятствует их коагуляции. Следовательно, вследствие того, что дзета-потенциал частиц при $\text{pH} 7$ по абсолютной величине меньше, чем при $\text{pH} 8$, процесс коагуляции частиц осадка гидроксида железа(III) при $\text{pH} 7$ будет протекать более интенсивно, чем при $\text{pH} 8$. Это, в свою очередь, приведет к тому, что осадок гидроксида железа(III), полученный при $\text{pH} 7$ будет более агрегированным по сравнению с осадком, осажденным при $\text{pH} 8$, и его удельная поверхность будет падать с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе. Осадок же гидроксида железа(III), осажденный при $\text{pH} 8$, из-за высокого значения дзета-потенциала его частиц, коагулирует слабо и поэтому его удельная поверхность практически не меняется с изменением начальной концентрации ионов железа(III) в растворе.

Как уже упоминалось, полученные в первой части данной работы экспериментальные данные пока не позволяют полностью исключить возможность протекания хемосорбционного процесса при сорбции ионов никеля осадком гидроксида железа(III). Этот процесс может привести, например, к образованию некоторых количеств феррита никеля в осадке или к частичному заме-

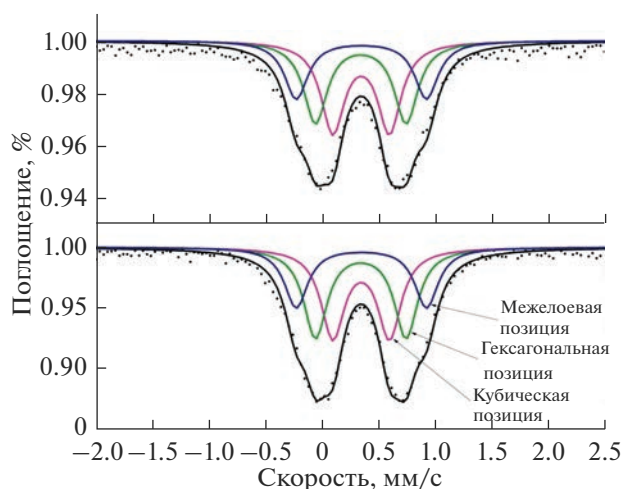


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe в гидроксиде железа(III): (а) сорбция при pH 8 в присутствии ионов никеля (30 мг/л) в растворе; (б) осаждение при pH 8.

щению ионов железа(III) ионами никеля в структуре гидроксида железа(III). Возможно также образование твердого раствора за счет внедрения части ионов никеля в структуру осадка. Так, при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: обычная адсорбция и хемосорбция [16]. Последняя сопровождается окислением железа(II) в магнетите до железа(III) и восстановлением ионов хрома(VI) до хрома(III) с образованием в поверхностном слое (или на его поверхности) маггемита и ряда других соединений, в том числе смешанных соединений хрома(III) с железом [16]. Нечто подобное может иметь место и в нашем случае. Например, при соосаждении ионов кобальта с гидроксидом железа(III) при подщелачивании раствора хлорида железа(III) методом мессбауэровской спектроскопии было обнаружено легирование ионами кобальта частиц образующего двухлинейчатого ферригидрита, аналогичного нашему [17]. По-видимому, этот метод анализа наиболее чувствителен к небольшим изменениям структуры осадка гидроксида железа(III) при внедрении в него посторонних ионов. В связи с этим, полученные в работе образцы осадков гидроксида железа(III) были исследованы также данным методом. Измерения были сделаны при комнатной температуре (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что оба спектра осадков практически совпадают между собой. У них не обнаружено никаких отличий. На обоих мессбауэровских спектрах ^{57}Fe каждый расчетный дублет (цветные линии) соответствует одной из позиций атомов железа: кубической, гексагональной или

межслоевой. Сплошная линия, проходящая через экспериментальные точки, — расчетный спектр, представляющий суперпозицию трех дублетов. Полученные спектры количественно и качественно согласуются с данными [17] для чистого двухлинейчатого ферригидрита (см. рис. За работы [17]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные физико-химические исследования с использованием ИК-, КР- и мессбауэровской спектроскопии, а также рентгенофазового и термического методов анализа показали, что осаждающиеся из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8 осадки гидроксида железа(III) представляют собой двухлинейчатый ферригидрит с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сорбция ионов никеля на этих осадках не сопровождается хемосорбцией, т.е. образованием смешанных соединений между железом и никелем. Не происходит также их легирование ионами никеля.

Дзета-потенциал частиц осадков гидроксида железа(III), осажденных из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л), при pH < 5.4 имеет положительное значение, а при pH > 5.4 становится отрицательным. Точка нулевого заряда частиц осадков соответствует pH 5.4.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ (темы № AAAA-A19-119031890025-9 и AAAA-A19-119031890029-7) и ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН (тема “Функция” № AAAA-A19-119012990095-0), а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-48-660038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
2. Егоров Ю.В. Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат. 1975. 200 с.
3. Печенюк С.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. В. 4. С. 711–733.
4. Yang R., Tao J., Huang Q., Tie B., Lei M., Yang Y., Du H. // J. Soil and Sediments. 2019. V. 19. P. 1319–1327. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2140-y>
5. Liu J., Zhu R., Ma L., Fu H., Lin X., Parker S.C., Molinari M. // Geoderma. 2021. V. 383. P. 114799. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114799>
6. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Назирмадов Б. // Журн. физической химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1653–1657.
7. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 158 с.

8. Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск. УрО АН СССР. 1990. 246 с.
9. Jambor J.L., Dutrizac J.E. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 7. P. 2549–2585.
10. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Залкинд О.А., Кузьмич Л.Ф. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311–316.
11. Cornell R.M., Giovanoli R., Schneider W. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 46. № 2. P. 115–134.
12. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горишков А.И., Пермилова Л.П., Балашова В.В. // Известия Академии наук СССР. Серия геологическая. 1973. № 4. С. 23–33.
13. Masina C.J., Neethling J.H., Oliver E.J., Ferg E., Manzini S., Lodya L., Mohlala P., Ngobeni M.W. // Thermochemica Acta. 2015. V. 599. P. 73–83.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.018>
14. Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Manceau A. // Clay Miner. 1993. V. 28. P. 185–207.
15. Линников О.Д., Родина И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т.58. N 6. С. 574–582.
16. Линников О.Д. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 115–140.
<https://doi.org/10.31857/S0044185621020078>
17. Столяр С.В., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С., Баюков О.А., Балаев Д.А., Дубровский А.А., Красиков А.А., Ладыгина В.П., Воротинов А.М., Волочаев М.Н. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. В. 3. С. 538–545.
18. Hanesch M. // Geophysical Journal International. 2009. V. 177. P. 941–948.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>
19. de Faria D.L., Venâncio Silva S., and de Oliveira M.T. // Journal of raman spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
20. Villalobos M., Antelo J. // Re. Int. Contam. Ambie. 2011. V. 27. № 2. P. 139–151.