На правах рукописи

Антонова Александра Сергеевна

СОРБЦИОННЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОНАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОКСИДОВ

ЖЕЛЕЗА(Ш), АЛЮМИНИЯ(Ш) И МАРГАНЦА(ІУ)

02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Казань-2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Удмуртский государственный университет»

Научный руководитель:

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

доктор химических наук, профессор, Корнев Виктор Иванович

Чевела Владимир Всеволодович,

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доцент кафедры неорганической химии

Гусева Елена Викторовна,

кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доцент кафедры неорганической химии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится « 12 » декабря 2017 г. в 16-30 на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, Зал заседаний Ученого совета - каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id= 160797

Автореферат разослан « »

2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.080.03

/

Екатерина Валерьевна Николаева

1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексообразующие агенты, к числу которых относятся комплексоны, находят широкое и разнообразное применение в различных областях промышленности, науки и техники. Закономерности взаимодействия комплексонов с ионами металлов в гомогенных системах (растворах) в настоящее время достаточно хорошо исследованы. Однако, значительный интерес имеет изучение процессов комплексообразования с участием комплексонов в растворах, контактирующих с твердой фазой. В таких гетерогенных системах твердая фаза может выступать как сорбент, связывающий ион металла и/или комплексон, что является конкурирующим процессом по отношению к комплексообразованию в растворе. Кроме того, возможна сорбция и существующих в растворе комплексонатов металла и/или образование на поверхности новых комплексов, включающих ион металла и комплексон.

Систематические сравнительные исследования гомо- и гетерогенных процессов в тройных системах (катион металла–комплексон–поверхность) с использованием нескольких сорбентов, различных катионов металлов и комплексонов в литературе отсутствуют. Существующие работы по изучению отдельных частных систем зачастую ограничиваются лишь качественным описанием, и остается неясным, какое влияние оказывают многочисленные факторы, такие как устойчивость и строение комплексонатов в растворе, кислотность среды, соотношение концентраций компонентов и др., на межфазное распределение катиона металла и комплексона. Таким образом, установление взаимосвязи между процессами комплексообразования в растворе и на поверхности – важная теоретическая задача современной координационной химии.

Гетерогенные системы катион металла–комплексон–сорбент играют также важную роль при решении целого ряда практических задач, таких как применение комплексонов для очистки природных и техногенных седиментов, загрязненных токсичными металлами; использование комплексонов и комплексонатов металлов в качестве ингибиторов коррозии и солеотложений; разработка модифицированных сорбентов, электродов и катализаторов на основе иммобилизованных комплексонов и комплексонатов металлов, а также в процессах сорбции и концентрирования ионов

2

металлов и пр. В связи с этим теоретически обоснованный подход к использованию комплексонов требует всестороннего количественного изучения гомо-и гетерогенных равновесий с их участием.

Среди большого разнообразия имеющихся неорганических сорбентов следует особо выделить группу оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов Fe(III), А1(Ш) и Mn(IV) - далее (гидр)оксидов. Они являются неотъемлемой частью многих седиментов различного происхождения (почв, донных отложений, илов, осадков сточных вод, промышленных шламов) и могут быть получены синтетически с заданным набором свойств (удельная поверхность, пористость, размер частиц, магнетизм). Эти нетоксичные дешевые сорбенты с хорошо изученными свойствами поверхности являются подходящими модельными и практически значимыми носителями, выбранными для настоящей работы. Изучаемые комплексоны относятся к наиболее распространенным представителям двух классов - аминополикарбоновых комплексонов (АПК) - ДТПА, ЭДТА, НТА, ИДА и полифосфоновых комплексонов (ФК) - ОЭДФ, НТФ, ЭДТФ. Таким образом, в свете вышеизложенного актуальность исследования в данном направлении координационной химии очевидна.

Цель работы. Идентифицировать сорбционно-координационные равновесия образования комплексонатов двухзарядных катионов металлов (Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II)) в растворах и на поверхности (гидр)оксидов Fe(III), А1(Ш) и Mn(IV).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

• Количественно описать равновесия в системах катион металла-комплексон-сорбент в рамках теории образования поверхностных комплексов.

• Установить взаимосвязь процессов комплексообразования в растворе и на поверхности изучаемых сорбентов.

• Выявить корреляции между устойчивостью и строением комплексонатов металлов в растворах и их сорбционными характеристиками.

• Определить механизм закрепления ионов металлов, комплексонов и комплексонатов на поверхности (гидр)оксидов Fe(III), А1(Ш) и Mn(IV).

• Установить влияние природы металла, комплексона и поверхности (гидр)оксидов на сорбционные процессы.

з

• Выявить влияние внешних факторов (соотношение концентраций компонентов, кислотность среды) на межфазные равновесия в двойных (металл-сорбент, комплексон-сорбент) и тройных (металл-комплексон-сорбент) системах.

• Определить условия ремобилизации и иммобилизации катионов металлов под действием комплексонов.

• Изучить возможности использования комплексонов для получения химически-модифицированных сорбентов.

Научная новизна. Впервые проведен сравнительный анализ протолитических, координационных и сорбционных равновесий в гетерогенных системах металл-сорбент, комплексон-сорбент и металл-комплексон-сорбент для широкого спектра комплексонов и твердых фаз - (гидр)оксидов, что позволило установить все существенные параметры, влияющие на сорбционное поведение металлов, хелантов и их комплексов. Для ряда систем проведено количественное описание гетерогенных равновесий с позиции теории поверхностного комплексообразования. Установлены корреляции между сорбцией и характеристиками комплексоната в растворе, а также свойствами носителя и жидкой фазы. Предложены возможные механизмы комплексообразования на поверхности в двойных и тройных системах. Проанализирована возможность использования комплексонов с целью иммобилизации и ремобилизации катионов металлов. Показана возможность модификации поверхности (гидр)оксидов Fe(MII) комплексонами, улучшающая их сорбционную способность по отношению к катионам металлов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты вносят вклад в дальнейшее развитие координационной химии, где помимо гомогенных протолитических и координационных равновесий с участием комплексонов, имеют место и гетерогенные сорбционные равновесия с участием твердых фаз. Это создает хорошую основу для теоретического обоснования поведения катионов металлов, комплексонов и комплексонатов в гетерогенных системах. Результаты изучения сорбционных равновесий позволяют оценить экологический риск, вызванный неконтролируемым попаданием комплексонов в окружающую среду, где они могут изменить миграционное поведение катионов тяжелых металлов за счет их десорбции или закрепления на поверхности.

4

Установленные закономерности позволяют выработать ряд рекомендаций по использованию комплексонов для экстракции/фитоэкстракции металлов из природных и техногенных седиментов (загрязненных почв, донных отложений, илов, шламов). Результаты исследования сорбционных процессов могут быть полезны для практического использования комплексонов как ингибиторов солеотложений и коррозии металлов. Полученные в работе химически-модифицированные комплексонами сорбенты могут быть использованы для извлечения и концентрирования ионов металлов из загрязненных жидких сред, а также в качестве основы для создания новых модифицированных электродов и катализаторов.

Положения, выносимые на защиту:

• Взаимосвязь между процессами комплексообразования в растворе и сорбцией в тройных (металл-комплексон-сорбент) системах с участием двухзарядных катионов металлов (Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II)), комплексонов (ДТПА, ЭДТА, НТА, ИДА, ОЭДФ, НТФ, ЭДТФ) и (гидр)оксидов Fe(III), А1(Ш) и Mn(IV).

• Определение констант сорбционных равновесий в двойных (металл-сорбент, комплексон(ФК)-сорбент) и тройных (Си(П)-комплексон-(гидр)оксид Fe(III)) системах.

• Установление состава и констант устойчивости поверхностных комплексов, областей рН их формирования и существования, а также строения поверхностных комплексов с участием катионов Cu(II) и комплексонов.

• Влияние различных факторов на характер воздействия комплексонов на сорбированный металл (иммобилизация, ремобилизация) и их оценка с позиции практического применения комплексонов.

• Поверхностное модифицирование магнитных оксидов Fe(II/III) фосфоновыми комплексонами и свойства полученных сорбентов.

Достоверность полученных результатов. Исследование проводили с использованием современного научного оборудования и аттестованных средств измерений, методик количественного определения содержания компонентов с применением инструментальных методов. Полученные результаты характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласованностью с фундаментальными научными представлениями в данной области.

5

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач в работе применялся комплекс физико-химических методов исследования: потенциометрия, спектрофотометрия, инверсионная вольтамперометрия, ИК-Фурье-спектроскопия, рентгенофазовый и термический анализ. Изучение равновесий в гомогенных и гетерогенных системах проведено с помощью методов математического моделирования с использованием современных компьютерных программ (Hyperquad 2008, Hyss, FITEQL). Предполагаемые структуры поверхностных комплексов построены с использованием программы ACD/ChemSketch.

Личный вклад автора. Автором проведен обзор и анализ литературных данных по теме исследования; получены, обработаны и интерпретированы экспериментальные данные; сформулированы основные выводы; подготовлены публикации результатов в научных изданиях; принято очное участие в конференциях.

Публикации. Материалы диссертационной работы изложены в 24 публикациях, в том числе в 12 статьях, из которых 9 опубликованы в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, и 12 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXII–XXIV Российские молодежные научные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2012–2014); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев- 2014» (г. Санкт-Петербург, 2014); XXI Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-21 (г. Омск, 2015); Второй международный симпозиум «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (г. Новосибирск, 2015); II Всероссийская конференция с международным участием и симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (г. Москва-Клязьма, 2015); I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2015); VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2016); Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»

6

(г. Иваново, г. Плес, 2016), а также на ежегодных итоговых научных конференциях Удмуртского государственного университета.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка цитируемой литературы. Материалы работы изложены на 172 страницах и содержат 72 рисунка и 22 таблицы. Список цитируемой литературы включает 226 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования. Для исследования в качестве сорбентов были выбраны коммерческие препараты кристаллических оксидов – гематит α-Fe2O3, оксид γ-Al2O3, пиролюзит β-MnO2, а также кристаллические и слабоокристаллизованные (аморфные) формы оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов Fe(III), Al(III) и Mn(IV), полученные синтетическим путем: гетит α-FeOOH, магнетит Fe3O4, маггемит γ-Fe2O3, аморфный гидроксид Fe(III) Fe2O3·nH2O, аморфный гидроксид Al(III) Al2O3·nH2O, аморфный гидроксид Mn(IV) MnO2·nH2O. Для характеристики полученных образцов использовались методы БЭТ, рентгенофазного анализа, ИК Фурье-спектроскопии, термического анализа и кислотно-основного титрования. Изучаемыми комплексонами являлись наиболее распространенные представители аминополикарбоксилатов (АПК) и полифосфонатов (ФК) – ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА, ОЭДФ, НТФ и ЭДТФ. Исследование сорбционного поведения ионов металла в двойных системах катион металла–сорбент произведено с участием двухзарядных катионов тяжелых металлов (ТМ) – Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II). Детальное изучение сорбции катионов металлов в тройных системах катион металла–комплексон–сорбент проведено на примере катионов Cu(II). Деметаллизирующее действие комплексонов изучалось на примере искусственно загрязненных ТМ седиментов – гетита α-FeOOH (катионы Cu(II) и Ni(II)) и образца дерново-подзолистой песчаной почвы (катионы Cu(II), Pb(II), Cd(II)). Эксперименты по химическому модифицированию поверхности проведены для магнитных оксидов Fe(II/III) (МОЖ) – магнетита и маггемита с применением в качестве модификаторов двух фосфоновых комплексонов – ОЭДФ и НТФ.

7

Сорбция компонентов систем изучалась в статическом режиме при непрерывном встряхивании в присутствии фонового электролита (I=0,1 моль/дм3, KNO3). Содержание реагентов в сорбционных экспериментах (зависимость сорбции от рН) составляло: 10-4 моль/дм3 для ТМ, 10-4-10-3 моль/дм3 для комплексонов и 1 г/дм3 для сорбентов. Содержание сорбатов на поверхности определяли по остаточной концентрации в растворе методами спектрофотометрии, инверсионной вольтамперометрии, потенциометрии с использованием ион-селективного электрода.

Количественное описание сорбционно-координационных равновесий с участием катионов ТМ, комплексонов и (гидр)оксидов Fe(III), Al(III) и Mn(IV) проводили с использованием основных положений теории поверхностного комплексообразования (ТПК) с помощью компьютерных программ Hyperquad 2008, Hyss и FITEQL. Стандартное отклонение рассчитанных величин логарифмов констант равновесия процессов образования поверхностных комплексов в двойных и тройных системах варьировалось в пределах 0,05 < lgK < 0,2.

Равновесия в двойных системах катион металла–сорбент. С уменьшением кислотности среды происходит возрастание степени сорбции Сu(II) на изучаемых (гидр)оксидах (рис. 1). Для системы Cu(II)–аморфный гидроксид Mn(IV) степень сорбции металла составила 90-100% во всем исследуемом диапазоне рН. Ряд сорбционной активности изучаемых (гидр)оксидов по отношению к катионам Cu(II), составленный на основании значений рН50, имеет вид: MnO2·nH2O>>γ-Fe2O3≈ Al2O3·nH2O ≈ β-MnO2 > α-Fe2O3 ≈ Fe3O4 > α-FeOOH ≈ Fe2O3·nH2O>γ-Al2O3.

Рис.1. Зависимость сорбции катионов Cu(II) гетитом (а) и аморфным гидроксидом Fe(III) (б) и долей накопления комплексов на поверхности сорбентов для неэлектростатической модели сорбции от кислотности среды: ≡FeOCu+ (1, 3); ≡FeOCuOH (2, 4) (для аморфного гидроксида Fe(III): 1, 2 – сорбция на «сильных» сорбционных центрах поверхности, 3, 4 – на «слабых»). СCu(II)= 10-4 моль/дм3, Ссорбента= 1 г/дм3

8

Количественное моделирование сорбционных процессов в системах с участием

ионов Cu(II) проведено в соответствии с неэлектростатической моделью ТПК.

Установлено, что для систем Си(П)-(гидр)оксид сорбция может быть хорошо описана

равновесиями образования моноядерных монодентатных поверхностных комплексов

по уравнениям:

≡SOH + Cu2+ — ≡SOCu+ + H+ (lgKO (1)

≡SOH + Cu2+ + Н20 ^^ ≡SOCuOH + 2Н+ (lgK2) (2)

константы которых приведены в табл. 1. Для большинства систем в диапазоне рН=2-7 наибольший вклад в сорбцию катиона металла вносит комплекс ≡SOСu+, а дальнейший рост рН приводит к формированию гидроксокомплекса ≡SOСuОН. В системах Сu(II)- гематит/ аморфный гидроксид Fe(III)/ γ-А1203/ аморфный гидроксид Mn(IV) результаты моделирования указывают на наличие на поверхности исследуемых сорбентов двух типов сорбционных центров («сильные» и «слабые»).

Таблица 1 Константы равновесия реакций образования поверхностных комплексов в системе Си(П)-сорбент (Т = 25°С, I = 0,1 моль/дм3)

Сорбент lgKi lgK2 Сорбент lgKi lgK2 Сорбент lgKi lgK2

α-FeOOH -1,6 -8,6 γ-Fe203 -0,4 -8,8 Al203nH20 3,4сил -0,6слаб -1,5сил -9,6слаб

α-Fe203 3,1сил -1,4слаб -1,6сил -10,0слаб Fe203nH20 3,8сил -1,8слаб -1,0сил -8,6слаб β-Mn02 -0,9 -7,9

Fe304 -1,0 -8,0 γ-Al203 2,8сил -1,9слаб -3,0сил -9,2слаб Mn02nH20 1,9кисл -0,8осн -2,7кисл -5,7осн

Влияние кислотности среды на сорбционное поведение других двухзарядных катионов ТМ подобно тому, что наблюдалось для Cu(II). Ряд сорбционной активности изучаемых металлов на (гидр)оксидах Fe(III) выглядит следующим образом: Hg(II) (рН50=1,7) >> Pb(II) (рН50=3,8) Cu(II) (рН50=5,6) > Cd(II) (рН50=5,7) > Ni(II) (рН50=6,8), что хорошо коррелирует с величинами констант устойчивости гидроксокомплексов этих же ионов в водном растворе, поскольку в обоих случаях процесс сводится к образованию связи О–М.

Равновесия в двойных системах комплексон–сорбент. Наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к (гидр)оксидам Fe(III), Al(III) и Mn(IV) обладают ФК. Изучение влияния кислотности среды на сорбцию ОЭДФ и НТФ гетитом показало, что этот процесс происходит в широком диапазоне 1<рН<11, причем, как и для большинства анионов, с ростом рН раствора сорбция ФК

9

постепенно снижается (рис.2). В случае ЭДТФ величина сорбции на аморфном гидроксиде Fe(III) высока (94-100%) во всем исследуемом диапазоне значений рН.

a)

б)

Рис. 2. Сорбция ОЭДФ (а) и НТФ (б) гетитом и доли накопления комплексов на поверхности в зависимости от кислотности среды: ≡FeLln (1), ≡FeLH2n (2), ≡FeLH23n (3), ≡FeLH34n (4), ≡FeLH/ n (5), ≡Fe(OH)Ln- (6). СФК = 10"4 моль/дм3, Ссорбента = 1 г/дм3

Сорбция анионов фосфонатов осуществляется за счет реакций замещения поверхностных ОН-групп сорбентов фосфоновыми (-РО(ОН)г) группами комплексона. Моделирование равновесий в системах ФК-гетит с использованием неэлектростатической модели ТПК было проведено для реакций образования на поверхности моноядерных монодентатных комплексов различной степени протонированности по схемам:

≡FeOH + Ln" + (i+l)H+ = ≡FeLH/1^ + Н20 (lgK3) ≡FeOH + НЯ + H+ - ≡LU^ + H20 (1ёК3)

(3) (4)

Найденные численные значения констант сорбционных равновесий с участием ФК приведены в табл. 2.

Таблица 2 Константы равновесия реакций с участием фосфоновых комплексонов в растворе и на поверхности (гидр)оксидов Fe(III) (Т=25°С, 1=0,1 моль/дм3)

Поверхностный

комплекс (i=0-6, n=4,6,8) α-FeOOH Fe203-nH20

 ОЭДФ НТФ ЭДТФ

 lgK3 lgK3' lgK3 lgK3' lgK3 lgK3'

≡FeLln 14,2 14,2 16,1 16,1 17,6 17,6

≡FeLH2n 21,1 10,2 23,3 10,6 26,4 13,4

≡FeLH23n 28,3 10,5 29,7 9,8 35,0 12,2

≡FeLH34n 30,5 10,1 35,1 9,3 42,7 12,0

≡FeLFU5" - - 40,4 10,0 48,7 11,6

≡FeLH56n - - - - 53,8 11,5

≡FeLH67n - - - - 56,9 11,7

≡Fe(ОН)Ln 6,1 - 7,6 - - -

Устойчивость поверхностных комплексов увеличивается с ростом числа фосфоновых групп в молекуле комплексона (ОЭДФ<НТФ<ЭДТФ). Рассчитанные

10

значения lgК3′ для частиц различных ФК близки между собой (и несколько

ниже, чем для Ln ), что косвенно указывает на схожесть механизма координации всех ФК с поверхностью, при котором связывание фосфонатов осуществляется только через одну из фосфоновых групп изучаемых комплексонов.

Равновесия в тройных системах катион металла-комплексон-сорбент

Совместную сорбцию катионов Cu(II) и комплексонов рассматривали в рамках неэлектростатической модели сорбции ТПК как реакцию образования внутрисферных моноядерных монодентатных тройных поверхностных комплексов двух типов:

• тип А (поверхность-металл-лиганд):

≡FeOH + Cu2+ + Ln + ІН+ — ≡FeOCuLH^1" + Н+ (lgK4) (5)

≡FeOH + СиЬН^1" — ≡еОСиЬН^ + ІҐ^ОЛ,...!!-!) (lgK5) (6)

≡FeOH + Cu2++ L" + JH20 - ≡FeOCuL(OH)>- ; (l+j)H+ 0=1,2) (7)

• тип Б (поверхность-лиганд-металл):

≡FeOH + Cu2++ Ln + (1-Й) H+ — ≡FeLH.Cu3"1"11 +H20 (lgK4) (8)

≡FeOH + CuLH12+in + H+ = ≡FeLFbCu^+FbO (i=0,l,...n-l) (lgK5) (9)

≡FeOH + Cu2++ Ln + G -1)H20 === ≡FeLCu(OH)j3-n-J + (j-1) H+ (j=1,2) (10)

Системы Си(ІІ)-АПК-(гидр)оксид Fe(III). В этих системах в условиях нейтральной и щелочной сред уменьшение сорбции (ремобилизация) катиона Cu(II) по сравнению со «свободным» металлом в той или иной степени наблюдается для всех рассматриваемых комплексонов и на всех сорбентах (рис. 3). Для систем, содержащих аморфный гидроксид Fe(III), а также для системы Си(П)-ДТПА-гетит в кислой среде отмечается увеличение сорбции (иммобилизация) металла. Результаты расчетов показывают, что причинами подобного влияния на сорбцию металла являются: 1) конкурирующие реакции комплексобразования в растворе, приводящие к закономерному снижению сорбции и 2) образование тройных поверхностных комплексов типов А и Б состава ≡FeОCuLH^1"", ≡FeОCuL(OH)n (і = 0-2, n = 2, 3) и ≡FeLH^u3^"11 (і = 0, 1, n = 2, 3) (табл. 3). Установлено, что низкодентатные комплексоны (ИДА, НТА) вследствие координационой ненасыщенности иона металла образуют комплексы типа А (на гетите) и типа Б (на феррогеле) (рис. 4). В случае высокодентатных комплексонов в системе Си(П)-ЭДТА-гетит образования тройных поверхностных комплексов вообще не наблюдается, а на феррогеле ЭДТА образуют комплексы типа Б состава FeLH.Cu3^ и ≡РеЬСи(ОН)^-п (І = 0-2, j = 1, 2, п = 4, 5), вследствие более сильного связывания комплексона с аморфным сорбентом.

11

а)

б)

Рис. 3. Сорбция Cu(II) гетитом (а) и (гидр)оксидом Fe(III) (б) в отсутствии (1) и присутствии (2) ЭДТА и доли накопления комплексов при различных значениях кислотности среды: ≡FeLCu (3), ≡FeLНCu (4), ≡FeLCu(OH)2 (5), ≡FeLCu(OН)23 (6), Cu2+ (7), CuL2 (8), CuНL (9), CuН2L (10). ССu(ii) = СЭДТА = Ю"4 моль/дм3, Ссорбент = 1 г/дм3

В системе с ДТПА на всех (гидр)оксидах Fe(III) характерно образование поверхностных комплексов типа Б вследствие наличия свободных от координации с катионом Cu(II) карбоксильных групп, связывающихся с поверхностью сорбента.

Таблица 3 Константы равновесия реакций с участием катионов Cu(II) и некоторых АПК на поверхности (гидр)оксидов Fe(III) (Т=25°С, 1=0,1 моль/дм3)

Комплекс НТА ЭДТА ДТПА

 α-FeOOH Fe203nH20 α-FeOOH Fe203nH20 α-FeOOH Fe203nH20

 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5

Тип А (поверхность–металл–лиганд)

≡FeOCuL1" 8,4 -4,6 7,2 -6,2 - - - - - - - -

≡FeOCuLH2" 16,2 1,6 16,3 1,7 - - - - - - - -

≡FeOCuLH2 2n 20,9 - - - - - - - - - - -

≡FeOCuL(OH)n -2,7 -15,7 - - - - - - - - - -

Тип Б (поверхность–лиганд–металл)

≡FeLCu3n - - 23,5 10,5 - - 29,3 10,5 30,6 9,4 32,0 10,8

≡FeLHCu4" - - 29,0 14,4 - - 33,7 11,8 35,3 9,3 36,5 10,5

≡FeLH2Cu5n - - - - - - - - 37,5 8,5 39,5 10,5

≡FeLCu(OH)2n - - - - - - 20,2 1,4 24,4 3,2 23,0 1,8

≡FeLCuCOH),1 n - - - - - - 11,2 -7,6 15,9 -5,3 14,3 -6,9

В целом, устойчивость тройных поверхностных комплексов типа А и Б на кристаллическом и аморфном (гидр)оксидах Fe(III) возрастает в ряду комплексонов: ИДА<НТА<ЭДТА<ДТПА.

12

а)

б)

в)

Рис. 4. Предполагаемые структуры поверхностных комплексов в системах Cu(II)–комплексон– (гидр)оксид Fe(III): тип А – НТА (а), тип Б – НТА (б) и НТФ (в)

Системы Cu(II)–ФК–(гидр)оксид Fe(III). В данных системах, так же как это наблюдалось и в случае с АПК, возможна как ремобилизация, так и иммобилизация металла (рис. 5). Однако, в отличие от АПК, в присутствии всех исследуемых фосфорорганических комплексонов на поверхности (гидр)оксидов образуются только комплексы типа Б состава ≡FeLHiCu3+i-n и ≡FeLCu(OH)j3-j-n (i = 0-4, j = 1, 2, n = 4, 6, 8), что связано с высокой сорбционной способностью этих лигандов (рис. 4). Константы образования поверхностных комплексов значительно возрастают с увеличением числа фосфоновых групп в молекулах комплексонов ОЭДФ<НТФ<ЭДТФ. Для пар структурных аналогов НТА–НТФ, ЭДТА–ЭДТФ комплексы Cu(II) с ФК связываются с поверхностью прочнее, чем аминополикарбоксилаты Cu(II) (табл. 4).

а)

б)

Рис. 5. Сорбция Cu(II) гетитом (а) и аморфным гидроксидом Fe(III) (б) в отсутствии (1) и присутствии (2) НТФ и доли накопления комплексов при различных значениях кислотности среды: ≡FeLCu3 (3), ≡FeLНCu2 (4), ≡FeLH2Cu (5), ≡FeLCu(OH)4 (6), ≡FeLCu(OH)25 (7), Cu2+ (8), СиіЛ (9), CuНL3 (10), CuН2L2 (11), CuН3L- (12). ССU(II)=СНТФ= Ю"4 моль/дм3, Ссорбент = 1 г/дм3

13

Таблица 4 Константы равновесия реакций с участием катионов Cu(II) и ФК на поверхности (гидр)оксидов Fe(III) (Т=25°С, 1=0,1 моль/дм3)

Комплекс ОЭДФ НТФ ЭДТФ

 α-FeOOH Fe203nH20 α-FeOOH Fe203nH20 α-FeOOH Fe203nH20

 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5 lgK4 | lgK5

Тип Б

≡FeLCu3n 22,5 10,4 22,7 10,5 26,7 9,4 28,4 11,1 34,6 11,4 35,0 11,8

≡FeLHCu4" 27,0 9,2 28,0 10,2 32,7 9,0 33,3 9,6 41,6 10,8 41,4 10,6

≡FeLH2Cu5n - - - - 38,1 9,9 38,0 9,8 46,2 9,5 46,9 10,2

≡FeLH3Cu6n - - - - - - - - 50,7 9,3 50,8 9,4

≡FeLH4Cu7n - - - - - - - - 54,2 9Д 55,0 9,9

≡FeLCu(OH)2n - - 16,4 4,4 19,8 2,5 21,6 4,3 26,7 3,5 26,6 3,4

≡FeLCuCOH),1 n - - 7,2 -4,9 11,5 -5,8 12,2 -5Д 18,3 -4,9 17,4 -5,8

Системы Cu(II)–комплексон–(гидр)оксид Al(III)/Mn(IV). Влияние ЭДТА на сорбцию Cu(II) кристаллическими оксидами γ-Al2O3 и β-MnO2 аналогично наблюдаемому на гетите. Для систем, содержащих аморфные формы этих гидроксидов, иммобилизирующего эффекта ЭДТА в кислой среде, как это было для феррогеля, не наблюдается. Влияние ФК (на примере ОЭДФ) на сорбцию катионов Cu(II) (гидр)оксидами Al(III) и Mn(IV) крайне незначительно, особенно на аморфных формах (рис. 6), что возможно вследствие образования на поверхности тройных поверхностных комплексов типа Б, а также диссоциации образующихся в растворе комплексонатов Cu(II) c ОЭДФ с последующей независимой сорбцией компонентов на различных сорбционных центрах (гидр)оксидов.

Рис. 6. Сорбция Cu(II) оксидом γ-Al2O3 (а) и аморфным гидроксидом Al(III) (б) в отсутствии (1) и присутствии (2) ОЭДФ при различных значениях кислотности среды. ССu(II) = СОЭДФ = 10-4 моль/дм3,

Ссорбент = 1 г/дм3

Ремобилизирующая способность комплексонов значительно выше для АПК по сравнению с ФК и изменяется в следующих рядах комплексонов: ИДА<НТА<ДТПА≤ ≤ЭДТА и ЭДТФ<ОЭДФ≈НТФ. Ремобилизация уменьшается в рядах (гидр)оксидов:

14

Al(III)>Mn(IV)>Fe(III) (кристаллические формы) и Fe(III)>Al(III)>Mn(IV) (аморфные формы) и при переходе от кристаллических форм (гидр)оксидов к аморфным (рис. 7а). Иммобилизация катионов Cu(II) под действием АПК и ФК наблюдается только для (гидр)оксидов Fe(III). Показано, что иммобилизирующая способность комплексонов возрастает в рядах: ИДА<НТА<ДТПА<ЭДТА и ОЭДФ< ЭДТФ<НТФ (рис. 7б).

а) б)

Рис. 7. Сравнительная способность АПК и ФК к снижению (рН=8,0±0,3) (а) и увеличению (рН=4,0±0,3) (б) сорбции Cu(II) (гидр)оксидами Fe(III), Al(III) и Mn(IV): α-FeOOH (1), Fe2O3·nH2O (2), γ-Al2O3 (3), Al2O3·nH2O (4), β-MnO2 (5), MnO4·nH2O (6), для ИДА (7), НТА (8), ЭДТА (9), ДТПА (10), ОЭДФ (11), НТФ (12), ЭДТФ (13). СCu(II)= САПК= СФК= 10-4 моль/дм3, Ссорбент = 1 г/дм3

Деметаллизация сорбентов с использованием комплексонов. Способность комплексонов изменять подвижность катионов ТМ позволяет целенаправленно использовать их для ремедиации различных седиментов. В работе проведено изучение действия комплексонов на металл, предварительно закрепленный на сорбенте (α-FeOOH, почва), что может моделировать процесс деметаллизации различных техногенных и природных седиментов, загрязненных тяжелыми металлами. Установлено, что при увеличении концентрации комплексона (ЭДТА, ОЭДФ, НТФ, ЭДТФ) величина десорбции извлекаемого металла закономерно возрастает. Максимальная степень извлечения катионов Cu(II) достигается уже при двукратном избытке лигандов. Эффективность десорбирующего действия комплексонов по отношению к катионам металлов изменяется в рядах:

Сu(II): ЭДТА≈НТФ>ЭДТФ>ОЭДФ Ni(II): ЭДТА>НТА>ИДА>НТФ≈ЭДТФ

Деметаллизацию седиментов на основе (гидр)оксидов Fe(III), Al(III) и Mn(IV)

следует проводить с использованием в качестве экстрагента раствора ЭДТА в

нейтральной или слабощелочной среде (рН=7–9) с, обеспечивая 2-10-кратый избыток

реагента по отношению к содержанию ТМ. Преимуществом использования в качестве

15

экстрагентов ТМ комплексонов по сравнению с сильными минеральными кислотами (HCl, H2SO4, HNO3) является меньшее растворение и нарушение структуры седимента. ФК, в особенности с большим количеством фосфоновых групп (НТФ, ЭДТФ), также могут быть применены и для снижения подвижности (иммобилизации) ТМ в умеренно кислой среде (рН=3-5).

Модифицирование поверхности сорбентов комплексонами. Среди групп исследуемых сорбентов особый интерес вызывают магнитные оксиды железа (МОЖ) – магнетит и маггемит. Помимо достаточно широкой распространенности в природной среде, низкой токсичности, развитой удельной поверхности (за счет наноразмерных частиц), высокой сорбционной активности и низкой стоимости, МОЖ обладают таким уникальным свойством как ферримагнетизм, что существенно упрощает процедуру пост-сорбционного извлечения, регенерации и утилизации сорбента. Модифицирование поверхности МОЖ осуществляли путем специфической сорбции фосфонатов – ОЭДФ и НТФ. Закрепление фосфоновых групп на поверхности оксидов подтверждено методами ИК-Фурье спектроскопии,

термического анализа и кислотно-основного титрования (рис. 8а). Оптимальными условиями поверхностной функционализации МОЖ являются: повышенная температура (50-60°С) и кислотность раствора комплексона в диапазоне рН=1,5-2,5. Содержание ФК на поверхности составило 0,1-0,2 ммоль/г. Образующееся покрытие стабильно в водных растворах в интервале 1<рН<7.

а) б)

Рис. 8. ИК-спектр маггемита (1) и модифицированного ОЭДФ маггемита (2) (а) и зависимость степени сорбции катионов Cd(II) маггемитом (1) и маггемитом, модифицированным НТФ (2), от кислотности среды (СCd(II)= 10-4 моль/дм3, Ссорбент= 1 г/дм3, I = 0,1 моль/дм3) (б)

Исследование сорбционных свойств МОЖ, модифицированных НТФ, по отношению к катионам Cu(II) и Cd(II) показало смещение сорбционных кривых в

16

область более низких значений рН, что связано с образованием на модифицированных сорбентах более прочных, чем на исходных сорбентах, поверхностных комплексов (рис. 8б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В условиях нейтральной и щелочной сред при контакте с (гидр)оксидами

Fe(III), Al(III) и Mn(IV) катионы двухзарядных 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. Сорбционные процессы в двойных системах Cu(II)–(гидр)оксид

металла хорошо описываются как электростатическими, так и неэлектростатической

моделями ТПК, указывающими на образование внутрисферных поверхностных

комплексов состава ≡SOCu+ и ≡SOCuОН.

2. Специфическая сорбция фосфорорганических комплексонов

удовлетворительно описывается в рамках неэлектростатической модели теории

поверхностного комплексообразования, показывающей наличие на поверхности

моноядерных монодентатных (отностительно поверхности) комплексов состава

≡FeLHi1+i-n (i=0–6, n=4, 6, 8). 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. В системах Cu(II)– аминополикарбоновый комплексон–(гидр)оксид Fe(III) в зависимости от кислотности среды установлено существование моноядерных монодентатных (относительно поверхности) тройных поверхностных комплексов типов А (поверхность–металл– лиганд) и/или типа Б (поверхность–лиганд–металл).

4. В тройных системах Cu(II)–фосфоновый комплексон–(гидр)оксид Fe(III) установлено наличие только поверхностных комплексов типа Б.

5. С учетом известного строения комплексонатов Cu(II) с

аминополикарбоксилатами и полифосфонатами в растворах предложены возможные

структуры тройных поверхностных комплексов типов А и Б. Природа катиона

17

металла, входящего в состав (гидр)оксида, оказывает влияние на механизм сорбции Cu(II) в присутствии аминополикарбоновых комплексонов.

6. Установлено, что ремобилизация и иммобилизация катионов Cu(II) под действием комплексонов определяется устойчивостью и строением образующегося в растворе комплексоната, природой сорбента, кислотностью среды, соотношением концентраций регентов (Cu(II), комплексон, сорбент).

7. Выявлена возможность применения аминополикарбоновых и фосфоновых комплексонов для деметаллизации загрязненных тяжелыми металлами седиментов на основе (гидр)оксидов Fe(III), Al(III) и Mn(IV).

8. Исследована возможность модифицирования поверхности магнитных оксидов железа (магнетит, маггемит) хелатирующими лигандами путем хемосорбции фосфорорганических комплексонов (ОЭДФ, НТФ). Установлено возрастание сорбционной способности модифицированных фосфонатами оксидов железа по отношению к катионам тяжелых металлов (Cu(II), Cd(II)).

Представленные в работе сведения по изучению координационно-сорбционных равновесий могут послужить хорошей базой для проведения исследований других гетерогенных систем, включающих катионы таких металлов как Fe(III), Al(III), Bi(III), La(III), Pd(II), Pt(II/IV), Ru(II/IV), а также иные (гидр)оксид-содержащие сорбенты ((гидр)оксиды Ti(IV), Sn(IV), Zr(IV), Zn(II), Mg(II), поликомпонентные сорбенты природного и техногенного происхождения) и комплексоны (в особенности представителей нового поколения биоразлагаемых комплексонов – ИДЯК, МГДА, ЭДДЯК, ГЛДА). Результаты работы открывают новые перспективы для разработки новых модифицированных электродов, химических сенсоров, гетерогенных металлокатализаторов на основе иммобилизованных комплексонов и комплексонатов металлов.

Основное содержание диссертационной работы изложено в ведущих журналах, рекомендованных ВАК:

1. Кропачева, Т.Н. Моделирование сорбции катионов меди(II) на гетите из водных растворов комплексонов / Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова, В.И. Корнев // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 2. – С. 155 – 164.

18

2. Кропачева, Т.Н. Влияние аминополикарбоксилатов на сорбцию катионов меди(II) (гидр)оксидами железа, алюминия и марганца / Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова, В.И. Корнев // Почвоведение. – 2016. – № 7.– С. 822 – 830.

3. Кропачева, Т.Н. Комплексоны как реагенты для деметаллизации загрязненных седиментов / Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова, Ю.В. Рабинович, В.И. Корнев // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т.87, № 10. – С. 1421 – 1428.

4. Антонова, А.С. Влияние оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на сорбцию тяжелых металлов гетитом / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2014. –Т. 14, №. 2. – С. 62 – 72.

5. Антонова, А.С. Применение комплексонов для регулирования сорбционных процессов с участием катионов тяжелых металлов / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 48 – 52.

6. Дидик, М.В. Применение комплексонов для рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами / М.В. Дидик, Т.Н. Кропачева, А.А. Леконцева, А.С. Антонова, Ю.В. Рабинович, В.И. Корнев // Экология и промышленность России. – 2014. – № 10.– С. 12 – 17.

7. Антонова, А.С. Комплексоны как реагенты для рекультивации никель-загрязненных седиментов / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 12. – С. 102 – 106.

8. Антонова, А.С. Модификация поверхности магнитных оксидов железа фосфоновым комплексоном / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, Ю.Я. Колида, В.И. Корнев // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2015. – Т. 15, № 6.– С. 280 –289.

9. Антонова, А.С. Моделирование процессов комплексообразования меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в растворе и на поверхности гетита / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, Н.В. Новикова, В.И. Корнев // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 9, № 2. – С. 17 – 22.

в других источниках:

10. Антонова, А.С. Влияние ЭДТА на сорбцию тяжелых металлов гетитом / А.С.

Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев // Вестник Удм. ун-та.

19

Физика. Химия. – 2013. – № 1. – С. 3 – 10.

11. Антонова, А.С. Адсорбция катионов меди(II) на почве и гетите в присутствии нитрилтриметиленфосфоновой кислоты / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, Н.В. Духтанова, М.В. Дидик, В.И. Корнев // Вестник Удм.ун-та. Физика. Химия. – 2013. – № 4. – С. 3 – 10.

12. Колида, Ю.Я. Магнитные оксиды железа как сорбенты катионов тяжелых металлов / Ю.Я. Колида, А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // Вестник Удм. ун-та. Физика. Химия. – 2014. – № 4. – С. 52 – 61.

13. Антонова, А.С. Адсорбция катионов никеля(II) на поверхности гетита / А.С. Антонова, Ю.В. Рабинович, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик // XL Итоговая студенческая научная конференция: материалы конф. – Ижевск, 2012. – С. 77 – 78.

14. Антонова, А.С. Исследование сорбции тяжелых металлов гетитом / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXII Российской молодежной конференции. – Екатеринбург, 2012. – С. 92 – 94.

15. Антонова, А.С. Изучение влияния ЭДТА на сорбцию катионов меди(II) гетитом / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // XLI Итоговая студенческая научная конференция: материалы конф. – Ижевск, 2013. – С. 59 – 60.

16. Антонова, А.С. Исследование сорбции тяжелых металлов гетитом в присутствии ЭДТА / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIII Российской молодежной конференции. – Екатеринбург, 2013. – С. 80 – 81.

17. Антонова, А.С. Процессы комплексообразования и сорбции в системе медь(II)– комплексон–гетит / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, М.В. Дидик, В.И. Корнев // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев- 2014». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 126 – 127.

18. Рабинович, Ю.В. Комплексоны – реагенты для деметаллизации природных и техногенных сорбентов / Ю.В. Рабинович, Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIV Российской молодежной конференции. – Екатеринбург, 2014. – С. 70 – 71.

20

19. Шутов, И.В. Исследование пористости микрокристаллического гетита методом БЭТ / И.В. Шутов, В.Е. Анкудинов, А.С. Антонова // Материалы 21 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-21. – Омск, 2015. – С. 417 – 419.

20. Кропачева Т.Н. Моделирование сорбционных процессов с использованием компьютерных программ FITEQL и Visual MINTEQ / Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова, В.Е. Анкудинов // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием и симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». – Москва-Клязьма, 2015. – С. 21.

21. Кропачева, Т.Н. Сорбция ионов ртути(II) кристаллическими и аморфными (гидр)оксидами железа, алюминия и марганца / Т.Н. Кропачева, А.М. Петухова, А.С. Антонова // Сборник трудов Второго международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». – Новосибирск, 2015 – С. 206 – 210.

22. Антонова, А.C. Модифицирование поверхности (гидр)оксидов железа фосфоновыми комплексонами / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // Сборник тезисов I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века». – Казань, 2015. – С. 309.

23. Антонова, А.С. Процессы комплексообразования и сорбции в системе катион металла–комплексон–сорбент / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. – Москва, 2016. – С. 15 – 16.

24. Антонова, А.С. Гетерогенизация фосфоновых комплексонов на магнитных оксидах железа / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, А.Ю. Журавлева, В.И. Корнев // Сборник трудов Всероссийской научной конференции Актуальные проблемы адсорбции и катализа. – г. Иваново, г. Плес, 2016. – С. 135 – 139.