

УДК 541.183.2

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СОРБЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИГИДРОКСИДАМИ

©1992 г. ПЕЧЕНЮК С.И.

Рассмотрены основные направления и методы исследования сорбции из растворов на поверхности оксигидроксидов, в том числе соосаждение и сорбция на заранее приготовленных сорбентах, модели механизма сорбции в их развитии и взаимосвязь различных видов сорбции.

Библиография – 166 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	711
II. Направления исследований сорбционных процессов на оксигидроксидах	712
III. Модели механизма сорбции на оксигидроксидах	719
IV. Взаимосвязь свойств сорбата, сорбента, ионной среды и механизма сорбции.....	726
V. Заключение	729

I. ВВЕДЕНИЕ

Неорганические сорбенты необходимы для всех отраслей промышленности и охраны окружающей среды. Они используются в процессах, не допускающих загрязнения растворов (вод) органическими соединениями, в тех случаях, когда необходимы сорбенты дешевые, простые с точки зрения их синтеза и регенерации, а также устойчивые к облучению [1]. Наиболее полно отвечают этим требованиям оксигидроксиды (другие названия в литературе – оксигидраты, гидроксиды, гидратированные оксиды*) ввиду высокой сорбционной активности и относительной простоты их синтеза, прежде всего – оксигидроксиды железа, титана, циркония, алюминия, олова [1]. Железо, алюминий и титан весьма распространены в природе и поэтому особенно предпочтительны с экологической точки зрения. Широкая вариация свойств оксигидроксилов в зависимости от способа их получения [2–8] порождает непрерывный поток исследований, посвященных сорбции на оксигидроксидах. При этом авторы, синтезирующие оксигидроксиды различными способами, получают трудно сопоставимые и часто противоречивые данные. Выявление закономерностей в упомянутом потоке помогло бы оценить перспективность тех или иных направлений исследований, привести в систему и связать имеющиеся данные, найти «белые пятна» в целях развития фундаментальных исследований в указанной области. Попытка отыскать некоторые закономерности составляет предмет настоящего обзора. Обзор охватывает публикации с 1976 по 1989 гг.

Для логического анализа имеющихся данных необходимо прежде всего четко разграничить понятия сорбции и соосаждения. Как указано в работах [2, 9], сорбция –

* Гидроксиды, гидратированные оксиды и оксигидроксиды, конечно, различные химические соединения [2], но в рассматриваемой литературе под всеми этими наименованиями подразумеваются в сущности оксигидроксиды – продукты взаимодействия оксидов с H_2O , стехио- и нестехиометрические.

процесс поглощения вещества (сорбата) заранее приготовленными сорбентами, а соосаждение – захват в процессе выделения сорбента из раствора, содержащего сорбат. Из этих определений следует, что соосаждение по сравнению с сорбцией есть процесс, ограниченный во времени скоростью образования осадка макрокомпонента (сорбент); происходящие затем процессы захвата микрокомпонента (сорбата) из раствора уже являются сорбцией, которая не ограничена во времени. В течение контакта сорбента и сорбата во всех системах (это особенно важно для систем с соосаждением) могут происходить превращения осадка сорбента, связанные с формированием наиболее устойчивой в данных условиях структуры. Следствием этого может быть перераспределение сорбата между твердой и жидкой фазами. Возможные изменения состояния сорбата в растворе также искажают первоначальную картину. К тому же вопрос о временной границе, т.е. о моменте, когда заканчивается собственно соосаждение, является совершенно неопределенным, поэтому часто сознательно или бессознательно упускается из вида.

Результат сорбционного извлечения зависит от времени, поэтому знание кинетики и механизмов всех протекающих в системе превращений – необходимое условие правильного, т.е. дающего наилучший результат, применения сорбента. Использование сорбционных процессов часто нацелено на извлечение микрокомпонентов, находящихся в растворах в присутствии макрокомпонентов, концентрации которых на 3–10 порядков превышают концентрации извлекаемых веществ. Следовательно, отношения сорбента и сорбата к макрокомпонентам и участие последних в сорбционном процессе должны внимательно отслеживаться.

Рассмотрим основные направления экспериментальных исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами, которые наряду с исследованиями сорбции на углях из газовых фаз и из растворов органическими сорбентами составляют наиболее обширную группу работ в современной науке о превращениях на границе раздела фаз (interface science). Автор не претендует на исчерпывающую полноту обзора, но рассматривает наиболее интересные и(или) типичные работы существующих направлений.

II. НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОКСИГИДРОКСИДАХ

В исследованиях сорбционных процессов на оксигидроксидах значительное место занимают работы, в которых рассматривается соосаждение с оксигидроксидами, причем авторы этих работ, не разграничивая понятий сорбции и соосаждения, обсуждают полученные результаты с произвольным применением то одного, то другого понятия [10–28]. Экспериментальную основу этих работ составляет определение равновесных величин сорбции (соосаждения) микрокомпонентов в зависимости от природы макрокомпонента (сорбента) и pH системы при фиксированном составе ионной среды. Мы уже отметили, что эти величины следует считать псевдоравновесными.

Так, изучено соосаждение катионов *s*-, *d*- и *p*-металлов, а также ряда анионов с оксигидроксидами Fe, Ti, Zr, La, Y, Cd, Th, Be, Mg, Sc, Nd в области pH 4–14 [10–15].

Основное и наиболее часто повторяющееся в этих работах наблюдение: с увеличением кислотных свойств коллектора соосаждение катионов возрастает, а соосаждение анионов, напротив, уменьшается. Степень захвата аниона тем меньше, чем сильнее соответствующая ему кислота. Следует заметить, что в этих работах кислотно-основные свойства коллекторов характеризуются лишь качественно, а состояние закомплексованности сорбатов не учитывается. О необходимости учета скорости установления равновесия и форм существования сорбата в растворе говорилось в [10], но и в более поздних работах эта скорость не учитывается. В некоторых работах [11, 12, 22, 23] уделено внимание поведению сорбата в растворе, но изменения в поведении сорбента при изменении ионной среды и pH совершенно игнорируются, несмотря на то, что речь идет о гелях свежесажженных гидроксидов, которые подвергаются в условиях эксперимента неконтролируемым самопроизвольным изменениям в течение дли-

тельных промежутков времени, особенно под влиянием изменений pH суспензии (рН_с) [3–8].

Полученные данные по изучению соосаждения в соединении с сорбцией [10–31] представляют собой множество значений рН, при которых из раствора определенного макросостава можно выделить тот или иной микрокомпонент при соосаждении с тем или иным макрокомпонентом.

Другое направление исследований сорбционных процессов на оксигидроксидах, господствующее в отечественной науке, базируется на теоретической модели классического ионного обмена. Методический подход к изучению сорбции на неорганических сорбентах такой, как и в случае органических полимерных ионообменных смол, что хорошо видно из обзора Белинской [32]. Иллюстрацией могут служить работы [33–51]: явное предпочтение оказывается изучению гранулированных сорбентов, несмотря на известный факт, что сушка и термообработка при гранулировании резко ухудшают сорбционные свойства [1]. Применяются классические методы: ограниченного объема [34, 35], колоночная динамика [33, 37–48]. При изучении кинетики сорбции как простых, так и комплексных ионов в таких системах находят, что лимитирующей стадией процесса обычно является внутренняя диффузия («в зерне») [31–51]. Делаются попытки с помощью указанного выше подхода разрешить вопросы селективности сорбции, например, SO_4^{2-} и NO_3^- на гидратированном диоксиде циркония [33]. Это приводит к получению частных эмпирических результатов, тогда как такие вопросы разрешены (см. ниже).

К сожалению, представители отечественных школ, работы которых рассмотрены, судя по приводимым ими литературным ссылкам, игнорировали существование огромных объемов данных, накопленных по вопросам сорбции зарубежной наукой, и не пытались интерпретировать собственные результаты, используя иные, более глубоко разработанные подходы.

В связи с тем, что комплексобразование – повсеместно распространенное явление, следует особенно внимательно рассмотреть работы, посвященные сорбции комплексных ионов определенного состава (классических комплексов). Наиболее изучены комплексы платиновых металлов. Выделяются две группы работ, посвященных изучению одних и тех же сорбатов, выполненных в один и тот же период времени и содержащих большие объемы кинетических данных: [37–54] и [55–75]. Объектами исследований здесь являлись комплексные соединения состава MX_4^{2-} , где $\text{M} = \text{Pd(II)}$, Pt(II) , $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-, \text{CNS}^-, \text{NO}_2^-, \text{M}'\text{Cl}_6^{n-}$, где $\text{M}' = \text{Pt(IV)}$, Ir(IV) , Ir(III) , Os(IV) , Ru(IV) , Ru(III) , Rh(III) , и $\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$, SO_4^{2-} , HSO_4^- . В работе [48] рассмотрен аквакомплекс Pd(II) , а в [49] сульфатный раствор Rh(III) , содержащий несколько комплексных форм. В качестве сорбентов в [37–54] использовали кристаллические оксигидроксиды (гидратированные оксиды или оксиды, по терминологии авторов) титана(IV), циркония(IV), олова(IV) и алюминия(III), а в [55–75] – кристаллические оксигидроксиды (оксигидраты, по использованной терминологии авторов) РЗЭ и большой набор образцов аморфного оксигидроксида железа(III) (феррогели), отличающихся природой исходной соли железа(III) и условиями осаждения (рН, осадитель, температура, продолжительность и пр.).

В обоих циклах работ изучены: кинетика процесса, включая температурную зависимость скорости, влияние природы и концентрации ионной среды, а также составы продуктов процесса. В работах [55, 73–75], кроме того, изучено взаимодействие сорбентов с фоновыми электролитами. Результаты этих работ следующие.

Сорбция анионных комплексов на гранулированных оксигидроксидах Ti, Zr, Sn и Al протекает очень быстро (время установления равновесия $\tau_p = 10\text{--}60$ мин при 20°C) и характеризуется диффузионной кинетикой, т.е. энергия активации процесса E_a составляет, кДж/моль: 30–40 для MCl_6^{n-} , 19–25 для PdCl_4^{2-} [37–48] и 22 для PtCl_6^{2-} на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [54]. Сорбция аквакомплексов, напротив, протекает очень медленно ($\tau_p =$

$= 4+20$ ч), $E_a = 18,5$ кДж/моль для родия(III) [49]. Увеличение концентраций комплексов и фонового электролита замедляет сорбцию комплексов на оксигидроксидах Ti, Zr, Sn [37–50]; кроме того, увеличение ионной силы приводит к подавлению сорбции, т.е. уменьшению степени использования сорбционной емкости сорбентов, которая для этих оксигидроксидов невелика и достигает максимального значения (30 мг металла/г сорбента) для ZrO_2 . В наибольшей степени мешают сорбции MCl_6^{2-} и $PdCl_4^{2-}$ на TiO_2 и ZrO_2 ионы SO_4^{2-} . В результате старения растворов комплексов (сорбатов) сорбция из водных растворов возрастает, а из солянокислых уменьшается [37–48].

Состав сорбированных форм сразу же после установления сорбционного псевдоравновесия: на $\gamma-Al_2O_3$ сорбируются $PdCl_4^{2-}$ [51, 52], $PtCl_6^{2-}$ [54], $PtCl_3H_2O^-$ (на ZrO_2); на ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 сорбируются $PtCl_6^{2-}$, $OsCl_6^{2-}$ и $OsCl_5H_2O^-$, $RhCl_6^{3-}$, $IrCl_6^{3-}$, $IrCl_5H_2O^-$, $PdCl_4^{2-}$ [37–48]. Это означает, что сорбируются преимущественно доминирующие в растворах формы без изменений состава. При старении комплексы в фазе сорбента претерпевают медленную акватацию с образованием $OsCl_5H_2O^-$ и $OsCl_4(H_2O)_2^0$, $RhCl_4(H_2O)_2^-$ и $RhCl_2(H_2O)_4^+$, $IrCl_3(H_2O)_3$, $PdCl_3H_2O^-$ [37–50].

Сорбция этих же комплексов феррогелями из растворов, не содержащих фонового электролита, происходит также без разложения комплекса практически мгновенно при комнатной температуре [55, 57, 63], и емкость феррогеля достигает $2 \cdot 10^{-3}$ моль/г $Fe(OH)_3$, т.е. более 400 мг Pt, Ir, Os на 1 г $Fe(OH)_3$ [55]. Однако в присутствии фонового электролита (более 0,05 моль/л) химизм сорбционного процесса в корне изменяется [55, 57]. На поверхности феррогелей в присутствии фонового электролита и оксигидроксидов РЗЭ вне зависимости от наличия ионного фона протекает процесс, детально описанный в [55, 58] и названный гетерогенным гидролизом. Скорость этого процесса сильно зависит от природы комплекса, сорбента и ионного фона, а также от температуры ($E_a = 60+130$ кДж/моль); соответствует обычно уравнению первого порядка по концентрации металла-комплексобразователя (сорбата), последнее – за исключением $PdCl_4^{2-}$, $OsCl_6^{2-}$, $Pt(CNS)_4^{2-}$. Величины наблюдаемых констант скорости K_H варьируются в зависимости от указанных факторов в пределах от 10^{-5} ($PtCl_4^{2-}$ [64]) до $0,2-0,5$ с $^{-1}$ ($RuH_2OCl_5^{2-}$ при 80°C [55,65]). Гетерогенный гидролиз протекает во времени на фоне заторможенных превращений комплекса-сорбата в растворе, самопроизвольно в рН-статическом режиме и не сопряжен с окислительно-восстановительными или фотохимическими превращениями комплекса [55]. Продуктами гетерогенного гидролиза являются аморфные гидроксиды центрального атома (ЦА) [55, 59], прочно связанные с поверхностью сорбента; скорость отщепления лигандов от ЦА равна скорости перехода последнего из объема раствора на поверхность сорбента. Скорость процесса прямо пропорциональна основным свойствам сорбента (в работе [55] они охарактеризованы величинами рН точки нулевого заряда – $pH_{ТНЗ}$ или pH^0) и сложным образом зависит от концентраций NaCl и Na_2SO_4 в системе; эта зависимость описывается линейным уравнением вида

$$K_H = a \pm bC_{эл}$$

($C_{эл}$ – концентрация NaCl или Na_2SO_4), причем знак при втором члене уравнения определяется сочетанием природы сорбента и электролита [58, 62, 63]. В работах [73–75] показано, что этот факт является результатом взаимодействия сорбента с фоновым электролитом, приводящего к изменению основных свойств сорбента.

При старении растворов комплексов-сорбатов гетерогенный гидролиз ускоряется; с увеличением ионной силы инертного к сорбату и сорбенту электролита ($NaClO_4$) процесс замедляется [66], зависимость скорости от величины заряда комплексного аниона

отсутствует [67]. Найдена корреляция между устойчивостью и лабильностью комплекса-сорбата и скоростью гетерогенного гидролиза: скорость возрастает с увеличением лабильности и уменьшением устойчивости комплекса и наоборот. Сама возможность гетерогенного гидролиза определяется устойчивостью комплекса. Так, комплексы с $\beta = 10^{36} + 10^{40}$ гетерогенному гидролизу не подвергаются $(\text{Pt}(\text{CN})_4)^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [55]. Процесс имеет псевдоравновесный характер, изотермы сорбции отвечают типу «высокого сродства» [76]; величины псевдоравновесной «емкости» достигают $(0,5-3,0) \cdot 10^{-3}$ моль комплекса/г сорбента (для феррогелей и Ln_2O_3) [72]. Реакции этих комплексов с MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) имеют характер гетерогенного гидролиза [68]. Существует сложная зависимость между скоростью гетерогенного гидролиза, концентрациями сорбата и сорбента [55].

Необходимо отметить также группу работ, посвященных сорбции на заранее приготовленных сорбентах-оксигидроксидах (гетите, магнетите, гематите, ярозите и аморфных гидроксидах железа(III)) при высоких ($100-190^\circ\text{C}$) температурах из сернокислых растворов иридия и рутения, находящихся в составе сульфато- или аквагидроксикомплексов не вполне определенного состава [77–81]. Показано, что в этих случаях сорбция необратима, подобно гетерогенному гидролизу, и протекает медленно, емкость использованных сорбентов мала, комплексы-сорбаты при сорбции полностью или частично разрушаются [81].

Наконец, нельзя не упомянуть о работах Нечаева [82–85], отличающихся своеобразным подходом к механизму сорбции на оксигидроксидах (например, к сорбции AuCl_4^- на кристаллических оксидах железа(III)). Сделана попытка соотнести величины констант сорбционного равновесия и потенциалов ионизации поверхности оксидов при их pH^0 [83]. Определен состав сорбированных форм и установлено, что при сорбции происходит частичная аквазация AuCl_4^- [82, 84]. Установлено, что сорбция AuCl_4^- и его аквапроизводных описывается изотермами Лэнгмюра; заряд поверхности имеет для процесса сорбции второстепенное значение, тогда как электронное строение поверхности имеет первостепенное значение и определяет сорбционную активность оксидов по отношению по крайней мере к $\text{Au}(\text{III})$ [85]. Однако отмеченный выше традиционный – сугубо «равновесный» – подход к изучению сорбции и тот факт, что все выводы сделаны только для одного, легко гидролизующегося и восстанавливающегося исходного комплекса AuCl_4^- , сужает значение сделанных выводов.

В зарубежной литературе преобладают исследования собственно сорбции на заранее приготовленных сорбентах; исследования соосаждения (например, [86, 87]) очень редки. Подавляющее большинство работ базируется на представлении об электрически заряженной поверхности оксигидроксидного сорбента. При этом поверхность оксигидроксида в контакте с H_2O или водным раствором электролита (сорбата) рассматривают аналогично поверхности электрода в контакте с раствором в электрохимии [88] и применяют соответствующее представление о потенциалопределяющих ионах. Такими ионами для оксигидроксидов являются H_3O^+ и OH^- [89, 90], их распределение между объемом раствора и поверхностью сорбента создает поверхностный заряд q и потенциал $\Psi(x)$ на границе раздела. Используется также понятие о специфической и неспецифической сорбции. Если энергия сорбции E_c является кулоновской

$$E = q\Psi(x),$$

т.е. взаимодействие чисто электростатическое, то сорбцию считают неспецифической; в противном случае сорбция специфическая, т.е. сопровождается образованием новых химических связей. Ввиду трудности экспериментального определения $\Psi(x)$ и E_c (заряд поверхности легко определяется экспериментально, согласно [89–91]) для определения

рН точки нулевого заряда (рН⁰) некоторых оксигидроксидов

Оксигидроксид	Способ приготовления	Электролит	Концентрация электролита, моль/л	рН ⁰	Ссылки
α -Fe ₂ O ₃	Кипячение раствора Fe(NO ₃) ₃ в течение 18 сут	KCl		9,2	[112]
	Природный	KCl		5,4-6,0	[91]
	Получение по способу [112]	KCl		6,3	[114]
	Реактивный	KCl		8,4	[101]
				8,4	[107, 109]
	Получение по способу [112]	KCl		8,5	[92]
		K ₂ SO ₄ ,	0,1	9,6	[92]
		Ca(NO ₃) ₂		6,5	[92]
	Прокаливание γ -Fe ₂ O ₃ при 550°C в течение 2 ч на воздухе				
		отмытый H ₂ O		3,2	[97]
		отмытый КОН (рН 9)		6,7	[97]
α -FeOOH	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ добавлением NaOH с последующим старением в автоклаве при 150°C	KNO ₃		8,6(20°C)	[124]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ КОН при рН 12 и старение в маточном растворе в течение 24 ч при 60°C	KCl		7,6(60°C)	[124]
	Получение по способу [112]				
		NaNO ₃	0,1	7,6	[125]
		KNO ₃		7,5	[108]
β -FeOOH	Кристаллизация феррогеля в хлоридной среде	NaNO ₃ ,		10,2	[126]
		KCl		7,6	[113]
				8,5	[127,128]
γ -Fe ₂ O ₃	Обезвоживание α -FeOOH при 350°C и охлаждение на воздухе в течение 1 ч				
		отмытый H ₂ O			
		отмытый КОН с рН 9			
Fe ₃ O ₄	Природный	KCl		3,3	[97]
	То же	KCl		5,5	[97]
	То же, после обработки HCl	KCl		6,4	[119]
Феррогель	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ едким натром при рН 8, свежеприготовленный	KCl		6,5	[91]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ едким натром при рН 8, свежеприготовленный	KCl		3,8	[91]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ едким натром при рН 8, свежеприготовленный	NaNO ₃	0,1	7,9-8,0	[102]
	Осаждение из раствора FeCl ₃ при ОН/Fe-4	NaNO ₃	0,1	7,9-8,0	[102]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ при ОН/Fe = 4	NaNO ₃	0,1	8,1	[114]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ при рН 7	NaNO ₃	0,1	8,4	[114]
	Осаждение из раствора FeCl ₃ насыщенным раствором NH ₄ OH	NaNO ₃	0,1	8,1	[109, 110]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ едким натром при рН 7 и старение в маточном растворе в течение 3 ч	NaNO ₃	0,1	8,5	[125]
	Осаждение из раствора Fe(NO ₃) ₃ едким натром при рН 7 и старение в маточном растворе в течение 3 ч	NaNO ₃	0,1	8,5	[125]
Феррогель све- жеприготовлен- ный	Осаждение из раствора FeCl ₃ едким натром при рН 7,5	NaNO ₃	0,1	7,9	[109]
		NaCl	1,0	7,7	[55, 75]
		NaCl	0,01	6,3	[55, 75]
		Na ₂ SO ₄	0,5	8,3	[55, 75]

Оксигидроксид	Способ приготовления	Электролит	Концентрация электролита, моль/л	pH ⁰	Ссылки
Феррогель	Осаждение из раствора Fe ₂ (SO ₄) ₃ едким натром при pH 7,5	NaCl	1,0	6,2	[55, 75]
		NaClO ₄	0,01	5,8	[55, 75]
	Осаждение из раствора FeCl ₃ едким натром при pH 9	NaCl	1,0	8,7	[55, 75]
	Тот же гель, состарен в растворе 1 М NaCl при 80°C в течение 1 ч	NaCl	1,0	8,3	[55, 75]
	Тот же гель, состарен в растворе 0,5 М Na ₂ SO ₄ при 80°C в течение 1 ч	NaCl	1,0	5,1	[55, 75]
Y ₂ O ₃	Реактивный, ИтО-03, В-форма	NaClO ₄		7,45	[73]
		NaCl		7,60	[73]
		Na ₂ SO ₄	0,01	7,85	[73]
		Na ₂ SO ₄	0,1	8,55	[73]
		Na ₂ SO ₄	0,5	8,75	[73]
Sm ₂ O ₃	Реактивный, СМО-Е, С-форма	NaCl		7,45	[73]
		Na ₂ SO ₄	0,1	7,90	[73]
			0,5	8,80	[73]
Yb ₂ O ₃	Реактивный, Ит60-03, В-форма	NaCl		7,15	[73]
		Na ₂ SO ₄	0,1	7,25	[73]
		Na ₂ SO ₄	0,5	8,25	[73]
TiO ₂	Гидролиз TiCl ₄ , старение в маточном растворе 3 недели; рутил	KNO ₃		5,6(20°C)	[124]
				5,1(50°C)	[124]
		NaNO ₃		6,0	[129]
ZrO ₂	Получен методом, аналогичным описанному для TiO ₂ [129]	NaNO ₃		5,8 (расчет)	[126]
				9–10	[129]
ZrO ₂ ·4H ₂ O	Осаждение из раствора ZrOCl ₂ едким натром при pH 3,8–4,1, высушен, условия осаждения на pH ⁰ не влияют	NaCl		6,5	[130]
CeO ₂	Реактивный	LiCl, NaCl		4,3	[131]
		KCl, CsCl		5,1	[132]
ThO ₂	Приготовлен аналогично TiO ₂ [129]	NaNO ₃		7	[129]
α-Cr ₂ O ₃	То же			10–11	[129]
γ-Al ₂ O ₃	Осаждение из раствора Cr(NO ₃) ₃ при медленном гидролизе CO(NH ₂) ₂ при 95°C	KNO ₃		6,35	[108]
γ-Al ₂ O ₃	Реактивный	KNO ₃		4,6(15°C)	[133]
				5,25(20°C)	[133]
				5,3(25°C)	[133]
Al(OH) ₃	Гиббсит синтетический	NaCl	0,5	9,5	[126]
RuO ₂	Прокаленный при 400°C	KNO ₃		5,4	[96]
90% RuO ₂ + 10% IrO ₂	Прокаленный при 500–700°C в течение 6 ч	KNO ₃		5,45	[139]

Примечания. 1. Концентрация фонового электролита указана в случае специфической сорбции или когда значения pH⁰ приводятся для определенных концентраций электролита. 2. pH_{ИЭТ} для α-Fe₂O₃ – 7,9 (отмыт КОН), для γ-Fe₂O₃ (отмыт КОН) 6,8.

вида сорбции пользуются понятием о точке нулевого заряда (ТНЗ) и $pH_{ТНЗ}$ (pH^0). Под pH^0 понимают pH так называемого нулевого раствора, в равновесии с которым электрод имеет $\Psi(x) = 0$ [88], а поверхностный заряд сорбента $q = 0$; pH^0 в отсутствие специфической сорбции ионов электролита не зависит от концентрации последнего.

В качестве сорбатов в зарубежной литературе рассматриваются преимущественно простые катионы и анионы. Преобладают также исследования сорбционных равновесий. Определение pH^0 и исследование зависимостей q от природы и концентрации электролита являются составной частью большинства работ. Просматривается отчетливая связь между величиной и другими характеристиками сорбции и поверхностным зарядом оксигидроксида, который определяется соотношением между величинами pH^0 сорбента, pH суспензии (pH_s) в сорбционной системе, концентрацией и природой фонового электролита. Поскольку предыдущий обзор по величинам pH^0 ($pH_{изт}$) был опубликован в 1965 г. [93], автору кажется полезным дополнить приведенные в [93] сведения извлечениями из работ двух последних десятилетий (таблица).

Полученный фактический материал можно резюмировать следующим образом. В отсутствие (и только при этом условии) специфической сорбции pH^0 находится в точке пересечения всех кривых $q = f(pH_s)$ для различных концентраций электролита [88–92, 94], и только эта величина характеризует собственно оксид (оксигидроксид) [94]. Во многих случаях (оксиды и оксигидроксиды Cu, Fe, Al, Ru [95, 96]) оксигидроксиды имеют более низкие значения pH^0 , чем соответствующие «сухие» оксиды, однако в приведенной таблице можно видеть и обратные примеры (для Zr, Ti, Al). Ионы K^+ , NO_3^- , ClO_4^- , как правило, сорбируются неспецифически [97–99], а ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Eu^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ScO_3^{2-} , $P_3O_{10}^{5-}$, F^- – специфически [89, 90, 92, 99, 100–111]; Cl^- способен сорбироваться как специфически, так и неспецифически [91, 112–114].

Специфическая сорбция катионов приводит к сдвигу pH^0 сорбента-оксигидроксида в область более низких, а сорбция анионов – в область более высоких значений. Специфически сорбируемые ионы способны вытеснять неспецифически сорбируемые, но не наоборот [98, 99]. Сорбция катионов M^{2+} и M^{3+} происходит с изменением pH_s и сильно зависит от последней, если она задается и регулируется. Зависимости величины равновесной и(или) псевдоравновесной сорбции катионов от pH_s и способности катионов к образованию гидроксокомплексов имеют куполообразную или близкую к экспоненциальной (вытянутое S) с выходом на плато форму [29, 101–106, 115–117, 119, 120].

Первая форма зависимости характерна для катионов, легко образующих устойчивые, легкорастворимые гидроксокомплексы, например для Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} ; вторая – для катионов, не обладающих этим свойством, например для Co^{2+} [115–117]. Сорбция катионов на оксигидроксидах сопровождается отщеплением одного-двух протонов на один сорбционный центр [115, 118]. В области низких адсорбционных плотностей сорбция M^{2+} описывается изотермами Лэнгмюра [116, 117], в области высоких – Фрейндлиха [106], Фрумкина [115], что объясняют энергетической неоднородностью сорбционных центров поверхности оксигидроксидов.

ИК-спектроскопия позволяет выделить три типа поверхностных гидроксильных групп, содержащих моно-, би- и тридентатно связанный с поверхностью кислород [105]. При низких степенях заполнения используются первые, наиболее активные центры; по мере их использования – менее энергетически выгодные позиции. Это же обстоятельство влияет на кинетику процесса [106]: при увеличении соотношения

* $pH_{ТНЗ}$ следует отличать от $pH_{изт}$ – pH изоэлектрической точки: согласно [92], $pH_{изт}$ – это pH раствора, в котором потенциал твердого тела ζ равен нулю, т.е. равен нулю заряд на границе диффузного слоя раствора.

сорбент/сорбат скорость сорбции катионов (Cd^{2+}) возрастает в силу увеличения относительного количества наиболее активных центров, и наоборот. Скорость сорбции катионов M^{2+} , как показано в [105, 106], весьма велика, и сорбционное псевдоравновесие устанавливается за 10–30 мин при комнатной температуре.

Изотермы сорбции анионов (например, PO_4^{3-}) на высокоактивных образцах сорбентов – оксигидроксидов (например, феррогелях [109–111]) принадлежат к изотермам типа «высокого сродства» (Н-тип [76]). При pH const величина сорбции анионов возрастает с увеличением ионной силы раствора. На изотермах сорбции выделяют три участка. При старении феррогелей уменьшается емкость по ионам PO_4^{3-} и скорость их сорбции [109–111]. В результате сорбции PO_4^{3-} снижается pH° феррогеля [109]. Сопоставление данных работ [55, 109, 111, 121] показывает, что свойства поверхности феррогелей неустойчивы и сильно изменяются под влиянием сорбата и ионной среды. Сорбируемость анионов повышается с увеличением их кислотных свойств [122] и уменьшением pH , [123].

Немногочисленны, но очень ценны работы, посвященные влиянию температуры и состава оксигидроксида на его поверхностные свойства [94, 96, 99, 124, 126, 133–137]. На примерах магнетита [135], гематита и рутила [124] показано, что pH° снижается с повышением и возрастает с понижением температуры системы, например, $\text{pH}^\circ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в растворах KNO_3 составляет 9,5 при 5°C , 8,6 при 20°C и 7,6 при 60°C [124]. При повышении температуры также несколько увеличивается наклон кривых $\partial q/\partial \text{pH}$ и растет асимметрия ветвей кривых $q = f(\text{pH}_s)$, находящихся в кислой и щелочной областях. Константы сорбционного равновесия с увеличением температуры возрастают [135] и соответственно несколько возрастают величины $\Delta G_{\text{адс Н}^+}^0$; влияние ионной силы на величину поверхностного заряда изменяется с температурой незначительно [124]. С другой стороны, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [133] также в растворах KNO_3 при увеличении температуры от 10 до 50°C pH° возрастает от 4,45 до 8,95.

Таким образом, реакция pH° оксигидроксида на изменение температуры зависит прежде всего от его химической природы. Показано, что для смешанных оксигидроксидов $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ [134] и $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ [137] pH° является величиной, усредненной из pH° слагаемых [134, 137]. Термическая обработка оксидов также различным образом влияет на pH в зависимости от их химической природы и способа получения [96, 134]. Установлено, что гомо- и гетеродисперсные золи $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют одинаковые pH° [94]. Это согласуется с приведенным в [134] утверждением, что pH° не связано с величиной удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) оксигидроксида. Упомянем, наконец, работу [138], в которой с использованием метода импульсного радиолиза изучена кинетика переноса заряда (электронов и протонов) через границу раздела фаз в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeOOH}$. Установлено, что скорость переноса заряда сильно зависит от pH_s ; константы скорости имеют порядок величин 10^{-1} – 10^4 c^{-1} в области pH , 3–11.

III. МОДЕЛИ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ НА ОКСИГИДРОКСИДАХ

Модель механизма сорбции должна описывать распределение сорбата (а также желательно компонентов фоновой электролита) вблизи реакционноспособной поверхности (границы раздела), термодинамику и кинетику процесса. Критерии оценки качества модели хорошо сформулированы в работе [139]; целесообразно привести их полностью. Идеальная модель должна быть эффективной, исчерпывающей, реалистической и прогностической. Эффективная (effective) модель должна подробно описывать наблюдения; если это не так, то гипотеза, на которой она строится, неверна. Эффективность есть необходимое, но не достаточное качество модели. Исчерпывающая (comprehensive) модель может применяться без модификаций в широкой области

условий. Реалистическая (realistic) модель согласуется с общепринятыми теориями поведения составляющих системы. Прогностическая (predictive) модель приводит к новому пониманию явлений и расширению возможности их применения в различных условиях.

Исследования сорбционных процессов делятся в основном на два течения, которые проще всего обозначить как западное и восточное. Западное течение представлено главным образом голландско-американской школой, которой создана стройная и математически «хорошо оснащенная» теория сорбции ионов в двойном электрическом слое [89–92, 94–96, 100–115, 119, 120, 124, 126]. Эту группу работ отличает исключительная четкость в постановке задачи, методическая строгость и высокий уровень обработки экспериментальных данных. При этом обращает на себя внимание тот факт, что задачи исследования ставятся с позиций определенной концепции, которая будет изложена ниже. Составляя одно из главных достоинств, это качество обуславливает в то же время и некоторую слабость данного направления, так как уменьшает вероятность появления неожиданных интересных результатов.

К восточному течению следует отнести исследования индийских и отечественных ученых, работ последних в нем большинство. Для этого течения характерно отсутствие целостной концепции: для истолкования экспериментальных данных берутся любые теоретические положения или их фрагменты, которые позволяют объяснить наблюдаемые факты. Конечно, это деление не является абсолютным и имеет место взаимная «диффузия» подходов и концепций, например [55, 73, 75, 97, 99, 116, 117, 129, 132].

Прежде чем перейти к рассмотрению моделей, сделаем следующее замечание: какие бы соединения (гидроксиды, оксиды или даже карбонаты) не были взяты в качестве сорбентов, во всех реальных экспериментальных системах при изучении сорбции из водных растворов речь идет о сорбции на оксигидроксидах. Это следует как из многочисленных работ по структурообразованию оксигидроксидов, например [3–8, 140–142], так и из работ, где рассматривается взаимодействие оксидов с H_2O [131, 143–146], и неустанно подчеркивается в работах западного течения.

Рассмотрение моделей сорбции начнем с наиболее подробно разработанных. Основы координационно-химической теории сорбции на оксидной поверхности изложены в [95, 147, 148]. Основное положение этой теории состоит в том, что при контакте с водным раствором или влажной атмосферой на поверхности оксида диссоциативно сорбируются молекулы H_2O , в результате чего поверхность покрывается слоем гидроксильных групп с плотностью $2-10 \text{ OH/нм}^2$ [148], которые вступают в быстрые протолитические реакции с раствором. В результате устанавливается равновесие распределения зарядов, это предшествует остальным сорбционным процессам. Для нейтральной поверхности (в точке нулевого заряда) число положительно и отрицательно заряженных центров одинаково. В контакте с раствором при $pH < pH^0$ поверхность (теперь уже оксигидроксида) заряжается положительно, при $pH > pH^0$ – отрицательно. pH^0 , как было отмечено, определяется экспериментально; попытки рассчитать его значение, исходя из теоретических предпосылок, не дают удовлетворительных результатов [95]. Процесс сорбции имеет прежде всего электростатическую природу.

Сорбция катионов происходит на данном оксигидроксидае в области $pH, > pH^0$, а анионов – в области $pH, < pH^0$ [120, 123]. Однако зачастую сорбция катионов происходит в области положительного заряда поверхности [129, 149], значит, простые электростатические модели недостаточны. Углубленный взгляд на сорбцию базируется на представлении о комплексообразовании катионов с OH^- -группами пограничного слоя и замещении этих групп анионами [148] – модель связывающих центров (site binding model) [105, 120]. Сама возможность и особенности протекания этих процессов связаны со структурой двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела. Характеристиками ДЭС являются: константы равновесия поверхностной ионизации и поверхностного комплексообразования K , поверхностный заряд q , емкость и потенциал $\Psi(x)$.

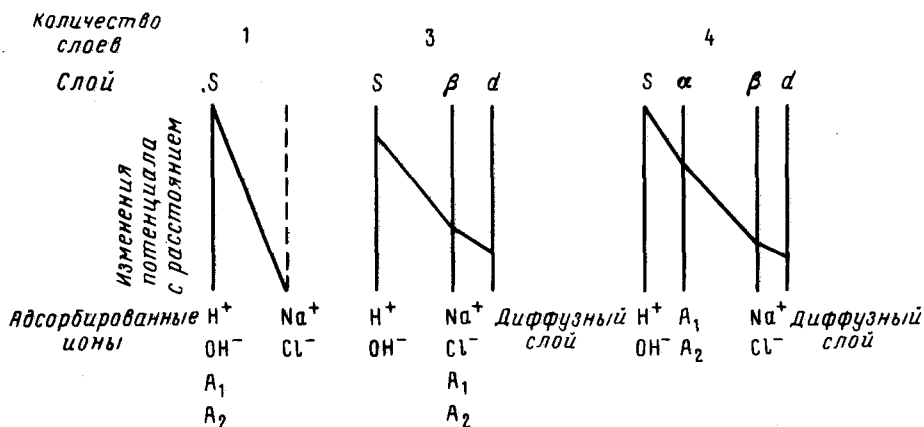


Рис. 1. Схема трех моделей взаимодействия между раствором и поверхностью адсорбции ионов [139]

Объем адсорбента – слева, а раствора – справа; схема показывает предполагаемые плоскости, где локализуются индивидуальные классы ионов, и изменение электрического потенциала с расстоянием

В работе [139] охарактеризованы три модели сорбции в ДЭС: одно-, трех- и четырехплоскостные (рис. 1). Все три модели дают выражения для констант равновесия сорбции.

Согласно одноплоскостной модели, все адсорбированные ионы расположены в одной плоскости и обладают одинаковым потенциалом: нейтральная поверхность $-S-OH$, связывающие центры $-SO_1^-$, $-S-OH$, $-S-OH_2^+$. Выражения для констант равновесия включают член $\exp(-nF\Psi/RT)$, где n – валентность сорбируемого иона, F , R – известные константы, T – температура. Поверхностный комплекс записывается так: $-SA$.

Согласно трехплоскостной модели, H^+ и OH^- располагаются в отдельной внутренней плоскости s ; ионы электролита и сорбированные находятся в следующем слое; в выражение для константы равновесия входит член $\exp(-(F(\Psi_\beta - \Psi_0)/RT))$; поверхностный комплекс записывается так: $-SOH_2^+A^-$ или $-SOH_2^+HA$.

Согласно четырехслойной модели (например, [150]), H^+ и OH^+ также располагаются на внутренней плоскости потенциала, в следующей плоскости – сорбированные ионы, а затем – ионы электролита (см. рис. 1). Сорбционный центр записывается так:

$-S \begin{matrix} OH \\ OH_2 \end{matrix}$, а сорбционный комплекс $-S \begin{matrix} OH \\ A_1 \\ OH_2 \end{matrix}$ или $-S \begin{matrix} A_1 \\ OH_2 \end{matrix}$; в выражение для константы

равновесия входит член $\exp(-nF\Psi_0/RT)$. Сорбат может замещать как группу $-OH$, так и $-OH_2$, т.е. реагировать с поверхностью независимо от ее заряда. С этой точки зрения все поверхностные центры вакантны, так что сорбат реагирует с центрами усредненного заряда. Для поливалентного сорбата эта модель допускает реакцию со всеми видами ионов в растворе с известным предпочтением некоторых из них, т.е. включает выбор между частицами в растворе, а не поверхностными центрами. Однако даже для сорбции анионов PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} и SiO_3^{2-} на гетите [139] ни одна из этих моделей не является идеальной. Для хорошего соответствия расчетных данных экспериментальным требуется много произвольных допущений. Особое внимание следует уделять концентрации сорбата, pH среды и времени контакта фаз.

Эти модели не учитывают стерического фактора (размеров ионов сорбата) и рассматривают поверхность сорбента как однородную непористую, поэтому они неприменимы для гелей [151]. Между тем еще Перрэм [146] указал на вероятность образования на поверхности оксидов гелевого слоя оксигидроксидов при контакте с водой и развил, исходя из этого, теорию ДЭС.

Попытки рассмотреть поверхность сорбента-оксигидроксида как энергетически неоднородную (гетерогенную) в связи с различиями сорбции при низких и высоких

степенях заполнения сделаны в работах [105, 106, 120]. Простейшая двухпозиционная модель [106] предусматривает использование однородных центров $-S-OH$ с образованием $-S-M(OH)_n$ ($-Cd(OH)_2$ [106]) в области малых заполнений (адсорбционных плотностей) путем обратимых реакций первого порядка по сорбату и использование многообразных центров иного характера в области высоких заполнений. Более обобщенное решение этой задачи дано в [120]: гетерогенная поверхность представлена как сумма однородных субповерхностей, сорбция на каждой из которых описывается собственной изотермой – Лэнгмюра или Фрейндлиха. Гетерогенная поверхность

записывается так: $-S \begin{array}{c} | O^- \\ OH^0 \\ | OH^+ \end{array}$, центры с равной энергией рассматриваются как субпо-

верхность. Используются модели, аналогичные четырехплоскостной [139], и допущение, что вид функции распределения энергий адсорбционных центров сохраняется для адсорбированных ионов.

В работе [152] предложена модель многоцентровой адсорбции на поверхности раздела оксигидроксид–раствор (multisite complexation, MUSIC), в которой рассматриваются различные OH -группы, координированные одним, двумя или тремя ионами металла; отмечено, что это является причиной микрогетерогенности оксидных поверхностей. На примере гиббсита, гетита, гематита, рутила и диоксида кремния [126] рассмотрено применение предлагаемой модели; найдено, что разные кристаллографические грани вносят различный вклад в образование поверхностного заряда и ТНЗ. Указано на существование граней, которые в широком интервале pH , вообще не приобретают заряда, и на то, что pH^0 кристаллического оксида определяется поведением и наличием граней, содержащих максимум OH -групп, координированных только одним атомом металла решетки. Сделаны удачные попытки расчета pH^0 [152, 126]. Показано, что модель связывающих центров является частным случаем модели многоцентровой адсорбции.

Уэстелл и Хоул [153] заметили, что очень трудно разделить энергию сорбции на электростатическую и химическую компоненты, хотя именно это могло бы позволить сделать выбор между довольно большим числом предлагаемых моделей, использующих сходные уравнения закона действия масс (ЗДМ) и материального баланса, но различные описания ДЭС. Попытки строгого количественного описания сорбции электролитов на поверхности оксигидроксидов наталкиваются и на другие сложности. Так, максимальная сорбция всегда превышает возможную сорбцию в монослое [154]; кроме того, в качестве основы всех моделей поверхности используется представление о ДЭС одиночной частицы в неограниченном объеме раствора электролита, но наличие в растворе большого числа дисперсных частиц, как это всегда бывает в реальных системах, должно существенно сказываться на параметрах ДЭС. Математическое описание ДЭС очень затруднительно даже для одиночной частицы, а для более сложной системы это в настоящее время практически невозможно [151].

В недавних работах, например [155], отмечено, что количественного описания взаимодействия поверхность–сорбат на базе представлений о кислотно-основном взаимодействии до сих пор не существует. Один из авторов работы [76] Ликлема при описании сорбции ионов на поверхности твердых тел обошелся практически без математического аппарата, ограничившись качественными закономерностями. Свою позицию он аргументировал следующим: в настоящее время нет возможности определить величину сорбции электролита, так как различные способы дают различные величины; кроме того, невозможно определить сорбцию в ДЭС ионов одного типа, поэтому процесс целесообразно описывать в терминах электронейтральных частиц; наконец, нет ясности в вопросе о потенциалопределяющих ионах. По-видимому, исчерпывающее математическое описание сорбции из растворов электролитов на оксигидроксидах появится нескоро. Это, конечно, не означает, что такие попытки бессмысленны.

В качестве типичных примеров из восточного течения рассмотрим публикации [143, 156–158]. В [143] изучена сорбция H_2O на оксидах титана(IV), висмута(III), тория(IV) на магнетите; сняты изотермы сорбции, проведено рН-метрическое титрование образцов оксидов в среде NaNO_3 . Доказана обратимость сорбции H_2O , изучено влияние условий получения образца (условия осаждения и старения), определены содержания поверхностных групп $-\text{OH}$ и $-\text{ONa}$ в образцах. Однако отсутствие связи приведенных в работе данных со сведениями о pH° и представлениями о структуре ДЭС, а также отсутствие попыток определения pH° не позволяют использовать результаты [143] для прогнозирования адсорбционного поведения изученных оксидов.

В работах [156, 157] данные о сорбции катионов M^{2+} и M^{3+} на магнетите и аморфном гидроксиде железа(III) рассматриваются с позиций типичной модели ионного обмена. В [158] оксигидроксиды олова(IV) и ниобия(V) рассматриваются как ионообменники со слабокислыми функциональными группами и применяется допущение о том, что функциональные группы и пленки жидкости вблизи твердой поверхности образуют «обменную фазу», где электростатическая связь и ЗДМ имеют такой же характер, как в растворе. Справедливо отмечено, что упрощенный подход, трактующий сорбцию как типичный ионный обмен, не эффективен для оксигидроксидов, т.е. не дает корректного объяснения зависимости сорбционной емкости и коэффициентов распределения сорбата от условий эксперимента. Однако вслед за этим делается резкое различие между ионами, связанными кулоновскими силами (свободный ион в объемной фазе) и ионами, координационно связанными с функциональными группами (исч. в фазе обменника – «недиссоциированный»). Авторы применяют понятие $\text{pH}_{\text{изт}}$, однако, ввиду использования при его определении неспецифически сорбируемого электролита (NaCl), имеют дело фактически с pH° . Неразличение этих величин лишает модель исчерпывающего характера, хотя она остается эффективной.

Следует заметить, что существуют сложные случаи, которые невозможно объяснить с точки зрения любой из существующих моделей сорбции. Например, сорбция ионов UO_2 на поверхности оксидов Ti(IV) , Th(IV) , Zr(IV) , Ce(IV) и др. [129, 149] в области положительного заряда поверхности оксидов сопровождается сдвигом pH° вправо. Авторы выдвигают концепцию атаки ионов сорбата на OH -группы поверхности без депротонирования последних; особенно энергетически выгодно это для ди- и тримерных катионов сорбата и его нейтральных молекул (авторы называют это электрической сорбцией). При этом сорбат в фазе сорбента образует мостики между соседними OH -группами поверхности. Другим примером может служить гетерогенный гидролиз [55], который будет рассмотрен ниже.

В отечественной литературе по обсуждаемому вопросу очень распространена модель ионного обмена. В ее основе лежит оксикислотная теория амфотерности [159, 160], согласно которой амфотерные оксиды (гидроксиды, оксигидроксиды, оксигидраты) проявляют в зависимости от pH , катионо- или анионообменные свойства. В соответствии с уменьшением кислотных свойств оксигидроксида уменьшаются его катионообменные свойства (селективность, емкость) и увеличиваются анионообменные свойства. Скорость ионного обмена лимитируется диффузией в пограничном слое или в зерне сорбента (внешняя и внутренняя диффузия), сорбируемость ионов зависит от их заряда и размеров. Тяготение к аналогии с органическими ионитами, очевидное для этого подхода, прослеживается в отечественных работах [31–54]. Так, в обзоре [32] неорганические сорбенты рассматриваются как полимерные иониты с функциональными группами, которые диссоциируют по связям $-\text{M}-\text{O}^-$, $-\text{M}-\text{OH}$ и $-\text{M}-\text{O}-\text{H}$, хотя отмечено, что накопленные экспериментальные факторы уже не согласуются с такой схемой. В качестве выхода из положения предлагается представление о компенсации заряда полимерного каркаса ионита, который считается обычно отрицательным, подвижными катионами. Способ математического описания ионного обмена широко известен и его применение для неорганических сорбентов не имеет специфических особенностей. Во многих работах [26–54] ограничиваются качественными объяснениями полученных закономерностей на основе модели ионного обмена.

Работы [10–25] развивают представление о сорбционном процессе (соосаждении) как о кислотно-основном взаимодействии между сорбатом и сорбентом. Модель базируется только на статических (псевдоравновесных) экспериментах по сорбции катионов металлов. В качестве основы механизма предлагается адсорбция гидролизированных форм катионов с минимальным зарядом, т.е. $M(OH)_n^0$. Предполагают, что присоединение сорбата к сорбенту происходит путем образования оловых мостиков между $M(OH)_n$ и оксигидроксидом-сорбентом (коллектором).

Соосаждение катионов начинается при тех значениях pH системы, которыми характеризуются начала гидролиза и образования его простых или полиядерных продуктов в растворах соосаждаемых элементов. Образование координационно насыщенных комплексов сорбата препятствует сорбции (соосаждению) по такому механизму. Соосаждение имеет место при pH среды < pH осаждения сорбата, что говорит о смещении равновесия гидролиза последнего [16]. Модель кислотно-основного взаимодействия является качественной, не дает базы для математического описания сорбционного равновесия и не позволяет делать какие-либо прогнозы. Процесс при этом рассматривается исключительно с точки зрения поведения сорбата; поведение сорбента, в том числе наличие заряда и ДЭС на его поверхности, совершенно игнорируется. Как отмечают сами авторы [10–25], наблюдаемые явления могут быть описаны и в терминах ионного обмена, однако при этом одна модель то и дело заменяет другую при обсуждении результатов.

Интересный анализ этой группы работ сделан Артюхиным [30]. Его обобщения справедливы и сегодня. Отмечено разнообразие взглядов на механизм сорбции и отсутствие учета сопряженности гидролитических равновесий при рассмотрении сорбционных равновесий. Указано на отсутствие прямых доказательств сорбции как нейтральных, так и заряженных форм сорбата и на то, что данных только pH-метрии при равновесных (псевдоравновесных) измерениях недостаточно для построения модели механизма процесса. При оценке экспериментальных результатов [29, 30] сделана попытка доказательства механизма сорбции катионов металлов в виде нейтральных гидроксоформ во всем интервале pH; предпочтительная сорбция нейтральных форм связывается с отсутствием электростатического барьера (имеет смысл для объяснения сорбции катионов на положительно заряженной поверхности). Сделан вывод о том, что все сорбции ведут к образованию в фазе сорбента нейтрального соединения. С нашей точки зрения, это частный случай, применимый для аквакатионов металлов, что подтверждают результаты работ [37–54]. Предполагается, что ответственной за распределение сорбата может быть любая его форма, в том числе такая, доля которой в растворе ничтожно мала. Очевидно, что именно этот вопрос очень важен для построения механизма сорбции на оксигидроксидах. Для полноты картины следует (без деталей) упомянуть об использовании моделей изоморфного соосаждения [28] и координационной [24, 27].

Остановимся на модели механизма гетерогенного гидролиза, предложенной автором обзора. Подчеркнем, что это кинетическая модель неравновесного процесса, аналогов которой не существует в адсорбционных исследованиях. Как показано в разделе II, гетерогенный гидролиз протекает с образованием нейтральных гидроксокомплексов в качестве продукта реакции, как и при сорбции катионов M^{n+} [10–30]. Большая скорость образования этих продуктов для таких металлов, как цинк, кобальт, никель, медь, в некомплексообразующих ионных средах позволили авторам [16–25, 29, 30] построить модели сорбции с участием нейтральной формы $M(OH)_n^0$ в качестве сорбируемой. Однако изучение процесса с участием сорбата в виде прочных комплексных ионов, каким является гетерогенный гидролиз, показывает, что в действительности имеет место более сложный механизм.

Надо отметить, что ни одна из ранее предложенных моделей сорбции (электростатическая, ионообменная, координационная – комплекссообразования с функциональными группами сорбента, кислотно-основная, изоморфного соосаждения) не эффективны при описании гетерогенного гидролиза. Скорость гетерогенного гидролиза и ее

температурная зависимость прежде всего говорят о том, что скоростьюопределяющей стадией процесса является довольно медленная химическая реакция. Доказанное участие электролита и H_2O в гетерогенном гидролизе [64, 66, 73, 74], его самопроизвольный рН-статический режим [55, 60–62], локализация процесса на поверхности сорбента [72] и протекание его на фоне заторможенных превращений сорбата и сорбента [55] свидетельствуют о том, что гетерогенный гидролиз – многостадийная химическая реакция, в которой, однако, есть адсорбционная стадия. Нейтральная форма сорбата при гетерогенном гидролизе является конечной, но, очевидно, не реагирующей. Предложена [55] трехстадийная модель механизма, включающая быструю обратимую адсорбцию доминирующей в растворе формы комплекса-сорбата, медленную обратимую реакцию акватации комплекса на поверхности сорбента и быструю частично обратимую диссоциацию образующегося аквакомплекса на поверхности сорбента-оксигидроксида с компенсацией дополнительно возникающего поверхностного заряда, что служит условием самопроизвольного рН-статического режима. Наблюдаемая константа скорости гетерогенного гидролиза может быть выражена как для гетерогенной реакции [161, 162]:

$$K_n = K_x k_{a_x}^{-1} k_{d_x}^{-1} C_x C_M^{-1} \left(1 + \sum_i k_{a_i} k_{d_i}^{-1} C_i \right)^{-1},$$

где K_x – константа скорости акватации реагирующей i -формы комплекса на поверхности сорбента; k_{a_x} , k_{d_x} , k_{a_i} , k_{d_i} – константы скорости ад- и десорбции реагирующей и любой другой из существующих в растворе i -форм комплекса-сорбата; C – концентрации форм; C_M – суммарная концентрация металла-комплексообразователя.

Скорость акватации, характеризуемая K_x , значительно (на несколько порядков) превышает скорость акватации комплекса-сорбата в растворе [55], также приводящей к образованию труднорастворимых нейтральных гидроксоформ. Гетерогенный гидролиз имеет сходство с процессами, описанными в [37–54], так как включает стадии адсорбции и химического превращения сорбированного вещества, но отличается высокой скоростью второй стадии и тем, что сорбат не закрепляется на поверхности сорбента в виде исходного соединения. Модель является эффективной, реалистической и исчерпывающей для группы платиновых металлов, а с привлечением количественных данных об устойчивости и лабильности комплексов-сорбатов и основных свойствах сорбента обладает прогностической силой [55].

Приведенные в работах [55, 58, 72, 75] данные о псевдоравновесиях гетерогенного гидролиза и взаимодействиях сорбентов с фоновым электролитом показывают, что в реакциях гетерогенного гидролиза участвуют сильноосновные ОН-группы сорбента, и их наличие и содержание связано с рН° сорбента.

Слабой стороной модели является невозможность математически связать скорость процесса с содержанием основных центров сорбента, а также невозможно теоретически рассчитывать скорость процесса, так как при этом должны быть использованы константы устойчивости и скорости акватации комплексов-сорбатов, кислотно-основного равновесия поверхностных ОН-групп сорбента, скорости протолиза акваформ сорбата в фазе сорбента, скорости фазовых превращений сорбента, а также ряд коэффициентов активности. Большая часть перечисленных величин неизвестна; кроме того, неизвестен вид математических уравнений, связывающих эти величины со скоростью. Модель также не включает положений о характере связи сорбата с сорбентом на промежуточной и конечной стадиях процесса, хотя предположения о сочетании ван-дер-ваальсовой и электростатической связей не противоречат наблюдениям.

IV. ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СОРБАТА, СОРБЕНТА, ИОННОЙ СРЕДЫ И МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ

Анализируя состояние исследований сорбции неорганическими сорбентами и соосаждения, Мелихов [9] отметил, что в литературе имеется лишь незначительное количество сведений о связи сорбции с состоянием поверхностной зоны сорбента и состоянием сорбата в этой зоне (добавим – и в растворе) и не уделяется должного внимания этому вопросу. Особенно для исследователей восточного направления характерно, что они очень мало связывают между собой три аспекта сорбционного процесса: структурообразование сорбентов (в данном случае оксигидроксидов), их поверхностные свойства, которые прямо зависят от предыдущего, и собственно сорбцию. С другой стороны, как показано в работе [163] (для платиновых металлов, но, очевидно, справедливо и для других), реальный состав, т.е. природа и соотношение комплексных форм в растворе определяют степень извлечения элемента при экстракции, электроосаждении, цементации и т.д., очевидно, и при сорбции. Введение любого реагента, а значит и сорбента, вызывает сдвиг равновесной акватации, гидролиза и других реакций замещения, полимеризации, комплексных ионов и т.д. в растворе, что в свою очередь сказывается на процессе сорбции, вплоть до изменения механизма [37–75]. Однако это вполне очевидное соображение зачастую не учитывается, а в ряде работ [15, 25, 27, 28] не фиксируются даже исходные комплексные формы сорбируемого элемента.

Проанализируем имеющиеся немногочисленные разрозненные данные и установим возможные взаимосвязи между упомянутыми выше тремя аспектами сорбционного процесса.

Бесспорно установленными можно считать следующие положения. 1. Кристаллические оксиды (оксигидроксиды) значительно менее сорбционно активны, чем соответствующие аморфные фазы: они обладают меньшей емкостью (ср. [55, 72] и [78, 82–84, 99, 106, 156]), худшей кинетикой (ср. [60, 65] и [77–80]), меньшей избирательностью, т.е. показывают изотермы сорбции типа Лэнгмюра или Фрейндлиха вместо изотерм «высокого сродства» [72, 106, 116, 117, 156]. 2. Наличие в растворах лигандов и их природа существенно влияют на величину и кинетику сорбции [22, 23, 25, 47 – 49, 55, 77, 87, 164]; комплексно связанные ионы металлов значительно менее сорбируемы, чем несвязанные. 3. Ионы в сорбированном состоянии значительно легче подвергаются химическим превращениям, особенно гидролизу, чем свободные ионы в растворе [55, 101–106, 115–118]. 4. Фоновый электролит взаимодействует с сорбентом [73–75, 90–92] (см. также таблицу) и сорбатом [55], сильно изменяя характеристики сорбционного процесса, как кинетические, так и (псевдо) равновесные.

В качестве конкретного примера установления взаимосвязей между свойствами сорбата, сорбента, ионной среды и механизмом сорбции рассмотрим сравнительный анализ циклов работ, посвященных сорбции комплексных анионов платиновых металлов на поверхности оксигидроксидов титана (IV) и циркония (IV) [37–50], феррогелей и оксигидроксидов РЗЭ [55–75]. Эти работы наиболее пригодны для такого анализа, так как содержат кинетические данные, позволяющие выявить ряд эффектов влияния свойств компонентов системы, которые остаются незамеченными при равновесных измерениях.

Анализ работ [37–50, 55–75] показывает прежде всего, что для сорбционных процессов характерно наличие по крайней мере двух стадий: собственно адсорбционной стадии и стадии химического превращения сорбированного вещества за счет взаимодействия с H_2O , фоновым электролитом и поверхностью сорбента. Состав сорбционного комплекса и скорость превращений сорбата в фазе сорбента зависят от природы сорбата и сорбента, но участие ионной среды очень существенно на обеих стадиях. На первой стадии оно проявляется в основном в виде конкурентного взаимодействия сорбата и ионов фона, в результате чего снижается величина сорбции, например комплексных анионов при возрастании концентраций $NaCl$ и Na_2SO_4 [37–50]. На второй стадии оно проявляется уже в форме взаимодействия ионов фона с

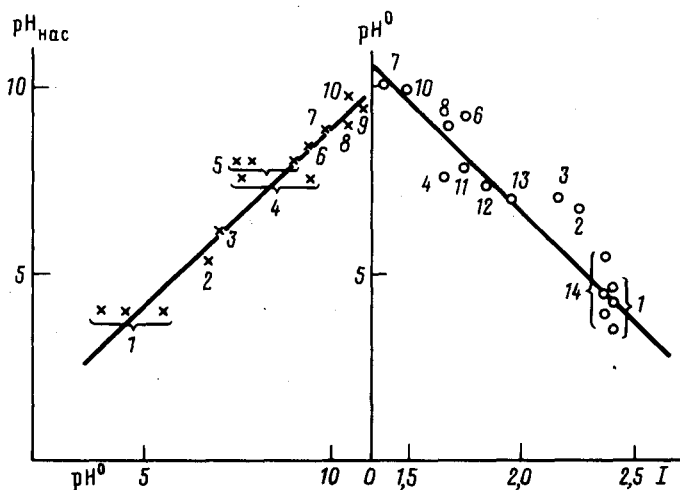
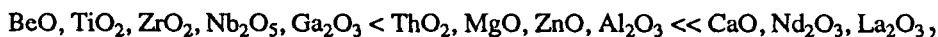


Рис. 2. Корреляция между pH^0 , ионным потенциалом I и pH насыщенного раствора оксигидроксидов [55]
 1 – $TiO(OH)_2$; 2 – $ZrO(OH)_2$; 3 – $Cr(OH)_3$; 4 – $Cu(OH)_2$; 5 – $Y(OH)_3$; 6 – $Zn(OH)_2$; 7 – $Pb(OH)_2$; 8 – $La(OH)_3$;
 9 – $Ni(OH)_2$; 10 – $Cd(OH)_2$; 11 – $Sm_2O_3 \cdot nH_2O$; 12 – $Y_2O_3 \cdot nH_2O$; 13 – $Yb_2O_3 \cdot nH_2O$; 14 – $Sn(OH)_4$

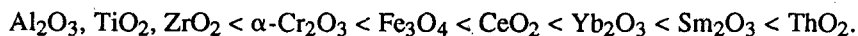
сорбатом и сорбентом, что отчетливо видно на зависимости скорости гетерогенного гидролиза от концентрации лиганда в растворе, а также по изменению сорбционных свойств оксигидроксидов РЗЭ и феррогелей [55–75] под действием ионной среды.

Очевидно, что медленное превращение хлорокомплексов, сорбированных на поверхности оксидов титана (IV) и циркония (IV) [37–47], имеет сходство с гетерогенным гидролизом, однако скорости этого распада так малы, что авторы работ [37–47, 50] не наблюдали полного отщепления лигандов. Этот процесс можно представить как бесконечно растянутую во времени вторую стадию гетерогенного гидролиза, а собственно сорбцию комплексов на поверхности оксигидроксидов титана (IV) и циркония (IV) – как фиксированную первую стадию предложенного в [55] трехстадийного механизма гетерогенного гидролиза. Причина различия механизмов в работах [37–50] и [55–75] заключается в различии характеристик свойств поверхности использованных сорбентов: величине, энергетической неоднородности, но главным свойством сорбента, ответственным за взаимопереход между механизмами так называемого ионного обмена и гетерогенного гидролиза в работе [55] предложено считать основность.

Основные свойства сорбентов в работе [55] охарактеризованы величинами pH^0 , соотношения которых с другими величинами, связанными с основностью, – ионными потенциалами Картледжа и pH насыщенных растворов гидроксидов, рассчитанных из величин произведений растворимости [165] (рис. 2) – показывает хорошую корреляцию. Это позволяет сравнивать между собой оксигидроксиды разных структурных групп, сделав их условно эквивалентными в отношении основности. Корреляцию можно также дополнить данными работы [166], в которой кислотно-основные свойства оксидов охарактеризованы с использованием теплот и изотерм сорбции NH_3 и CO_2 из газовой фазы. По [166] основность оксидов увеличивается в следующем ряду:



а на основании данных, приведенных в таблице



Соответствие можно считать удовлетворительным.

В то же время видно, что pH^0 чрезвычайно зависит от способа получения оксигидроксида. Согласно величинам pH^0 (см. таблицу), массовый (или поверхностный) положительный заряд оксигидроксидов металлов, возникающий при контакте с

водными растворами электролитов, убывает в последовательности

гидрогели Fe^{3+} ($\text{с } \text{pH}_{\text{oc}} > 8 + 9$) $> \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 >$
 $> \text{FeOOH}$ (гетит, акаганеит, лепидокрокит) $> \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$.

Легкость замещения сорбированных комплексных анионов простыми, например SO_4^{2-} [37–48], характерна для неспецифической, электростатической связи (см. раздел III). Прочность электростатической связи с протонированной поверхностью оксигидроксида определяется поверхностной плотностью заряда. При низкой поверхностной плотности заряда электростатически связанные сорбированные группы испытывают незначительное воздействие со стороны слабоэлектрофильной поверхности сорбента (TiO_2 , ZrO_2), поэтому скорость и степень превращения сорбированных комплексных ионов на поверхности кристаллических оксигидроксидов Ti, Zr, Sn, Fe малы, сорбция обратима [37–50], и для извлечения металлов (типичных комплексообразователей) из комплексобразующих солевых сред эти сорбенты непригодны.

По мере увеличения плотности поверхностного заряда и основности поверхности соотношение скоростей стадии адсорбции и превращения сорбата в фазе сорбента изменяется: хотя скорости адсорбции и десорбции остаются высокими, возрастает скорость второй стадии. Так, при гидратации и протонировании сухих оксидов РЗЭ их поверхность насыщается гидроксильными группами основного характера, которые в условиях ограниченного содержания кислоты в системе не удаляются от поверхности в объем раствора. Матрица оксида Ln^{3+} в целом обладает поэтому пониженным сродством к электрону и гидроксилу, даже если поверхность имеет положительный заряд. Эта нуклеофильность приводит к ослаблению связей металл – анионный лиганд в сорбированном комплексе, облегчая его превращения (акватацию, в случае гетерогенного гидролиза). Аналогично ведут себя насыщенные гидроксильными группами феррогели и карбонаты щелочноземельных металлов [55].

Таким образом, основность сорбента-оксигидроксида определяет механизм сорбции, а ее изменения определяют границу между «ионным обменом» и гетерогенным гидролизом. Эти соображения наглядно подтверждаются тем фактом, что снижение основности феррогеля за счет удаления избыточных ОН-групп в процессе криогранулирования при сохранении большой удельной поверхности и аморфной структуры приводит к изменению характера сорбционного процесса с переходом гетерогенного гидролиза в «ионный обмен» [55].

С использованием pH^0 как характеристики основных свойств оксигидроксида, констант устойчивости комплекса-сорбата и сведений о взаимодействии ионной среды с сорбатом и сорбентом сформулированы принципы подхода к выбору условий сорбционного извлечения металлов-комплексобразователей из комплексобразующих сред [55].

1. Глубокое сорбционное извлечение металлов-комплексобразователей из комплексобразующих сред с высокими концентрациями электролитов без изменения состава растворов возможно только при условии быстрых и глубоких превращений сорбата в фазе сорбента.

2. Процессом, обеспечивающим это условие, является гетерогенный гидролиз.

3. Эффективное осаждение металла из комплексобразующей среды путем гетерогенного гидролиза возможно, если константа устойчивости комплекса не превышает 10^{38} – 10^{40} ; приемлемая с практической точки зрения продолжительность извлечения достигается, если период полубмена лиганда в комплексе-сорбате меньше 2–3 сут в области температур 20–100° С.

4. В качестве сорбентов, пригодных для гетерогенного гидролиза в солевых средах, могут быть использованы кристаллические или гелеобразные оксигидроксиды с $\text{pH}^0 \geq 6,5$ (т.е. оксигидроксиды и карбонаты Cu (II), Ni (II), Cd, Pb (II), Zn и т.д.).

5. Для извлечения металлов, образующих лабильные, но устойчивые комплексы, в присутствии высоких концентраций лиганда следует применять нейтральные и

слабощелочные гелеобразные сорбенты; для систем с низкими концентрациями лигандов и (или) инертных комплексов в солевых средах более целесообразно применение кристаллических оксигидроксидов типа Ln_2O_3 .

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подавляющее большинство исследований сорбции на оксигидроксидах посвящено сорбционным равновесиям (псевдоравновесиям); кинетике уделяется мало внимания, хотя, как указано в работе [106], в кинетике очень сильно проявляется энергетическая неоднородность поверхности сорбента. Рассматриваются обычно довольно простые случаи сорбции аквакатионов и анионов кислот; математическое описание сорбции сопряжено с большими трудностями и базируется на ряде более или менее произвольных допущений. Трактовка результатов часто сводится к традиционным моделям лэнгмюровской сорбции и ионного обмена. В большинстве работ оказывается преимущественное внимание поведению либо сорбента, либо сорбата. Сорбционные эксперименты проводятся либо в отсутствие ионного фона, либо в растворах индифферентных к сорбату электролитов. В качестве сорбентов преобладают кристаллические фазы. Изучение ДЭС не позволяет разрешить противоречия в вопросе о влиянии pH на процесс сорбции. Отсутствуют сведения о влиянии взаимодействия электролита с гелями оксигидроксидов на сорбционные свойства последних (кроме феррогелей [55]), крайне ограничены сведения о составе и распределении продуктов сорбции на поверхности сорбентов, об изменении структуры и свойств сорбента в процессе сорбции, влиянии температуры, состава и концентрации ионной среды на скорость и механизм процесса сорбции. Велико разнообразие частных моделей механизма сорбции. Это не позволяет выработать общие принципы подхода к выбору условий применения сорбции и исчерпывающие, прогностические модели.

К сожалению, работы, которые базируются на так называемых равновесных измерениях сорбции при соосаждении, по-видимому, являются малоинформативными и непрогностическими по следующей причине: при соосаждении с оксигидроксидами металлов (обычно Fe (III), Ti(IV), Zn (IV), Sn (IV), I (III) и т.п.) образуются гелеобразные осадки, обладающие максимальной сорбционной способностью (соответствующие кристаллические фазы значительно менее активны [72, 75, 78, 79]. Флинн [6] подчеркнул, что гелевые фазы есть неравновесные системы, обладающие запасом свободной энергии. Следовательно, равновесные измерения при соосаждении в действительности неравновесны, а в случае сложного сорбата – даже вдвойне неравновесны: по сорбенту и по сорбату. Эти данные представляют собой точки на кинетических кривых весьма длительного процесса. Большой вклад в области анализа поведения таких систем сделан Егоровым [2], но однако, этой работе не уделяется достаточного внимания. Только использование данных о фазообразовании в гелях, которых множество (например, [3–8, 141, 142] и др.), и данных о взаимодействии гелей с электролитами, которых почти нет и которые еще предстоит получить, может связать результаты таких работ, как [10–30, 86, 87, 101, 103], с реальностью.

Обращаясь к возможной практике сорбционной извлечения, заметим, что пристрастие большого числа исследователей к кристаллическим гранулированным оксигидроксидным сорбентам и предпочтение их гелеобразным основано на распространенном мнении об удобстве использования и возможности многократного применения первых (например, [50]) в отличие от вторых, а также о дешевизне и экологической перспективности первых. Заметим, что и то, и другое – в значительной степени заблуждения. Говоря об удобстве, имеют в виду возможность применения сорбента в колоннах и автоматизации технологического процесса, не учитывая высоких требований к стабильности динамического режима и отсутствию механических примесей в растворе, что совершенно не играет роли для применения гелеобразных сорбентов в статическом режиме. Следовательно, для гелеобразных сорбентов нужно более простое аппаратное оформление. Что же касается стоимости и экологических перспектив, то следует рассмотреть полный цикл синтеза грану-

лированных оксигидроксидов: осаждение из солевого раствора, отмывка, формование, сушка и термообработка. Если стоимость этого цикла и ниже стоимости синтеза органических сорбентов (смола), она, несомненно, все же ощутимо велика. Следовало бы также сравнивать объемы воды необходимой для отмывки осажденного геля, и воды, которая может быть очищена данным количеством сорбента. Синтез гелеобразных сорбентов содержит лишь первую или первую и вторую стадии указанного цикла синтеза. Учитывая много более высокую сорбционную активность гелей, следует рекомендовать обратиться в ряде практических случаев именно к ним.

Емкость и избирательность сорбента – отнюдь не симбатные величины; возможность многократного применения подразумевает устойчивую структуру сорбента и устойчивые сорбционные свойства. Внимательное рассмотрение показывает, что эти достоинства сорбентов обычно сочетаются попарно, т.е. два из них исключают третье. Но всегда ли необходимо первое, второе и третье?

На практике встречаются следующие ситуации, когда сорбционное концентрирование необходимо.

1. Извлечение (собираение) ценного микрокомпонента из бесконечного объема раствора (например, золота из морской воды). Здесь необходимы устойчивость сорбционных свойств и высокая емкость, а селективность (глубина извлечения) менее важна, так как процесс ведут до насыщения сорбента. В этом случае предпочтение, несомненно, следует отдать гранулированному сорбенту.

2. Глубокая очистка больших объемов очень разбавленных растворов от микропримесей (например, очистка питьевой воды от тяжелых металлов). Здесь важна селективность, желательна емкость, возможность многократного применения менее существенна. Может быть предпочтителен гелеобразный сорбент.

3. Извлечение (собираение) ценных микрокомпонентов из ограниченных объемов растворов, обычно технологических, с высокими концентрациями электролитов (например, платиновых металлов из растворов электрохимических производств) с целью вывести ценный компонент из технологической цепи и не допустить его потерь. Здесь наиболее важна селективность; полное использование емкости и многократное применение практически исключаются. Гелеобразный сорбент предпочтителен.

4. Концентрирование в аналитической химии – практически ничто, кроме селективности, не имеет значения.

Добавим также, что во втором и третьем случаях очень важна кинетика сорбции, а в первом и четвертом случаях она имеет второстепенное значение.

Таким образом, и кристаллические, гранулированные, и гелеобразные сорбенты перспективны для практического использования; они лишь имеют разное назначение.

Итак, проведенный анализ литературных данных о сорбции на оксигидроксидах позволил выявить значительные пробелы в этой области, показал необходимость их заполнения, дальнейшей систематизации экспериментальных фактов, унификации исследовательских методик и терминологии. Необходимо дальнейшее расширение круга изучаемых объектов и установление взаимосвязей между свойствами сорбатов и сорбентов, механизмом сорбции и возможностью практического использования сорбционных методов концентрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shanks D.E., Noble E.Y., Pierzschala A.M., Bauer D.I. // Rept. Invest. Bur. Mines. US Dep. Inter. 1983. N 8816.
2. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратации. М.: Атомиздат, 1975. 198 с.
3. Matijevic E., Schleiner P. // J. Coll. Int. Sci. 1978. V. 63. P. 509.
4. Datta N.C. // J. Sci. Ind. Res. 1981. V. 40. P. 571.
5. Schneider W. // Comments Inorg. Chem. 1984. V. 3. P. 205.
6. Flynn C.M. // Chem. Rev. 1984. V. 84. P. 31.
7. Schneider W. // Chimia. 1988. V. 42. P. 9.
8. Blesa M.A., Matijevic E. // Adv. Coll. Int. Sci. 1989. V. 29. P. 173.
9. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Прокофьева М.А. и др. // Логика развития и наукометрический анализ. М.: Изд-во МГУ. 1976. 70 с.

10. Плотников В.И. Закономерности и химизм соосаждения малых количеств элементов с гидроокисями металлов: Дис.... докт. хим. наук. Алма-Ата. 1972. 238 с.
11. Плотников В.И., Сафонов И.И. // Радиохимия. 1983. Т. 25. С. 161.
12. Плотников В.И., Новиков В.П. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 633.
13. Кочетков В.Л., Плотников В.И. // X Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов: Тез. докл. Новосибирск. 1976. Т. 2. С. 215.
14. Кочетков В.Л., Сармурузина А.Г., Плотников В.И. // Химия и хим. технология. Алма-Ата: Каз. ГУ. 1978. С. 222.
15. Кочетков В.Л., Плотников В.И., Таурбаева Т.И. // Радиохимия. 1985. Т. 27. С. 257.
16. Новиков А.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1965. № 11. Вып. 3. С. 64.
17. Новиков А.И. // Соосаждение с гидратированными оксидами. Душанбе: ТГУ, 1972. С. 5.
18. Новиков А.И., Князев Н.А. // Соосаждение с гидроксидными. Душанбе: ТГУ, 1977. С. 5.
19. Новиков А.И., Егорова Л.А., Пак Г. // Там же. С. 62.
20. Новиков А.И., Рахмонбердыев А. // Там же. С. 28.
21. Новиков А.И., Рузанкин В.И. // Радиохимия. 1973. Т. 15. С. 641.
22. Хамидов Б.О., Ахмедов Х., Новиков А.И. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 822.
23. Новиков А.И., Хамидов Б.О., Ахмедов Х. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. С. 2442.
24. Рустамов С., Новиков А.И., Давлатов Ш. // Соосаждение с гидратированными окислами. Душанбе: ТГУ, 1972. С. 186.
25. Рустамов С. Исследование сорбции палладия (II) некоторыми неорганическими сорбентами в условиях комплексобразования, окисления и восстановления. Душанбе. 1985. 22 с. – Деп. в ТаджНИИНТИ 03.12.85, № 49-Та.
26. Новиков А.И., Рустамов С. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 13. С. 134.
27. Варшал Г.М., Малофеева Г.И., Шулик Л.С. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. С. 44.
28. Баркан В.Ш., Грейвер Т.Н. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 2197.
29. Артюхин П.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 12. Вып. 5. С. 23.
30. Артюхин П.И. // Там же. 1982. Вып. 1. С. 53.
31. Новиков А.И., Самойлова В.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 1. С. 72.
32. Белинская Ф.А. // Ионный обмен и ионометрия. Л.: ЛГУ. Вып. 6. 1988. С. 17.
33. Стрелко В.В., Беляков В.Н., Бортун А.И., Хайнаков С.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 408.
34. Соколова Т.С., Вольхин В.В., Шульга Е.А., Старкова Г.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1989. № 3. С. 35.
35. Сунин А.Н., Жарова Т.А. // Кинетика сорбции молибдена (IV) гидроксидами железа и циркония. Саранск, 1989. 8 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 05.04.89, № 353-ХП89.
36. Майоров Д.Ю., Блохин А.А., Таушканов В.П. и др. // Химия и технология редких и рассеянных элементов. Л., 1989. С. 164.
37. Евдокимова Л.И., Бойчинова Е.С., Кукушкин Ю.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 1479.
38. Евдокимова Л.И., Бойчинова Е.С., Симанова С.А. и др. // Там же. 1981. Т. 54. С. 1292.
39. Бойчинова Е.С., Крючкова Н.Я., Симанова С.А. // Там же. 1981. Т. 54. С. 1694.
40. Колосова М.М., Симанова С.А., Бойчинова Е.С. // Там же. 1983. Т. 56. С. 1159.
41. Колосова М.М., Симанова С.А., Бойчинова Е.С. // Там же. 1985. Т. 58. С. 67.
42. Никольская Л.В., Крючкова Н.Я., Бойчинова Е.С. // Там же. 1984. Т. 57. С. 1498.
43. Никольская Л.В., Крючкова Н.Я., Бойчинова Е.С. // Там же. 1986. Т. 59. С. 979.
44. Никольская Л.В., Бойчинова Е.С., Симанова С.А. // Там же. 1985. Т. 58. С. 1448.
45. Никольская Л.В., Бойчинова Е.С., Симанова С.А. // Там же. 1986. Т. 59. С. 949.
46. Никольская Л.В., Бойчинова Е.С., Симанова С.А. // Там же. 1987. Т. 60. С. 735.
47. Абовская Н.В., Бойчинова Е.С., Симанова С.А., Пак В.Н. // Там же. 1986. Т. 59. С. 278.
48. Абовская Н.В., Бойчинова Е.С., Симанова С.А., Пак В.Н. // Там же. 1988. Т. 61. С. 747, 2220.
49. Абовская Н.В., Симанова С.А., Бойчинова Е.С., Бахмаков В.И. // Там же. 1989. Т. 62. С. 298.
50. Симанова С.А., Бойчинова Е.С. // Ионный обмен и ионометрия. Л.: ЛГУ. Вып. 6. 1988. С. 3.
51. Кравчук Л.С., Харлашина Т.В., Маркевич С.В., Ананьин В.Н. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1978. № 5. С. 51.
52. Кравчук Л.С., Козлов А.С., Синякова С.В., Янкова Т.В. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 2794.
53. Brunelle J.P., Sugier A. // Compt. rend. 1973. V. 276C. P. 1545.
54. Santacesaria E., Carra S., Adami J. // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. 1977. V. 16. P. 41.
55. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: Дис. ... докт. хим. наук. Апатиты, 1989. 415 с.
56. Печенюк С.И. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. С. 437.
57. Печенюк С.И. // Исследования в области химии и технологии минерального сырья Кольского полуострова. Л.: Наука, 1986. С. 3.
58. Печенюк С.И. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2155.
59. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Клеменкова З.С., Локишин Б.В. Продукты гетерогенного гидролиза комплексов платиновых металлов. Апатиты, 1988. 24 с. – Деп. в ВИНТИ 23.03.1988, № 2235.
60. Печенюк С.И., Касиков А.Г., Кузьмич Л.Ф. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 748.
61. Печенюк С.И. // Там же. 1981. Т. 54. С. 1712.
62. Печенюк С.И. // Там же. 1982. Т. 55. С. 751.
63. Печенюк С.И., Касиков А.Г., Бойчинова Е.С. // Там же. 1989. Т. 62. С. 309, 315.

64. Печенюк С.И. Гетерогенные гидролитические реакции гексахлороплатинат (IV)-иона. Апатиты, 1981. 13 с. – Деп. в ВИНТИ 03.06.1981, № 2653.
65. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 764.
66. Печенюк С.И. // Координац. химия. 1989. Т. 15. С. 673.
67. Печенюк С.И. // Исследования по физико-химическим основам технологии переработки минерального сырья. Л.: Наука, 1983. С. 38.
68. Печенюк С.И. О роли химической природы твердой фазы в процессах гетерогенного гидролиза. Апатиты, 1983. 17 с. – Деп. в ВИНТИ 03.02.1983, № 612.
69. Печенюк С.И., Касиков А.Г., Кузьмич Л.Ф. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 32.
70. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. // Физико-химические исследования редких элементов и процессы их выделения из редкометалльного сырья. Апатиты: КФАН СССР, 1980. С. 55.
71. Печенюк С.И. // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1989. С. 81.
72. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Калинин Е.В. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 1409.
73. Печенюк С.И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 165.
74. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Калинин Е.В. // Химико-технологические исследования сырья Кольского полуострова. Л.: Наука, 1987. С. 79.
75. Печенюк С.И., Калинин Е.В. // Коллоидн. журн. 1990. Т. 52. С. 716.
76. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.
77. Большаков К.А., Борисов В.В., Годжиев С.Е., Синицын Н.М. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 2515.
78. Большаков К.А., Синицын Н.М., Борисов В.В., Годжиев С.Е. Высокотемпературная сорбция иридия и рутения на оксидных минералах. М., 1981. 9 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы 05.10.1981, № 9088П.
79. Большаков К.А., Синицын Н.М., Борисов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 2065.
80. Синицын Н.М., Годжиев С.Е., Делекторский А.А., Благодатин Ю.В. // Там же. С. 2069.
81. Годжиев С.Е., Благодатин Ю.В., Рябцев А.В. и др. // XIII Всесоюз. Черняев. совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Свердловск. 1986. Т. 1. С. 174.
82. Нечаев Е.А., Заонарева Г.В. // Коллоидн. журн. 1983. Т. 45. С. 908.
83. Нечаев Е.А., Николенко Н.В. // Там же. 1986. Т. 48. С. 1196.
84. Нечаев Е.А., Николенко Н.В. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол. 1987. Т. 30. С. 89.
85. Николенко Н.В. Адсорбция ионов Au(III) из хлоридных растворов и гетероадагуляция дисперсного золота на неорганических адсорбентах: Автореф. дис....канд. хим. наук. М., 1987. 15 с.
86. Brooks C.S. // Proc. and Eng. Found. Conf. Adsorpt. Santa Barbara. Calif. N.Y., 1987. P. 109.
87. Sipalo-Zuljevič J., Wolf R.H.H. // Microchim. acta. 1973. V. 2. P. 315.
88. Дамаскин Б.Б., Петруй О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1982. 400 с.
89. Parks G.A., Bruyn P.L. de // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 967.
90. Ahmed S.M. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. P. 1663.
91. Ahmed S.M., Maksimov D. // Can. J. Chem. 1986. V. 46. P. 3841.
92. Breeuwsema A., Lyklema I. // J. Coll. Int. Sci. 1973. V. 43. P. 437.
93. Parks G.A. // Chem. Rev. 1965. V. 65. P. 177.
94. Penners N.H.G., Koopal L.K., Lyklema I. // Colloids and Surfaces. 1986. V. 21. P. 457.
95. Joon R.H., Salman F., Donnay G. // J. Coll. Int. Sci. 1979. V. 70. P. 483.
96. Aridzone S., Daggetti A., Franceschi L., Trassatti S. // Colloids and Surfaces. 1989. V. 35. P. 85.
97. Watanabe H., Seto J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. P. 2683.
98. Paterson R., Rahman H. // J. Coll. Int. Sci. 1984. V. 97. P. 423.
99. Sasaki M., Moriya M., Yasunaga T., Astumian K.D. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1449.
100. Hingson F.J., Atkinson P.J., Posner A.M., Quirk J.P. // Nature. 1967. V. 215. P. 1459.
101. Musić S., Gessner M., Wolf R.H.H. // Radiochim. Acta. 1974. V. 26. P. 51.
102. Davis J.A., Leckie O.A. // J. Coll. Int. Sci. 1987. V. 67. P. 90.
103. Musić S., Gessner M., Wolf R.H.H. // J. Radioanal. Chem. 1979. V. 50. P. 91.
104. Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P. // J. Soil Sci. 1976. V. 27. P. 154.
105. Benjamin M.M., Leckie J.O. // J. Coll. Int. Sci. 1981. V. 79. P. 209.
106. Dzombak D.A., Morel F.M.M. // Ibid. 1986. V. 112. P. 588.
107. Paterson R., Rahman H. // Ibid. 1983. V. 94. P. 60.
108. Jates D.E., Healy T.W. // Ibid. 1975. V. 52. P. 222.
109. Ryden J.C., McLaughlin I.R., Syers J.R. // J. Soil. Sci. 1977. V. 28. P. 72.
110. Lijklema L. // Environmental Sci. and Technol. 1980. V. 14. P. 537.
111. Crosby S.H., Millward G.A., Butler E.J. et al. // Estuarine. Coastal and Shelf Sci. 1984. V. 19. P. 257.
112. Atkinson P.J., Posner A.M., Quirk J.P. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 550.
114. Parida K.M. // Adsorpt. Sci. Technol. 1987. V. 3 (2). P. 89.
114. Tipping E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. P. 191.
115. Aridzone S., Formaro L. // Ann. Chim. (Ital.). 1987. V. 77. P. 463.
116. Tewari P.H., Campbell A.B., Lee Woon // J. Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 1642.
117. Wu C.L., Jang M.N., Liu C.C. // Radiochim. Acta. 1983. V. 33. P. 57.
118. Harvey D.T., Fulgham J.E., Linton R.W. // J. Coll. Int. Sci. 1983. V. 94. P. 276.
119. Milonijč S.K., Kopečni M.M., Irič Z.E. // J. Radioanal. Chem. 1983. V. 78. P. 15.
120. Riemsdijk W.J. van, Wui J.C.M. de, Koopal L.K., Bolt G.H. // J. Coll. Int. Sci. 1987. V. 116. P. 511.

121. Жаймина Р.Е., Балапанова Б.С. // Тр. АН Каз. ССР. Инт-т хим. наук. 1981. Т. 54. С. 90.
122. Мирзаян Ф.Р., Урух В.А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1982. № 2. С. 16.
123. Mahal H.S., Venkateswarlu K.S. // Indian J. Chem. 1978. V. A16. P. 712.
124. Fokkink L.G.J., Keizer A. de, Lyklema J. // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 127. P. 116.
125. Kim J.S., Zeitlin H. // Anal. Chim. Acta. 1969. V. 46. P. 1.
126. Hiemstra T., Wit J.C. M. de, Riemsdijk W.H. van // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 133. P. 105.
127. Paterson R., Rahman H. // J. Coll. Int. Sci. 1983. V. 94. P. 60.
128. Paterson R., Rahman H. // Ibid 1984. V. 98. P. 494.
129. Mahal H.S., Venkataramani B., Venkateswarlu K.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 3335.
130. Inoue F., Yamasaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. P. 891.
131. Janucz W. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1988. V. 125. P. 393.
132. Чардымская Е.Ю., Сидорова М.П., Семенова О.В., Шубин В.Е. // Коллоидн. журн. 1990. Т. 32. С. 547.
133. Akratorpulu K.S., Vordonis L., Lycourghiotis A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 3697.
134. Vigano R., Taraszewski J., Dagnetti A., Trassatti S. // Colloids and Surfaces. 1989. V. 35. P. 85.
135. Blesa M.M., Figliolia N.M., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E. // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 101. P. 410.
136. Mieth J.A., Schwarz J.A., Huang Y.-J., Fang S.C. // J. Catal. 1990. V. 122. P. 202.
137. Subramanian S., Noh J.S., Schwarz J.A. // Ibid. 1988. V. 114. P. 433.
138. Mulvaney P., Swayambunathan V., Grieser F., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6732.
139. Barrow N.J., Bowden J.W. // J. Coll. Int. Sci. 1987. V. 119. P. 236.
140. Dousma J., Bruyn P.L. de // Ibid. 1976. V. 56. P. 527.
141. Christensen A.N., Convert P., Lehmann M.S. // Acta Chem. Scand. 1980. V. 34A. P. 777.
142. Christensen A.N., Lehmann M.S., Wright A. // Ibid, 1983. V. 37A. P. 63.
143. Venkataramani B., Gupta A.R. // Indian J. Chem. 1988. V. 27A. P. 290.
144. Carrizosa J., Odrizola J.A., Trillo J.M. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 94. P. 114.
145. Alvero R., Odrizola J.A., Trillo J.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 87.
146. Perram J.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. V. 69. P. 993.
147. Grauer R., Stumm W. // Colloid Polymer Sci. 1982. B. 260. S. 459.
148. Schindler W. // Österreich. Chem. Z. 1985. B. 86. S. 141.
149. Gupta A., Venkataramani B. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 1357.
150. Sposito G. // Chimia. 1989. V. 43. P. 169.
151. Буевич Ю.А., Зубаев А.Ю. // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48. С. 1119.
152. Hiemstra T., Riemsdijk W.H. van, Bolt G.H. // J. Coll. Int. Sci. 1989. V. 133. P. 91.
153. Westall J., Hohl H. // Adv. Coll. Int. Sci. 1980. V. 12. P. 265.
154. Рудин В.В., Мелихов И.В. // Современные проблемы физической химии растворов. Л., 1977. Ч. 1. С. 179. – Цеп. в ВИНИТИ 25.08.77, № 3432.
155. Spitz R.N., Barton J.E., Barreau M.A. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4067.
156. Venkataramani B., Venkateswarlu K.S., Shankar J. // J. Coll. Int. Sci. 1978. V. 67. P. 117.
157. Mukherje A.K. // J. Indian Chem. Soc. 1983. V. 60. P. 659.
158. Inoue Y., Tochiyama O., Yamazaki H., Sakurada A. // J. Radioanal Nucl. Chem. 1988. V. 124. P. 361.
159. Амфлетт Ч. Неорганические мембраны. М.: Мир, 1966. 183 с.
160. Fuller M.Y. // Chromatogr. Rev. 1971. V. 14. P. 45.
161. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 323 с.
162. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
163. Хвостова В.П., Пичугина Г.В. // Науч. тр. Гиредмета. М., 1979. Т. 30. С. 109.
164. Micera G., Gessa C., Melis P. et al. // Colloids and Surfaces. 1986. V. 17. P. 389.
165. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.
166. Auroux A., Gervasini A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6371.

Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья
Кольского научного центра РАН

CURRENT STATE OF THE RESEARCH ON SORPTION OF INORGANIC COMPOUNDS BY OXYHYDROXIDES FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS

Pechenyuk S.I.

General trends and methods for the studies on sorption from the solution on oxyhydroxides surfaces involving coprecipitation and sorption on the former prepared sorbents, the models of sorption mechanisms and interrelation between various sorption types have been considered.

The bibliography includes 166 references.