

Рис. 4.16. Классификация металлов в соответствии с ионным потенциалом и параметром мягкости



$$Y = 10 \frac{I_Z R}{\sqrt{Z} * I_{Z+1}}$$

Y - параметр мягкости Мизоно

I_Z - первый потенциал -ионизации

R - радиус иона

Z - валентность иона,

I_{Z+1} - второй потенциал -ионизации

Ряд Ирвинга-Вильямса (1948): $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$

Радиусы ионов в нм: 0,073 0,069 0,072 0,082 0,080

**Ряды двухвалентных ТМ, составленные в порядке
уменьшения энергии связи с тремя широко
распространенными глинистыми минералами в их
природном немодифицированном состоянии
(составлено по Jackson, 1998):**

монтмориллонит: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$

иллит: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$

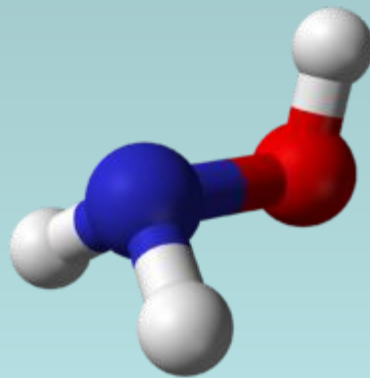
каолинит: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$

Таблица 2.1. Количество тяжелых металлов, поглощенное вермикулитом из вытяжки (раствор гидроксиламина в уксусной кислоте), % от исходной концентрации (составлено по Abollino et al., 2007)

Значение pH	Металлы						
	Ni	Mn	Cr	Zn	Cu	Pb	Co
3,0	50	33	20	33	39	42	0
6,5	82	50	80	100	90	100	96



Гидроксиламин NH_2OH



Благодаря наличию неподеленных электронных пар на атомах азота и кислорода гидроксиламин легко образует прочные комплексы, напр. $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_n]\text{Cl}_2$, в которых молекула гидроксиламина связана с атомом металла через атом азота.

**Табл. 2.2. Концентрация металлов и величина pH
в сточных водах гальванических производств
(составлено по Álvarez-Ayuso E. and García-Sánchez A., 2005)**

Производство	В исходном состоянии		После изменения pH	
	Концентр. металла, мг/л	pH	Концентр. металла, мг/л	pH
Гальванопокрытие Zn в кислой среде	138	1,7	125	6,0
Гальванопокрытие с использ. цианида Zn.	40,5	12,8		
Гальванопокрытие Cr	108	1,1	100	4,0
Гальванопокрытие Ni	50,0	6,0		

**Рис. 2.1. Изотермы сорбции тяжелых металлов
Ca- и Na-бентонитами (составлено по
Álvarez-Ayuso and Garcia-Sánchez, 2005)**

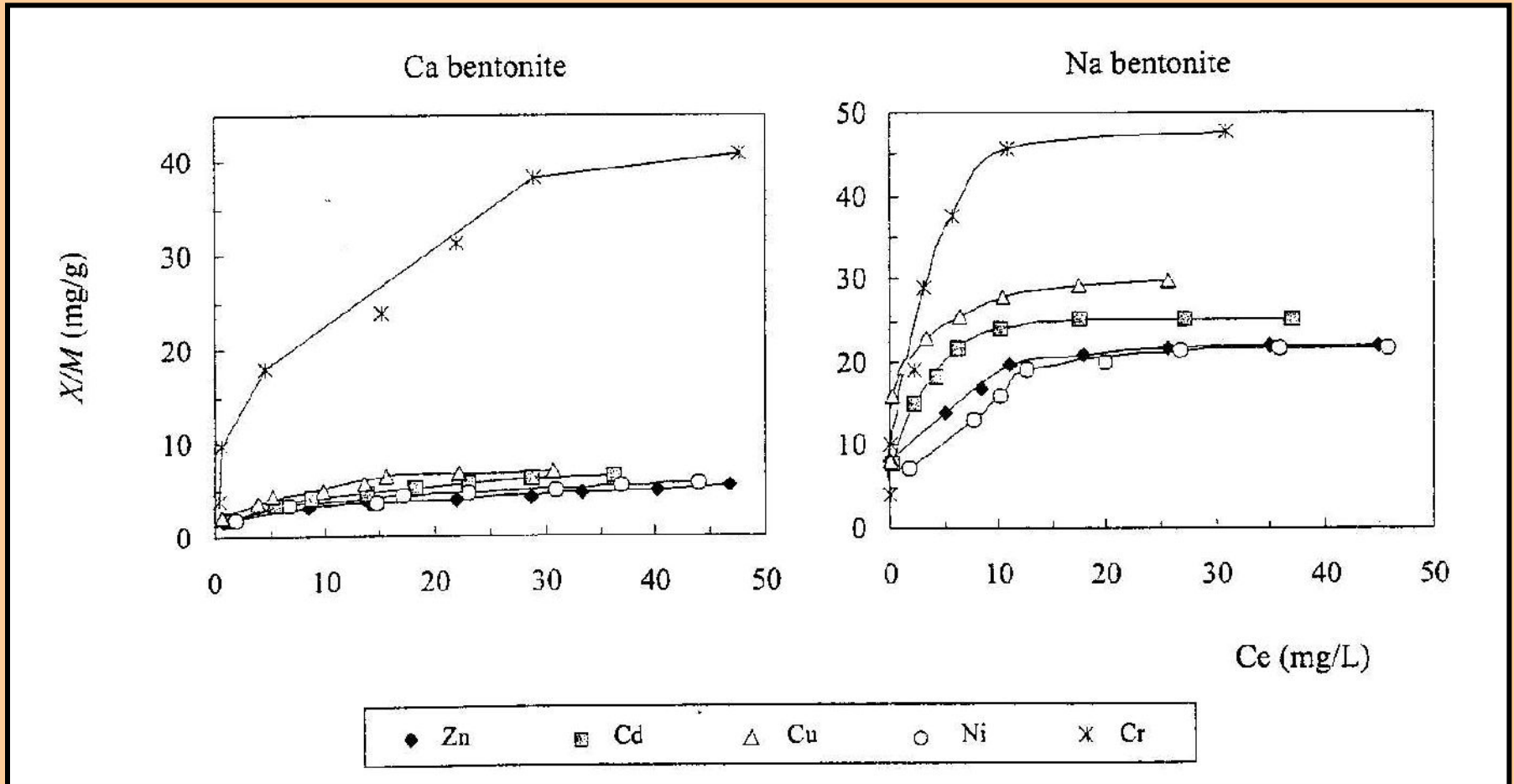


Табл. 2.3. Параметры уравнений Ленгмюра, описывающих адсорбцию ТМ из сточных вод Са- и Na-формами бентонита (составлено по Álvarez-Ayuso E. and García-Sánchez A., 2005)

$$q = \frac{bK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

Образец	Ме- талл	b		K _L л/мг
		мг/г	ммоль/г	
Са-бентонит	Cr	44.4	0,854	0,156
	Ni	6,32	0,108	0,132
	Zn	5,75	0,088	0,137
Na-бентонит	Cr	49,8	0,958	0,676
	Ni	24,2	0,412	0,217
	Zn	23,1	0,353	0,502

**Рис. 2.2. Влияние pH на поглощение ТМ
(составлено по Álvarez-Ayuso and Garcia-Sánchez, 2005)**

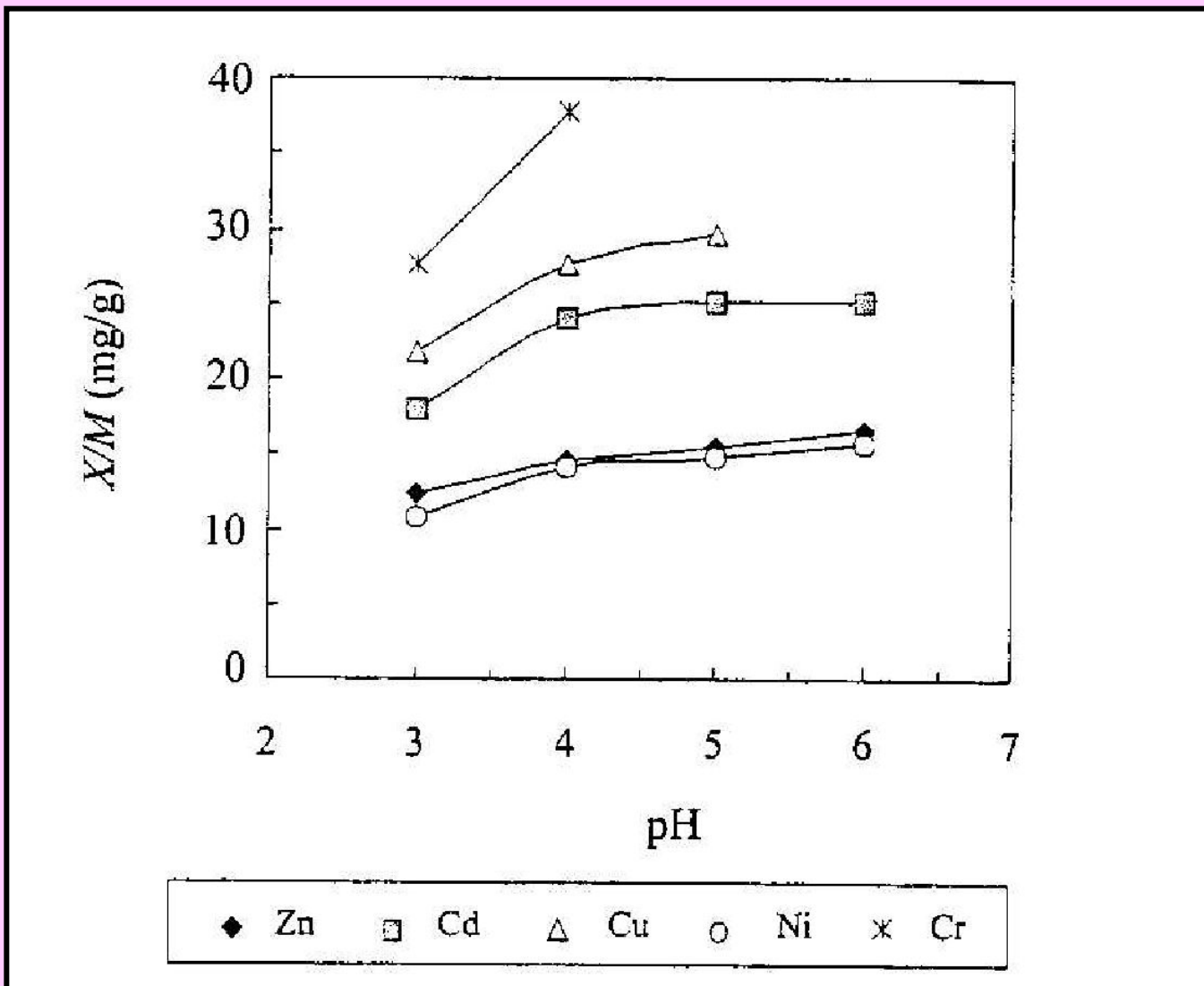


Рис 2.3. Схема промышленной установки для очистки сточных вод с помощью бентонита (составлено по Álvarez-Ayuso and García-Sánchez, 2005)

- (1) емкость, в которой сточные воды перемешивают с бентонитом; (2) емкость, в которой бентонит осаждается при добавлении электролита; (3) пластинчатый пресс-фильтр из полиэтиленового материала, где происходит полное отделение минеральных частиц; (4) емкость, в которой собирают очищенную воду для повторного использования**

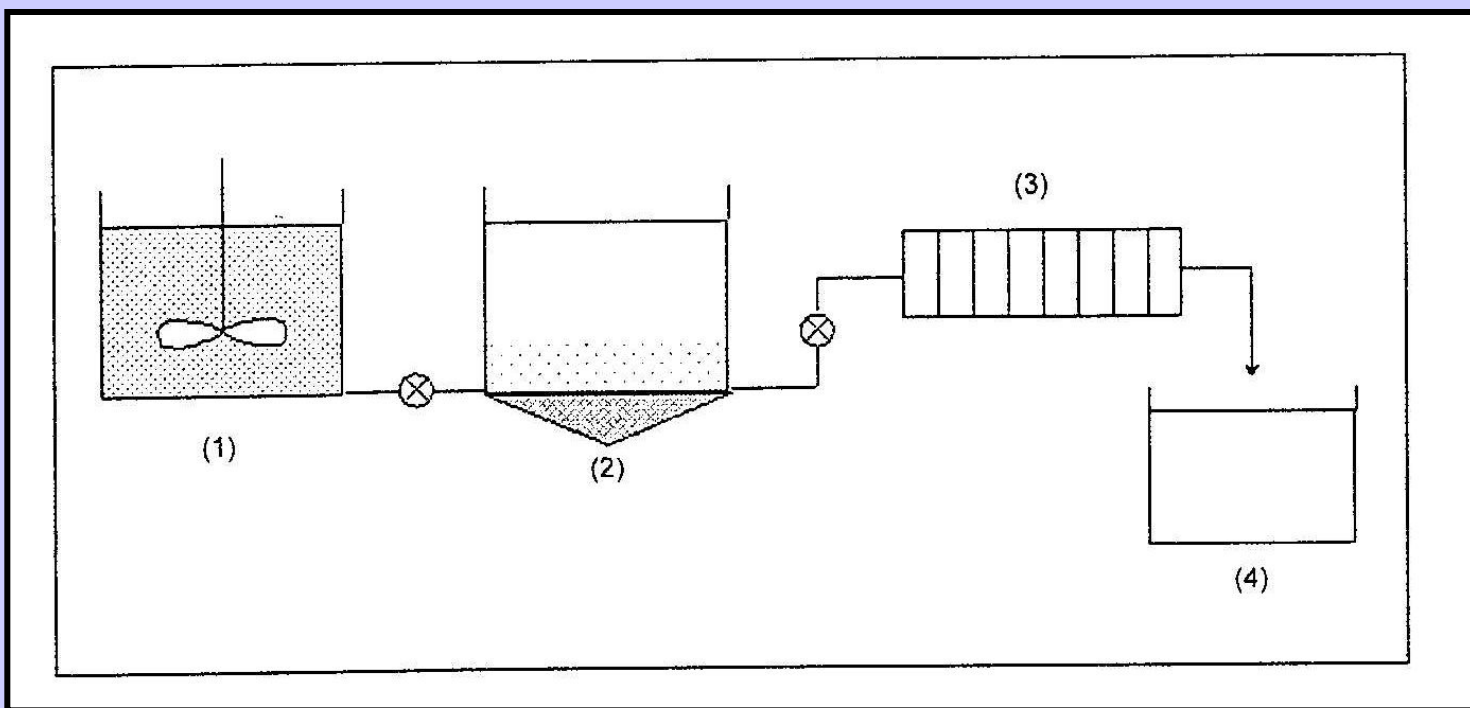
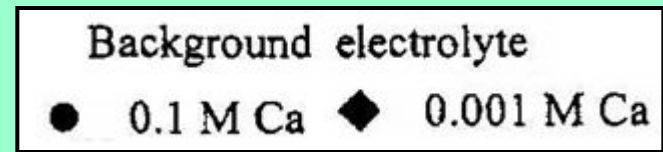
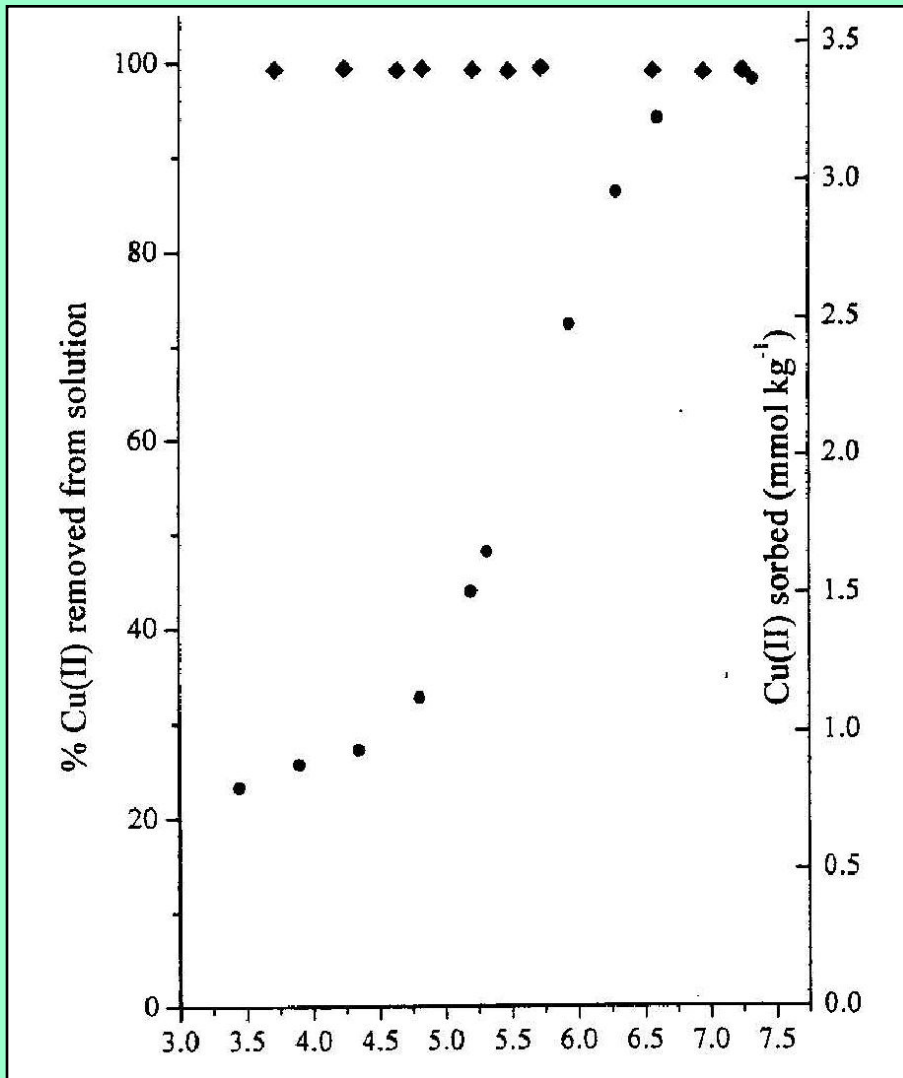
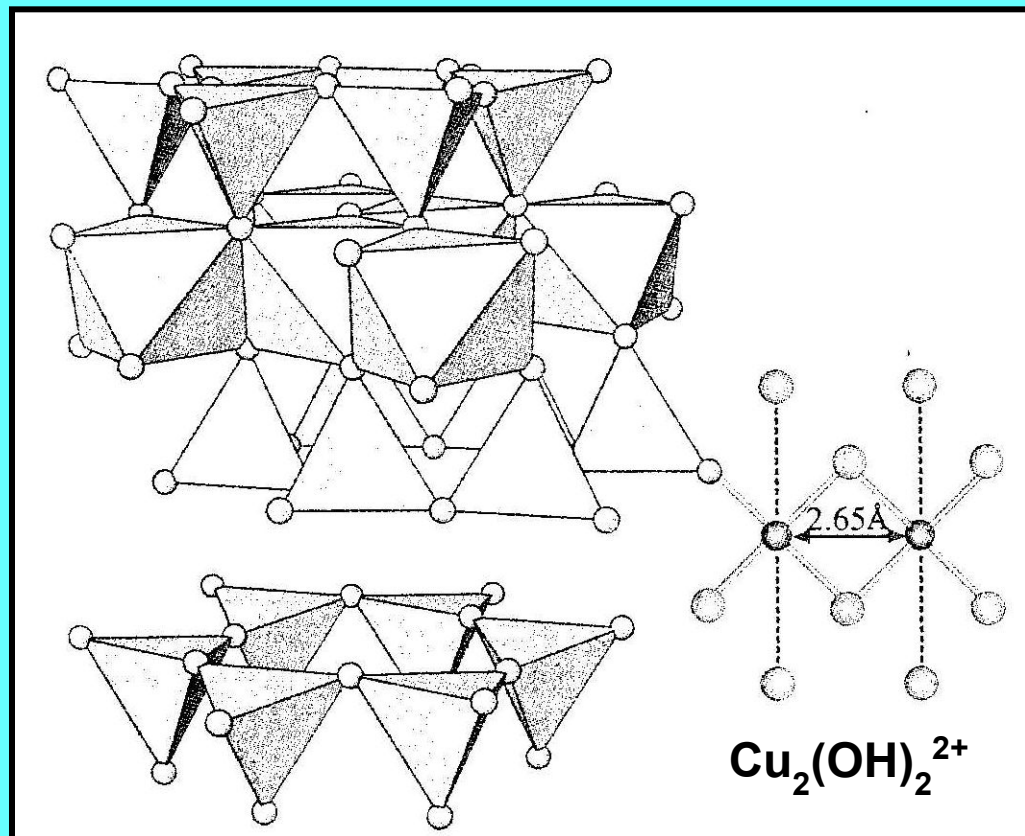


Рис. 2.4. Поглощение Си монтмориллонитом при разных значениях рН и при разных ионных силах раствора (составлено по Strawn et al., 2004)



$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

Рис. 2.5. Схема строения поверхностного комплекса димера Cu на силанольной группе монтмориллонита (составлено по Strawn et al., 2004)



XAFS X-ray
absorption fine structure
Тонкая структура
спектра
рентгеновского
поглощения

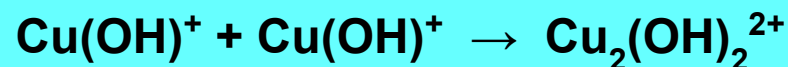
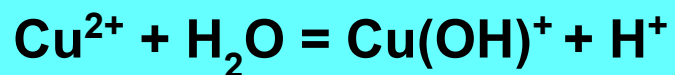


Табл. 2.4. Процент Fe(II) и Fe(III) от валового содержания Fe на боковых сколах и базальных гранях биотита до и после взаимодействия с раствором хромата (составлено по Ilton, Veblen, 1994)

Степень окисления Fe	Боковые сколы		Базальные грани	
	До взаимодействия с хромат-ионом	После взаимодействия с хромат-ионом	До взаимодействия с хромат-ионом	После взаимодействия с хромат-ионом
Fe(II)	81,7	59,4	89,0	70,0
Fe(III)	18,3	40,6	11,0	30,0

Табл. 2.5. Параметры уравнения Ленгмюра при адсорбции ТМ на палыгорските из растворов, содержащих смесь металлов в концентрациях от 0,5 до 100мг/л, и Ni (составлено по Sheikhhosseini et al., 2013)

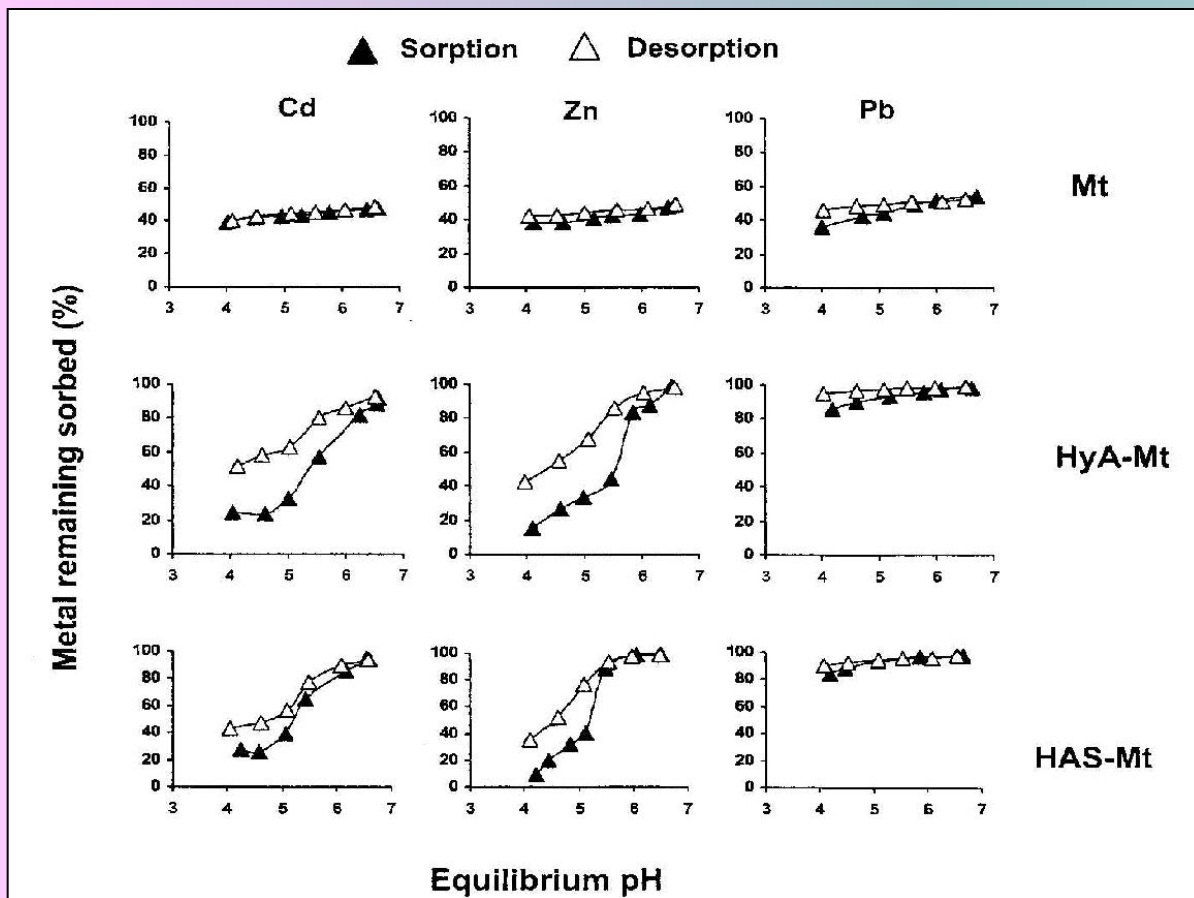
Металл	R²	q max (мг/кг)	K_L
Ni	0,95	481	0,154
Cd	0,92	697	2500
Zn	0,91	1320	5864
Cu	0,83	2356	0,015
Ni (без других ТМ)		2410	

Максимальная адсорбция снижается в ряду: Cu > Zn > Cd > Ni, что соответствует уменьшению в том же ряду констант реакции гидролиза ($10^{-7,7}$, $10^{-9,2}$, $10^{-9,9}$, $10^{-10,1}$ соответственно).

**Табл. 2.7. Изменение некоторых свойств
монтмориллонита при модификации (составлено по
Saha et al., 2007)**

Образец	ЕКО, смоль экв/кг		УП, м ² /г			d/n, нм
	рН 4	рН 7,5	внутр.	внеш.	общ.	
Монтмориллонит исходный	59,7	65,4	529	72	601	1,22
Монтм. модифицированный гидроксополикатионами Al	24,0	48,3	300	141	441	1.47
Монтм. модифицированный алюмосиликатным материалом	15,5	58,5	366	89	455	1,39

Рис. 2.11. Зависимость количества адсорбированных и десорбированных ТМ от рН на исходном и модифицированном монтмориллоните (составлено по Saha et al., 2003) из растворов ТМ 10^{-6} М



Mt – исходный,

HyA-Mt – модифицирован гидроксиополикатионами Al

HAS-Mt – модифицирован алюмосиликатным материалом

Адсорбцию осуществляли из 10^{-6} М смеси растворов ТМ на фоне 0,01 М NaClO_4 .

Десорбцию проводили постепенно снижая рН добавлением кислоты

Значения K_1 для Pb, Zn и Cd составляют соответственно $10^{-7,93}$, 10^{-9} и $10^{-10,2}$.

Рис. 2.13. Изотермы сорбции Pb исходным монтмориллонитом и монтмориллонитом, модифицированным полигидроксокатионами Fe и Mn (составлено по Park, Shin, 2006) при pH 5,5

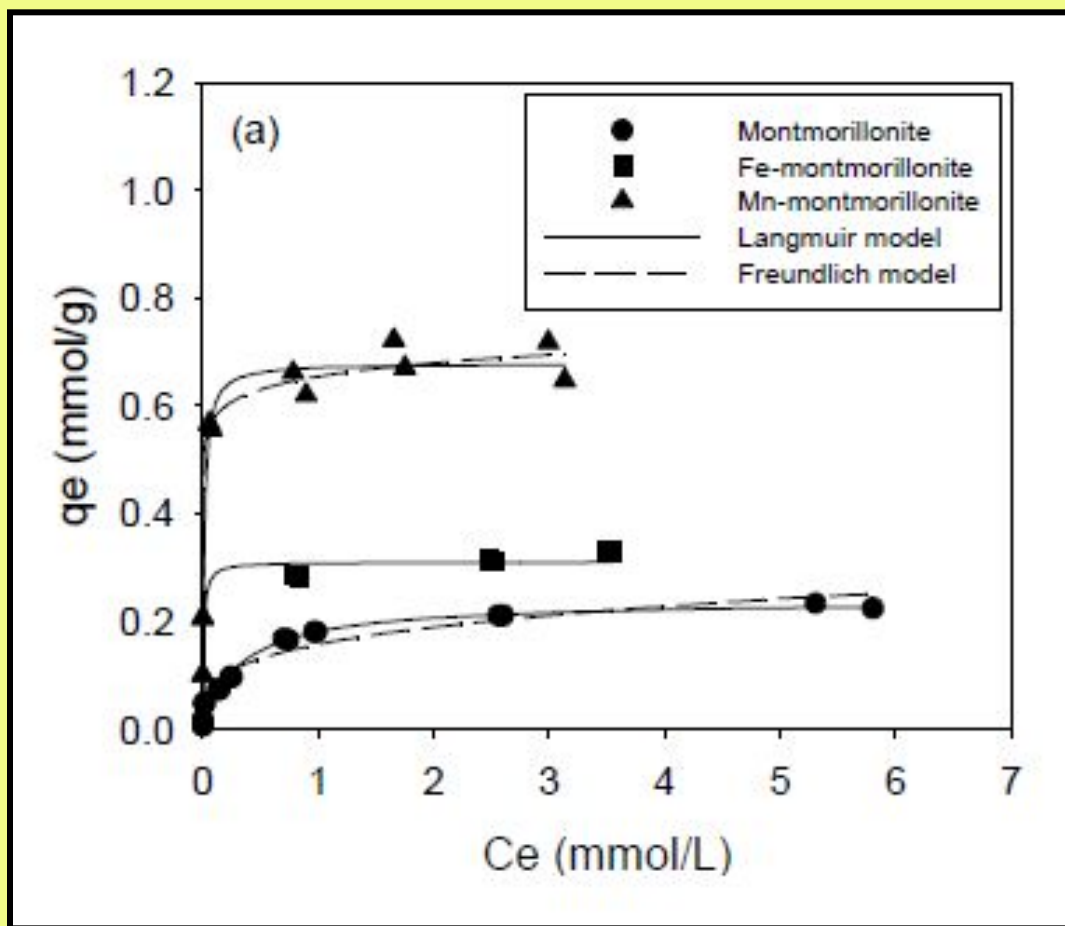
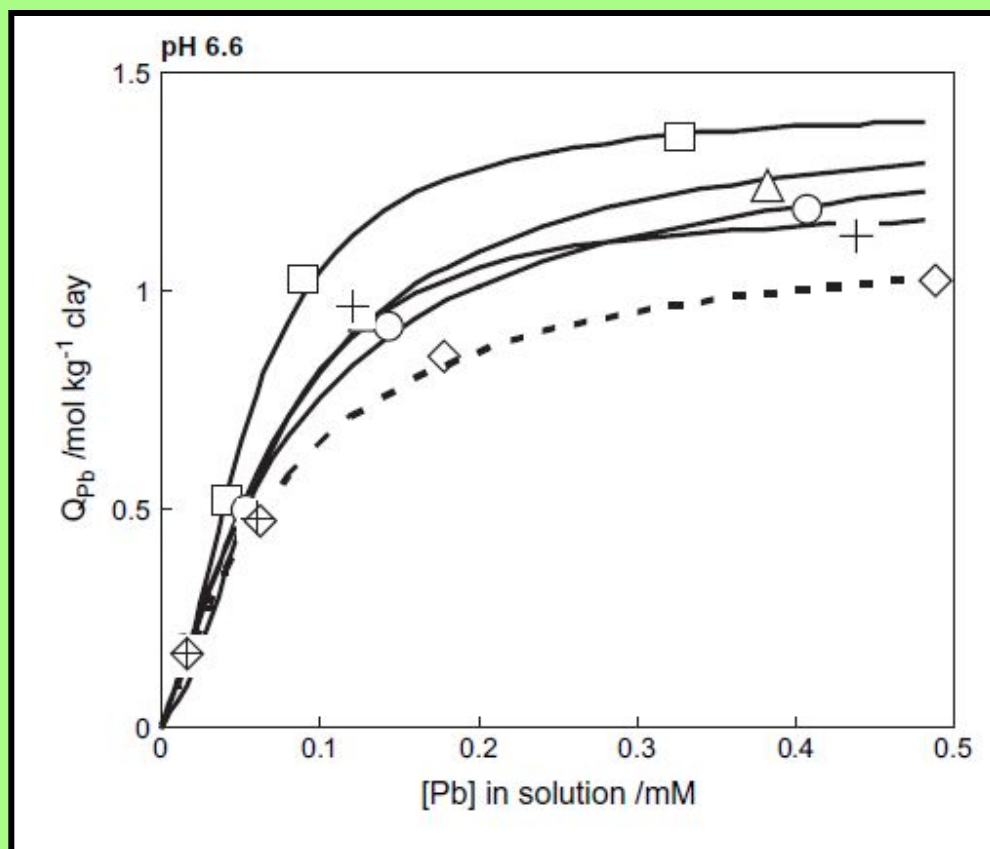


Рис. 2.8. Изотермы сорбции Pb монтмориллонитом, интеркалированным гидроксиполикатионами Al при pH 6,6 при разных количествах Al, внесенного в составе гидроксиполикатионов (моль/кг минерала): \diamond – 0, + – 0,3, \circ – 0,8, Δ – 1,2, \square – 2,0 (составлено по Janssen et al., 2007)



**Рис. 2.9. Изотермы сорбции Pb
монтмориллонитом, интеркалированным
гидроксополикатионами Al, при pH 5 при разных
количествах Al, внесенного в составе
гидроксополикатионов (моль/кг минерала):
◇ – 0, + – 0,3, ○ – 0,8, Δ – 1,2, □ – 2,0
(составлено по Janssen et al., 2007)**

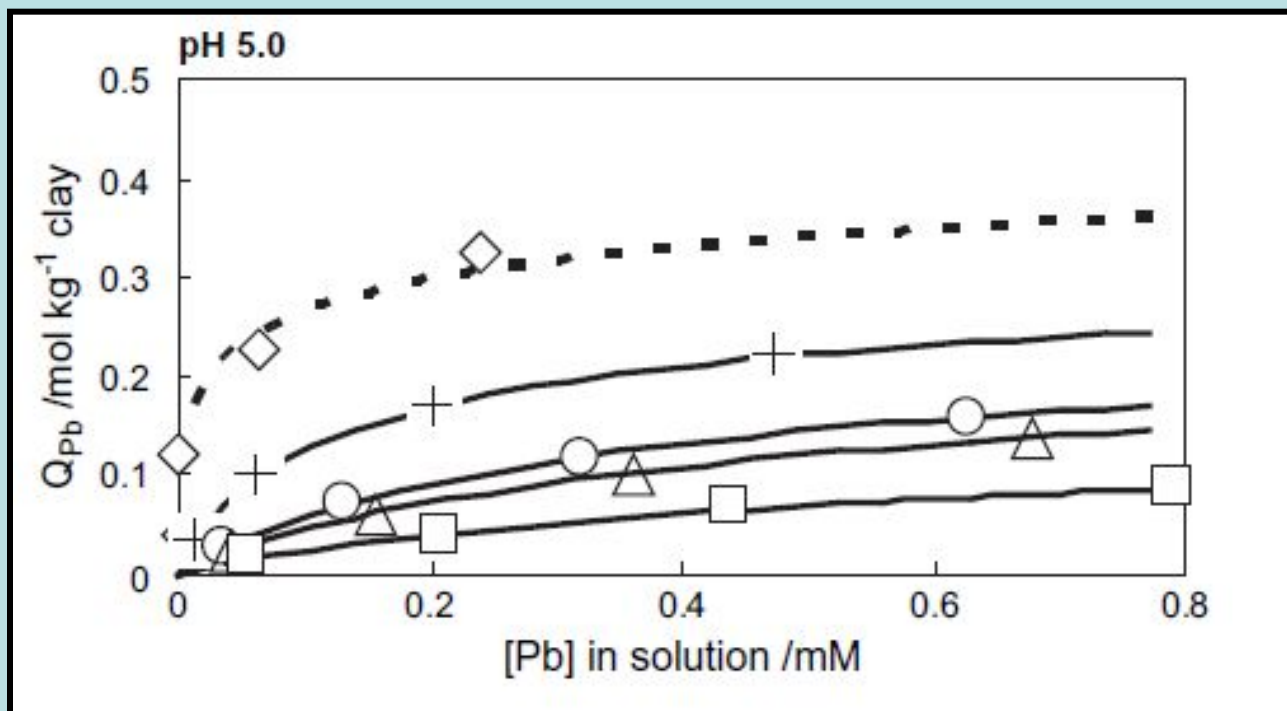


Рис. 2.6. Изотерма Фрейндлиха адсорбции Cd монтмориллоном в исходном (а) и модифицированном (b) состоянии (составлено по Jobstmann and Singh, 2001)

Исходный монтмориллонит поглощает значительно большее количество Cd, чем тот же минерал, модифицированный по типу создания ГМИКС. соответственно. Очевидно, Cd поглощается с большей энергией связи на сорбционных центрах монтмориллонита с постоянным зарядом. При модификации часть этих сорбционных центров оказывается блокированной гидроксополимерами Al, и способность к поглощению металла снижается.

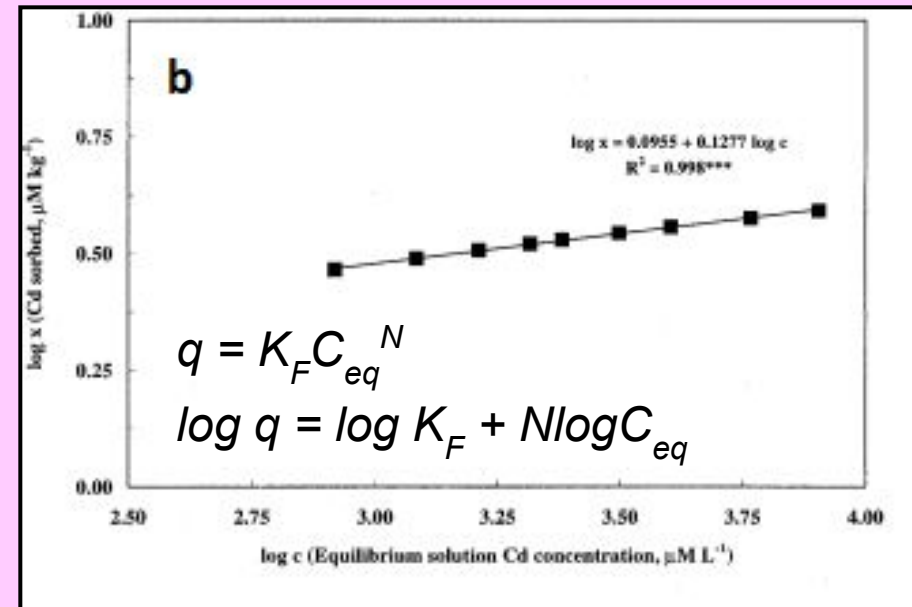
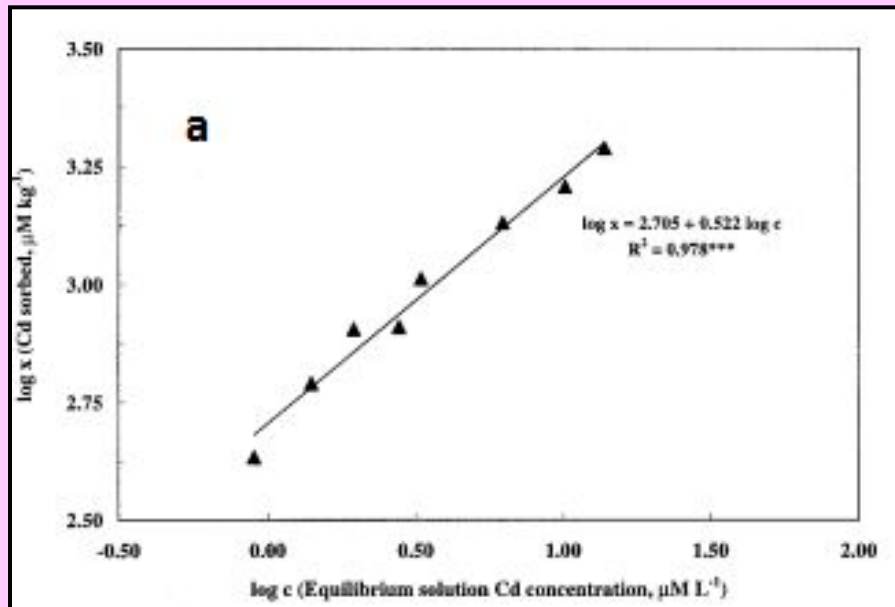
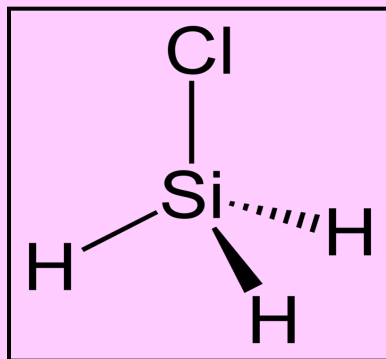
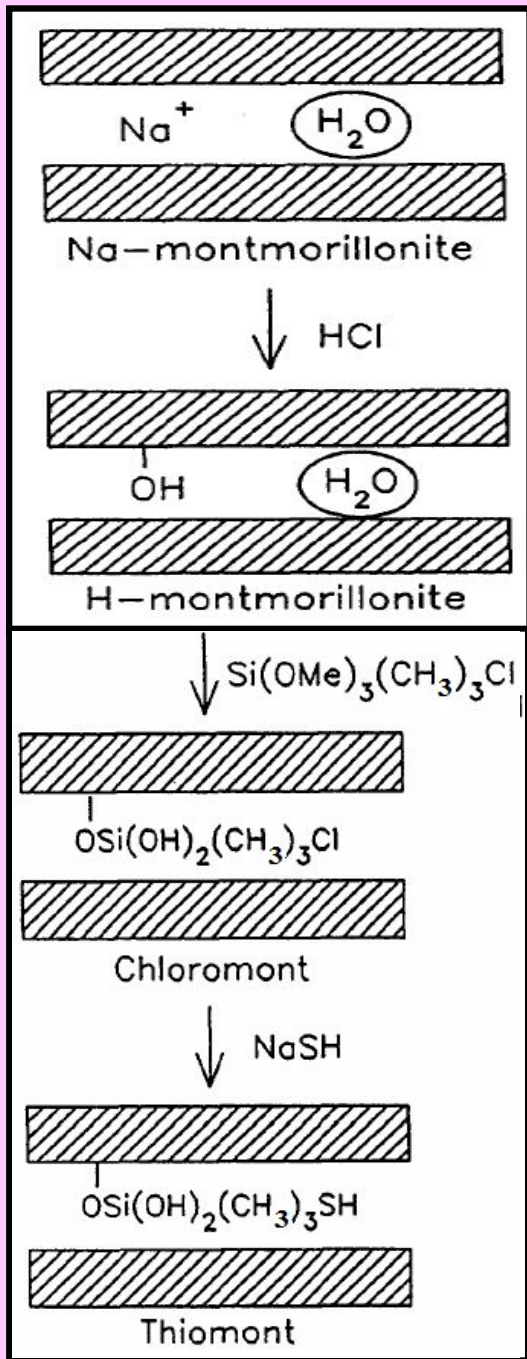
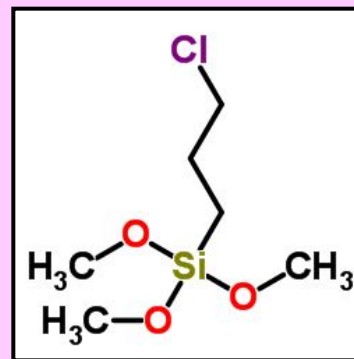


Рис. 2.12. Схема получения тиомонта из монтмориллонита с помощью технологии графтинга (составлено по Mercier and Detellier, 1995)

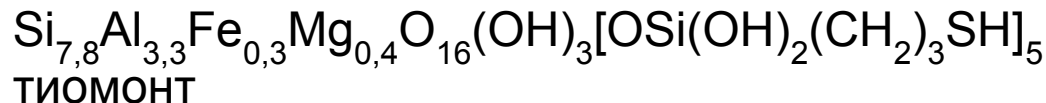


Хлорсилан



3-Chloropropyltrimethoxysilane

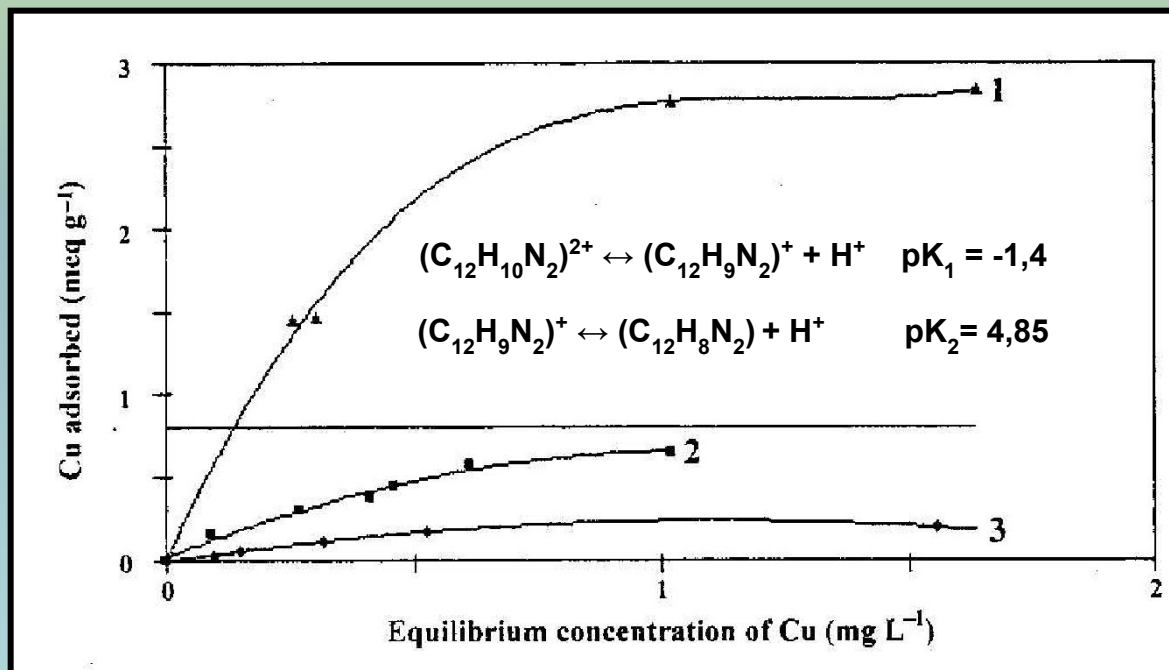
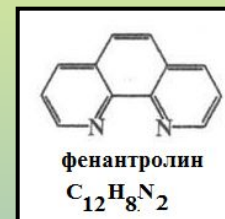
Силаны
 (кремневодороды
 (кремневодороды,
 гидриды кремния) —
 соединения **кремния**
 (кремневодороды,
 гидриды кремния) —
 соединения кремния
 с **водородом** общей
 формулы SinH2n+2



Экспериментально установлено, что тиомонт способен поглощать из раствора **78 мг Pb** и **68 мг Hg** на **1 г минерала** и может быть легко **регенерирован** кислотой
Механизм – закрепление на SH- группах
 (вводят как тиолят Na)

Рис. 2.10. Изотермы адсорбции Cu из сточных вод при pH 8,5 модифицированным фенантролином монтмориллонитом (1), монтмориллонитом, насыщенным Ca (2) и монтмориллонитом в исходном состоянии (3) (составлено по De León et al., 2003)

Модификация проводилась по технологии «графтинг», когда трехслойные пакеты минерала прочно «сшиваются» фенантролином



В результате графтинга значение d/n монтмориллонита увеличилось от 1,29 в исходном минерале до 1,84 нм. Т.к. молекула фенантролина имеет длину 0,8 нм, они могли иметь только наклонную ориентацию.

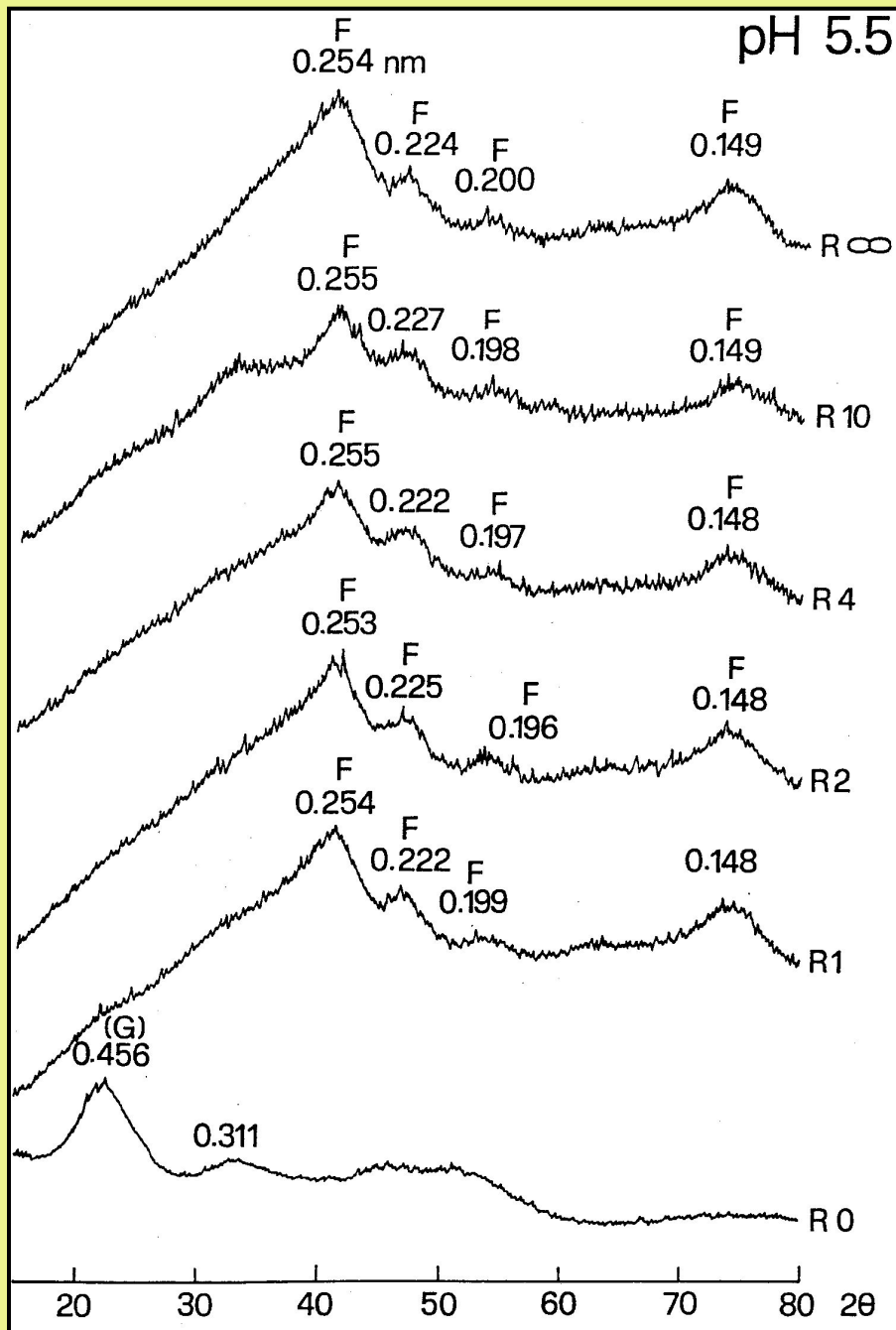
Поскольку модификацию проводили при pH 8,5, ионы фенантролина не конкурировали с Cu, и поглощалась незаряженная частица C₁₂H₈N₂

На модифицированном монтмориллоните Cu закрепляется в форме комплексов с молекулами фенантролина, находящимися в межслоевых пространствах

Табл. 2.6. Параметры уравнения Ленгмюра для процесса адсорбции Си монтмориллонитом (составлено по de León et al., 2003)

Механизм увеличения адсорбции Си – образование прочных комплексов с фенантролином, которые не разрушаются даже при обработке кислотой (хемосорбция)

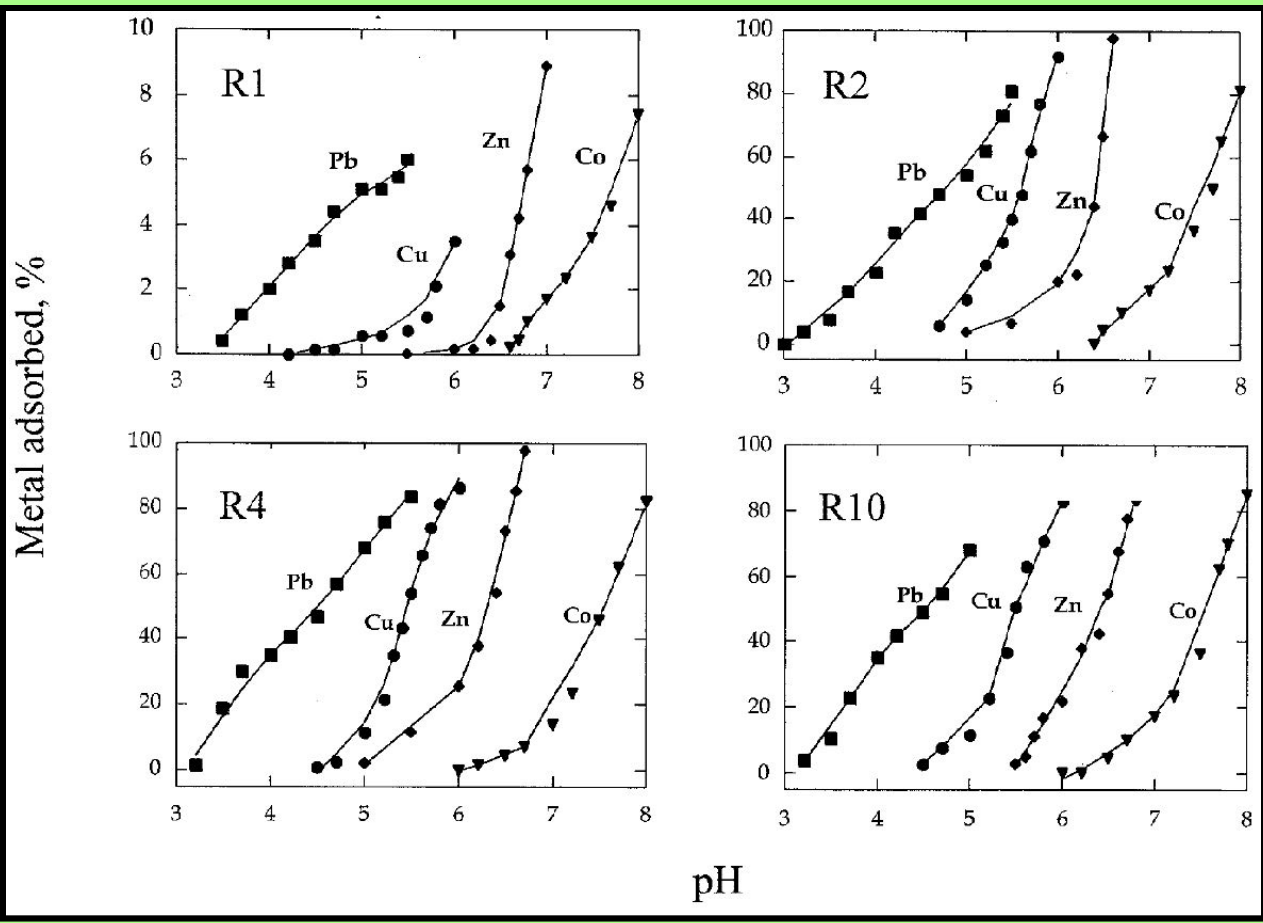
Образец	Параметры уравнения Ленгмюра		
	R^2	q макс.(мг/г)	K_L
Исходный монтмориллонит	0,90	9,2	1,55
Монтмориллонит в Са-форме	0,94	24,4	2,56
Монтмориллонит, модифицированный фенантролином	0,98	110,0	2,84



X-ray diffraction patterns of Fe/Al oxides aged 7 days at 20°C. R0, R1, R2, R4, R10 and R∞ indicate samples formed at an initial Fe–Al molar ratio of 0, 1, 2, 4, 10 and ∞ at pH 5.5. (G) = poorly crystalline gibbsite, **F = ferrihydrite. $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**

Рис. 2.15. Поглощение ТМ из растворов, содержащих 50μМ ТМ на 1 г синтетических гидроксидов (Fe + Al) при разных значениях pH в % от внесенного (составлено по Violante et al., 2006)

Мольные отношения Fe:Al в сорбентах: R1 – 1, R2 – 2, R4 – 4, R 10 – 10



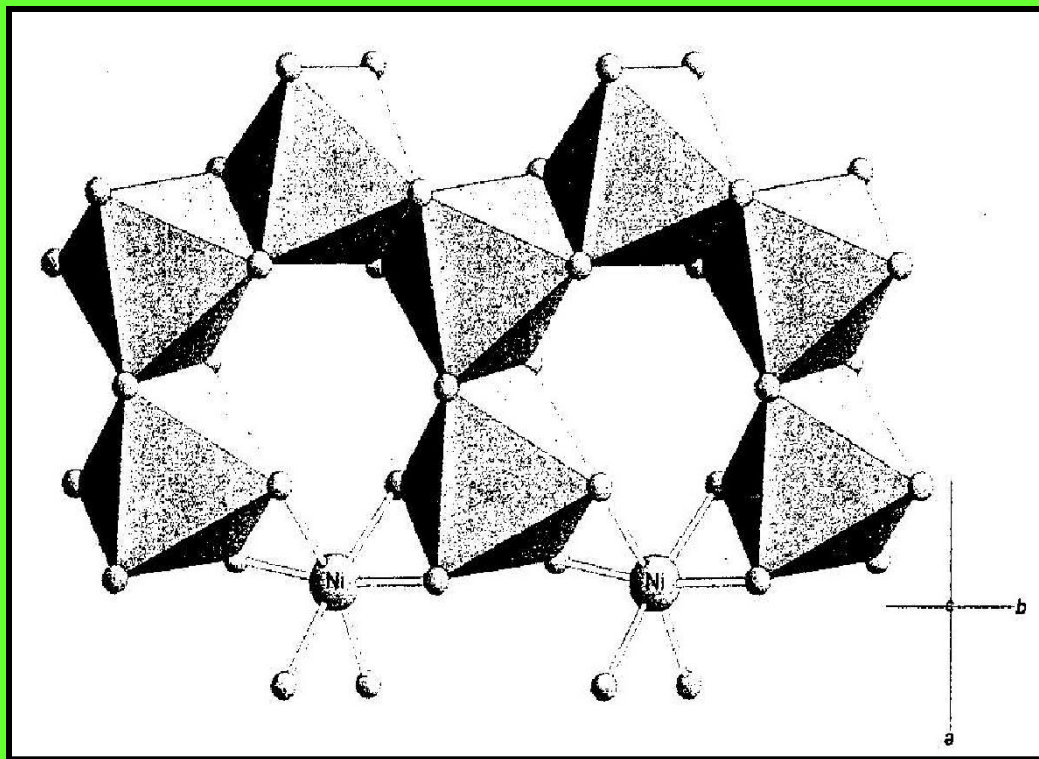
- Количество поглощенных ТМ возрастает:**
- 1) с увеличением pH,
 - 2) в ряду: Pb > Cu > Zn > Co
 - 3) по мере возрастания доли Fe в сорбенте.

Механизмы закрепления:
 На первых стадиях – адсорбция, на последующих – образование новых фаз

Табл. 2.8. Сорбция Ni образцами гиббсита при pH 7,5 (составлено по Yamaguchi et al., 2002)

Вариант опыта	Время взаимодействия	Поглощено Ni, ммоль/кг	Поглощено Ni, % от внесенного
Гиббсит с низкой удельной поверхностью (25м²/г) + Ni, цитрат отсутствует	24 часа	17	23
	3 дня	28	38
	30 дней	39	53
Гиббсит с высокой удельной поверхностью (96 м²/г) + Ni, цитрат отсутствует	24 часа	68	95
	30 дней	71	98
	90 дней	71	98
Гиббсит с низкой удельной поверхностью + Ni, цитрат присутствует	24 часа	7,0	10
	3 дня	8,2	11
	30 дней	15	20
Гиббсит с высокой удельной поверхностью + Ni, цитрат присутствует	24 часа	54	74
	30 дней	59	82
	90 дней	70	97
	180 дней	72	99

Рис. 2.16. Внутрисферный комплекс Ni на поверхности гиббсита (составлено по Yamaguchi et al., 2002)



По данным EXFAS-спектрологии: (анализа дальней структуры рентгеновских спектров поглощения)

образование внутрисферного комплекса Ni на поверхности гиббсита с большой удельной поверхностью и

образование двойных гидроксидов (достройка октаэдрической сетки) на гибbsite с низкой удельной поверхностью

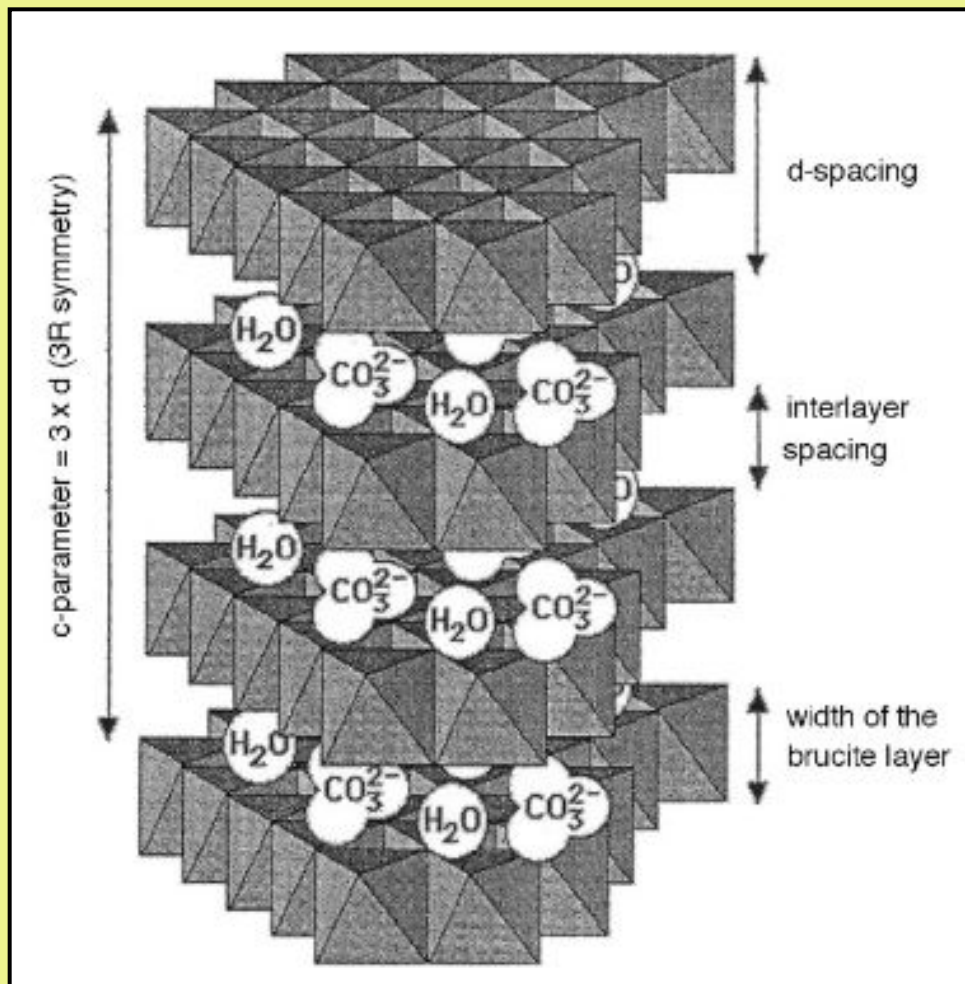
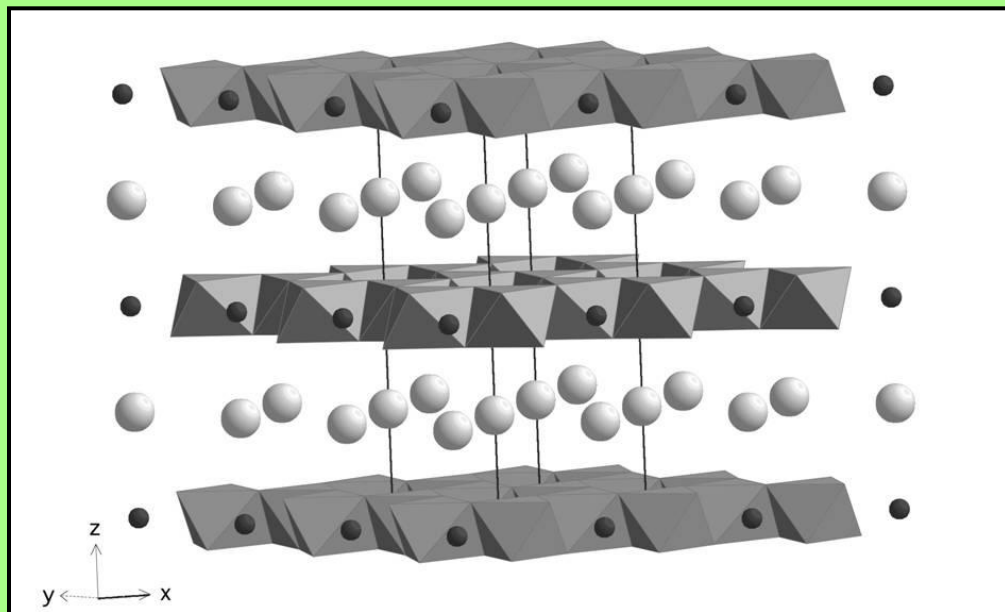
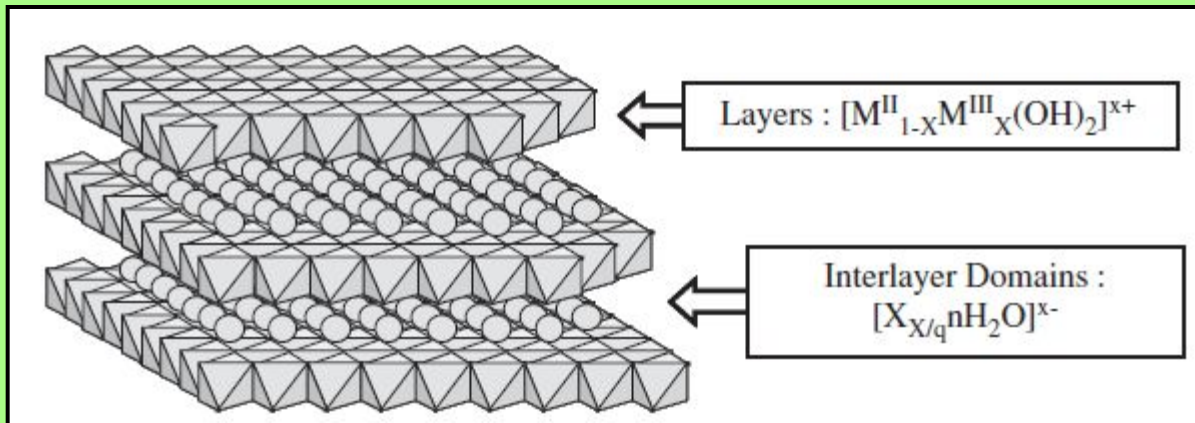


Схема структуры двойного слоистого гидроксида



Structure of $[LiAl_2(OH)_6]Cl$, showing chloride anions between the layers; dark spheres are lithium, aluminium cations shown as octahedral polyhedra.