

На правах рукописи

ШОДИЕВА СОЙМА ФАЁЗОВНА

**СОРБЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
ПОДГРУППЫ ХРОМА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ  
СОРБЕНТАМИ В УСЛОВИЯХ ГИДРОЛИЗА И  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

02.00.01. – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени кандидата  
химических наук

*Шодиева Сойма Фаёзовна*

Душанбе – 2006

*02-00-01  
02-00-01  
111*

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и в проблемной лаборатории радиохимии Таджикского государственного национального университета

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Рустамов Сухроб**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Солиев Лутфулло Солиевич**

доктор химических наук, профессор  
**Азизкулова Онаджон Азизкуловна**

**Ведущая организация:** Таджикский технический университет  
им. акад. М.С. Осими, кафедра общей  
и неорганической химии

Защита диссертации состоится « 8 » ноября 2006г.  
в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при  
Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:  
734063 г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии  
им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 28 » сентября 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ.** Осадительно - сорбционные процессы элементов подгруппы хрома являются очень сложными процессами, которые объясняются многообразием форм ионов этих элементов в водных растворах при изменении pH среды (гидролиз), концентрации сорбируемых элементов (полимеризация) и состава солевого фона (комплексобразования).

Изучение сорбции анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  неорганическими сорбентами в условиях гидролиза и комплексобразования с одной стороны расширяет общее представление о химии водных растворов этих элементов в вышеуказанных условиях, а с другой стороны даёт возможность разработать оптимальные условия их концентрирования и выделения на носителях, разработать методики их разделения и отделения от сопутствующих элементов, которые, в свою очередь, позволяют повысить чувствительность их определения в природных объектах, водах различного происхождения и в рассолах. Полученные данные по сорбции элементов подгруппы хрома также позволяют объяснить геохимическое поведение этих элементов, распределение их в минеральном сырье и разработать схемы их разделения и выделения.

Актуальность данного исследования определяется необходимостью выяснения влияния процессов гидролиза и комплексобразования элементов подгруппы хрома (Cr, Mo и W) на их соосаждение и сорбцию гидроксидами железа (III), циркония (IV), кремниевой кислотой, кристаллическим осадком сульфата свинца и бентонитами.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** - заключается в исследовании процессов сорбции и соосаждения элементов подгруппы хрома некоторыми неорганическими сорбентами, нахождении оптимальных условий их концентрирования на носителях и разработке методик отделения их друг от друга и других сопутствующих металлов.

В соответствии с этим, задачами исследования явились:

- исследование соосаждения и сорбции элементов подгруппы хрома гидроксидом железа (ГО железа) в зависимости от pH среды, концентрации микро- и макрокомпонентов, природы и концентрации солевых фонов;
- исследование сорбции элементов подгруппы хрома кремниевой кислотой из растворов органических оксикислот (шавелевой, винной, лимонной и других) в зависимости от pH среды и концентрации оксикислот;
- исследование соосаждения и сорбции элементов подгруппы хрома осадком сульфата свинца в зависимости от pH среды;
- исследование сорбции элементов подгруппы хрома природными сорбентами (бентониты - месторождения Султанабад Республики Таджикистан);
- нахождение оптимальных условий концентрирования анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  на ГО железа (III), гелю кремниевой кислоты, осадком  $\text{PbSO}_4$  и бентонитами при определенных областях pH;

- разработка методик разделения элементов подгруппы хрома друг от друга и их отделение от сопутствующих металлов;

- установление механизма соосаждения и сорбции анионных форм элементов подгруппы хрома с указанными сорбентами.

#### **НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ:**

- изучена сорбция анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  с ГО железа(III) в зависимости от pH среды из растворов солевых фонов неорганического происхождения, - нитратов и хлоридов калия и натрия, солей аммония с целью выяснения солевых фонов на механизм и величину сорбции указанных анионов.

- впервые кремниевая кислота использована как сорбент для изучения сорбции элементов подгруппы хрома из растворов оксикислот и других комплексонов; установлен механизм сорбции и разработана методика отделения элементов подгруппы хрома друг от друга.

- показано, что сорбция и соосаждение элементов подгруппы хрома на кристаллическом осадке  $\text{PbSO}_4$  наблюдаются в интервале pH среды pH 1,0 - 11,0, а их сорбция на бентонитах не происходит во всем интервале pH среды, что позволило провести их отделение от сопутствующих металлов;

- установлено, что сорбция элементов подгруппы хрома с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  происходит по координационному механизму вследствие образования поверхностных оловых и водородных связей между гидролизованной частицами микроэлементов с поверхностными группами носителей, а сорбция на  $\text{PbSO}_4$  протекает по изоморфному механизму. Элементы подгруппы хрома в виде анионных форм не сорбируются бентонитами, так как не могут вступать в реакцию ионообмена с ионогенными группами бентонитов, которые являются катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ.** Экспериментально установлены условия концентрирования элементов подгруппы хрома на ГО железа (III), гелю кремниевой кислоты, осадком  $\text{PbSO}_4$  и бентонитами в зависимости от pH среды природы и концентрации солевых фонов, природы и количества носителей, температуры и других условий. Разработаны методики отделения элементов подгруппы хрома друг от друга и от сопутствующих металлов. Найденные оптимальные условия разделения и выделения этих элементов на носителях позволяют определить содержание хрома, молибдена и вольфрама в рассолах и природных водах.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Основные материалы диссертационной работы докладывались на научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов «День науки» (Душанбе, 2000г.); научно-теорет. конф. посвященной 10- летию сессии Верховного Совета Республики Таджикистан 12-го созыва (Душанбе, 2002 г.); II- научной конференции молодых ученых ТГНУ. Выпуск 2 «Современная наука и молодые ученые» ТГНУ (Душанбе, 2002г.); V-ой конференции молодых ученых РТ, посвященной 1000 – летию Н. Хисрава (Курган-Тюбе, 2003г.); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского

состава и студентов, посвященной 80-летию города Душанбе, «Душанбе – Символ мира, науки и просвещения», (Душанбе, 2004г.); научно-теорет. конф. посвященной 15-й годовщине Независимости Республики Таджикистан, Часть I. (Душанбе, 2006г.).

**ПУБЛИКАЦИИ.** По материалам диссертационной работы опубликовано 9 статей и 5 тезисов докладов.

**ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ.** Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 138 страницах компьютерного набора, состоит из введения, четырех глав, и выводов. Иллюстрирована 29 рисунками, 7 таблицами. Список использованной литературы включает 158 наименований.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, изложены цель, задачи, научная новизна, практическая значимость диссертации и её структура.

**В первой главе** приведен обзор литературы, где рассматривается состояние элементов подгруппы хрома в водных растворах, свойства и получение применяемых в эксперименте сорбентов и соосаждение элементов подгруппы хрома гидроксидами металлов, сведения о количественных соединениях элементов этой подгруппы с различными лигандами, о закономерностях и механизме сорбции гидроксидами и возможность отделения элементов подгруппы хрома от других сопутствующих элементов.

**Во второй главе** приведена экспериментальная часть по исследованию сорбции элементов подгруппы хрома, методика эксперимента, сорбция хрома(VI) гидроксидом железа(III), потенциметрическое исследование сорбции хрома(VI), сорбция молибдена(VI) гидроксидом железа(III), сорбция вольфрама (VI) гидроксидом железа(III), потенциметрическое исследование сорбции вольфрама(VI) и спектрофотометрический контроль сорбции вольфрама(VI).

**Третья глава** диссертации посвящена прикладным аспектам сорбции элементов подгруппы хрома, их отделению друг от друга и от других элементов, рассматривается сорбция молибдена и вольфрама кремниевой кислотой и их разделение, разделение молибдена и вольфрама на гидроксиде железа(III), разделение трех- и шестивалентного хрома, разделение хрома(VI), молибдена(VI) и вольфрама(VI), отделение элементов подгруппы хрома от сопутствующих элементов и концентрирование, выделение и определение вольфрама в рассолах Яванского электрохимического завода (ЯЭХЗ).

**В четвертой главе** приведено обсуждение результатов по механизму сорбции элементов подгруппы хрома неорганическими сорбентами, рассматривается характеристика сорбируемости анионных форм хрома(VI), молибдена(VI), вольфрама (VI), их сорбируемость кремниевой кислотой, а также механизм сорбции элементов подгруппы хрома осадком сульфата свинца и природными сорбентами типа бентонитов.

# 1. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

## 1.1. Сорбция хрома гидроксидом железа(III)

Сорбция хрома(VI) гидроксидом железа(III) изучалась в зависимости от pH среды, концентрации хрома и солевых фонов, количества носителя и pH исходного раствора хрома.

Эксперимент в основном проводился по методике сорбционного варианта: раствор хромата необходимой концентрации приливали к раствору, в котором ранее осаждался ГО Fe(III) с тем же самым pH, что и pH раствора с ГО Fe(III). В результате сорбции pH раствора изменялся, но не более, чем на 0,15 единиц. Это значение pH компенсировали добавлением разбавленных растворов КОН и HCl. Раствор с осадком перемешивали, выдерживали их в контакте в течении 30 мин, а затем центрифугировали для отделения раствора от осадка. Раствор анализировали на содержание Cr(VI) фотометрически с помощью дифенилкарбазида и по разнице от концентрации исходного (введенного) хрома (VI) рассчитывали величину сорбции при разных значениях pH среды.

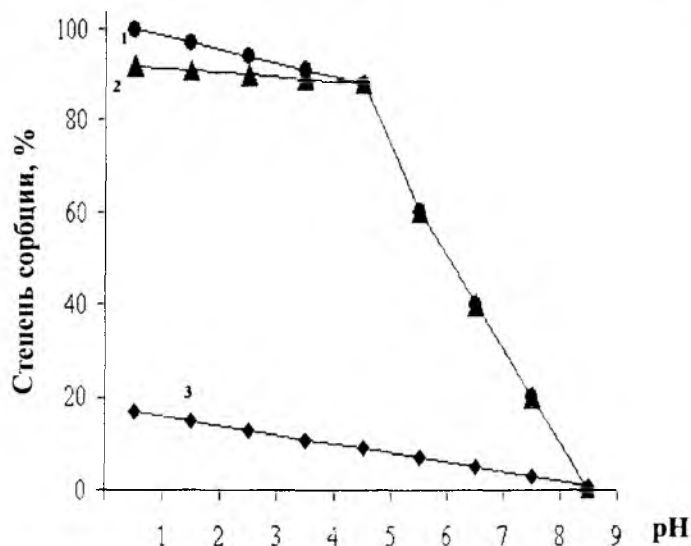


Рис.1. Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{CrO}_4^{2-}$  ГО Fe(III) в 1M  $\text{NaClO}_4$ :

1 - соосаждение. 2 - сорбция. 3 - осаждение

Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{CrO}_4^{2-}$  ГО Fe(III) из раствора 1M  $\text{NaClO}_4$  в зависимости от pH среды представлена на рис. 1. Как видно сорбция хрома(VI) наблюдается в интервале pH 3,5-7. При дальнейшем увеличении pH величина сорбции хрома(VI) уменьшается и при достижении pH >9,0 эти процессы прекращаются, Cr(VI) полностью переходит в раствор.

На рис. 1, кривая 3, представлено самостоятельное осаждение  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{CrO}_4^{2-}$  в зависимости от pH из раствора 1M  $\text{NaClO}_4$ . Как видно осаждение Cr(VI) в этих условиях не происходит во всем интервале pH среды.

На рис. 2 представлена зависимость сорбции Cr(VI) ГО Fe(III) в зависимости от природы и концентрации солевых фонов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и в зависимости от pH среды.

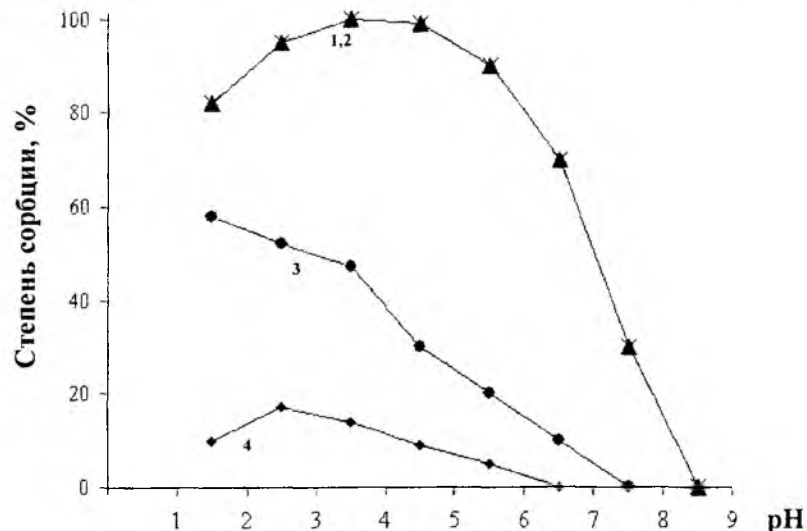


Рис.2. Зависимость сорбции хрома (VI) ГО Fe(III) от состава солевого фона и pH при  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль: 1 - сорбция из 3M  $\text{NaCl}$ . 2 - сорбция из 3M  $\text{KNO}_3$  3 - сорбция из 3M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . 4 - сорбция из 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Увеличение концентрации солей аммония существенно влияет на сорбцию хрома(VI) ГО Fe(III). Увеличение концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до 3 моль фактически предотвращает сорбцию хрома (рис. 2, кривая 3), в то время как из 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при pH 3,5 степень сорбции хрома(VI) составляет около 60%. Вероятно, соли аммония препятствуют образованию протонированной формы  $\text{HCrO}_4^-$ , который является сорбируемой формой хромат-иона.

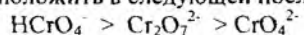
Кинетика сорбции Cr(VI) ГО Fe(III) из 1M  $\text{NaClO}_4$  показывает, что сорбционное равновесие достигается в течении 30 минут контакта фаз; до 60 минут и более в этих условиях величина сорбции максимальна и не изменяется. Изучение кинетики сорбции Cr(VI) при pH 4 показало, что полная (100%) сорбция достигается через 30 мин выдерживания сорбата и сорбента в контакте.

При pH 7 исходных растворов, около 50% Cr(VI) находится в виде  $\text{HCrO}_4^-$ , а остальное в виде несорбируемого иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ , т.е. полная сорбция хрома(VI) не наблюдается.

Сорбция хромат – ионов в зависимости от количества носителя показала, что с увеличением количества носителя от 0,1 мг-ат до 1 мг – ат Fe(III) происходит значительное возрастание сорбции хромат – ионов гидроксидом железа(III) при постоянной концентрации хрома. Однако, сорбционные кривые отличаются по величине в зависимости от pH исходных растворов. Максимальная сорбция наблюдается из растворов с pH = 5, а из растворов с pH = 9 сорбция не наблюдается, несмотря на увеличение концентрации Fe(III).

Для подтверждения изменения формы существования хромат – иона были сняты спектры поглощения растворов хромата в ультрафиолетовой области, до и после сорбции. Установлено, что спектры при pH 14 и pH 7,5 соответствуют аниону  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Из сказанного вытекает, что анионы хромата по способности к сорбции можно расположить в следующей последовательности:



Таким образом, на основании спектрофотометрических исследований, расчетных данных по распределению форм анионов Cr(VI) и сорбции можно дать характеристику сорбируемости анионных форм Cr(VI). Как видно, из выше- приведенного ряда хорошо сорбируемой формой является  $\text{HCrO}_4^-$ , а плохо сорбируемые формы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ионы. Процесс сорбции обусловлен взаимодействием активных групп поверхности гидроксида с протонированной формой ( $\text{HCrO}_4^-$ ) сорбируемого компонента с образованием между ними мостиковых связей (оловых и водородных).

Сорбция различных валентных форм хрома ГО Fe(III) отличается друг от друга, что позволяет провести их разделение. Ионы трехвалентного хрома полностью переходят в твердую фазу ГО Fe (III) в пределах pH 4-12. Ионы хромата в виде  $\text{HCrO}_4^-$  сорбируются в областях pH 4-6,5 и не сорбируются в областях pH>9. Бихромат – ионы не сорбируются во всем интервале pH среды существования ГО Fe(III). Это различие в поведении хрома в зависимости от его состояния в растворе дало возможность разработать простой метод разделения различных валентных форм хрома, что имеет большое значение в переработке хромсодержащих соединений.

### 1.2. Сорбция молибдена гидроксидом железа (III)

Сорбция  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{MoO}_4^{2-}$  исследовалась из раствора 1М  $\text{NaClO}_4$  в зависимости от pH среды. Как следует из данных по химии водных растворов молибдена(VI), приведенных в литературном обзоре, при меньшей щелочности в разбавленных растворах присутствуют в основном ионы  $\text{HMoO}_4^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . При наличии больших концентраций молибдена(VI) и в кислых средах возможно образование полимерных форм и эти формы существенно влияют на сорбцию молибдена(VI) ГО железа(III).

Как видно из рис. 3 (кривые 1,2,3) сорбция молибдена(VI) ГО Fe(III) в зависимости от pH и его концентрации из раствора 1М  $\text{NaClO}_4$  является полной в области pH 3,5 – 6,5. При возрастании pH величина сорбции постепенно уменьшается и при достижении значений pH 10 совсем прекращается. В тех областях pH, где наблюдается максимальная сорбция молибден(VI) находится в протонированной форме  $\text{HMoO}_4^-$ , а при наличии больших концентраций могут появляться полимерные формы, имеющие в своем составе гидроксильные группы способствующие сорбции молибдена(VI) ГО Fe(III).

При увеличении концентрации молибдена на порядок, от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  моль, при прочих равных условиях, сорбционные кривые смещаются в более кислую область pH среды, однако во всех случаях максимальная сорбция (99,9%) наблюдается в области pH 3,5 – 5,5. В этих условиях pH начала сорбции также одинакова, pH 50% -ой сорбции одинакова для каждой концентрации и сдвигается в кислую область на 0,6 единиц pH, pH полной сорбции также сдвинута в кислую область. Как было отмечено, при увеличении концентрации молибдена возможность появления полимерных

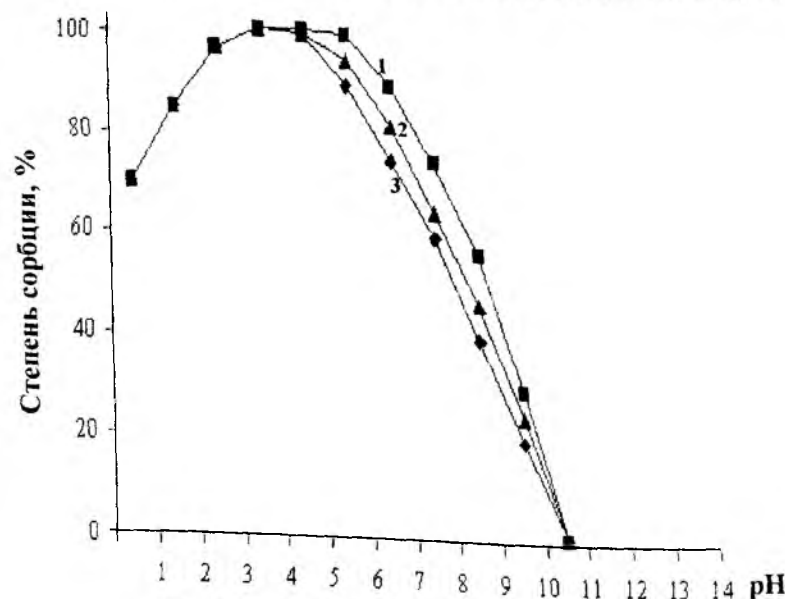


Рис.3. Сорбция  $\text{MoO}_4^{2-}$  в 1М  $\text{NaClO}_4$  ГО Fe(III) в зависимости от pH и концентрации молибдена (VI):  
 1 - при  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-5}$  моль. 2 - при  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль  
 3- при  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$  моль  
 форм возрастает и сдвигает сорбцию в кислую область pH среды.

В случае сорбции малых количеств молибдена(VI) область максимальной сорбции находится в широком интервале pH (pH 3,5 - 7), что объясняется возможностью протонизации молибдат – ионов, способствующих его сорбции в этих пределах pH.

Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{MoO}_4^{2-}$  ГО Fe(III) в зависимости от природы солевых фонов показывает, что общий ход сорбционных кривых мало зависит от природы солевых фонов и эти кривые имеют одинаковый характер.

Сорбция начинается в кислых средах, максимальная сорбция наблюдается в области pH 4-6,5, при возрастании pH постепенно уменьшается, а в щелочных средах не наблюдается. Присутствие в растворе гидроксиламина также мало влияет на сорбцию молибдена(VI). На рис. 4 представлена сорбция  $\text{MoO}_4^{2-}$  из 0,2 М  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (кривая 1.), 0,2 М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и из раствора 0,2М  $\text{H}_2\text{O}_2$  (кривая 2,3). Как известно, гидроксиламин относится к восстановителю, перекись водорода к окислителю, а карбонат аммония к сильногидролизующим и комплексообразующим реагентам. Несмотря на такое разнообразие свойств использованных солевых фонов, сорбционные кривые молибдена(VI) из этих растворов мало отличаются друг от друга. Сорбционные кривые из растворов 0,2М солянокислого гидроксиламина и 0,2М карбоната аммония,

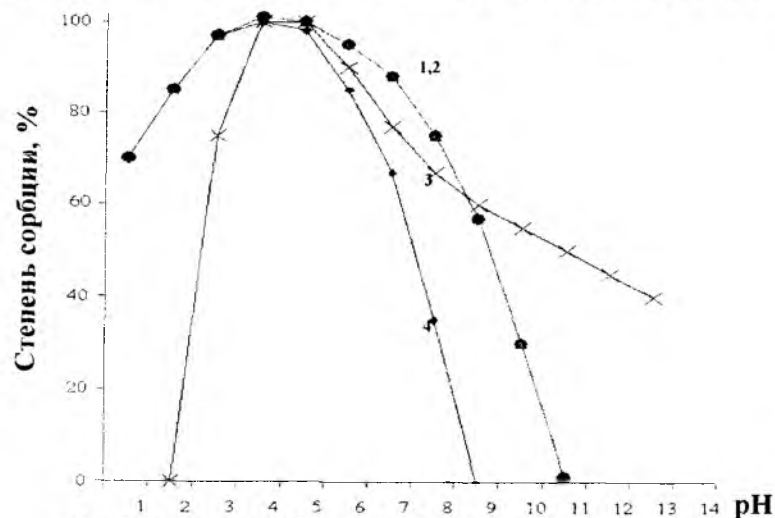


Рис.4. Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{MoO}_4^{2-}$  ГО Fe(III) в зависимости от природы солевых фонов:

- 1 - из раствора 0,2М  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ .
- 2- из раствора 0,2М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- 3 - из раствора 0,2М  $\text{H}_2\text{O}_2$  4. - из раствора 1М KCl

ничем не отличаются между собой. Сорбция молибдена (VI) из 0,2М  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде несколько выше, чем сорбции из других солевых фонов (кривая 3.).

Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{MoO}_4^{2-}$  ГО Fe(III) из 1М KCl начинается в кислой области pH, максимальная в области pH 3,5 – 6 и далее, с возрастанием значений pH, уменьшается и при pH>9 совсем прекращается (рис.4.кр.4).

С целью характеристики сорбционной способности полимолибдата  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  в специальных экспериментах была изучена сорбция молибдена(VI) ГО Fe(III) из раствора полимолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , с концентрацией  $4 \cdot 10^{-2}$  моль при расчете по Mo(IV).

Результаты экспериментов показали, что сорбция молибдена в полиформе по величине несколько меньше, чем в моноформе. В слабокислой среде величина сорбции полиформы и моноформы совпадают. Это свидетельствует о том, что в кислых областях pH среды обе формы протонированы и одинаково сорбируются поверхностью носителя.

### 1.3. Сорбция вольфрама(VI) гидроксидом железа (III)

Предварительные эксперименты по сорбции вольфрама(VI) гидроксидом железа (III) показали, что на эти процессы одновременно оказывают влияние pH среды, концентрация вольфрама, концентрация носителя, природа и концентрация солевых фонов.

Рабочим раствором вольфрама является  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  с концентрацией вольфрама – иона  $\text{WO}_4^{2-}$  равной  $4 \cdot 10^{-4}$  моль в растворе с pH>12. В этих условиях вольфрам находится в виде аниона  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Так как сорбция вольфрама ГО Fe(III) изучается во всем интервале pH существования  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , то анион  $\text{WO}_4^{2-}$  претерпевает изменение вплоть до образования катиона  $\text{WO}_2^{2+}$ . При достаточных концентрациях W(VI) в сильноокислых средах может образоваться труднорастворимая вольфрамовая кислота  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{WO}_4^{2-}$  ГО Fe(III) в зависимости от pH и концентрации W(VI) показала, что с увеличением концентрации вольфрама(VI) pH начала сорбции и pH максимального (99,9%) его захвата ГО Fe(III) сдвигаются в кислую область, и интервал pH максимальной сорбции находится в пределе pH 3,5-8, в то время как для сорбции  $^{181}\text{W}$  «без носителя» этот интервал находится в пределах pH 3,5 – 9. С уменьшением концентрации вольфрама (VI), его сорбционные кривые смешаются в более щелочную область pH среды, а с другой стороны с уменьшением концентрации W(VI) интервал pH максимальной сорбции расширяется в сторону щелочных областей pH.

Такая разница сорбционных кривых вольфрама(VI), в зависимости от его концентрации и pH объясняется тем, что при малых концентрациях вольфрам находится в протонированной форме  $\text{HWO}_4^-$  в более широком интервале pH и в этих интервалах происходит его захват поверхностью носителя. Сдвиг pH сорбционной кривой  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\text{WO}_4^{2-}$  в сторону кислых областей объясним с позиции частичной полимеризации, при использовании сравнительно

больших количеств вольфрама. Такой сдвиг сорбционных кривых в кислую область с увеличением концентрации W(V) закономерен.

Сорбция  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $WO_4^{2-}$  ГО Fe(III) в зависимости от pH из раствора 1M  $NH_4Cl$  и из смеси (1M  $NH_4Cl$  + 0,2M  $NH_2OH \cdot HCl$ ) идентична (рис.5. кривые 1,2), максимальная сорбция (99,9%) происходит в областях pH 3,5-9, а при pH 12 сорбция прекращается. Это показывает, что W(VI) не может образовать аммиачный комплекс при наличии в растворе 1M  $NH_4Cl$ .

Из раствора 0,25 моль  $NH_4SCN$  + 0,2 моль  $NH_2OH \cdot HCl$  сорбция W (VI) не наблюдается во всем интервале pH среды, что объясняется восстановлением

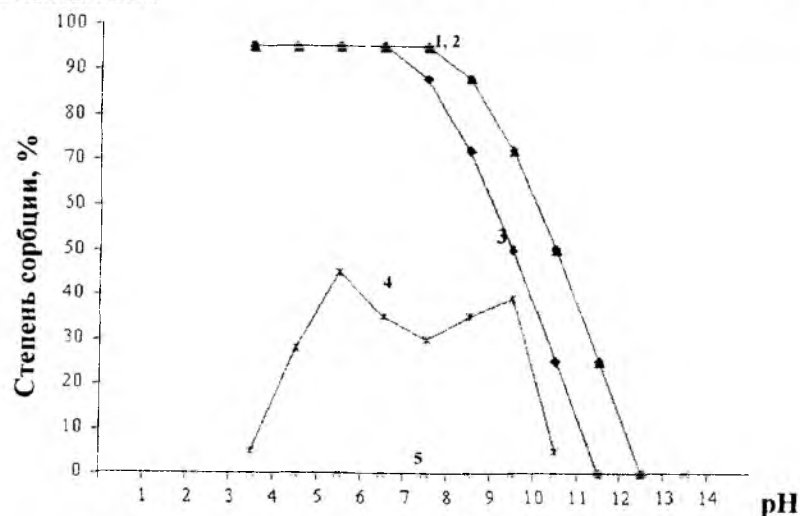


Рис.5. Зависимость сорбции  $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $WO_4^{2-}$  ГО Fe(III) от состава солевого фона:

- 1- сорбция из 1 моль  $NH_4Cl$ . 2 - сорбция из 1 моль  $NH_4Cl$  + 0,2 моль  $NH_2OH \cdot HCl$ .
- 3 - сорбция из 0,5 моль  $NH_4HCO_3$
- 4 - сорбция из 1 моль  $NH_4Cl$  + 0,2 моль  $H_2O_2$
- 5- сорбция из 0,25 моль  $NH_4SCN$  + 0,2 моль  $NH_2OH \cdot HCl$

W (VI) до W (V) и образованием роданидных комплексов W (V) неспособных к образованию связей с носителем – ГО Fe (III). Сорбция W (VI) из растворов  $H_2O_2$  уменьшается в областях pH близких к нейтральным (рис 6. кривая 4).

Исследование кинетики сорбции вольфрама(VI) ГО Fe(III) в зависимости от pH среды из раствора 3M NaCl показало, что при возрастании времени контакта фаз величина сорбции возрастает и сорбционные кривые смещаются в более щелочную область pH среды.

При времени сорбции равной 5 минутам величина сорбции в области pH 3,5 – 6 не превышает 80%, с повышением pH уменьшается и при pH > 10 прекращается. При стандартном времени контакта фаз, равном 30 минутам

достигается сорбционное равновесие, и полная сорбция вольфрамата наблюдается в области pH 3,5-6,5, а при дальнейшем росте pH, величина сорбции уменьшается. При контакте фаз в течении 5 суток и более, максимальная сорбция происходит в широком интервале pH среды (pH 3-8), а с дальнейшим ростом pH происходит перегиб сорбционной кривой и сорбция прекращается при pH 12.

Величина сорбционной доли ионов вольфрамата осадком ГО Fe(III) при разных pH среды и времени контакта фаз уменьшается с возрастанием концентрации вольфрама и увеличением времени соприкосновения раствора

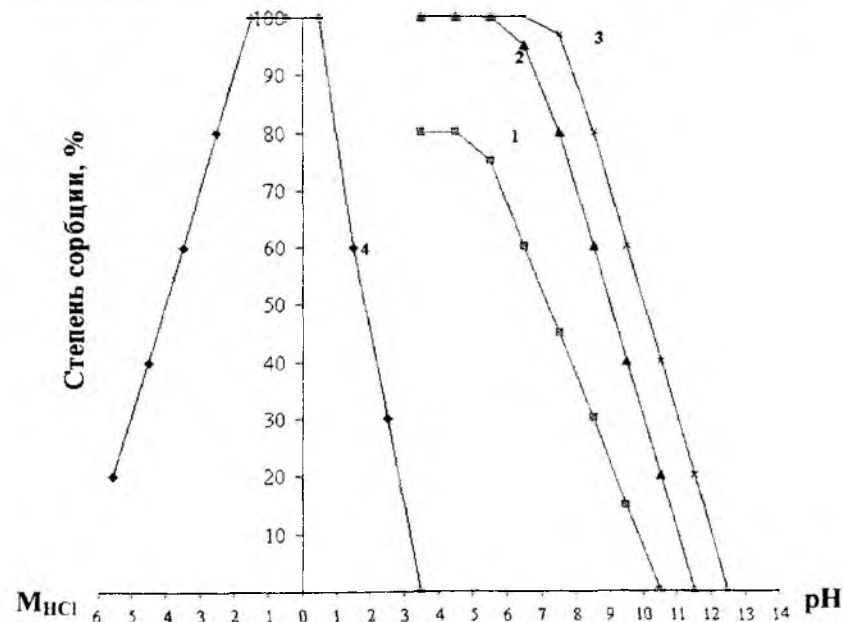


Рис.6. Сорбция  $WO_4^{2-}$  ГО Fe(III) в зависимости от времени выстояния фаз из 3 моль NaCl и осаждения  $H_2WO_4$ :

- 1 - сорбция в течении 5 мин. 2 - сорбция в течении 30 мин.
- 3 - сорбция в течении 5 сут. 4 - осаждение  $H_2WO_4$  из  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $WO_4^{2-}$

с осадком в области pH > 8. Экспериментальные данные свидетельствуют о необходимости одновременного строгого контроля pH, времени и концентрации микрокомпонента в процессах сорбции с гидроксидом железа(III).

Для выявления условий образования вольфрамовой кислоты  $H_2WO_4$  и выпадения вольфрама в виде самостоятельной твердой фазы, было изучено образование  $H_2WO_4$  в зависимости от концентрации соляной кислоты и pH раствора. При концентрации W(VI) равной  $4 \cdot 10^{-3}$  моль осаждение  $H_2WO_4$

изучалось от 8М HCl до pH 3. Результаты экспериментов представлены на (рис. 6, кривая 4) в зависимости от «%- осадения –  $C_{HCl}$  – pH». Самостоятельное осаждение вольфрамовой кислоты начинается из 8М HCl, в области 4М-1М HCl достигает максимального значения. При уменьшении кислотности среды величина осадения постепенно уменьшается и при достижении pH 3 осадение прекращается.

Если сравнить возможность осаждения элементов подгруппы хрома в виде кислот, то нерастворимые кислоты образуют молибден  $H_2MoO_4$  и вольфрам -  $H_2WO_4$ . Хромовые кислоты  $H_2CrO_4$  и  $H_2Cr_2O_7$  хорошо растворимы в водных растворах и это свойство можно использовать для разделения хрома от молибдена и вольфрама. Разделение Mo и W можно провести при осаждении  $H_2WO_4$  из сравнительно концентрированных растворов HCl и  $H_2SO_4$ , так как в этих кислотах  $H_2MoO_4$  растворяется полностью или не осаждается вовсе.

С целью выяснения механизма сорбции вольфраматов осадком гидроксида железа(III), было выполнено потенциметрическое исследование ( $\Delta pH$  – метрия) при сорбции анионов вольфрама(VI). Для этого, в момент приливания раствора сорбируемого компонента с определенным pH, к раствору над осадком ГО Fe(III) при том же значении pH и измерении pH полученного раствора с осадком в разных моментах сорбции, то есть таким образом наблюдается изменение pH в сорбционной системе ( $\Delta pH$ ).

В результате сорбции вольфрама произошло мгновенное изменение  $pH_1$  до величины  $pH_2$ , причем  $pH_2 > pH_1$ ; последующие изменения pH в системе измерялись через каждые 5 минут (в течении 30 минут), а затем в этой же системе через 3 часа и спустя сутки.

По разнице концентрации ионов гидроксила, рассчитываемой на основании измерений  $pH_2$  и  $pH_1$ , определялось количество OH - групп, вытесненных в результате сорбции в раствор. Количество сорбированного вольфрамата определялось из аликвоты центрифугата. Результаты экспериментов на рис.7, кривая 1.

В кривой  $\Delta pH$  – метрии наблюдается перегиб в области pH 5-6, а максимум  $\Delta pH$  находится в области точки нулевого заряда (ТНЗ) для свежесозданного гидроксида железа(III) приходящихся на pH 6,7. В момент соприкосновения раствора вольфрамата и поверхности гидроксида, pH среды увеличивается в точке максимума pH на 0,65 единицу. При pH 5,2 значение pH среды не изменяется в результате сорбции, в то время как вольфрам полностью увлекается в осадок носителем. Величина сорбции вольфрамат ионов из предварительно выдержанных растворов в хлориде калия отличается от сорбции в других условиях.

#### 1.4. Сорбция молибдена и вольфрама кремниевой кислотой и их разделение

Сорбенты типа гидроксидов металлов, в том числе гидроксид железа (III), растворяются в растворах органических комплексов и органических

оксикислот, за счет комплексобразования с этими реагентами. При этом не образуются осадки из растворов этих реагентов и они не могут служить в качестве сорбентов.

С целью изучения сорбции элементов подгруппы хрома из растворов органических комплексов и оксикислот (винной, лимонной, аскорбиновой и щавелевой) нами впервые в качестве сорбента для этих элементов был использован гель кремниевой кислоты.

Сорбция молибдат – иона  $MoO_4^{2-}$  и вольфрамат – иона  $WO_4^{2-}$  поверхностью  $H_2SiO_3$  изучена из раствора 0,2М винной кислоты  $H_2C_4H_4O_6$  поверхностью кремниевой кислоты в зависимости от pH среды. В указанных

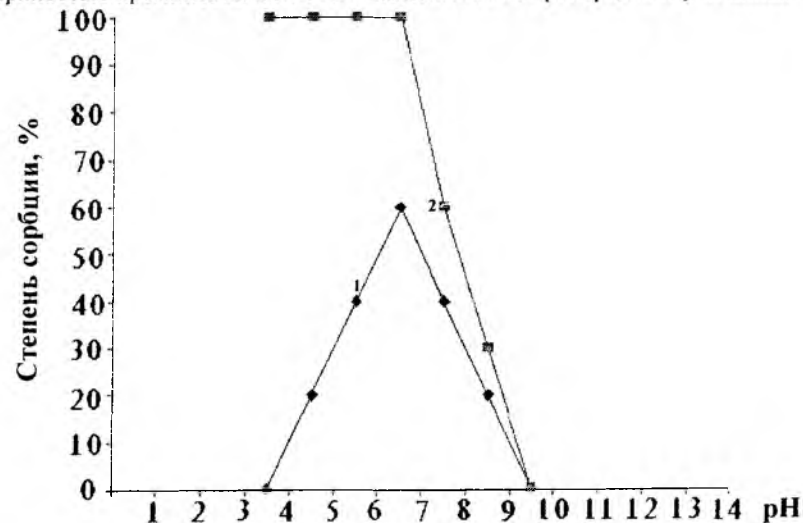


Рис.7. Изменение pH системы при сорбции  $4 \cdot 10^{-5}$  моль  $WO_4^{2-}$  ГО Fe(III) в 1моль KCl:

1 -  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pH_2 - pH_1$ ). 2 - сорбция  $WO_4^{2-}$  ГО Fe(III) условиях  $MoO_4^{2-}$  сорбируется поверхностью кремниевой кислоты в широком интервале pH среды (pH 1-7), в то время как в этих условиях  $WO_4^{2-}$  во всем интервале pH (pH 1-11) не сорбируется и полностью остается в растворе. Используя такое различное поведение молибдена(VI) и вольфрама(VI), можно провести их разделение сорбцией молибдена(VI) поверхностью  $H_2SiO_3$  в интервале pH 1-7. Отсутствие сорбции вольфрама(VI) из раствора винной кислоты, объясняется образованием достаточно прочных тартратных комплексов типа  $[WO_2(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$ . Такие устойчивые тартратные комплексы хорошо растворимы в воде и не дают возможность многим тяжелым катионам осаждаться в виде гидроксидов, а также предотвращают их сорбцию коллекторами. Такое правило также относится к вольфраму, способному к образованию тартратных комплексов, не способных к



образованию мостиковых связей с кремниевой кислотой или образованию других нерастворимых соединений с кремниевой кислотой.

Молибден(VI) в отличие от вольфрама(VI) не образует достаточно прочных тартратных комплексов и в тех областях pH, где происходит максимальная его сорбция может образовать протонированную форму  $\text{HMoO}_4^-$ , способную к образованию поверхностных мостиковых связей с кремниевой кислотой и переходу его в твердую фазу носителя. При возрастании pH величина сорбции молибдена(VI) постепенно уменьшается и при достижении pH 10,5 сорбция полностью прекращается, что связано с депротонизацией молибдат-иона и образованием аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$ , не способного к образованию мостиковых связей с носителем.

Для сравнения влияния комплексообразования на сорбцию молибдена(VI) и вольфрама(VI), также изучена их сорбция из раствора некомплексообразующего солевого фона  $3\text{M} \cdot \text{NaCl}$ . Сорбция молибдена(VI) из раствора  $3\text{M} \text{NaCl}$  аналогична его сорбции из  $0,2\text{M} \cdot \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , что показывает отсутствие комплексообразования молибдена(VI) с указанными солевыми фонами. Сорбция вольфрама(VI) кремниевой кислотой из  $3\text{M} \cdot \text{NaCl}$ , также происходит в широком интервале pH 1-9 и прекращается при достижении pH 11,5. Сравнение сорбционных кривых вольфрама показывает комплексообразование вольфрама(VI) с винной кислотой и предотвращение её сорбции.

Разделение микроколичеств молибдена(VI) и вольфрама(VI) можно проводить сорбцией молибдена(VI) кремниевой кислотой из раствора лимонной кислоты, где в кислых областях pH молибден(VI) полностью сорбируется поверхностью кремниевой кислоты, а вольфрам переходит в раствор.

При старении осадка (выстаивания сорбционной системы) в тех областях pH, где наблюдается сорбция молибдена(VI) возможно образование труднорастворимой молибденосиликатной кислоты  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и соответствующих ей труднорастворимых солей (молибденосиликатов).

Сорбция вольфрама(VI) кремниевой кислотой на фоне  $0,2\text{M}$  шавелевой кислоты незначительна в областях pH 5-7, составляет порядка 30%. В кислых и щелочных областях pH вольфрам(VI) не сорбируется кремниевой кислотой из раствора шавелевой кислоты. Вольфрам(VI) в областях pH 1-4 в отличие от молибдена(VI) не сорбируется кремниевой кислотой, что объясняется образованием оксалатных комплексов катиона вольфрамата(VI)  $\text{WO}_2^{2+}$  следующего состава  $\text{WO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  и  $\text{WO}_2(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$ , которые предотвращают сорбцию вольфрама(VI). В этих условиях возможно разделение молибдена от вольфрама, где в областях pH 1-4 вольфрам переходит в раствор, а молибден сорбируется кремниевой кислотой и переходит в состав твердой фазы.

Сорбция  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ -ионов с гелем кремниевой кислоты из растворов аскорбиновой кислоты аналогична их сорбции из растворов других оксикислот. В кислых областях pH молибдат-ион сорбируется

поверхностью кремниевой кислоты и отделяется от вольфрамат-иона, который во всем интервале pH существования осадка  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  остается в водной фазе. Это объясняется комплексообразованием вольфрама(VI) с аскорбиновой кислотой, которая является причиной предотвращения сорбции вольфрама(VI) на  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В указанных условиях также возможно отделение молибдена(VI) от хрома(VI), если исходной формой является бихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Бихромат-ион также как и вольфрамат-ион не сорбируется поверхностью  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  во всем интервале pH среды (рис.13, кривая 5).

Следует отметить, что бихромат-ион и в отсутствие оксикислот не сорбируется кремниевой кислотой во всем интервале pH среды и это позволяет провести отделение  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона от ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  - осуществлением сорбции последних кремниевой кислотой в области pH 2-5.

В отличие от бихромат-иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  сорбируется поверхностью кремниевой кислоты в присутствии и в отсутствие оксикислот. Такое различное поведение хромат- и бихромат-ионов

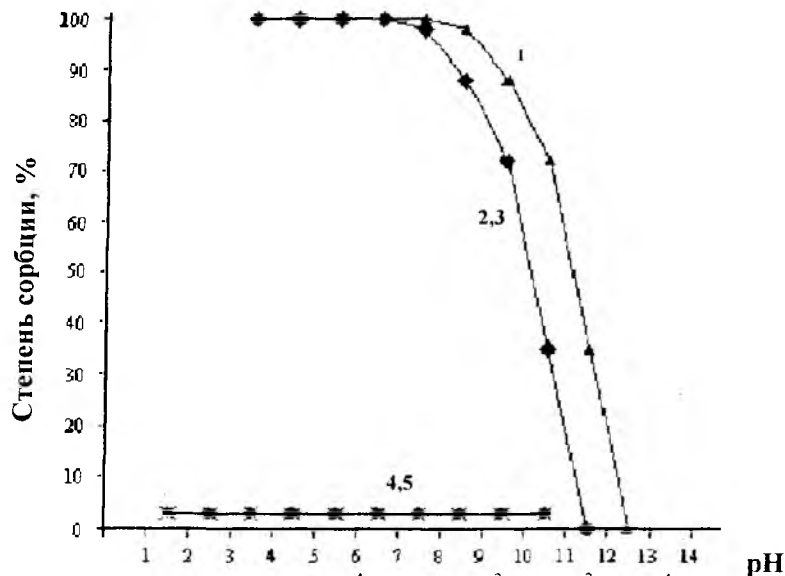


Рис.8. Сорбция ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль)  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль) кремниевой кислотой:

- 1 - сорбция  $\text{WO}_4^{2-}$  из 3 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 2 - сорбция  $\text{MoO}_4^{2-}$  из 3 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 3 - сорбция  $\text{MoO}_4^{2-}$  из 0,2 моль лимонной кислоты
- 4 - сорбция  $\text{WO}_4^{2-}$  из 0,2 моль лимонной кислоты
- 5 - сорбция  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  из 0,2 моль лимонной кислоты

позволяет провести их разделение сорбцией  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ионов на поверхности  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  в областях pH 2-5.

Сорбция бихромат – ионов поверхностью кремниевой кислоты возрастает в зависимости от времени сорбции и полное концентрирование хрома (VI) происходит при контакте жидкой и твердой фаз в течении 20 суток и более. Вероятно в зависимости от времени выстаивания фаз могут образоваться осадки типа гетерополисоединения  $H_8[Si(Cr_2O_7)_6] \cdot XH_2O$ .

### 1.5. Отделение элементов подгруппы хрома от сопутствующих элементов

Для элементов подгруппы хрома в слабокислых средах характерно образование протонированных ионов  $HMeO_4^-$ , в результате протекания реакции кислотного гидролиза. Эти ионы в областях pH 4,0-7,5 сорбируются поверхностью ГО Fe(III) в результате образования поверхностных водородных и оловых связей с осадком носителя. В указанных областях pH элементы подгруппы хрома отделяются от щелочных и щелочноземельных элементов, которые не подвергаются гидролизу и не сорбируются гидроксидом железа(III). Однозарядные и двухзарядные ионы типа  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  в слабокислых средах слабо подвергаются гидролизу и в областях pH < 5,5 не полностью сорбируются поверхностью ГО Fe(III) и в областях pH 4,0-5,0 возможно их отделение от элементов подгруппы хрома.

Сильногидролизующие трех - и четырехзарядные ионы типа  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$ ,  $La^{3+}$  и другие сосаждаются и сорбируются поверхностью ГО Fe(III) в широком интервале pH (pH3,5-14,0) и отделяются от элементов подгруппы хрома в интервалах pH 10,0 – 14,0.

Отделение элементов подгруппы хрома от вышеуказанных сопутствующих элементов проводили по следующей методике: в стаканах на 100 мл вводят соли указанных элементов и 0,2моль  $Fe^{3+}$ , добавляют дистиллированную воду до общего объема 50 мл и осаждают гидроксид железа при разных значениях pH с помощью гидроксида калия. Измерение pH среды выполняют стеклянным электродом pH – метра ЛПУ -01. Раствор над осадками выдерживают в течении 60 минут и отделяют осадки фильтрованием через плотный бумажный фильтр.

Полученные осадки концентратов сушили в сушильном шкафу и подготовили их к атомно - эмиссионному спектральному анализу.

Результаты спектрального анализа по отделению элементов подгруппы хрома от сопутствующих элементов сосаждением с гидроксидом железа в зависимости от pH показали, что такое разделение может быть количественным.

Отделение элементов подгруппы хрома от других сопутствующих элементов можно проводить также сосаждением и сорбцией их кристаллическим осадком сульфата свинца  $PbSO_4$  и их сорбцией природными сорбентами типа бентонитов.

В анализируемый раствор, содержащий анионы элементов подгруппы хрома и вышеуказанные катионы, вводят макрокомпонент  $Pb^{2+}$  в количестве  $1 \cdot 10^{-2}$  моль на опыт и действием разбавленной серной кислоты осаждают  $Pb^{2+}$  в виде осадка  $PbSO_4$  при разных значениях pH.

Различные значения pH в областях pH 2,0 – 9,0 достигают с помощью  $H_2SO_4$  и  $NaOH$ . Раствор и осадок держат в контакте в течении 30 минут, отделяют их центрифугированием. Полученные осадки сушат и подвергают их спектральному анализу. Результаты спектрального анализа показали, что в областях pH 2,0 – 9,0 элементы подгруппы хрома полностью концентрируются на осадке  $PbSO_4$  и отделяются от указанных выше элементов, которые в этих условиях остаются в растворе.

Захват и переход малых количеств анионов элементов подгруппы хрома осадком сульфата свинца, вероятно основан на механизме изоморфного сосаждения по принципу закона распределения Хлопина – Хана. Известно, что большие количества анионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  с  $Pb^{2+}$  образуют нерастворимые в воде осадки типа  $PbCrO_4$ . Отсюда вытекает, что малые количества указанных анионов ( $< 1 \cdot 10^{-4}$  моль) могут внедряться в состав осадка  $PbSO_4$  и заменять анионы  $SO_4^{2-}$  в осадке сульфата свинца. Возможность такого разделения приведена в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты химико - спектрального анализа по отделению элементов подгруппы хрома от некоторых тяжелых металлов сосаждением с  $PbSO_4$

Химические элементы	зависимость % - сосаждения от pH							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Хром (VI)	99,9	100	100	100	100	100	100	99,9
Молибден (VI)	98,5	99,9	100	100	100	100	100	98,4
Вольфрам (VI)	99,5	100	100	100	100	100	100	100
Алюминий	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Хром (III)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Железо (III)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Цинк (II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Медь (II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кобальт (II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Никель (II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Отделение анионов элементов подгруппы хрома от катионов вышеуказанных тяжелых металлов можно проводить сорбцией последних глинистыми сорбентами типа бентонитов.

Предварительные эксперименты показали, что анионы элементов подгруппы хрома не сорбируются бентонитами месторождения Султанабат РТ в широком интервале pH среды, в то время как тяжелые металлы сорбируются бентонитом в слабощелочных и щелочных областях pH. Для осуществления эксперимента в нескольких стаканах на 50 мл набирают по 2,0 грамма очищенного бентонита и по 20 мл дистиллированной воды. Вводят в каждый из них по 200 мкг элементов подгруппы хрома, и такие же количества указанных тяжелых металлов. С помощью разбавленных

растворов NaOH и H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> создают различные значения pH (от 2,0 до 9,0) в сорбционных системах находящихся в различных стаканах. Выдерживают их в течении 30 минут, отделяют растворы от твердых фаз фильтрованием, твердые фазы сушат и подвергают их спектральному анализу по определению содержания разделяемых элементов. Рассчитывают степень сорбции элементов в зависимости от pH и определяют возможность отделения элементов подгруппы хрома от тяжелых металлов. Результаты проведенных опытов показали, что анионы элементов подгруппы хрома не сорбируются бентонитом и в областях pH 2,0-9,0 отделяются от тяжелых металлов в указанных условиях.

### 1.6. Концентрирование, выделение и определение вольфрама в рассолах Яванского электрохимического завода (ЯЭХЗ)

Известно, что следы хрома(III, VI), молибдена(VI), вольфрама(VI) и некоторых других тяжелых металлов являются « электрохимическими ядами». В частности, это проявляется при электролизе насыщенного раствора поваренной соли с использованием ртутного катода.

Для выделения, концентрирования и определения вольфрама(VI) в сыром рассоле (концентрированных растворах NaCl) предложен метод его концентрирования соосаждением с гидроксидом железа(III) по следующей методике: к двум литрам рассола, добавляются 10 мл FeCl<sub>3</sub> общей концентрации железа равной 56 мг Fe<sup>3+</sup> на опыт и радиоактивный изотоп W-181 и с помощью едкого натрия создают pH раствора, равный 5,5. Перемешивают раствор с осадком Fe(OH)<sub>3</sub> и через 30 минут осадок ГО железа(III) отделяют от маточного раствора. Осадок ГО железа(III) содержащий вольфрам(VI) растворяют в 5 мл азотной кислоты, разбавляют водой до 15 мл и, снова осаждают ГО железа(III) при pH 13,0 и через некоторое время отделяют осадок от раствора центрифугированием и в полученных центрифугатах по радиоактивности вольфрама-181 рассчитывают процент соосаждения вольфрама с ГО железа(III), то есть находят степень отделения вольфрама от железа и от других компонентов раствора.

Результаты анализа по выделению вольфрама из раствора рассолов с применением радиоактивного изотопа вольфрама – 181, методом «введено – найдено» показали, что W – 181 полностью концентрируется на Fe(OH)<sub>3</sub>.

Результаты анализа по соосаждению вольфрама с ГО железа(III) из растворов при pH 5,5 показывают, что в этих условиях вольфрам(VI) полностью концентрируется и совместно с ГО железа(III) переходит в твердую фазу осадка. При растворении данного осадка (концентрата) в азотной кислоте и проведении соосаждения вольфрама с ГО железа(III) при pH 13,0 вольфрам(VI) почти полностью переходит в раствор, и отделяется от коллектора - ГО железа(III).

Как видно, по указанной методике можно полностью выделить (концентрировать) W(VI) из состава растворов рассола, а также отделить его от железа (III) при соосаждении в сильнощелочных средах.

В дальнейшем по указанной методике нами было выделено и определено содержание вольфрама в растворе рассола ЯЭХЗ.

Результаты анализов по концентрированию, выделению и определению вольфрама(VI) радиометрическим и экстракционно – фотометрическим методом бензольным раствором диэтилдитиокарбамината натрия (ДЦТК<sub>Na</sub>) показывают, что стандартное отклонение S<sub>m</sub>=0,9087. Воспроизводимость метода достаточно высока и его можно использовать для определения вольфрама(VI) в производственных рассолах.

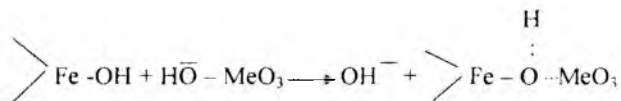
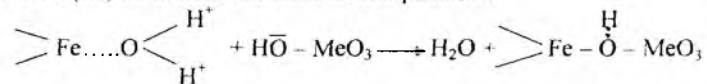
## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Осадительно – сорбционные процессы элементов подгруппы хрома являются очень сложными и зависят от многих факторов: от pH (гидролиз), концентрации микрокомпонентов (полимеризации), присутствия солевых фонов (комплексообразование) и других условий.

Ионы хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в зависимости от pH и концентрации могут образовывать несколько форм, степень сорбируемости которых неодинакова, что сказывается на их распределении между фазами.

Сорбция анионов CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> гидроксидами, кремниевой кислотой, осадком PbSO<sub>4</sub> и бентонитами различны по характеру сорбционных кривых и степени сорбции. С увеличением их порядкового номера кислотные свойства H<sub>2</sub> MeO<sub>4</sub> уменьшаются в ряду: H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (0,22) H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (1,59), H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1,89), где в скобках указаны pK<sub>1</sub> кислот. В зависимости от этого элементы подгруппы хрома в воде протонированных ионов (HMeO<sub>4</sub><sup>-</sup> с ГО Fe (III) сорбируются в следующих областях pH среды: HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ( 3,5 – 6,5); HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> (3,5 – 7,5); HWO<sub>4</sub><sup>-</sup> (3,5 – 8,5). Элементы подгруппы хрома не сорбируются ГО Fe(III), потому что переходят в виде анионов MeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> неспособных образовать химические связи с носителем. Экспериментально установлен ряд сорбируемости их анионов: HMeO<sub>4</sub><sup>-</sup> > MeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < Me<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> < Me<sub>6</sub>O<sub>2</sub>O (OH) > Me<sub>12</sub>O<sub>41</sub> (OH)<sub>5</sub><sup>10-</sup>. H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> – группы в комплексе обуславливают сорбцию анионов. Уменьшение кислотных свойств анионов в ряду CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, связанных с протонизацией (кислотный гидролиз) анионов приводит к возрастанию степени их сорбции.

Сорбция указанных форм элементов подгруппы хрома с ГО Fe (III) происходит по координационному механизму, основанному на образовании поверхностных оловых и водородных связей между гидролизованной частицами сорбируемых компонентов (HMeO<sub>4</sub><sup>-</sup>)с поверхностными группами ГО Fe (III) на основе схематических реакций:



Протекание таких реакций было установлено спектрофотометрическим, потенциометрическим (ДрН-метрия) радиохимическим и сорбционными методами исследования.

Сорбция малых количеств Cr (VI), Mo(VII и W (VI) кремниевой кислотой в отсутствие комплексообразующих реагентов наблюдается в областях pH 2,0 – 8,0, и происходит по координационному механизму. Сорбция их больших количеств протекает по механизму солеобразования, которая связана с образованием труднорастворимых соединений типа гетерополикислот  $H_8[Si(Me_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ .

Следует отметить, что W(VI) из растворов органических кислот комплексообразователей (винной, щавелевой и др.) не сорбируется кремниевой кислотой за счет комплексообразования с ними и это позволяет произвести его разделение от Cr(VI) и Mo(VI).

Для сравнения сорбционной способности неорганических сорбентов, кинетики сорбции и механизма сорбции элементов подгруппы хрома была изучена их сорбция кристаллическим осадком  $PbSO_4$  в зависимости от pH среды. Было установлено, что анионы  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  полностью сосаждаются и сорбируются в широком интервале pH среды (pH 1,0- 10,0). Как известно, большое количество указанных анионов с  $Pb^{2+}$  образуют труднорастворимые осадки, а малое их количество поглощается осадком  $PbSO_4$  по изоморфному механизму на основе закона распределения Хлопина – Хана. Это позволяет отделить элементы подгруппы хрома от других тяжелых металлов.

Сорбция анионных форм элементов подгруппы хрома бентонитами месторождения Султанабад Республики Таджикистан не происходит во всей области pH среды (pH 3,0-12,0). Бентониты относятся к природным ионообменникам и имеют общую формулу:  $K_2O \cdot Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Fe_2O_3$

В этих ионообменниках ионогенными группами являются катионы  $K^+$  и  $Na^+$  которые не вступают в реакцию ионного обмена с анионами элементов подгруппы хрома, поэтому не происходит их сорбция бентонитами позволяющая отделить элементы подгруппы хрома от тяжелых металлов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано сосаждение и сорбция элементов подгруппы хрома в виде анионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  гидроксидом железа (III) в зависимости от pH среды (гидролиз), концентрации микрокомпонентов (полимеризация), природы и концентрации солевых фонов (комплексообразование) и в зависимости от концентрации макрокомпонента, времени сорбции и других условий. Установлено, что сосаждение и сорбция элементов подгруппы хрома наблюдается в областях pH 3,5-8,5 и их сорбируемой формой являются протонированные ионы типа  $HMeO_4$  образующиеся в результате кислотного гидролиза и способные к образованию поверхностных оловых и водородных связей с ГО железа (III).

2. Впервые изучена сорбция элементов подгруппы хрома гелею кремниевой кислоты в зависимости от pH среды из растворов комплексообразующих реагентов - щавелевой, винной, лимонной и аскарбиновой кислот. Установлено, что в этих условиях Cr (VI) и Mo (VI) сорбируются кремниевой кислотой в областях pH 2,5-5,5 и отделяются от W (VI), который за счет комплексообразования с оксикислотами остается в водном растворе.

3. Соосаждение и сорбция анионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  кристаллическим осадком сульфата свинца  $PbSO_4$  происходит в областях pH 2,0-10,0, что позволяет провести их отделение от  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  и других тяжелых металлов.

4. Изучена сорбция анионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  бентонитами и установлено, что они не сорбируются бентонитами во всем интервале pH среды, а в областях pH 6,0 – 12,0 происходит их отделение от тяжелых металлов, так как катионы тяжелых металлов вступают в реакцию ионного обмена с бентонитами, а анионы элементов подгруппы хрома не способны вступить в такие реакции с бентонитами.

5. Спектрофотометрическим, потенциометрическим и радиометрическими исследованиями установлено, что соосаждение и сорбция анионов элементов подгруппы хрома осадками  $Fe(OH)_3$  и  $H_2SiO_3$  протекает по координационному механизму, осадком  $PbSO_4$  по изоморфному механизму, на бентонитах данные анионы не сорбируются, так как не образуют химические связи с ними.

6. Проведенные исследования позволили разработать условия концентрирования элементов подгруппы хрома на использованных неорганических сорбентах, методики их отделения друг от друга и от сопутствующих металлов и методики их определения в рассолах, природных водах и в составе других анализируемых объектов.

## Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Рустамов С.Р., Хусайнов А, Шодиева С.Ф. Концентрирование и выделение некоторых микроэлементов из рассолов Яванского электрохимического завода. // Информационный листок, НПИ Центр Республики Таджикистан, Душанбе, 2001.- № 63.-4с.
2. Рустамов С.Р., Хусайнов А, Шодиева С.Ф. Исследование сорбции некоторых тяжелых металлов неорганическими сорбентами //Матер. науч-теор. конф. профессор- преподават. состава и студентов «День науки», ТГНУ, Душанбе, 2000.-С. 49
3. Рустамов С.Р., Хусайнов А, Шодиева С.Ф. Концентрирование и выделение некоторых микроэлементов из рассолов Яванского электрохимического завода //Тадж. ИНТИ. Сб трудов Национальн. патент-информац. центр. науч-практич. семинар «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность», Душанбе, 2001.-С. 63-65

4. Рустамов С.Р., Шеров К.М., Назирмадов Б., Шодиева С.Ф. Характеристика сорбции хрома неорганическими сорбентами. //Матер. науч.-теор. конф. профессор.-преподават. состава и студентов, посвящ. 10 - летию 16 сессии Верховного Совета РТ 12-го созыва, Душанбе, ТГНУ, 2002.-С.56
5. Шодиева С.Ф., Рустамов С.Р., Назирмадов Б. Соосаждение молибдена (VI) и вольфрама (VI) кремниевой кислотой в условиях комплексообразования. //Координационные соединения и аспекты их применения, Выпуск IV, ТГНУ, Душанбе, 2002.- С.58-61
6. Шодиева С.Ф., Рустамов С.Р., Шеров К.М., Холова Т.С. Хроматографическое разделение некоторых переходных металлов. //Матер. II- научной конференции молодых ученых ТГНУ. Выпуск 2 «Современная наука и молодые ученые» ТГНУ, Душанбе, 2002.- С. 53-57
7. Рустамов С.Р., Плохова Г.Н., Шодиева С.Ф. Химико-спектральное определение микропримесей металлов в природных водах Таджикистана. //Инженерные проблемы охраны и рационального использования водных ресурсов Таджикистана, Душанбе «Ирфон», 2003.- С.46-50
8. Рустамов С.Р., Назирмадов Б., Шодиева С.Ф. Очистка производных рассолов от некоторых токсичных катионов и анионов. //Там же,- С.56-60
9. Рустамов С.Р., Шодиева С.Ф. Сорбция хрома неорганическими сорбентами. //Мат. науч.-теор. конф. профессор – преподават. состава и студентов, посвящ. 80 - летию города Душанбе, «Душанбе - символ мира, науки и просвещения», Часть I. ТГНУ Душанбе, 2004.- С.46
10. Шодиева С.Ф. Способ разделения молибдена и вольфрама. //Республиканская конференция молодых ученых Таджикистана, посвящ. 1000 – летию Носира Хисрава «Молодежь и размышления мира», Курган-Тюбе 2003.-С.59-61
11. Шодиева С.Ф., Рустамов С., Назирмадов Б., Хусайнов А.Д. Отделение элементов подгруппы хрома от сопутствующих металлов сорбцией неорганическими сорбентами. //Матер. науч.-теор. конф. проф. - преподав. состава и студентов, посвящ. 15-й годовщине независимости Республики Таджикистан, ТГНУ, Душанбе, 2006.-С.85
12. Шодиева С.Ф., Рустамов С., Назирмадов Б.. Разделение хрома, молибдена и вольфрама сорбционно-осадительными методами. //Там же, -С. 86
13. Рустамов С., Шодиева С.Ф., Назирмадов Б. Оценка сорбции элементов подгруппы хрома неорганическими сорбентами. //II-ая Междунар. науч. - практич-конференция «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» Душанбе, 2006.- С.49-50
14. Рустамов С., Шодиева С.Ф., Назирмадов Б.. Выделение и определение вольфрама в рассолах Яванского электрохимического завода (ЯЭХЗ). //Межд. науч. – практ. конфер. «Современная химическая наука и её прикладные аспекты», Душанбе, 2006.- С.138-139

Разрешено к печати 13.09.06. Сдано в печать 26.09.06.  
 Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.  
 Печать офсетная. Заказ 58 Тираж - 100 экз.  
 Отпечатано в типографии «Дониш»,  
 ул. Айни, 121, корп. 2