

На правах рукописи

НАГОРНЫЙ Олег Владимирович

**СИНТЕЗ И АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ  
МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА БРУСИТА И ГИДРОТАЛЬКИТА**

02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук



Пермь - 2004

Работа выполнена  
в Пермском государственном техническом университете

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,  
доктор химических наук, профессор  
Вольхин Владимир Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Кудряшова Ольга Станиславовна

кандидат химических наук, доцент  
Холостов Сергей Борисович

Ведущее предприятие: Институт технической химии УрО РАН

Защита диссертации состоится «24» декабря 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.188.01 при Пермском государственном техническом университете по адресу 614000, г. Пермь, Комсомольский пр. 29, ауд. 212 гл. корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ПермГТУ.

Автореферат разослан «16» ноября 2004 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 212.188.01 доктор химических  
наук, профессор



Г.В. Леонтьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Гидроксиды металлов, обладающие слоистой структурой типа брусита и гидроталькита, представляют большой интерес при получении материалов с самыми разнообразными свойствами и многоплановым функциональным назначением в качестве катализаторов, ионных проводников, электрохимических сенсоров, адсорбентов, лекарственных препаратов, матриц для синтеза наночастиц, прекурсоров для получения других материалов. Уникальные свойства данных гидроксидов обусловлены особенностями их структуры и возможностью изменения состава в широких пределах за счёт ионного обмена.

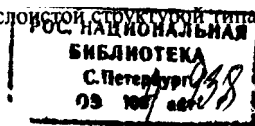
Для химических и природоохраных технологий привлекательным представляется расширение номенклатуры неорганических анионообменников за счёт использования в качестве прекурсоров для них гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита. Органические аниониты не всегда оказываются достаточно эффективными в жёстких условиях эксплуатации, обычно не проявляют необходимой селективности, крайне подвержены окисляющему и радиационному воздействиям. Неорганические соединения позволяют устранить эти недостатки органических анионитов. Использование неорганических анионообменников в глубокой очистке технологических стоков и природных вод от токсичных анионных примесей до норм ПДК является чрезвычайно важным в экологической практике. Но в настоящее время неорганические анионообменники представлены весьма ограниченным числом видов. Вместе с тем, создавая их на основе гидроксидов металлов, можно не только достичь высоких ёмкостных и кинетических характеристик, но и разработать простые методы синтеза, использовать для их синтеза отходы производства, что делает анионообменники более доступными для решения практических задач.

Однако синтез новых видов неорганических анионообменников на основе гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита в настоящее время сдерживается ограниченностью информации об анионообменных свойствах данных классов соединений, о взаимосвязи их анионообменных свойств с составом и структурой соответствующих твёрдых фаз. Весьма ограничены также сведения о механизмах процессов сорбции и десорбции анионов применительно к данным классам химических соединений, и это затрудняет не только выбор предпочтительных для них составов и структуры, что важно при выборе методик синтеза, но и условий осуществления процессов сорбции и десорбции.

**Целью работы** является установление взаимосвязи между составом, структурой и анионообменными свойствами гидроксидов металлов, структура которых относится к типам брусита и гидроталькита, развитие представлений о механизме взаимодействия между анионами и гидроксидами металлов с данными типами структур и определение в результате исследования методик синтеза на их основе анионообменников и условий осуществления операций сорбции и десорбции анионов.

Конкретные задачи исследования:

1. Сформировать теоретические представления об основных механизмах взаимодействия гидроксидов металлов, обладающих слоистой структурой типа брусита и гидроталькита, с анионами.



2. Экспериментально проверить реализацию прогнозируемых механизмов взаимодействия простых и комплексных анионов с гидроксидами металлов, обладающими структурой указанных типов, выявить специфические процессы, имеющие место в этом взаимодействии, уточнить их химическую природу и определить факторы, оказывающие на них влияние.

3. Определить кинетические характеристики процессов сорбции анионов гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.

4. Разработать рекомендации по эффективному использованию гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита в представляющих практический интерес процессах сорбции из водных сред простых и комплексных анионов.

Научная новизна. Представлены результаты исследования по ряду систем, в которых взаимодействие анионов с гидроксидами металлов, обладающими структурой типа брусита и гидроталькита, выходит за рамки существующих в этой области представлений об ионно-ковалентных взаимодействиях. Впервые обнаружены сильные специфические взаимодействия, сопровождающие анионный обмен на гидроксидах металлов со структурой типа брусита и гидроталькита. Определено, что в результате специфических взаимодействий анионов может происходить образование поверхностных внутрисферных комплексов через мостиковые связи  $-O-$ , изменение фазового состава гидроксидов, вызванное протеканием гетерогенных реакций, образование в составе гидроксидов со структурой типа гидроталькита прямых связей металл-анион с одновременной компенсацией части заряда слоев структуры и уменьшением содержания межслоевых ионов.

Определено влияние различных факторов на степень реализации специфических для исследованных систем взаимодействий.

Впервые определены сорбционно-кинетические показатели, характеризующие процесс анионного обмена на гидроксидах металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.

Практическая ценность. Получены результаты, характеризующие механизмы взаимодействия между анионами и гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита и позволяющие решать ряд практических задач, во-первых, осуществлять выбор условий направленного синтеза неорганических анионообменных материалов на основе гидроксидов металлов, во-вторых, определять режимы их эффективного использования в процессах сорбции и десорбции анионов. Синтезированы два типа анионообменников на основе гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита, которые могут применяться для извлечения из водных сред анионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $HgHal_n^m$ , гуминовых анионных комплексов железа.

На защиту выносятся:

1. Результаты теоретического анализа возможных типов взаимодействия анионов с гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.

2. Результаты экспериментальных исследований, характеризующие механизмы взаимодействия между анионами и гидроксидами металлов, обладающими структурой типа брусита и гидроталькита.

3. Описание экспериментальных данных по кинетике сорбции различных по химической природе анионов гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита с применением для ряда систем математических моделей.

4. Методы синтеза и рекомендации по практическому использованию неорганических анионообменников на основе гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Пермских областных конференциях молодых учёных и аспирантов «Проблемы химии и экологии» (Пермь, 2000, 2001, 2003), «Молодёжная наука Прикамья» (Пермь, 2000, 2002), XII Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-98» (Москва, 1998), IX Всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 1999), VIII Всероссийском симпозиуме с участием иностранных учёных «Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах» (Москва, 2003), 5-й Международной конференции молодых учёных и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 работы, из них 11 статей и 12 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, выводов, списка литературы (149 наименований). Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка и 22 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе представлен анализ состояния исследований по составу, структуре и свойствам, методам получения, и возможным областям применения гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита. Рассмотрены литературные данные по устойчивости и формам состояния широкого круга анионов, находящихся в водных растворах. Обсуждены современные представления о взаимодействии анионов с соответствующими гидроксидами и имеющиеся методы прогнозирования его результатов. Показано, что взаимодействие описывается по упрощённым механизмам, в которых не учтено многообразие процессов, проявляющихся при сорбции сложных по составу анионов гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита. Методики синтеза гидроксидов металлов не рассчитаны на получение материалов с повышенными анионообменными свойствами. Выбор условий осуществления процессов сорбции и десорбции анионов на гидроксидах металлов в публикациях не отражён.

В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены методики исследования. Описаны методики получения индивидуальных и двойных гидроксидов металлов (II, III). В работе применены методы рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, химического и атомно-абсорбционного анализов. Сорбционные свойства синтезированных анионообменных материалов определены как в статических, так и в динамических условиях. Для исследования кинетики анионообменной сорбции на гидроксидах применена кинетическая установка, включающая рН-метр/иономер, бюретку автоматического

титрования и управляющую ЭВМ. Приведены сведения о метрологическом обеспечении работы.

В третьей главе на основании теоретических прогнозов оценены возможные результаты взаимодействия анионов с гидроксидами металлов.

При этом исходили из того, что взаимодействие анионов с гидроксидами металлов, обладающими структурой типа брусита, ограничивается анионным обменом  $X^{n-} \rightleftharpoons nOH^-$ , где  $X^{n-}$  - поглощаемый анион. По расчётной методике Сандерсона-Ливажа, базирующейся на концепции выравнивания электроотрицательности атомов при образовании соединений, оценили силу ионно-ковалентных связей, которые способны образовывать анионы в составе гипотетически представляемых основных солей. При выборе анионов учитывалось разнообразие их составов и свойств. Теоретически оцененная способность гидроксида никеля (II) взаимодействовать с выбранными анионами уменьшается в ряду:  $HgI_4^{2-} > CrO_4^{2-} > Fe(CN)_6^{4-} > Fe(CN)_6^{3-} > HgCl_3^- > Ag(S_2O_3)_2^{3-} > Co(SCN)_4^{2-} > Co(NO_2)_6^{3-}$ .

Взаимодействие анионов с двойными гидроксидами, обладающими структурой типа гидроталькита, прогнозировали на основании существующих в настоящее время представлений о подвижности и возможности замещения анионов, локализованных в межслоевых пространствах соответствующей структуры. Известно, что состав двойных гидроксидов можно охарактеризовать формулой  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$ , где  $M^{II} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, \dots$ ,  $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, \dots$ ,  $X^{m-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, OH^-, SO_4^{2-}, \dots$ ,  $0.20 \leq x \leq 0.33$ . Базируясь на данных по составу двойных гидроксидов, оценили их ёмкостные свойства по отношению к анионам.

При составлении прогнозов имели в виду, что возможные отклонения экспериментальных данных от теоретически прогнозируемых позволят обнаружить специфические реакции, имеющие место при взаимодействии гидроксидов металлов с анионами.

В четвёртой главе приводятся и анализируются экспериментальные данные по взаимодействию широкого круга анионов с гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.

**Гидроксиды металлов со структурой типа брусита.** Для экспериментальных исследований был выбран один из наиболее типичных их представителей -  $\beta-Ni(OH)_2$ . В отличие от  $\alpha$ -модификации  $\beta-Ni(OH)_2$  является соединением с устойчивой структурой и стабильным составом и поэтому удобным для использования в качестве анионообменного материала.

Определены величины сорбционных ёмкостей (Е)  $\beta-Ni(OH)_2$  по отношению к анионам, для которых были выполнены расчёты по методике Сандерсона-Ливажа (табл.1). По величинам Е оценили последовательность анионов, отражающую их относительную способность к сорбционному взаимодействию.

Таблица 1

Значения сорбционной ёмкости (Е)  $\beta-Ni(OH)_2$  по отношению к анионам

Анион	$CrO_4^{2-}$	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$HgCl_3^-$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Co(NO_2)_6^{3-}$	$Co(SCN)_4^{2-}$	$HgI_4^{2-}$
Е,								
$\frac{\text{ммоль } X^{n-}}{\text{г } Ni(OH)_2}$	0.41	0.23	0.11	0.09	0.08	0.07	0.06	0.01

Как можно судить по приведённым данным, результаты эксперимента в ряде случаев выпадают из той последовательности, которая составлена на основании теоретических расчётов по методике Сандерсона-Ливажа. Это означает, что при поведении анионов в системе  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-X}^n\text{-H}_2\text{O}$  кроме ионно-ковалентных проявляются дополнительные взаимодействия. Они оказывают влияние на поведение анионов как при их собственных дополнительных взаимодействиях, так и за счёт конкурирующих ионов, присутствующих в жидкой фазе.

Дополнительную информацию о механизмах взаимодействия анионов с  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  предоставляет анализ степени его обратимости (табл.2). На основании этих данных можно с большой долей уверенности говорить, что взаимодействие ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{HgI}_4^{2-}$  с  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  имеет в чистом виде анионообменный характер, а остальные анионы могут участвовать в специфических реакциях, сопровождающих анионный обмен на  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ .

Таблица 2

Экспериментальные данные по десорбции анионов раствором 1 М NaOH

Анион	$\text{HgI}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$
Степень десорбции, %	98	94	68	65	60	31	0	0

Для подтверждения реализации специфических реакций, имеющих место в каждом отдельном случае, применены рентгенофазовый и ИК спектроскопический методы анализа. На основании предварительного экспериментального исследования был сделан вывод о необходимости учёта во взаимодействии анионов с  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  возможности проявления разных механизмов. Для дальнейшего подробного изучения были выбраны системы, в которых реализуются наиболее интересные и отличающиеся от типичных механизмы взаимодействия анионов с гидроксидами.

Наиболее подробно исследовано взаимодействие анионов  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  с цианидными комплексными анионами железа (II,III) и галогенидными комплексами ртути (I). Отдельно обсуждены результаты, касающиеся поведения при взаимодействии с  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  обоих видов комплексов.

### Системы $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ с цианидными комплексными ионами Fe (II,III).

Выявлено, что при взаимодействии с  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  комплексные ионы  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  участвуют в анионном обмене с OH-группами, входящими в состав гидроксида. Принципиальных различий в поведении ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  не обнаружено. Исследование эквивалентности ионного обмена показало, что в обмене участвуют не только анионы, но и катионы щелочных металлов, что формально описывается сорбцией ассоциатов типа  $\text{K}_p\text{Fe}(\text{CN})_6^{(n-2)p}$ , где  $p=3$  или 4,  $0 < \xi < \eta$ . Обнаружено, что при взаимодействии гидроксида никеля (II) с ионами  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  происходит образование новых фаз, представляющих собой смешанные гексацианоферраты Ni(II)-K.

Взаимодействие охарактеризовано с помощью рентгенофазового и ИК-спектроскопического методов анализов. Показано, что основу исходного материала составляет фаза  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (рис. 1,2 кривая 1). На ИК спектре проявляются валентные колебания OH-групп гидроксида  $\nu(\text{OH})$  при  $3640 \text{ см}^{-1}$ , и OH-групп, участвующих в образовании водородных связей, при  $3425 \text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания воды  $\nu_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $1635 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $1460 \text{ см}^{-1}$  относится к колеба-

ям  $\nu_3\text{-CO}_3$ . Следовательно, в составе гидроксида никеля (II) содержатся примеси ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Однако их содержание небольшое, иначе произошло бы увеличение межплоскостных расстояний с индексами (00/), что не проявляется на дифрактограмме образца (рис. 2, кривая 1).

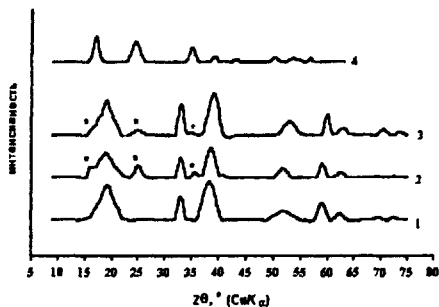


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гидроксида никеля (II) (1), продуктов сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (2) и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (3), смешанного гексацианоферрата (III) Ni-K (4)

Вместе с тем, в составе продуктов сорбции сохраняется значительная доля фазы  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и даже длительное взаимодействие (несколько суток) не приводит к полному фазовому превращению.

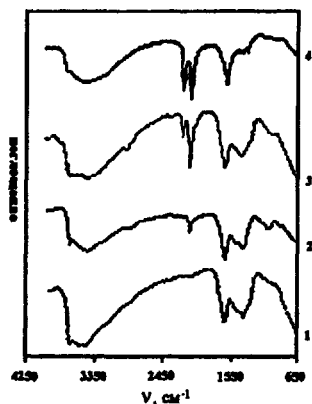


Рис. 2. ИК спектры образцов гидроксида никеля (II) (1), продуктов сорбции  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  при  $\text{pH} > 10$  (2) и при  $9.7 > \text{pH} \geq 9.0$  (в статических условиях) (3), смешанного гексацианоферрата (III) Ni-K (4)

Анализ ИК спектров продуктов сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  гидроксидом никеля (II) приводит к аналогичным выводам, но расщепление полос поглощения в этом случае носит более сложный характер, что можно объяснить, например, частичным окислением кислородом воздуха  $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$  в составе комплексных ионов.

Рентгенофазовый анализ продуктов сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  гидроксидом никеля (II) (рис. 1, кривые 2 и 3) подтвердил образование в них новой фазы - смешанного гексацианоферрата (II,III) Ni-K (кубическая структура, пространственная группа  $F_m3m$ ). Для сравнения приведена дифрактограмма смешанного гексацианоферрата (III) Ni-K (рис.1, кривая 4), синтезированного по традиционной методике. На дифрактограммах продуктов сорбции проявляются все основные рефлексы, характерные для обсуждаемой фазы.

ИК спектр продукта сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  гидроксидом никеля (II) при  $\text{pH} > 10$  (рис. 2, кривая 2) включает полосу поглощения при  $2100 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям  $\nu_6$  «свободного» гексацианоферрат(III)-иона, т.е. иона с терминальными атомами N. Однако в ИК спектре продукта сорбции, полученного в статических условиях при  $\text{pH}$  исходного раствора ниже 9.7 (рис. 2, кривая 3), наблюдаются две полосы поглощения при  $2170 \text{ см}^{-1}$  и  $2100 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для мостиковых групп  $-\text{CN}-$ , свойственных смешанному гексацианоферрату (III) Ni-K, ИК спектр которого также изображен на рис. 2 (кривая 4). Анализ ИК спектров продуктов сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  гидроксидом



Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных процесс сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  гидроксидом никеля (II) можно представить как ионный обмен, осложненный в определенных условиях фазовым превращением.

**Системы  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  с галогенидными комплексами Hg (II).** В данных системах оказалось важным выяснить природу взаимодействия, не укладывающегося в рамки представлений о типичном анионообменном механизме, и определить влияние концентрации ионов  $\text{Hal}^-$  и pH растворов на поглощение Hg(II) гидроксидом никеля (II). В связи с этим сопоставлено относительное содержание в водных растворах различных форм состояния ртути (II) с её склонностью удерживаться в составе  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . Относительное содержание различных форм состояния Hg(II) в водных растворах в зависимости от концентрации свободных ионов  $\text{Cl}^-$  оценили расчётным путём, используя константы образования соответствующих комплексов.

Результаты расчета для раствора с pH=5 приведены на рис.3(а). Для того же интервала значений [Cl] на рис.3(б) приведен график, выражающий зависимость сорбционной емкости  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  по отношению к Hg(II) (E, мг Hg/г Ni(OH)<sub>2</sub>) от концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  в растворе, [Cl]. Общая концентрация всех форм Hg(II) в каждом растворе составляла  $10^{-3}$  М.

Отсутствие корреляции между приведенными зависимостями, выражающими изменение относительного содержания форм Hg(II) в растворах и соответствующее изменение сорбционной емкости  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  по Hg (H) по мере увеличения [Cl], привело к необходимости сопоставить условия, которые были выбраны для расчета и выявлены в ходе эксперимента. Обнаружено, что в процессе взаимодействия  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  с галогенидными комплексами Hg (II) pH раствора повышается до 8.5-9.0. Поэтому был проведен повторный расчет изменения относительного содержания форм Hg(II) в растворах в зависимости от [Cl] при pH=9.0 (рис.3(б)).

Сопоставление расчетной и экспериментальной зависимостей в этом случае позволяет сделать следующее заключение. Максимальные значения E, достигнутые в интервале значений [Cl] от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  М, соответствуют раствору, в котором Hg(H) присутствует в формах  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  и  $\text{HgOHCl}$ . С началом перехода гидролизованых форм Hg(II) в комплексы  $\text{HgCl}_3^-$  и  $\text{HgCl}_4^{2-}$  совпадает первое падение значений E (с 20 до 15 мг Hg/г Ni(OH)<sub>2</sub>). При значениях [Cl] более  $10^{-0.5}$  М наступает второй этап уменьшения сорбционной емкости E (с 15 до 7-6 мг Hg/г Ni(OH)<sub>2</sub>). Он совпадает с полным исчезновением в растворе гидролизованых форм Hg(II) -  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  и  $\text{HgOHCl}$ . Однако значения E продолжают сохраняться и далее на уровне 5,0-5,5 мг Hg/г Ni(OH)<sub>2</sub>.

Результаты эксперимента согласуются с наиболее вероятными механизмами сорбции Hg(II) гидроксидами металлов.

Поглощение анионных форм Hg(II), а именно  $\text{HgCl}_3^-$  и  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , может происходить за счет ионного обмена:  $\equiv\text{Ni-OH} + \text{HgCl}_3^- \rightleftharpoons \equiv\text{Ni-ClHgCl}_2 + \text{OH}^-$ . Таким же путем происходит поглощение ионов Cl, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, которые в тех или иных концентрациях находятся в равновесии с комплексными формами Hg(II) –  $\text{HgHal}_3^-$  и  $\text{HgHal}_4^{2-}$ . Ионы Cl обмениваются в эквивалентных количествах с OH-группами гидроксидов металлов хотя и в пределах небольших значений ёмкости. Значения E в

отсутствии гидролизованных форм  $\text{Hg(II)}$  в растворах можно отнести к ионообменному механизму сорбции.

Таблица 3

Сорбция  $\text{Hg(II)}$   $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  из растворов, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

Анион в растворе	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
Е, мг $\text{Hg}^{2+}$ /г $\text{Ni(OH)}_2$	17.8	10.1	2.42
Десорбция $\text{Hg(II)}$ , %	31	51	98

Повышение значения Е для гидролизованных форм  $\text{Hg(II)}$  связано с образованием мостиковых связей  $\text{Me-O-Hg}$ , где  $\text{Me}$  - ион металла, входящего в состав гидроксида.

Сорбция гидролизованных форм  $\text{Hg(II)}$  сопровождается образованием поверхностных внутрисферных комплексов:  $\equiv\text{MeOHgCl}$  или  $\equiv\text{MeOHgOHCl}$ , причем образование первого из них термодинамически наиболее оправдано. Известно, например, что для реакции образования комплекса  $\equiv\text{AlOHgCl}$   $\lg K = 6.54$ , а комплекса  $\equiv\text{AlOHgOHCl}$   $\lg K = -0.50$ .

Таким образом, наличие в растворе такой формы  $\text{Hg(II)}$  как  $\text{HgOHCl}$ , является важным условием реализации механизма сорбции  $\text{Hg(II)}$  гидроксидом никеля(II) за счет образования поверхностного внутрисферного комплекса  $\equiv\text{NiOHgCl}$ . В то же время относительное содержание  $\text{HgOHCl}$  в растворах почти при всех значениях  $[\text{Cl}^-]$  не становится преобладающим. Можно полагать, что содержание этой формы  $\text{Hg(II)}$  в растворе в той или иной степени восстанавливается в ходе сорбционного процесса. Проявляется буферность раствора. Возникает лишь вопрос о скорости протекания этого процесса. Как оказалось, за время контакта раствора с  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  процесс образования  $\text{HgOHCl}$  успевает пройти.

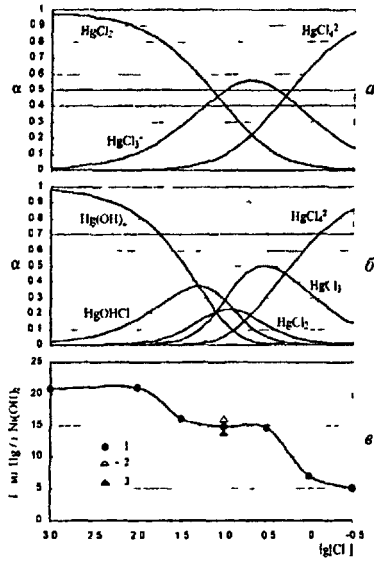


Рис 3 Зависимости молярных долей форм состояния  $\text{Hg(II)}$  в растворах  $\alpha$  (а, б) и сорбционной емкости  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  по  $\text{Hg(II)}$  от концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  (в)  
а - при pH 5.0, б - при pH 9.0, в - исходные растворы при pH: 5.0 (1), 7.8 (2), 8.3 (3)

Дополнительное выдерживание раствора  $\text{Hg(II)}$  при pH 7.8 и 8.3 (рис.3(в), точки 2 и 3 соответственно) в течение более 30 часов до сорбции не привело к ощутимому влиянию на величину Е.

Результаты проведенного исследования позволяют прогнозировать понижение сорбции  $\text{Hg(II)}$  гидроксидом никеля(II) из растворов, содержащих ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , за счет повышения устойчивости комплексов  $\text{HgHal}_2^-$  и  $\text{HgHal}_4^{2-}$ . Такой прогноз подтверждается экспериментальными данными, приведёнными в табл.3. Растворы при сорбции имели состав:  $\text{Hg(II)} 10^{-3}$  М,  $\text{Hal}^- 10^{-1}$  М. Десорбцию поглощённой ртути проводили 0,1 М NaOH. Для иллюстрации общей зависимости в таблицу включены

соответствующие данные, полученные при сорбции Hg (II) из раствора, содержащего ионы СГ.

Повышенная устойчивость анионных форм  $\text{HgBr}_3^-$ ,  $\text{HgBr}_4^{2-}$  (рК 19.7 и 21.0 соответственно), и, особенно,  $\text{HgI}_3^-$ ,  $\text{HgI}_4^{2-}$  (рК 27.6 и 29.8 соответственно) увеличивает вероятность ионообменной сорбции комплексов Hg (II) и подавляет механизм образования внутрисферных поверхностных комплексов. По мере роста вклада ионообменного механизма поглощения Hg(II) гидроксидом никеля(II) увеличивается доля десорбированной ртути. В экспериментах с хлоридными и бромидными комплексами Hg(II) десорбция составляет 4.9-5.2 мг Hg/г  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , что коррелируется с графиком, выражающим зависимость E от [СГ] (рис.3(б)). Что же касается поверхностных внутрисферных комплексов Hg(II), то, судя по полученным экспериментальным данным, они проявляют устойчивость к растворам 0.1 М NaOH в условиях эксперимента.

**Двойные гидроксиды со структурой типа гидроталькита.** Был синтезирован методом осаждения магний-хромовый(III) двойной гидроксид (Mg-Cr(III) ДГ). Исследованы его ионообменные свойства по отношению к хромат-ионам. Ранее было показано, что в ходе сорбции  $\beta$ -  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  хромат-ионы не испытывают какие-либо осложнения, поглощаясь в пределах анионного обмена.

Рентгенофазовый анализ Mg-Cr(III) ДГ подтвердил образование структуры типа гидроталькита с примесью фазы брусита,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . По результатам потенциометрического титрования синтезированного образца (рис.4) содержание в нём фазы брусита составляет около 35 %. Поскольку фаза  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  практически не проявляет ионообменные свойства, результаты последующих ионообменных экспериментов полностью относили к фазе типа гидроталькита. За вычетом  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  состав образца выражается формулой  $\text{Mg}_{0.775}\text{Cr}_{0.225}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.092}\text{X}_{0.133} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{X}=\text{OH}^-$ ,  $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ . По составу образец соответствует магний-хромовому (III) гидроталькиту. Этому образцу был присвоен символ Mg-Cr-Cl. Второй образец получили путём обработки первого раствором 1 М NaOH, что позволило понизить содержание ионов СГ в составе Mg-Cr(III) ДГ. Состав второго образца выражается формулой  $\text{Mg}_{0.775}\text{Cr}_{0.225}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.030}\text{X}_{0.195} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{X}=\text{OH}^-$ ,  $1/2\text{CO}_3^{2-}$ . Ему присвоен символ Mg-Cr-OH.

Исходя из дифрактограмм образцов Mg-Cr-Cl и Mg-Cr-OH (рис.5), межслоевые расстояния в этих образцах составляют 0.77-0.78 нм, что соответствует двойным гидроксидам со структурой типа гидроталькита, содержащим ионы СГ в межслоевых пространствах структуры.

На рис.6 приведены ИК-спектры исходных образцов Mg-Cr-Cl, Mg-Cr-OH и продукта сорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  образцом Mg-Cr-Cl. На ИК-спектрах всех исследованных образцов проявляется полоса поглощения  $\nu(\text{OH})$  ( $3698 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующая о присутствии фазы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Полоса поглощения  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  расширена в область более низких частот, что свидетельствует об образовании водородных связей

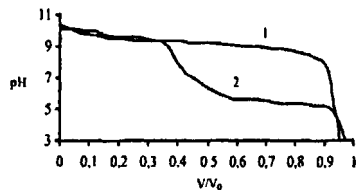


Рис.4. Кривые потенциометрического титрования  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (1) и образца Mg-Cr-Cl (2)

молекул воды с межслоевыми анионами и, возможно, с ОН-группами основных слоёв структуры. Деформационные колебания  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  проявляются при  $1650 \text{ см}^{-1}$ .

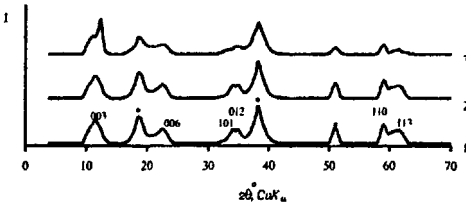


Рис.5. Дифрактограммы образцов: 1-Mg-Cr-Cl, 2-Mg-Cr-OH, 3-продукт сорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  образцом Mg-Cr-Cl. Звездочкой отмечены отражения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

ной сорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  (рН фильтрата после колонок  $>7.8$ ) определена эквивалентность их обмена с ионами СГ и ОН" (табл.4). Повышенное содержание ионов СГ" в первых порциях фильтрата, вероятно, обусловлено отмывкой небольших количеств NaCl, как продукта реакции. Поступление ионов  $\text{Na}^+$  в фильтрат подтверждено методом фотометрии.

Таблица 4

Эквивалентность обмена ионов  $\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{OH}^-$ ) на образцах Mg-Cr-Cl и Mg-Cr-OH

Фракции (≈50 мл)	Сорбент Mg-Cr-Cl			Сорбент Mg-Cr-OH		
	Поглотилось $\text{CrO}_4^{2-}$ , мг-экв	Выделилось		Поглотилось $\text{CrO}_4^{2-}$ , мг-экв	Выделилось	
		Cl <sup>-</sup> , мг-экв	OH <sup>-</sup> , мг-экв		Cl <sup>-</sup> , мг-экв	OH <sup>-</sup> , мг-экв
1	0.110	0.120	0.002	0.110	0.058	0.049
2	0.110	0.116	0.006	0.110	0.063	0.050
3	0.110	0.097	0.005	0.110	0.063	0.048

Для образца Mg-Cr-Cl определены значения ионообменной ёмкости по отношению к иону  $\text{CrO}_4^{2-}$   $E(\text{CrO}_4^{2-})$  в циклах сорбция-десорбция (табл.5). Десорбцию поглощенных ионов осуществляли раствором 1М NaOH.

Ионообменная ёмкость образца Mg-Cr-Cl по отношению к ионам  $\text{CrO}_4^{2-}$  в первом цикле сорбции составила 0.133 мг-экв  $\text{CrO}_4^{2-}$ /ммоль двойного гидроксида.

Обмен ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  с ионами СГ, находящимися в межслоевых пространствах двойного гидроксида, выражает уравнение:



Аналогичным образом можно выразить обмен с ионами ОН".

Если исходить из формулы  $\text{Mg}_{0.775}\text{Cr}_{0.225}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.092}\text{X}_{0.133} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ , то общее количество обменных ионов в составе образца должно составлять 0.225 мг-экв/ммоль. Именно такое содержание анионов должно присутствовать в межслоевых пространствах структуры. Содержание ионов СГ в образце составляет 0.092 мг-экв СГ/ммоль. Доля ионов ОН", находящихся в межслоевых пространствах структуры должна соответствовать значению 0.133 мг-экв ОН/ммоль. Результаты ионообменного эксперимента подтверждают, что ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  при сорбции обмениваются с ионами СГ и

ОН'. Согласно сложившимся представлениям эти ионы должны быть в межслоевых пространствах структуры. Однако экспериментально определённая величина  $E(\text{CrO}_4^{2-})=0.133$  мг-экв/ммоль не соответствует её теоретическому значению, равному 0.225 мг-экв/ммоль.

Понижение обменной ёмкости Mg-Cr ДГ можно объяснить присутствием в его составе необменных ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Насыщение двойного гидроксида ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  происходит на стадии его синтеза и непосредственно при ионном обмене. Возникает вопрос о природе необменного состояния этих ионов в составе двойного гидроксида. Образование сетки водородных связей между ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  и межслоевыми молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  вряд ли может привести к полному исключению этих ионов из ионообменного процесса. Такой результат может быть связан с иным механизмом ионного обмена, при котором ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  вступают в ионный обмен с ОН-группами слоев структуры:



При этом образуется прочная связь  $\text{M-OCO}_2^-$  и сохраняется один из зарядов аниона, который участвует в компенсации избыточного положительного заряда слоёв. Наличие этих взаимодействий объясняет необменное состояние карбонат-ионов в составе гидроксида и уменьшение количества межслоевых обменных ионов.

В пользу возможности образования прямых связей ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  с ионами металла слоя свидетельствуют ИК спектры образцов Mg-Cr-Cl и Mg-Cr-ОН (кривые 1, 2, рис.6). Полосы поглощения  $\nu_3(\text{CO}_3)$  весьма интенсивны, испытывают расщепление и сдвинуты в область 1385-1515  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с 1410-1450  $\text{см}^{-1}$  для некажженного иона  $\text{CO}_3^{2-}$ . При 1050  $\text{см}^{-1}$  проявляется колебание  $\nu_1(\text{CO}_3)$ . ИК-спектр свидетельствует о понижении симметрии  $\text{CO}_3$ -групп с  $D_{3h}$  до  $C_{2v}$ , что соответствует образованию связей  $\text{M-OCO}_2$ .

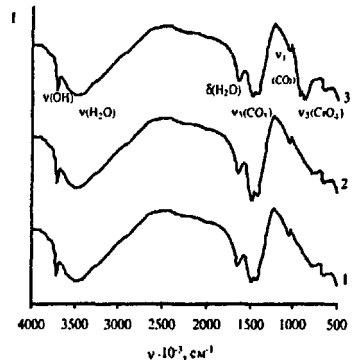


Рис.6. ИК спектры образцов: 1 - Mg-Cr-Cl, 2 - Mg-Cr-ОН, 3 - продукт сорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  образцом Mg-Cr-Cl

Таблица 5

Значения  $E(\text{CrO}_4^{2-})$  для образца Mg-Cr-Cl при работе  
в циклах сорбция-десорбция

№ цикла	1	2	3	4
Значения $E(\text{CrO}_4^{2-})$ , мг-экв $\text{CrO}_4^{2-}$ /ммоль	0.133	0.102	0.084	0.079

Одно из объяснений последовательного падения величины  $E(\text{CrO}_4^{2-})$  образца Mg-Cr-Cl в режиме повторяющихся циклов сорбции-десорбции хромат-ионов - поглощение ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  из раствора NaOH на стадии десорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Для подтверждения возможности такого процесса первый цикл десорбции был повторён при использовании раствора NaOH, свободного от ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Значение ёмкости  $E(\text{CrO}_4^{2-})$  понизилось с 0.133 до 0.116 мг-экв  $\text{CrO}_4^{2-}$ /ммоль вместо 0.102 мг-

ЭКВ/ММОЛЬ в эксперименте с использованием раствора NaOH, не освобождённого от примеси карбонат-ионов. Следовательно, обсуждаемое влияние не ограничивается только поглощением ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Дополнительный эффект понижения величины  $E(\text{CrO}_4^{2-})$  в циклах сорбция-десорбция можно объяснить переходом части ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в необменное состояние за счёт обмена с OH-группами слоёв структуры:



Поглощенные таким путём хромат-ионы участвуют в компенсации избыточного положительного заряда слоев структуры и тем самым уменьшают общее содержание межслоевых ионов, способных участвовать в анионном обмене.

Образование связей  $\text{M-OCrO}_3$  подтверждается ИК-спектром продукта сорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  (кривая 3, рис.6). ИК-спектр продукта сорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  образцом Mg-Cr-Cl имеет по сравнению с ИК-спектрами исходных образцов дополнительную полосу поглощения при  $870\text{-}930\text{ см}^{-1}$ , на которой проявляется расщепление. Её можно отнести к колебаниям  $\nu_3(\text{CrO}_4)$ . Из ИК спектра следует, что симметрия  $\text{CrO}_4$ -групп в составе продукта сорбции понижена с  $T_d$  до  $C_{3v}$ .

Суля по результатам рентгенофазового анализа (рис.5), насыщение образца Mg-Cr-Cl ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  приводит к частичному образованию новой фазы с меньшим межслоевым расстоянием ( $0.715\text{ нм}$ ) по сравнению с исходной фазой ( $0.77\text{-}0.78\text{ нм}$ ). Такой результат возможен при образовании прямых связей  $\text{M-OCrO}_3$ . Известно, что для гидроксонитрата никеля, имеющего состав  $\text{Ni}(\text{OH})_{1.33-1.50}(\text{NO}_3)_{0.67-0.50}$  и построенного на основе связей  $\text{M-ONO}_2$ , параметр  $c$  равен  $0.6898\text{ нм}$ .

В пятой главе представлены результаты исследования кинетики сорбции анионов гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.

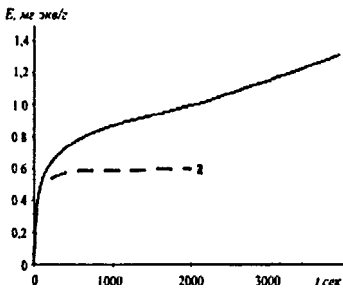


Рис.7. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  при pH 9.0 (1) и 10.0 (2)

Показано, что экспериментальные кинетические кривые, полученные для случаев анионного обмена галогенид-ионов на  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , обладающем структурой типа брусита, удовлетворительно описываются математической моделью ионного обмена на бипористых сорбентах с учётом диффузионного торможения в транспортных порах гранул как лимитирующей стадии. При этом диффузия в транспортных порах не носит аномальный характер. Снижение коэффициентов диффузии ионов в гранулах по сравнению со свободным объёмом раствора объяснено в рамках

представлений о движении частиц по узким извилистым каналам.

Обнаружено, что существуют ионы, обмен которых на  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  возможен по иному механизму. Исследование кинетики сорбции гидроксидом никеля (II) ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  показало, что в зависимости от pH реализуются два принципиально различных механизма. Так, кинетика сорбции гидроксидом никеля (II) ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  при pH=10 хорошо описывается в рамках представлений об ионном обмене, лимитирующей стадией которого является диффузия в транспортных порах гра-

нул (рис.7, кривая 2). Отмечается высокая скорость в начальный момент времени, которая впоследствии быстро падает практически до нуля. Однако при снижении pH раствора (в условиях эксперимента до pH=9.0) кинетическая кривая приобретает иной характер (рис.7, кривая 1). На кривой появляется точка перегиба и далее взаимодействие продолжается примерно с постоянной скоростью. Такому характеру кинетической кривой соответствует представление об ионном обмене на начальной стадии процесса, который обеспечивает зародышеобразование новой фазы, и последующей стадии ионного обмена, сопровождающегося образованием новой фазы. По прошествии длительного времени отмечено значительное замещение гидроксид-ионов гексацианоферрат-ионами в твёрдой фазе. Экспериментальная кинетическая кривая хорошо **аппроксимируется** моделью Мампеля для случая сферической поверхности, ограничивающей зерна твёрдого реагента, указывая на наличие гетерогенного превращения. Образование новой фазы - смешанного гексацианоферрата Ni(II)-К подтверждено результатами ИК спектроскопического и рентгенофазового анализа.

На **Mg-Cr** ДГ со структурой типа гидроталькита состава  $Mg_{0.775}Cr_{0.225}(OH)_2Cl_{0.092}X_{0.133} \cdot 1.3H_2O$  изучали кинетику сорбции хлорид-ионов. Хлорид-ионы выбрали в качестве сорбируемых ионов с целью реализации анионного обмена в чистой форме. На кинетической кривой обмена хлорид-ионов на гидроксид-ионы на **Mg-Cr** ДГ на рис.8 обнаружены два кинетических участка. Первый участок по времени соответствует кинетической кривой обмена хлорид-ионов на  $\beta-Ni(OH)_2$ , и, вероятно, отвечает диффузии ионов в транспортных порах гранул **Mg-Cr** ДГ. На втором участке кинетической кривой наблюдается гораздо более медленный обмен хлорид-ионов на гидроксид-ионы. Это может быть вызвано реализацией процесса анионного обмена не на поверхности кристаллитов гидроксида, а внутри их фазы. Диффузия хлорид-ионов в межслоевых пространствах **Mg-Cr** ДГ в кинетическом плане вызывает большие затруднения, чем диффузия в транспортных порах его гранул.

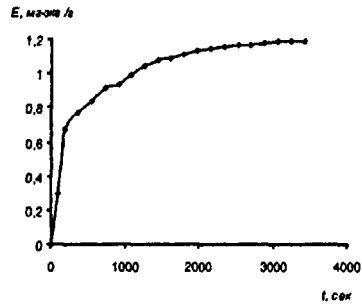


Рис.8. Кинетическая кривая сорбции ионов Cr **Mg-Cr(III)** ДГ

В шестой главе проведено сопоставление процессов сорбции и десорбции анионов, имеющих место на гидроксидах металлов, обладающих структурой типа брусита и гидроталькита.

Отмечено, что все особенности, наблюдающиеся в поведении анионов на гидроксидах металлов со структурой типа брусита, могут проявляться и на гидроксидах металлов со структурой типа гидроталькита. Это и координационное взаимодействие анионов с гидроксидами металлов с образованием новых фаз, и образование внутрисферных поверхностных комплексов типа  $M-OHgCl_3$ .

Обращено внимание на то, что основное различие в анионном обмене на гидроксидах металлов со структурой типа брусита и гидроталькита состоит в следующем. В первом случае поглощаемые анионы обмениваются только с гидроксогруп-

пами на поверхности кристаллитов, а во втором - обмен с поверхностными гидроксогруппами также имеет место, но преобладающим является обмен поглощаемых анионов на ионы и гидроксогруппы, принадлежащие внутреннему объёму фазы двойного гидроксида. Причём в двойных гидроксидах металлов со структурой типа гидроталькита полизарядные анионы могут обмениваться на гидроксогруппы гидроксидных слоёв, связываться напрямую с атомами металла слоёв и, компенсируя оставшимся зарядом положительный заряд слоёв, переходить в необменное состояние. Количество обменных ионов при этом уменьшается.

Важное место при взаимодействии анионов с гидроксидами металлов со структурой гидроталькита занимает обмен с межслоевыми ионами. На гидроксидах со структурой типа брусита он возможен при условии расщепления межслоевых пространств, что связано с трудностями энергетического порядка.

Касаясь рекомендаций по синтезу и эксплуатации анионообменников на основе обсуждаемых гидроксидов, необходимо отметить следующее. При синтезе двойных гидроксидов необходимо поддерживать соотношение двух- и трёхзарядных катионов в гидроксидном слое таким, чтобы обеспечивались одновременно максимальный положительный заряд слоя и сохранение его строения. Необходимо исключить, особенно при синтезе, попадание в состав гидроксидов больших количеств полизарядных анионов, дающих устойчивые основные соли. При десорбции следует использовать растворы щёлочи с минимальным содержанием карбонат-ионов. Там где возможно следует реализовывать в зависимости от поставленных задач ионный обмен в чистом виде или гетерогенную ионообменную реакцию, рассчитывая в последнем случае на один цикл сорбции, но на большую анионообменную ёмкость.

Сельмая глава посвящена обсуждению использования анионообменников на основе гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита в решении прикладных задач.

Проведены испытания анионообменников в процессах сорбции и десорбции анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{HgHal}_n^m$ , гуминовых анионных комплексов железа. Результаты испытаний обработаны и представлены в виде кривых сорбции и десорбции. Показано, что анионообменники на основе гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита могут быть применены при извлечении вышеуказанных ионов из хромат- и цианид-содержащих стоков гальванических производств, ртутных галогенидно-солевых растворов, из гуматосодержащих природных вод. Экономически целесообразно использовать анионообменные материалы в качестве поглотителей не на основном этапе очистки стоков, а при доочистке водных сред от остаточных количеств токсичных анионов до норм ПДК.

Сорбция с использованием в качестве анионообменника  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  для очистки водных растворов от вышеуказанных анионов проведена в динамических условиях. Концентрация анионов в каждом отдельном случае имела значение  $10^{-3}\text{М}$ . Очистка воды от ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  до уровня ниже  $\text{ПДК}_{\text{Cr(VI)}}=0,05$  мг/л составила 267 удельных колоночных объёмов, от гуминовых анионных комплексов железа (III) ( $\text{ПДК}_{\text{Fe}^{3+}}=0,3$  мг/л) - 238 удельных колоночных объёмов, от ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $\text{ПДК}_{\text{CN}^-}=0,05$  мг/л) - 27 удельных колоночных объёмов. При использовании в качестве анионообменника  $\text{Mg-Cr(III)}$  ДГ очистка от ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  достигла 450 удельных колоночных объёмов.



Предложено создавать фильтрующие элементы на основе гидроксидов металлов для использования в полевых условиях для очистки небольших по объему количеств воды от анионных примесей.

Перспективным является применение анионообменных материалов на основе гидроксидов металлов в качестве контрольных фильтров, способных снимать интегральную характеристику по сбрасываемым в сточные воды токсичным анионам, заменяя дорогостоящую аналитическую аппаратуру. Интегральная характеристика в последствии расшифровывается в стационарных условиях в аналитической лаборатории.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что взаимодействие анионов с гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита не всегда укладывается в рамки представлений об ионно-ковалентных взаимодействиях.
2. Исследованы механизмы взаимодействия анионов с гидроксидами металлов со структурой типа брусита и гидроталькита. Выявлены следующие специфические реакции, сопровождающие анионный обмен:

Взаимодействие галогенидных комплексов ртути (II) с гидроксидами металлов с образованием за счёт мостиковых связей -O- поверхностных внутрисферных комплексов.

Гетерогенная реакция с образованием новой фазы при взаимодействии цианидных комплексов железа (ИДИ) с гидроксидами металлов.

Образование прямых связей металл-анион, сопровождающееся при поглощении полизарядных анионов компенсацией части заряда слоев двойного гидроксида и понижением содержания межслоевых ионов.

3. Получены и описаны в рамках сформулированных математических моделей экспериментальные данные по кинетике анионного обмена на гидроксидах металлов со структурой типа брусита и гидроталькита.
4. Разработаны рекомендации по синтезу анионообменников на основе гидроксидов металлов со структурой типа брусита и гидроталькита и по их эффективному использованию в процессах извлечения из водных сред анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{HgHal}_n^{m-}$  и гуминовых анионных комплексов железа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Нагорный, О.В. Изучение взаимодействий комплексных анионов с гидроксидами металлов (II) / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // XII Международная Конференция молодых ученых по химии и химической технологии: Тезисы докладов. - Москва, 1998. - С.84.
2. Соколова, М.М. Применение расчетного метода для оценки способности комплексных анионов взаимодействовать с гидроксидами металлов (II) / М.М. Соколова, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин // Химия и химическая технология: Тезисы докладов XXIX научно-технической конференции химико-технологического факультета ПГТУ. - Пермь, 1998. - С.14-15.

3. Нагорный, О.В. Ионобменные взаимодействия между гидроксидами двухвалентных металлов и комплексными анионами / О.В. Нагорный // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов IX Всероссийской студенческой научной конференции. - Екатеринбург, 2000. - С.64-65.
4. Нагорный, О.В. Некоторые особенности сорбции комплексных анионов гидроксидом никеля (II) / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Областная конференция молодых ученых и студентов «Проблемы химии и экологии»: Тезисы докладов - Пермь, 2000. - С.38-39.
5. Нагорный, О.В. Сорбционное извлечение ртути (II) из растворов галогенидокомплексов гидроксидами двухвалентных металлов / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Областная научная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Молодежная наука Прикамья-2000»: Тезисы докладов. - Пермь, 2000. - С. 154-155.
6. Нагорный, О.В. Сорбция гидроксидами двухвалентных металлов анионов в условиях комплексобразования в растворе / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Химия, химическая технология, охрана окружающей среды: Материалы конференции химико-технологического факультета ПГТУ. - Пермь, 2000. - С.121-126.
7. Нагорный, О.В. Интеркаляция комплексных анионов в межслоевые пространства гидроксидов металлов со структурой типа брусита / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Областная конференция молодых ученых и студентов «Проблемы химии и экологии»: Тезисы докладов. - Пермь, 2001. - С.35-36.
8. Нагорный, О.В. Использование гидроксидов металлов со структурой типа брусита в качестве сорбентов для комплексных анионов / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Перспективы развития естественных наук в высшей школе: Труды межд. науч. конф. - Пермь, 2001. - Т.2. - С.205-209.
9. Нагорный, О.В. Взаимодействие галогенидных комплексных анионов ртути (II) с гидроксидами металлов (II) / О.В. Нагорный, А.С. Кольшшин // Областная научная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Молодежная наука Прикамья-2002»: Тезисы докладов. - Пермь, 2002. - С.87-88.
10. Кольшшин, А.С. Кинетика обмена галогенид-ионов на гидроксиде никеля (II) / А.С. Кольшшин, О.В. Нагорный // Областная научная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Молодежная наука Прикамья-2002»: Тезисы докладов. - Пермь, 2002. - С.85.
11. Нагорный, О.В. Сорбционное взаимодействие цианидных комплексных анионов железа с гидроксидами металлов (II) / О.В. Нагорный, А.С. Кольшшин, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Молодежная наука Прикамья - 2002: Сборник научных трудов. - Пермь, 2002. - Выпуск 2. С. 163-167.
12. Кольшшин, А.С. Влияние отношения диффузионных времён на кинетику ионного обмена / А.С. Кольшшин, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин // Молодежная наука Прикамья - 2002: Сборник научных трудов. - Пермь, 2002. - Выпуск 2. С. 139-144
13. Нагорный, О.В. Влияние галогенид-ионов на сорбцию ртути (II) на основе  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  / О.В. Нагорный, А.С. Кольшшин, В.В. Вольхин // Областная конференция молодых ученых и студентов «Проблемы химии и экологии»: Тезисы докладов - Пермь, 2003. - С.69.

14. Кольшшин, А.С. Кинетика обмена **гексацианоферрат(II,III)-ионов** на гидроксиде никеля (II) / А.С. Кольшшин, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин // Областная конференция молодых ученых и студентов «Проблемы химии и экологии»: Тезисы докладов. - Пермь, 2003. - С.67.
15. Нагорный, О.В. Сорбция **гексацианоферрат(II, III)-ионов** гидроксидом никеля (II) / О.В. Нагорный, А.С. Кольшшин, В.В. Вольхин // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т.76, №8. - С.1277-1280.
16. Кольшшин, А.С. Кинетика обмена галогенид-ионов на гидроксиде никеля / А.С. Кольшшин, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин // Журнал физической химии. - 2004. Т.78, №2. - С.335-339.
17. Нагорный, О.В. Сорбенты с анионообменными свойствами на основе гидроксидов металлов (II, III) / О.В. Нагорный, А.С. Кольшшин, М.М. Соколова, В.В. Вольхин // Материалы VIII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах». - М., 2003. - С.107.
18. Кольшшин, А.С. Кинетика анионного обмена на гидроксиде никеля (II) / А.С. Кольшшин, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин // Материалы VIII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах». - М., 2003. - С. 103.
19. Нагорный, О.В. Сорбция ртути (II) гидроксидом никеля (II): влияние концентрации галогенид-ионов и рН растворов / О.В. Нагорный, А.С. Кольшшин, В.В. Вольхин // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т.77, №7. - С.1112-1115.
20. Нагорный, О.В. Синтез и анионообменные свойства магний-хромового гидроксида / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, А.С. Кольшшин, В.В. Вольхин // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале: Сборник научных трудов. - Пермь, 2003. - Т. 1. - С. 1-4.
21. Кольшшин, А.С. Исследование кинетики ионного обмена  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  литий-марганцевой шпинели / А.С. Кольшшин, Е.В. Саенко, В.В. Вольхин, Г.В. Леонтьева, О.В. Нагорный // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале: Сборник научных трудов. - Пермь, 2003. - Т. 1. - С.80-86.
22. Кольшшин, А.С. Кинетика ионного обмена на оксиде марганца (III, IV) со структурой типа литий-марганцевой шпинели / А.С. Кольшшин, Е.В. Саенко, О.В. Нагорный // Актуальные проблемы современной науки: Труды 5-й Международной конференции молодых учёных и студентов. Естественные науки. Часть 8: Химия. Физическая химия. - Самара, 2004. - С.27-30.
23. Нагорный, О.В. Двойные гидроксиды в качестве анионообменников: механизм поглощения хромат-ионов двойным гидроксидом Mg и Cr(III) / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, А.С. Кольшшин, В.В. Вольхин // Актуальные проблемы современной науки: Труды 5-й Международной конференции молодых учёных и студентов. Естественные науки. Часть 8: Химия. Физическая химия. - Самара, 2004. - С.37-40.

**№ 23441**

Сдано в печать 10.11.04. Формат 60x84/16. Объём 1,0 уч.-издл.  
Тираж 100. Заказ 1371.

---

Печатная мастерская ротопринта ПГТУ.