

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ОЛОВА (IV), МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

ДИМОВА Людмила Михайловна

кандидат химических наук, доцент

ГРАЧЁВА Марина Павловна

бакалавр 4 курс

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

г. Иркутск, Россия

Данная работа посвящена синтезу и изучению модифицированных сорбентов на основе фосфата олова (IV). Изучено влияние модификатора оксиэтилидендифосфоновой кислотой на сорбционную способность ионитов. Полученные образцы исследованы комплексом физико-химических методов анализа (рентгеноструктурным анализом, ИК-спектроскопией, термогравиметрией, потенциометрией). Представлены данные об ионообменных свойствах полученных образцов при сорбции катионов щелочных и переходных металлов.

Ключевые слова: фосфат олова (IV); модификатор; оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК); сорбционные свойства.

Гидратированные оксиды и фосфаты элементов IV давно пристально изучаются как весьма перспективные материалы, используемые в процессах сорбционной очистки от ионов щелочных металлов. Среди свойств этих материалов можно отметить химическую, термическую и радиационную стойкость, а также высокую селективность по отношению к щелочным металлам. Селективность таких сорбентов, в частности фосфаты олова, определяется геометрической структурой матрицы и природой функциональных групп на поверхности сорбента.

Удорожание нефтяных кейсов, дестабилизация нефтяного рынка, а также высокая потребность России в щелочных металлах требует пересмотра существующих подходов к разработке нефтяных месторождений. Одним из таких ценных ресурсов является литий. Развитие технологий, увеличение спроса и полное отсутствие добычи этого элемента в России делают его наиболее востребованным. В настоящее время в нефтегазовой отрасли данное ценное сырье не извлекается, а вместе с водой закачивается в систему поддержания пластового давления (ППД).

Целью данной работы явился синтез и изучение ионообменных свойств модифици-

рованного фосфата олова (IV). Оценка возможности разделения щелочных металлов с помощью полученного ионообменника.

В связи с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи: синтезировать фосфат олова (IV), модифицированного ОЭДФК, изучить сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к катионам щелочных металлов; комплексом физико-химических методов исследовать особенности строения полученных сорбентов; на базе полученного исследования, предложить методику по разделению щелочных металлов.

Как было сказано ранее, в пластовых водах содержится большое количество щелочных металлов и на сегодняшний день наша основная задача найти ионообменники, которые могут разделять и концентрировать щелочные металлы, в частности Li. Для этого синтезированы образцы фосфата олова (IV) с модификатором ОЭДФК. При синтезе фосфата олова низкотемпературным осаждением использовали 9М фосфорную кислоту, хлорид олова (IV), для увеличения сорбционной способности нами было решено использовать в качестве модификатора ОЭДФК, которая является хорошим комплексообразователем

для щелочных металлов и подобна по структуре фосфорной кислоте, затем полученный комплекс вливали в воду, оставляли на 18 ч. созреть гель. После чего отмывали до pH 3, сушили и гранулировали. При синтезе фосфата олова (IV) методом высокотемпературного осаждения использовали 12М фосфорную кислоту, хлорид олова и модификатор ОЭДФК. Время синтеза составляло 56 ч. при температуре 113°C. Для сорбентов, полученных прямым синтезом, соотношение фосфор к олову оставался постоянным равным 3, а для высокотемпературных, соотношение фосфор к олову составляло 10, концентрация модификатора варьировалась от синтеза к синтезу.

Содержания фосфора и олова в сорбентах определяли фотометрическим методом, после сплавления образцов. Олово определяли с кверцетином в бутаноле. Определение

фосфора проводили по образованию молибденово-ванадиевого комплекса. Выход сорбентов составил 85%.

Изучена сорбционная способность полученных образцов. Условия сорбции. время сорбции 12 часов, pH=3, соотношение ТВ:жид=100. По результатам сорбции установлено, что процент извлечения для калия – от 40%-90%, натрия – от 10%-40% и лития – от 0%-7%.

Из литературных данных известно, что минерализация пластовых вод составляет 400 г\л, а содержания лития в них 500 мг\л. Поэтому нами были смоделированы системы с общей минерализацией 80 г/л, содержания: лития-32 г/л, натрия -4.44 г/л, калия – 7,7 г/л. Результаты сорбции представлены в таблице 1. Из которой видно, что полученные сорбенты смогут извлекать калий и натрий из растворов, при этом содержание лития останется неизменным.

Таблица 1

СОРБЦИЯ КАЛИЯ, НАТРИЯ, ЛИТИЯ

№	Способ получения	Li ⁺		Na ⁺		K ⁺	
		E%Li ⁺	K _d Li ⁺	E%Na ⁺	K _d Na ⁺	E%K ⁺	K _d K ⁺
1	п\о	8	9	21	26	89	2265
2	п\о	9	10	11	10	90	3454
3	п\о	8	7	15	16	94	167
4	п\о	3	3	26	47	93	1322
5	п\о	7	8	40	68	91	1085
6	п\о	5	7	32	47	87	690
7	в\т -о	3	3	32	47	87	690
8	в\т -о	4	4	34	52	91	1085
9	в\т -о	6	7	34	52	90	915
10	в\т -о	3	3	32	47	89	789

*п/о- прямое осаждение

*в/т-о-высокотемпературное осаждение

Кроме этого нами проведен эксперимент по извлечению этих же металлов сорбентами, полученные ранее в нашей лаборатории, с дру-

гими модификаторами (таблица 2). Как видно из анализа данных процент извлечения калия несколько ниже, чем у наших сорбентов.

СОРБЦИЯ КАЛИЯ, НАТРИЯ И ЛИТИЯ ОБРАЗЦАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ОЛОВА (IV), МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ
(общая минерализация составляет 80 г/л, содержания:
лития-32 г/л, натрия -4.44 г/л, калия – 7,7 г/л)

№	модификатор	Способ Получения	Li ⁺		Na ⁺		K ⁺	
			E%Li ⁺	K _d Li ⁺	E%Na ⁺	K _d Na ⁺	E%K ⁺	K _d K ⁺
1	Лимонная кислота	прямое осаждения	2	2	41	71	76	325
2	Уксусная кислота	прямое осаждения	4	4	16	20	58	142
3	Борная кислота	прямое осаждения	12	13	25	33	52	112
4	Ацетат меди	прямое осаждения	4	4	40	70	50	100
5	Ацетат никеля	прямое осаждения	2	2	33	50	64	183
6	Ацетат свинца	прямое осаждения	10	11	50	100	70	240
7	Ацетат кобальта	прямое осаждения	8	8	8	9	64	183
8	Оксид титана	прямое осаждения	4	4	34	50	57	137

Полученные ионообменники хорошо подвергаются регенерации. Для полного извлечения достаточно двухкратной десорбции 0,1н соляной кислотой, а использовать сорбент можно несколько раз, как минимум три. Синтезированные образцы фосфата олова (IV) были исследованы физико-химическими методами: рентгеноструктурным анализом, ИК-спектроскопией, термогравиметрией, потенциометрией.

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы, полученные высокотемпературным осаждением (7-10) – являются кислотными кристаллическими фосфатами (рис.1) состава Sn(HPO₄)₂·2H₂O, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности соответствуют литературным данным, относящиеся к моноклинной сингонии с параметрами решетки (a = 8,20 Å; b = 5,02 Å; c = 16,74 Å; β = 110,2°).

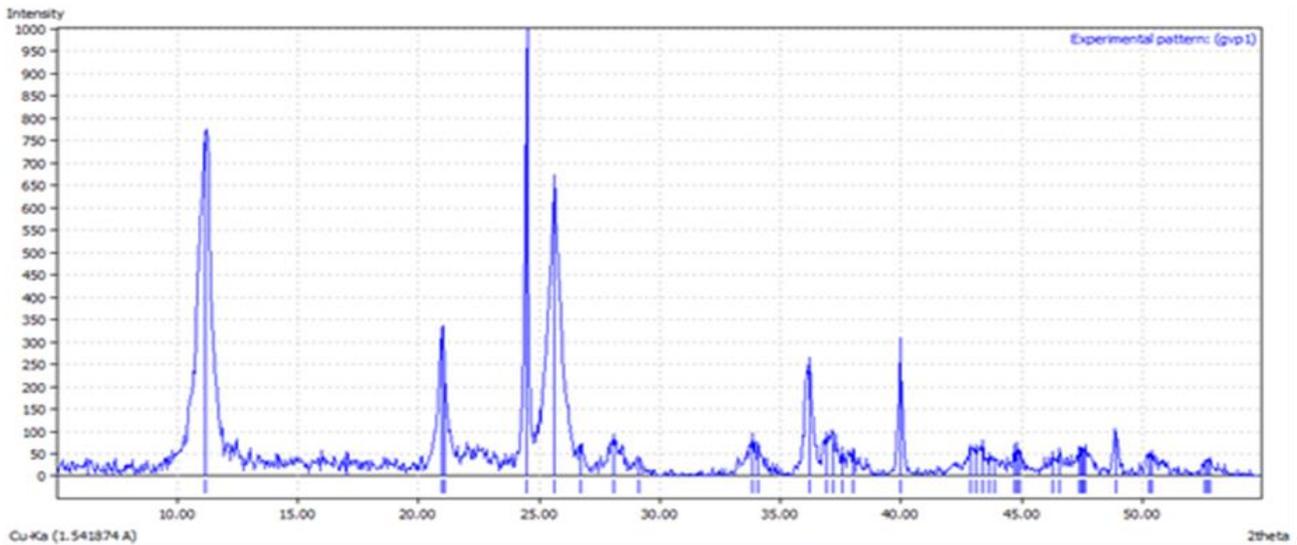


Рисунок 1. Рентгеновский спектр фосфата олова (IV) для образца № 7

Термогравиметрический анализ проводился в интервале температур от 0 до 1000°C. На рисунке 2 представлен аморфный образец № 3. На рисунке 3 – кристаллический № 7. На кривой ионного представлен масс спектр воды. Где наблюдаются два эффекта. Первый эффект в области 120°C – который обусловлен потерей

адсорбционной и кристаллизационной воды, а второй находится в области 450°C – связан с потерей конституционной воды, а при дальнейшем увеличении температуры идет перестройка структуры от гидрофосфата к пирофосфату олова. Данные по тепловым эффектам подтверждают происходящие процессы.

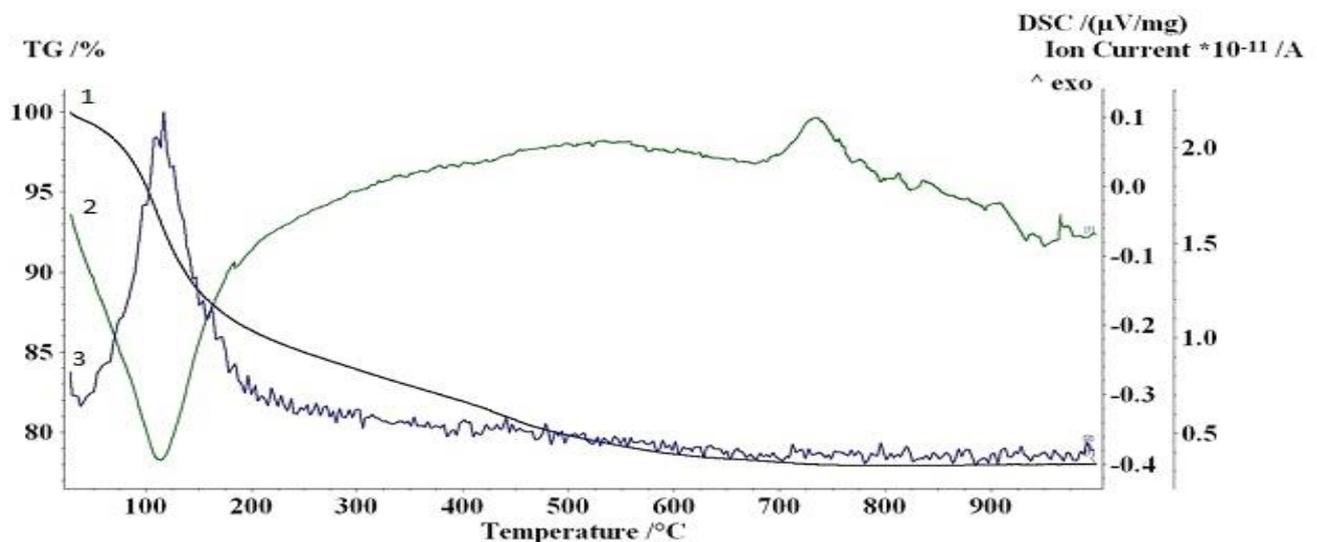


Рисунок 2. Термоаналитические кривые – ТГ(TG)1 – кривая потери веса, ДСК (DSC2 – кривая тепловых эффектов, 3 – кривая ионного тока H₂O для сорбента № 3

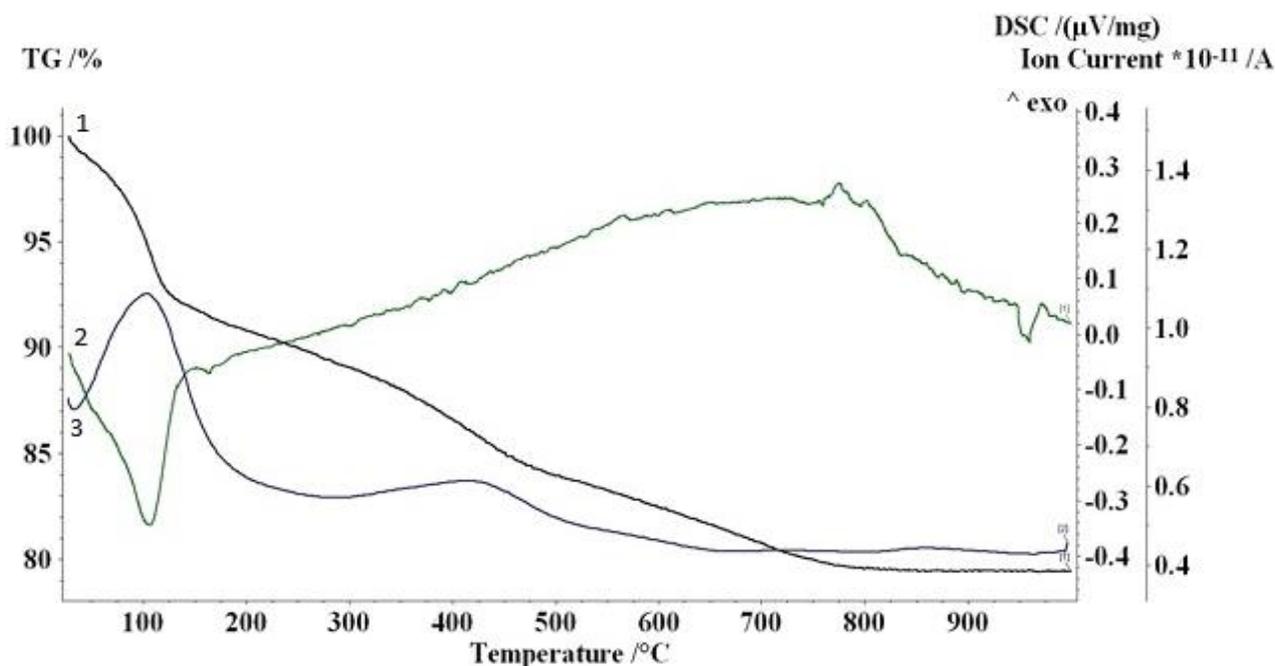


Рисунок 3. Термоаналитические кривые – ТГ(TG)1 – кривая потери веса, ДСК (DSC) 2- кривая тепловых эффектов, 3- кривая ионного тока H_2O для сорбента № 7

Методом ИК-спектроскопии были сняты спектры полученных образцов. Спектры полученных образцов идентичны, на рис.4 представлены ИК-спектры для образцов(3) и (7). Спектры сняты в вазелиновом масле и в КВr. На спектрах зарегистрированы пики, характерные для фосфата олова (IV): широкая интенсивная полоса с максимумом 3300 см^{-1} соответствует валентным колебаниям OH-групп аниона. Деформационным колебаниям групп P-OH соответствует полоса, проявляющаяся в виде пика при 1240 см^{-1} . Обертон деформационного колебания представляет собой полосу с максимумом при 2400 см^{-1} . К

внутренним колебаниям фосфатной группы относятся полосы с максимумами при 1100 , 1040 , 970 и 520 см^{-1} . Первые две полосы характеризуют симметричные и антисимметричные колебания связей P-O, координированной относительно протона. Деформационные колебания фосфатной группы и групп Sn-O проявляются при 520 см^{-1} . Деформационные колебания гидроксильных групп кристаллогидратной воды наблюдается в области 1630 см^{-1} . Валентным колебаниям этих групп соответствуют два узких пика при 3560 см^{-1} и 3490 см^{-1} относящиеся к антисимметричным и симметричным колебаниям.



Рисунок 4. ИК-спектр сорбента № 3 и № 7 на основе фосфата олова, модифицированного ОЭДФК

Кислотно-основные свойства фосфатов металлов являются основными параметрами для их применения в качестве ионообменника. Для установления количества и типа функциональных групп входящих в состав полученных сорбентов, а также рабочей области рН процесса сорбции использован метод потенциометрического титрования способом отдельных навесок. Значения рК для модифицированных ОЭДФК образцов колеблются от 2,2 до 3,2. Из этого следует, что исследуемые образцы являются слабокислотными катионитами. Статическая обменная емкость (СОЕ, мг-экв/г) – это количество активных центров задействованных в сорбенте, соответственно, чем выше величина

СОЕ, тем лучше идет процесс сорбции. Статическая обменная емкость для всех образцов сорбентов изменяется в пределах от 5,0 до 9,0. Полученные данные хорошо согласуются с литературными для неорганических сорбентов. Определение удельной поверхности определяли с помощью метиленового синего, методом обратного фотометрирования. Удельная поверхность изменяется от 147 до 184 м²/г. Механизм лежащий в основе сорбции ионно-обменный, а введенный модификатор может расширить эти возможности.

Многообразие неорганических ионитов практически неисчерпаемо, поэтому изученные сорбенты позволяют расширить круг их использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вахромеев А.Г. Закономерности формирования и концентрация освоения промышленных рассолов (на примере юга Сибирской платформы): дис. ... доктора геолого-минералогических наук. Российская академия наук. Сибирское отделение. Институт земной коры. – Иркутск, 2009. – С. 250-261.
2. Литвиненко В.И. Эколого-технологические основы комплексной переработки пластовых вод нефтяных месторождений (на примере Тимано-Печерской нефтегазоносной провинции): дис. ... доктора технических наук. Научно-исследовательский и проектный институт Печорнипинефть. – М., 2000. – 353 с.
3. Ярославцев А.Б., Зоннтаг Р. Структура фосфатов четырехвалентных элементов // Журн. неорг. хим. – 1997. – Т. 42. – С. 29-34.
4. Alberti G., Constantino U. Gregorio F., Torracca E. Crystalline insoluble acid of tetravalent metals. III. Preparation and ion exchange properties of cerium (IV) phosphates of various crystallinities // Journ. inorg. nucl. chem. 1968. V. 30. № 4. P. 295.