Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Удмуртский государственный университет»

Антонова Александра Сергеевна

СОРБЦИОННЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОНАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ (ГИДР)ОКСИДОВ

ЖЕЛЕЗА(Ш), АЛЮМИНИЯ(III) И МАРГАНЦАЦУ)

02.00.01 - Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Корнев В.И.

Ижевск - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Список условных обозначений и сокращений 12

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 13

1.1 Общая характеристика (гидр)оксидов железа(Ш), алюминия(Ш) и

марганца(ІУ) 13

1.2 Химия поверхности (гидр)оксидов железа(ІІІ), алюминия(ІІІ) и

марганца(ІУ) 21

1.2.1 Описание двойного электрического слоя на границе (гидр)оксид

металла-раствор 21

1.2.2 Кислотно-основные свойства поверхности (гидр)оксидов

исследуемых металлов 25

1.2.3 Сорбционные равновесия в системах катион металла-

(гидр)оксид железа(ІІІ), алюминия(ІІІ) или марганца(ІУ) 28

1.3 Равновесные процессы с участием комплексонов в водных

растворах и на поверхности (гидр)оксидов металлов 37

1.3.1 Краткая характеристика исследуемых комплексонов и

комплексонатов металлов 37

1.3.2 Сорбционные равновесия в двойных системах комплексон-

(гидр)оксид металла (Fe(III), АІ(ІІІ), Мп(ІУ)) 44

1.4 Сорбционные равновесия в тройных системах катион металла-

комплексон-(гидр)оксид металла (Fe(III), АІ(ІІІ), Мп(ІУ)) 48

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 56

2.1 Объекты исследования 56

2.2 Методика проведения эксперимента и методы исследования 57

2.2.1 Синтез и характеристика (гидр)оксидов железа(ІІІ),

алюминия(ІІІ) и марганца(ІУ) 57

2.2.2 Изучение сорбции и десорбции 65

2.2.3 Математическая обработка экспериментальных данных 69

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 71

3.1 Исследование сорбционных равновесий в двойных системах 71

3.1.1 Сорбция катионов металлов(ІІ) на (гидр)оксидах железа(Ш),

алюминия(ІІІ) и марганца(ІУ) 71

3.1.2 Сорбция фосфоновых комплексонов на (гидр)оксидах

железа(ІІІ) 85

3.2 Сорбционные равновесия в растворах аминополикарбоксилатов

меди(ІІ) 92

3.2.1 Влияние аминополикарбоксилатов на сорбцию катионов меди(ІІ)

(гидр)оксидами железа(ІІІ) 92

3.2.2 Сорбция катионов меди(ІІ) (гидр)оксидами алюминия(ІІІ) и

марганца(ІУ) в растворах аминополикарбоновых кислот 107

3.3 Сорбционные равновесия в растворах фосфорорганических

комплексонатов меди(ІІ) 111

3.3.1 Влияние фосфорорганических комплексонов на сорбцию

катионов катионов меди(ІІ) (гидр)оксидами железа(ІІІ) 111

3.3.2 Влияние фосфорорганических комплексонов на сорбцию катионов катионов меди(ІІ) (гидр)оксидами

алюминия(ІІІ) и марганца(ІУ) 121

3.4 Использование комплексонов для регулирования сорбции

катионов металлов 123

3.4.1 Применение комплексонов для деметаллизации седиментов,

загрязненных тяжелыми металлами 123

3.4.2 Модифицирование магнитных оксидов железа

фосфоновыми комплексонами 130

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 144

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 148

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено систематическое исследование сорбционно-координационных равновесий с участием ряда двухзарядных катионов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II)), некоторых представителей комплексонов амионополикарбонового (АПК) и (поли)фосфонового (ФК) рядов и (гидр)оксидов Fe(III), Al(III) и Mn(IV). Количественное описание сорбционных процессов в рассматриваемых системах произведено в рамках теории образования поверхностных комплексов (ТПК). На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В условиях нейтральной и щелочной сред при контакте с (гидр)оксидами Fe(III), Al(III) и Mn(IV) катионы двухзарядных ионов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II)) находятся преимущественно в адсорбированном состоянии, причем, связывание с аморфными формами многих сорбентов происходит эффективнее, чем с кристаллическими. Сорбционная способность двухзарядных катионов тяжелых металлов изменяется в ряду: Hg(II)>>Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Ni(II). Сорбционные процессы в двойных системах ^(Щ—^идр^ксид металла хорошо описываются как электростатическими, так и неэлектростатической моделями ТПК, указывающими на образование внутрисферных поверхностных комплексов состава =SOCu+ и =SOCuOH.

2. Установлено, что все ФК обладают высокой сорбционной способностью по отношению к (гидр)оксидам Fe(III) в широком диапазоне кислотности среды (1<рН<11). Связывание фосфонатов с кристаллическими формами (гидр)оксидов Fe(III) происходит слабее, чем с аморфными. Специфическая сорбция ФК удовлетворительно описывается в рамках неэлектростатической модели ТПК, показывающей наличие на поверхности моноядерных монодентатных (отностительно поверхности) комплексов состава =FeLHi1+i-n (i=0—6, n=4, 6, 8). Устойчивость поверхностно-связанного состояния зависит от строения комплексона: увеличение числа фосфоновых групп в молекуле приводит к росту устойчивости поверхностного комплекса.

3. Показано, что для большинства тройных гетерогенных систем катион металла-комплексон-сорбент наряду с образованием комплексов в растворе, происходит и закрепление их на поверхности. Так, в системах Си(11)-АПК-(гидр)оксид Fe(III) в зависимости от кислотности среды установлено существование моноядерных монодентатных (относительно поверхности) тройных поверхностных комплексов типов А (поверхность- металл-лиганд) состава =FeOCuLHi1+1-n, =FeOCuL(OH)n- (i = 0-2, n = 2, 3) и типа Б (поверхность-лиганд-металл) состава =FeLHiCu3+i-n, =FeLCu(OH)j3-j-n (i = 0-2, j = 1, 2, n = 2, 3, 4, 5), соответственно. При этом низкодентатные комплексоны (ИДА, НТА) могут образовывать как комплексы типа А (на гетите), так и Б (на феррогеле). Для высокодентатных АПК (ЭДТА, ДТПА) характерно образование только поверхностных комплексов типа Б. Устойчивость тройных поверхностных комплексов типа А и Б на (гидр)оксидах Fe(III) возрастает в ряду комплексонов: ИДА<НТ А<ЭДТ А< ДТПА.