

Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах

И.В.Мелихов, Д.Г.Бердоносова, Г.И.Сигейкин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–0283

Межведомственный центр аналитических исследований
при Президиуме Российской академии наук
117333 Москва, ул. Дм.Ульянова, 5, факс (095)135–8825

Обсуждена возможность количественного и полуквантитативного прогноза поведения сорбентов в различных физико-химических системах. Основное внимание уделено изучению элементарных процессов на различных участках поверхности зерна сорбента. Отмечено, что достигнутый к настоящему времени уровень описания сорбционных процессов на основе полуквантитативных оценок позволяет найти информацию, достаточную для апостериорного прогноза кинетики сорбции и сорбционного равновесия. Проанализирована возможность сорбции отдельным зерном сорбента и агрегатами зерен. Рассмотрены особенности процессов сорбции с участием биосорбентов. Описаны стадии поиска сорбента, оптимального для данной системы.

Библиография — 242 ссылки.

Оглавление

I. Введение	159
II. Общая картина сорбции	160
III. Газо- и гидродинамика сорбции	162
IV. Кинетика адсорбции	164
V. Миграция сорбата в объем тела	167
VI. Равновесная сорбция	169
VII. Сопутствующие явления	172
VIII. Дегградация сорбента	174
IX. Поиск оптимального сорбента	174
X. Заключение	175

I. Введение

В данном обзоре под сорбцией подразумевается переход какого-либо вещества на поверхность или в объем твердых и жидких тел из окружающей их среды без образования

отдельной фазы этого вещества. Такое представление соответствует обычному определению сорбции (см., например,¹), но значительно шире трактовки данного процесса, понимаемого лишь как извлечение вещества из среды специально подготовленным для этого сорбентом. В реальных системах любая твердая или жидкая фаза некоторого вещества является сорбентом для всех других веществ, присутствующих во внешней среде, причем характер такой сорбции отличается от сорбции на специально подготовленном сорбенте только в количественном отношении.

Сорбция сопровождает любые процессы, происходящие в гетерогенных системах, поэтому в большей или меньшей степени с ней имеют дело исследователи практически всех лабораторий мира. Информация о сорбции является в основном побочным результатом работы лабораторий, но и специальному изучению сорбции и сорбентов ежегодно посвящается множество работ. В последнее десятилетие круг изучаемых сорбционных явлений значительно расширился.^{2–11} получили распространение методы детальной и быстрой диагностики состояния сорбентов и сорбатов, стали доступными эффективные методы математического моделирования процесса сорбции. Но самое главное — появилась возможность наблюдать за поведением отдельных адсорбированных атомов и молекул *in situ*. Первые наблюдения адсорбированных атомов были сделаны еще в 1958 г.¹² Но

И.В.Мелихов. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией гетерогенных процессов Химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–3449, e-mail: melikhov@radio.chem.msu.ru

Область научных интересов: кинетика и термодинамика фазовых переходов с участием полидисперсных твердых фаз, процессы сорбции и десорбции, самоорганизация за счет подводимой извне энергии, научные основы химической технологии.

Д.Г.Бердоносова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3207, e-mail: berd@radio.chem.msu.ru

Область научных интересов: процессы с участием полидисперсных твердых фаз, сорбция и десорбция.

Г.И.Сигейкин. Доктор химических наук, директор Межведомственного центра аналитических исследований при Президиуме РАН. Телефон: (095)135–2058.

Область научных интересов: изучение сорбции, десорбции и управления этими процессами.

Дата поступления 2 июля 2001 г.

широкое распространение такие наблюдения получили только в настоящее время, и в связи с этим, по-видимому, возможен переход к новому этапу изучения сорбции, который можно назвать этапом визуализации сорбируемых молекул.

Первым признаком наступления нового этапа можно считать изменение направления многих исследований сорбции: если раньше стремились создать макрокинетическую модель сорбции и с ее помощью судить о движении молекул, то в настоящее время стремятся сначала получить экспериментальные данные о поведении отдельных молекул и на этом основании интерпретировать макрокинетические характеристики сорбции.¹³

Вторым признаком является внедрение новой методологии исследований, избегающей введения априорных представлений о характере элементарных процессов. Эта методология включает последовательное поочередное проведение лабораторных, вычислительных, а затем и промышленных экспериментов на основе данных о связи молекулярного движения с макрокинетикой сорбции, исходя из наблюдений *in situ*.¹⁴

Третьим признаком можно считать стремление к количественному прогнозу поведения сорбирующих тел путем решения кинетических уравнений, описывающих изменение состояния этих тел и среды в процессе сорбции. Прогноз может быть неверным, если используемые кинетические уравнения не учитывают ряд необходимых факторов, однако методы составления и решения кинетических уравнений сорбции в настоящее время быстро совершенствуются.

В обзоре рассмотрены только новые работы, дающие представление о последних достижениях в изучении элементарных процессов сорбции с акцентом на данные, полученные путем визуализации молекулярных движений. Вопросы синтеза и использования сорбентов для решения прикладных задач при этом не затрагиваются.

II. Общая картина сорбции

Будем рассматривать систему, которая состоит из сорбирующих тел и окружающей их жидкой или газообразной среды, содержащей сорбат. «Телами» могут быть монокристаллы; агрегаты микрокристаллов, сросшиеся так, что между ними сохранились поры, доступные для проникновения среды; агрегаты частиц аморфного вещества; клубки полимерных молекул; куски ткани из сорбирующих волокон и т.д. Тела могут формировать плотные слои, локализоваться в определенных областях системы либо свободно перемещаться по ее объему.

В процессе сорбции молекулы (ионы) сорбата мигрируют из объема среды к поверхности каждого тела и переходят в его адсорбционный слой. Адсорбированные молекулы мигрируют в этом слое, диффундируют в объем тела или десорбируются. В адсорбционном слое молекулы взаимодействуют друг с другом и с атомами сорбента, расположенными в приповерхностном монослойном слое тел (рис. 1). Если взаимодействие молекул сорбата друг с другом достаточно сильное, они собираются в двумерные кластеры, которые могут разрастаться вдоль поверхности до тех пор, пока не войдут в контакт с соседними кластерами. При слабом взаимодействии адсорбированных молекул друг с другом двумерные кластеры не образуются, но при этом влияние на адсорбцию атомного рельефа поверхности повышается.

Мигрируя вдоль поверхности, молекулы некоторое время находятся в каком-либо адсорбционном центре, а затем перескакивают на соседний центр. При этом времена пребывания молекулы на вершинах, ребрах или ступенях на гранях монокристалла могут различаться в десятки раз. Столь же велико различие времен пребывания молекул в

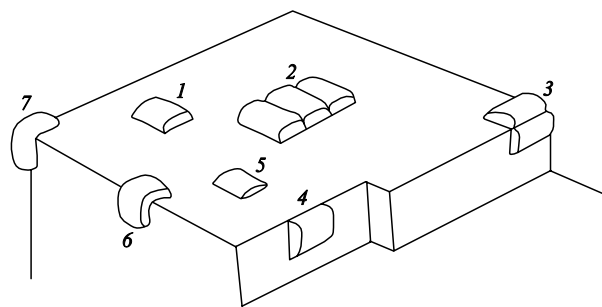


Рис. 1. Схема расположения адсорбированных молекул на поверхности кристалла сорбента.

1 — отдельная молекула, 2 — двумерный кластер на грани, 3 — кластер на вершине, 4 — молекула в адсорбционном центре на торце ступени, 5 — молекула, перешедшая в приповерхностный монослой, 6 — молекула на ребре, 7 — отдельная молекула на вершине.

адсорбционных центрах, находящихся на кристаллических гранях с разным атомным рельефом. Поэтому грани с неодинаковым числом ступеней имеют разную сорбционную способность: каждая грань характеризуется собственными локальным коэффициентом адсорбции и сорбционной емкостью.¹⁵

Различие сорбционных свойств разных граней нивелируется, если тело представляет собой агрегат микрокристаллов с порами между ними. В этом случае сорбат сначала попадает в поры между микрокристаллами, а затем адсорбируется на их поверхности и диффундирует в объем. Микрокристаллы обычно имеют разный габитус и различаются по составу, дефектности, рельефу граней и их взаимному расположению. Поэтому свойства агрегатов могут значительно варьироваться.¹⁶ Существенные различия в свойствах наблюдаются у агрегатов аморфных частиц, клубков полимерных молекул и т.п.^{17,18}

Учитывая сказанное, при описании сорбции следует оперировать функцией распределения сорбирующих тел (частиц сорбента) по свойствам (параметрам состояния)

$$\varphi(\{x_i\}, t) = \frac{\partial^p N}{\partial x_1 \cdots \partial x_i \cdots \partial x_p},$$

где x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) — один из параметров состояния частиц в момент t , p — число рассматриваемых параметров состояния, N — число частиц в единице объема системы, для которых значения параметров состояния не превышают $\{x_i\}$.

В процессе сорбции состояние каждого тела изменяется: в них происходит оствальдово созревание и структурное упорядочивание,^{19–21} тела частично растворяются и сорбируют посторонние вещества.^{21,22} Если тела находятся в перемещаемой среде, то при столкновениях друг с другом и со стенками системы (сосуда) они частично разрушаются, а при высокой температуре разлагаются.²³ Учитывая это, состояние каждого тела следует характеризовать внешними параметрами, к которым относятся пространственные координаты его центра масс $\{X_i\}$, скорость движения относительно стенок (\vec{v}_k), масса m_k , и внутренними параметрами — габитусом, характеристиками рельефа поверхности, фазовым и элементным составом. Каждое сорбирующее тело можно представить как совокупность структурных элементов нескольких видов, понимая под структурным элементом совокупность одинаковых сорбционных центров, а под сорбционным центром — группу атомов в объеме или на поверхности тела, способных удержать одну молекулу сорбата. Таким образом,

$$\{x_i\} = X_i, \vec{v}_k, m_k, \{n_j\}, \{\theta_j\},$$

где n_j — число адсорбционных центров, находящихся в одинаковом состоянии, которое определяется положением центра в теле, составом и конфигурацией образующих его молекул, θ_j — доля центров данного вида, занятых сорбатом.

Условия сохранения числа частиц сорбента и адсорбционных центров всех видов (с учетом непрерывного изменения их состояния) можно записать в форме^{24–26}

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial x_i} \left[G_i \varphi - \sum_{j=1}^p \frac{\partial}{\partial x_j} (D_{ij} \varphi) \right] + Q(x_i, \varphi), \quad (1)$$

где

$$G_i = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x_i \rangle}{\Delta t}, \quad (2)$$

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle}{\Delta t}.$$

В этих уравнениях G_i — скорость изменения параметра x_i у частиц с примерно одинаковыми свойствами, D_{ij} — коэффициент флуктуации скорости G_i под влиянием случайных изменений параметра x_j ; $Q(x_i, \varphi)$ — частота распада частиц при столкновениях друг с другом, термическом разложении или фазовых переходах в объеме частиц; Δx_i — приращение x_i за интервал Δt ; усреднение проведено по коллективу частиц.

Уравнение (1) отражает представление о том, что каждая частица с некоторой вероятностью может перейти из одного состояния в другое состояние, совместимое с законами сохранения. Вероятность некоторых переходов может быть пренебрежимо мала, но в рамках общей картины сорбции они должны приниматься во внимание.

Другое условие сохранения имеет вид

$$-\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} = \text{div}[\varepsilon(\vec{v}_L c - D \text{grad} c)] + \frac{dM}{dt}, \quad (3)$$

где M — число молей вещества, извлеченного сорбентом из единицы объема среды

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} q \varphi dx_i,$$

$$\varepsilon = 1 - \int_{-\infty}^{+\infty} V_k \varphi dx_i,$$

ε , c и \vec{v}_L — соответственно локальные пористость, концентрация сорбата в среде и скорость движения среды на участке, где частицы имеют распределение $\varphi(x_i, t)$, D — коэффициент молекулярной диффузии сорбата в среде, q — количество сорбата в частице с параметрами $\{x_i\}$, V_k — объем частицы, а интегрирование ведется по всем параметрам x_i .

Величину q обычно представляют как сумму количеств сорбата в приповерхностном слое тела

$$q_s = \sum_j q_{sj}$$

и в его объеме

$$q_v = \sum_j q_{vj},$$

где индекс j относится к адсорбционным центрам j -го вида. Если тело — монокристалл, то приповерхностным считают

слой адсорбированных молекул, к которому иногда добавляют один или два монослоя атомов кристалла.²⁷

Если тело состоит из сросшихся микрокристаллов, то в приповерхностный слой включают как те из них, у которых хотя бы одна грань непосредственно контактирует со средой, так и поры между ними.

Для приповерхностного слоя, однородного вдоль нормали к поверхности тела, имеем

$$\frac{dq_s}{dt} = \sum_j [\omega_j a S c - (\lambda_j + v_j) q_{sj}], \quad (4)$$

$$\frac{dq_v}{dt} = \sum_j \lambda_j q_{sj},$$

где ω_j и v_j — соответственно вероятности поступления сорбата из среды в приповерхностный монослой через адсорбционные центры j -вида и ухода с этих центров в среду в единицу времени, a — нормирующий множитель — эффективная толщина слоя, из которого молекулы сорбата могут попасть в приповерхностный слой в результате единичного трансляционного движения, S — площадь поверхности, λ_j — вероятность перехода молекулы сорбата из адсорбционного центра приповерхностного слоя в объем тела в единицу времени.

Члены правой части уравнения (4) могут различаться по порядку величины, что проявится в стабильности сорбции.²⁸

Если тело однородное, то переход сорбата из приповерхностного слоя в объем приближенно можно описать как конвективный перенос с эффективным коэффициентом диффузии D_v при направленном движении частиц сорбата относительно центра масс тела со скоростью \vec{v}_v . Скорость \vec{v}_v обусловлена смещением границы приповерхностного слоя из-за растворения и разбухания (сжатия) тела в результате сорбции. Если тело высокопористое, то \vec{v}_v связана с течением в порах, вызванным внешним давлением или фазовыми переходами в теле.²⁹

Изменение во времени концентрации c_v сорбата в каждой области тела, положение которой фиксировано по отношению к его поверхности, описывается уравнением

$$-\frac{\partial c_v}{\partial t} = \text{div}(\vec{v}_v c_v - D_v \text{grad} c_v) + W(t), \quad (5)$$

где $W(t)$ — скорость перехода сорбата в неподвижное состояние в объеме тела.

В терминах величин D_v , \vec{v}_v , c_v имеем

$$\sum_j \lambda_j q_{sj} = \lim_{r \rightarrow 0} \oint_S \left(v_v c_v - D_v \frac{\partial c_v}{\partial r} \right) dS, \quad (6)$$

где r — расстояние от приповерхностного слоя до точки, в которой концентрация сорбата равна c_v , v_v — нормальная составляющая скорости смещения поверхности к центру тела на участке dS .

Величины, входящие в уравнения (1)–(6), являются функциями свойств среды $\{y_i\}$, из которых обычно определяют следующие:

$$\{y_i\} = T, c_i, \vec{v}_L, H_i, \rho_L, \mu_L,$$

где c_i — концентрация компонентов системы в среде, \vec{v}_L — скорость среды, H_i — напряженность одного из внешних полей, ρ_L и μ_L — плотность и вязкость среды.

Уравнения (1)–(6) применяют в упрощенной форме. Например, принимают, что $D_{ij} = 0$ (считая сорбцию чисто детерминированным процессом) и $\vec{v}_v = 0$. Если же учитывают флуктуации свойств тела, то допускают, что $D_{ij} = \text{const}$, а параметры состояния $\{x_i\}$ изменяются независимо друг от

друга.^{30–32} Это облегчает решение, но исключает из рассмотрения «перекрестные эффекты», отражающие взаимное влияние параметров состояния тел и среды.^{33,34} Косвенно перекрестные эффекты учитываются введением функций $G_i(x_i, y_i)$ и $D_{ij}(x_i, y_i)$, отражающих все элементарные процессы.

III. Газо- и гидродинамика сорбции

Скорости \vec{v}_k и \vec{v}_L определяют местоположение тел в системе. Сорбционные системы, как правило, неоднородны, так что местоположение тела — важнейший параметр его состояния.

1. Движение индивидуального тела в потоке среды

Любая компонента мгновенной скорости движения тела может быть представлена как сумма скоростей направленного перемещения $G_i = v_{ki}$ и случайных смещений, характеризуемых коэффициентом $D_{ij} = D_{ki}$, т.е.

$$\frac{dZ_i}{dt} = v_{ki} + D_{ki}\xi_{ki}(t), \quad (7)$$

где Z_i — координата центра масс тела, $\xi_{ki}(t)$ — случайная функция времени,

$$D_{ki} = D_B + v_{ki}p_{ki},$$

v_{ki} — одна из компонент скорости \vec{v}_k , усредненная по времени, D_B — коэффициент диффузии тел при $v_{ki} \rightarrow 0$, p_{ki} — характеристический масштаб флуктуаций положения тела.

Скорость v_{ki} складывается из скоростей оседания тела в поле земного тяготения, сближения тел под действием сил молекулярного взаимодействия, смещения тел в электрических и магнитных полях, термо- и диффузиофореза, сноса потоком среды и хемореактивного движения. Эти виды движения исследованы применительно к сорбирующим телам простой формы с малой внутренней пористостью.^{35–38} Движение тел сложной формы изучено недостаточно полно.

Величина D_B определяется броуновским движением. Функции $\xi_{ki}(t)$ и $p_{ki}(x_i, y_i)$ имеют различный вид. Теоретические подходы к их нахождению разработаны для движения частиц в однородных суспензиях.^{38–41}

Правомерность использования соотношения (7) неоднократно подтверждалась экспериментом. В последнее время в результате наблюдений за траекториями частиц размером 1–5 мкм в жидкой среде было установлено, что движение частиц действительно является суммой направленного оседания в поле тяжести и хаотических смещений, которые характеризуются коэффициентом D_B , не изменяющимся со временем.^{42,43}

2. Течение жидкости вблизи поверхности тела

Движение жидкости вблизи поверхности твердого тела во многом определяет массоперенос к его поверхности.^{35,42–46} Методом молекулярной динамики рассчитано^{47,48} движение жидкости, взаимодействие молекул которой друг с другом и с молекулами тела описывается потенциалом Леннарда–Джонса

$$v(r') = 4\varepsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r'} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r'} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_i}{r_{0i}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_i}{r_{0i}} \right)^6 \right], \quad (8)$$

где r' — расстояние между центрами масс молекул, ε_i , σ_i — соответственно энергетический и размерный параметры потенциала взаимодействия молекул жидкости друг с другом ($i = 1$) и с молекулами твердого тела ($i = 2$), r_{0i} — граница области действия потенциала.

При расчетах было принято, что поверхность тела молекулярно гладкая, а молекулы жидкости перемещаются хаотически с результирующим смещением вдоль направления стационарного потока.

Расчеты показали, что в широком интервале скоростей потока при $\varepsilon_2/\varepsilon_1 > 0.6$ и $\sigma_1 = \sigma_2$ жидкость движется вдоль поверхности так, что молекулы жидкости в слое толщиной σ практически не перемещаются вдоль потока, так что этот слой «неподвижен». Более удаленные от поверхности тела молекулы перемещаются в соответствии с градиентом скорости сдвигового потока. Если же $\varepsilon_2/\varepsilon_1 \leq 0.6$ и $\sigma_2 < \sigma_1$, то на расстоянии σ от поверхности имеет место скачок скорости потока, т.е. жидкость «скользит» по поверхности тела. Этот результат означает, что многочисленные рассмотрения приповерхностного движения жидкости, не учитывающие проскальзывание и наличие «неподвижного» слоя, требуют уточнения.

При повышении скорости движения вблизи поверхности образуются «вихри», которые, размножаясь, формируют волновые структуры, распадающиеся на хаотические вихри в скоростных потоках.⁴⁹

Важнейшей особенностью движения жидкости относительно тела является анизотропия скорости движения, приводящая к неодинаковой доступности для сорбата разных участков поверхности.^{35,50,51} На рис. 2 приведены результаты расчета скоростей движения среды около закрепленного на стенке системы тела размером d при разных скоростях потока \vec{v}_L .⁵² В этом случае имеется несколько критических значений чисел Рейнольдса

$$Re = \frac{1.6d |\vec{v}_L|}{\mu_L},$$

вблизи которых изменяется характер распределения скоростей движения среды: при $Re < 0.1$ поток обтекает тело без образования вихрей; в интервале $0.1 < Re < 100$ вблизи каждого тела образуется стационарный «тыльный» вихрь; при $Re > 100$ вихри периодически отрываются от тела (аналогичное вихреобразование имеет место для тела, находящегося в восходящем потоке среды (дорожка Кармана) и при других режимах движения).⁵³

Вихри усиливают анизотропию поля концентраций сорбата вокруг тела, а следовательно, увеличивают «неравно-

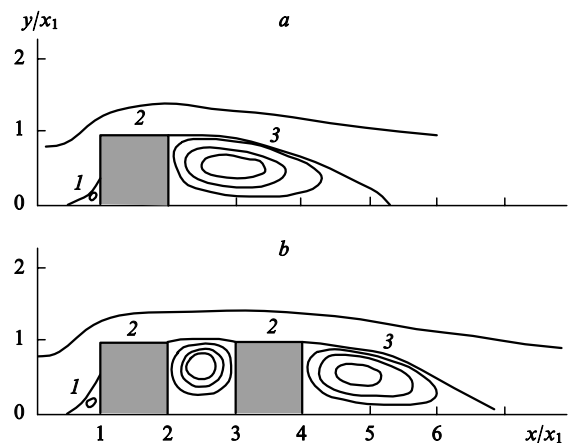


Рис. 2. Результаты расчета потоков раствора, обтекающего одиночное зерно сорбента (а) и группу зерен, закрепленных на подложке (б), путем численного решения уравнения Навье–Стокса при $Re = 10$.⁵² 1 — фронтальный вихрь, 2 — зерно, 3 — тыльный вихрь; y, x — пространственные координаты, x_1 — размер тела.

доступность» участков его поверхности. Если тело закреплено, то его поверхность неравнодоступна при любых числах Re ; если не закреплено, то различие в доступности участков существенно при ламинарном движении среды. В этом случае тело ориентируется в потоке так, чтобы среда оказывала минимальное сопротивление движению, и сохраняет такую ориентацию (не считая реориентационных движений, вызванных вращательной диффузией).⁵⁴ Тем самым тело сохраняет неравнодоступность своей поверхности. В турбулентном потоке оно хаотически мигрирует и вращается, так что его поверхность в среднем становится равнодоступной.

Представление о доступности разных участков поверхности тел является основополагающим при описании внешнеламинарного режима сорбции. Рассмотрение этого режима требует определения скоростей движения тел и потоков среды вокруг них с высокой точностью.

3. Хемореактивное движение

Если поверхность тела сорбционно неоднородна, т.е. на ней имеются активные участки, неравномерно распределенные по поверхности, то к обычным формам движения тела добавляется хемореактивное движение.^{55–60} Такое движение обнаружено, например, при сорбции паров воды зернами Al_2O_3 .^{56,57} Движение тел изучали в реакторе сбрасывания, схема которого приведена на рис. 3. Зерна сорбента вводят в секцию подготовки сорбента 1, затем их вдувают в форреактор 2. Часть зерен по каналу 3 попадает в адсорбер 4, где они свободно падают в газе-сорбате. Пролетая через адсорбер, зерна отклоняются от вертикальной траектории, если их скорость имеет горизонтальную составляющую.

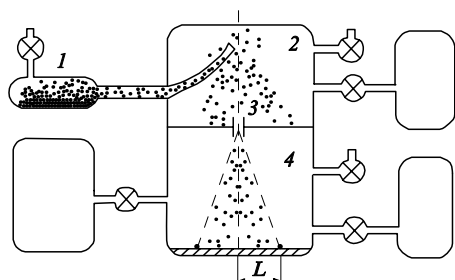


Рис. 3. Схема реактора сбрасывания.⁵⁵

Тела представляли собой агломераты микрокристаллов и имели размер $d = 30 \pm 5$ мкм. Их поодиночке вводили в реактор, заполненный смесью паров воды и воздуха. В реакторе агломераты свободно падали, достигая дна за несколько секунд. Далее определяли функции распределения агломератов по скоростям движения в горизонтальном направлении за время падения. Измерения показали, что если до введения в реактор тела были приведены в равновесие с парами воды, то распределение тел по скоростям было таким же, как у сухого сорбента в сухом воздухе. Если же тела содержали неравновесное количество воды и падали во влажной среде, то скорости их движения были значительно больше (рис. 4). На поверхности тел имелись участки с повышенной скоростью поглощения H_2O , обусловленной начавшейся там капиллярной конденсацией. Эти участки адсорбировали пары воды с той же интенсивностью, как остальные участки, но десорбировали ее меньше, так как часть адсорбированной воды уходила в конденсат. В результате этого поток импульса отдачи от десорбирующихся молекул воды через такие участки был меньше потока им-

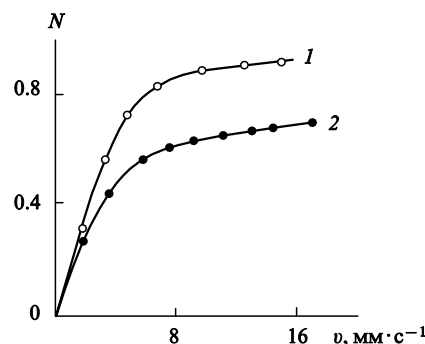


Рис. 4. Распределение зерен Al_2O_3 по скоростям движения в парах воды (по данным работ^{55,56}).

N — доля зерен, скорость движения которых в горизонтальном направлении меньше v . Парциальное давление пара, кПа: 1 — 2.0, 2 — 3.0.

пульса через остальные участки, и тела приходили в движение.

4. Движение в коллективе сорбирующих тел

В коллективе тел на их движение влияет наложение полей скоростей в среде вокруг тел и прямые контакты разных тел. Взаимодействие в среде вихрей способствует сближению и согласованному движению тел.⁵² Например, если в пустой сосуд влить однородную суспензию стеклянных шариков диаметром ~ 50 мкм в водно-глицериновой смеси ($\mu_L = 5 \cdot 10^{-2}$ Па·с, $\varepsilon = 0.5–0.9$), то после прекращения движения, вызванного вливанием, на фоне медленного оседания шариков будет происходить согласованное перемещение в разных направлениях агрегатов из сотен шариков.^{61,62} При прямых контактах тела могут слипаться, подвергаться пластической деформации, а если скорость сближения велика, то и разрушаться.^{63–65}

Размеры и форма агрегатов, образующихся в коллективах движущихся тел, зависят от скорости потока, состава среды, размера, формы и рельефа поверхности частиц. Любой поток суспензии характеризуется собственной функцией распределения агрегатов по размерам и параметрам формы. При увеличении скорости потока и уменьшении концентрации частиц в потоке эта функция смещается в сторону малых размеров агрегатов, при возрастании же концентрации частиц эта функция смещается в сторону крупных агрегатов, причем в зависимости от режима движения агрегаты могут изменять форму — от фрактальной до коллоидных кристаллов. Все эти данные следуют из наблюдения за движущимися суспензиями в оптическом или атомно-силовом микроскопах *in situ*, а также из электронно-микроскопических наблюдений «законсервированных» суспензий (см., например,^{66–69}).

При агрегировании частиц сила сопротивления потоку, а следовательно, и режим их движения изменяются. О масштабе таких изменений можно судить по данным об эффективной вязкости суспензий сорбент–среда. Так, в сдвиговом потоке суспензии сферических частиц полистирола размером $d = 70$ нм в водном растворе желатины (1 мас.%) при концентрации частиц $q_0 = 2.7 \cdot 10^{20}$ м⁻³ и сдвиговом напряжении $P_s = 0.1$ Па эффективная вязкость суспензии μ_{ef} почти в 500 раз больше, чем в отсутствие частиц.⁶⁷ Зависимость $\mu_{ef}(P_s)$ показывает, что при указанной концентрации q_0 и $P_s < 0.3$ Па суспензия представляет собой один «рыхлый» агрегат, который перемещается как единое целое. При возрастании P_s этот агрегат распадается на более мелкие фраг-

менты, а при $P_s > 30$ Па большинство частиц перемещается практически независимо друг от друга. В сдвиговом потоке сферических частиц SiO_2 в сложном эфире ($T = 300$ К, $d = 14$ нм, $q_0 = 1.7 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$) при $P_s < 10$ Па значение μ_{ef} держится на уровне $10^8 \text{ Па} \cdot \text{с}$, а при $P_s \rightarrow 10$ Па претерпевает скачок до $\sim 0.1 \text{ Па} \cdot \text{с}$, на котором удерживается в интервале $P_s = 10 - 100$ Па (см.^{67, 68}). Данный скачок указывает на механистически индуцированную перестройку суспензии, подобную фазовому переходу первого рода. При такой перестройке скачком изменяется и доступность поверхности тел для сорбата.

Вероятность агрегирования тел в коллективе зависит от состава адсорбционного слоя, причем сорбция может как ускорять, так и подавлять агрегирование.^{67, 70} Особенно существенна эта зависимость при наличии сорбата, молекулы которого могут адсорбироваться сразу на двух близких частицах, образуя «молекулярные мосты» между ними.⁷⁰ Такие сорбаты используют для управления агрегированием.

Эти факты указывают на изменение скорости стационарного потока суспензии в связи с изменением ее эффективной вязкости, обусловленной адсорбционным ускорением или замедлением агрегирования. По-видимому, такая «адсорбционная дестабилизация» потока сильнее в концентрированных суспензиях частиц малого размера.

В движущихся суспензиях появляются диссипативные структуры, отражающие кооперативные взаимодействия тел.^{71–73} Например, если в пустой сосуд, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $5 \times 200 \times 300$ мм, вдоль одного из длинных ребер струей вводить смесь сухих стеклянных шариков диаметром ~ 0.27 мм и кристаллов сахарозы размером ~ 0.80 мм, то в сосуде сформируется текстура из наклонных слоев стеклянных шариков, чередующихся со слоями кристаллов сахарозы. Толщина слоев и угол их наклона по отношению ко дну сосуда будут зависеть от формы и тонких особенностей рельефа поверхности кристаллов сахарозы.⁷³ Расслаивание исходной смеси частиц с образованием пространственной диссипативной структуры происходит при сравнительно малом притоке механической энергии в систему. Причины подобного расслаивания удалось объяснить после существенной детализации условий контакта частиц в потоке.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что многообразие гидродинамических явлений, сопровождающих сорбцию, нелинейно нарастает по мере увеличения числа тел в системе. Каждое из этих явлений в определенных условиях может влиять на сорбцию и зависеть от нее, как это имеет место при адсорбционной дестабилизации потока суспензии. Данные явления удается описать на основе уравнений движения твердых тел в потоке и уравнения Навье–Стокса путем детального учета сил, действующих на сорбирующие тела.

5. Прогностические возможности

Полный априорный прогноз гидродинамического поведения системы сорбирующих тел в среде в общем случае пока невозможен (хотя при некоторых условиях сорбции его можно сделать с приемлемой точностью^{74, 75}). Для полного прогноза необходимо иметь методы расчета параметров уравнений (5)–(7) на основе данных о молекулярном движении, а также методы решения этих уравнений, детализированных с учетом многообразия гидродинамического поведения коллектива тел в среде. Однако универсальных методов такого расчета пока нет.

Методы молекулярной динамики позволяют прогнозировать свойства потоков тел по данным о потенциалах межатомного взаимодействия. Однако для широкого использования этих методов при описании потоков частиц и

среды требуется уточнение вида межатомных потенциалов. Наблюдения за адатомами золота в области контакта двух кристаллов в туннельном микроскопе показали, что поведение атомов нельзя объяснить, используя потенциал Леннарда–Джонса (см. формулу (8)) или другие известные потенциалы.^{76, 77} Следовательно, современные представления о потенциалах атом-атомных взаимодействий приближенны. Тем не менее это не исключает успешного полумпирического прогноза движения частиц и среды в узких интервалах условий сорбции, например, при седиментации в реакторах разной формы^{78, 79} или в сдвиговых потоках концентрированных суспензий,⁶⁷ но такие расчеты требуют затрат, соизмеримых с затратами на экспериментальные работы. Поэтому при сложной геометрии системы приходится ограничиваться оценками, полученными с использованием различных моделей, например, ячеечной модели.^{80, 81}

IV. Кинетика адсорбции

Скорость адсорбции удобно представить в виде

$$\frac{dM}{dt} = \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega_j a S c - v_j q_{sj}) \varphi dx_i, \quad (9)$$

где

$$v_j = \frac{kT}{h} \chi_j \exp\left(-\frac{E_j \beta_j}{kT}\right). \quad (10)$$

Здесь k и h — соответственно постоянные Больцмана и Планка, χ_j — частотный фактор, E_j — энергия отрыва молекулы сорбата от адсорбционного центра, β_j — фактор превышения энергии активации десорбции над энергией отрыва. Соотношения (9) и (10) показывают необходимость учета участия в сорбции центров всех видов, хотя адсорбционные центры не всегда различаются по значениям v_j столь резко, например, как при сорбции сурьмы гранями (001) кристалла GaAs (в этом случае обнаружены три формы сурьмы, у которых значения $E_j \beta_j$ отличаются почти на 1 эВ).⁸² Однако при изучении с помощью сканирующего туннельного микроскопа адсорбции медного комплекса 5,10,15,20-тетра[3,5-трет-бутилфенил]порфирина из газовой среды на поверхность (110) кристалла золота при 420 К *in situ* также были найдены три разновидности адсорбированных молекул.⁸³ В микроскопе центральная порфириновая часть молекулы не была видна на фоне подложки, а трет-бутилфенильные группы проявлялись как яркие пятна. По расположению и интенсивности пятен можно было судить о конформации молекул всех форм, а по изменению числа изображений — о кинетике взаимного превращения форм. Оказалось, что одна из форм была локализована на ступенях, другая — на изломах прямоугольных террас, а третья — на террасах. У второй формы трет-бутилфенильные группы располагались под углом 65° к плоскости порфириновой части молекулы, а у третьей — под углом 45° . Нагревание подложки до 520 К в течение 12 мин приводило к исчезновению с подложки второй формы без заметной десорбции третьей формы. При этом энергия атомов золота на изломах террас и вдали от них различалась всего на несколько миллиэлектрон-вольт.⁸⁴ Однако такое различие обуславливает заметно разное адсорбционное поведение второй и третьей форм указанных молекул.

Следовательно, оценка роли центров всех видов необходима в любом случае. Однако измерить значения $\omega_j = \omega_j(\vec{v}_L, D)$ для центров всех видов трудно, априорный же расчет этих величин возможен после уточнения формы потенциала взаимодействия.

Одним из способов уточнения может быть поиск величин, не зависящих от формы потенциала. Такие инварианты

ограничат возможность изменения потенциала. Один из таких инвариантов можно связать с коэффициентом диффузии сорбата в среде D , а следовательно, с ω_j .^{85,86} Действительно, D наряду с коэффициентом самодиффузии молекул среды D_s характеризует их тепловое движение

$$D = \gamma(v_i)D_s,$$

где $\gamma(v_i)$ — функция, явно не зависящая от D_s . Коэффициент D_s для плотной одноатомной жидкости, рассчитанный методом молекулярной динамики для $1.6 \cdot 10^4$ атомов при разных формах потенциала взаимодействия молекул, можно представить в следующем виде:^{85,86}

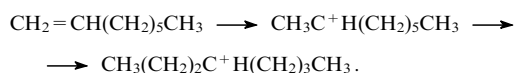
$$D_s = \frac{B \exp(S_0)}{g_0 r_0^4},$$

где B — коэффициент, не зависящий от формы потенциала, S_0 — разность энтропии жидкости и энтропии идеального газа того же состава, g_0 — значение радиальной функции распределения атомов жидкости в точке первого максимума распределения, для которого межатомное расстояние равно r_0 .

Это соотношение свидетельствует о возможности поиска связи коэффициента D , а следовательно, и частоты ω_j , с потенциалом взаимодействия молекул среды через инварианты, подобные коэффициенту B .

Функции $q_{sj} = q_{sj}(y_i, t)$ и $\chi_j = \chi_j(y_i, t)$ отражают кинетику всех элементарных поверхностных процессов, приводящих к миграции сорбата между центрами разных видов, химическим превращением адсорбированных молекул и сорбционному изменению состояния поверхности. Обычно скорости элементарных процессов существенно различаются, так что функции q_{sj} изменяются во времени стадийно, причем некоторые стадии могут быть медленными.

Например, при адсорбции октена-1 кристаллами алюмосиликатного цеолита H-ZSM-5 при 290 К за время $10^2 - 2 \cdot 10^5$ с протекает трехстадийный процесс.⁸⁷ На первой стадии происходит переход октена-1 в адслои, на второй стадии адсорбированный октен-1 взаимодействует с гидроксильными группами цеолита с образованием карбениевых ионов, а на третьей стадии карбениевые ионы претерпевают перегруппировку



Эти стадии удалось установить, наблюдая *in situ* за изменением спектра ЯМР ^{13}C (в магнитных полях до 18 Тл при вращении образца с частотой 2–5 кГц под магическим углом с использованием кросс-поляризации). На основании приведенных в работе⁸⁷ интенсивностей линий спектра ЯМР при 14.3 м.д., обусловленных концевыми группами $^{13}\text{CH}_3$, можно заключить, что третья стадия описывается соотношением

$$\left(\frac{q_{sj}}{q_{0sj}}\right) = 0.31 + 0.69 \exp(-\sqrt{\omega_q t}),$$

где q_{0sj} и q_{sj} — соответственно количества карбениевых ионов в адслое в начале третьей стадии и в момент t , $\omega_q = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ — характеристическая частота перегруппировок.

Трехстадийный характер рассматриваемого процесса можно объяснить тем, что на поверхности цеолита имеются центры трех видов, различающиеся составом и взаимным расположением атомов. Для центров первого вида значение ω_j значительно больше, чем для остальных центров, так что сорбция преимущественно начинается с перехода молекул на эти центры. На второй стадии молекулы переходят на центры

второго вида, которые имеют гидроксильные группы, вступающие во взаимодействие с октен-1. На медленной третьей стадии карбениевые ионы перегруппировываются, оставаясь на центрах второго вида или перемещаясь на центры третьего вида.

Поверхностные процессы столь разнообразны, что их особенности приходится рассматривать на качественном уровне. Ниже это сделано на примере сорбции монокристаллами и показано, какой уровень детализации описания достигнут к настоящему времени.

1. Аккомодация молекул сорбата

Аккомодация на сорбционных центрах разного вида происходит с разной вероятностью, так что

$$\omega_j = \alpha_j \frac{S_j}{S} \xi_j, \quad (11)$$

где α_j — локальный коэффициент аккомодации на центрах j -вида, S_j — площадь поверхности тела, приходящейся на эти центры, S — полная площадь поверхности тела, ξ_j — вероятность того, что молекула сорбата коснется поверхности в единицу времени в результате перехода молекул из газа или жидкости.

При столкновении с поверхностью молекула сорбата приходит в возбужденное состояние.⁸⁸ Возбуждение происходит за время τ_0 порядка 10 фс, оно сопровождается деформацией электронной плотности и активацией колебательных движений атомов как молекулы, так и тела в месте контакта, а иногда и изменением конфигурации молекулы.^{89,90} Затем за время 10–100 фс происходит релаксация электронного возбуждения молекулы, а за время $\tau_s = 1 - 10$ пс — релаксация колебаний. Колебания атомов тела в месте контакта могут случайным образом синхронизоваться и передать молекуле импульс, достаточный для ее отрыва от поверхности. Вследствие случайного характера процесса синхронизации молекулы пребывают на поверхности тела разное время τ и

$$\alpha_j = 1 - \int_0^{\tau_s} \bar{\varphi}_j(\tau) d\tau,$$

где $\bar{\varphi}_j(\tau)$ — плотность распределения по τ молекул, занимающих центры j -вида.

Функция $\bar{\varphi}_j(\tau)$ неявно характеризует зависимость τ от скорости и ориентации молекулы в начале контакта. Если все молекулы имеют скорость и ориентацию, при которых функция $\bar{\varphi}_j(\tau)$ локализована в области $\tau \approx \tau_0 < \tau_s$, то наблюдается упругое отражение молекул от поверхности и $\alpha_j \rightarrow 0$. Если же у большинства молекул $\tau \approx \tau_s$, то происходит их практически полная аккомодация и $\alpha_j \rightarrow 1$. Коэффициент α_j может быть определен с высокой точностью для адсорбции разреженного газа на однородной поверхности, на основе данных о молекулярном пучке, отраженном от тела. При адсорбции из жидкой среды пока приходится ограничиваться оценочными значениями α_j . Функцию $\bar{\varphi}_j(\tau)$, характеризующую первичный акт адсорбции, можно пытаться определить методами фемтохимии.⁹¹

2. Миграция по поверхности

Молекулы сорбата, закрепившиеся на поверхности, перескакивают из одного адсорбционного центра на другой, причем с повышением температуры увеличивается частота скачков на большие расстояния, сопровождающихся переориентацией молекул. Путем наблюдения в туннельном микроскопе установлено, что при $T > 70$ К скачки молекул ацетилена на

гранях (111) кристалла свинца происходят со сменой ориентации, причем реализуются шесть ориентаций молекулы.⁹²

Поверхностная подвижность молекул зависит от их конфигурации.^{93,94} Молекулы могут переходить с одного центра на другой вследствие конформационных изменений. Ослабляет тенденцию к таким переходам увеличение числа и прочности связей молекулы с адсорбционным центром. Это проявляется, например, при адсорбции дендритной ДНК на кристалле графита, где молекулы ДНК могут связываться с кристаллом через многочисленные гуанидиновые мостики.⁹⁵ В случае адсорбции 1,4-бис[β -пиридил(2)винил]бензола на грани (100) кристалла кремния из пара молекулы сорбата, достаточно сильно связанные с атомами кремния, мигрируют с малой скоростью, так что их перемещение не удается заметить даже при достаточно длительном наблюдении в туннельном микроскопе. Молекулы этого сорбата находятся на поверхности в четырех конформационных разновидностях, но ни для одной из них не характерно перемещение с заметной скоростью. Если же адсорбция происходит на грани (100) кремния, где каждый приповерхностный атом кремния блокирован атомом водорода, то миграция протекает значительно быстрее.⁹⁶

При увеличении степени заполнения поверхности сорбатом θ_j проявляются кооперативные эффекты. Если в латеральном взаимодействии молекул сорбата преобладает притяжение, то с ростом θ_j подвижность становится меньше, а если отталкивание, то подвижность сначала увеличивается, а затем уменьшается.⁹⁷

Таким образом, для детального описания движения молекул по поверхности необходимо учитывать возможные изменения их конфигурации при перескоке с центра на центр и коллективные перемещения.

Количественно миграцию характеризуют величиной D_j

$$D_j = \frac{kT}{h} \sum_i \chi_{ji} \exp \left[-\frac{(E_j - E_i)\beta_{ji}}{kT} \right], \quad (12)$$

где χ_{ji} — частотная функция для перехода молекулы из j -го в i -й адсорбционный центр, E_j и E_i — соответственно энергии взаимодействия молекулы с кристаллом в j - и i -центрах, β_{ji} — поправочная функция, отражающая кооперативные эффекты активации.

При расчетах D_j принимают, что среди скачков каждой молекулы доминируют смещения в ближайший вакантный адсорбционный центр, а $E_j = n_j E_{j2}$ и $E_i = n_i E_{i2}$, где n_j и n_i — числа атомов кристалла в ближайшем окружении молекул в j - и i -центрах соответственно, E_{j2} и E_{i2} — средние энергии парного взаимодействия молекул с ближайшими соседями.⁹⁸ Принимают также, что $\beta_{ji} = 1$, а $\chi_{ji} = \text{const}$.⁹⁹ Расчет E_j и χ_{ji} пытаются проводить «из первых принципов», но это удается сделать только для простых сорбатов.¹⁰⁰ Для миграции H_2 по грани (001) кристалла никеля эти величины удалось рассчитать при 10%-ном расхождении с экспериментальными данными. Однако наблюдаемое при этом отсутствие заметного изотопного эффекта при поверхностной диффузии водорода в условиях низких температур объяснить не удалось.¹⁰¹

Если энергия адсорбции достаточно велика, то приповерхностные слои кристалла разупорядочиваются, молекулы этих слоев выходят на поверхность, что приводит к ускорению поверхностной миграции.¹⁰² О масштабе такого ускорения можно судить по данным о поверхностной миграции атомов при адсорбции водорода и бензола на кристаллах железа или никеля. Например, гидрирование адсорбированного бензола сопровождается увеличением интенсивности поверхностной миграции атомов железа и никеля в 10^4 – 10^5 раз.

3. Образование поверхностных кластеров

Адсорбированные молекулы могут объединяться в кластеры, которые при больших θ_j разрастаются до размеров всей грани.^{103–105} Скорость образования кластеров быстро нарастает, если концентрация сорбата в среде достигает некоторого критического значения, существенно разного при слабой и сильной связи молекул сорбата с кристаллом и друг с другом.

Например, при сорбции бромистого гексадецилтри-метиламмония поверхностью кристаллов клиноптилолита кластеры удается заметить только при концентрации, для которой $\theta_j \rightarrow 0.25$. При меньших заполнениях адсорбат находится на поверхности в виде отдельных молекул, которые в атомно-силовом микроскопе видны как продолговатые бугорки высотой 0.4 нм.¹⁰⁶ При $\theta_j \rightarrow 0.25$ высота некоторых бугорков удваивается, что можно трактовать как образование кластеров.

Вероятность их формирования и разрастания зависит от степени соответствия структур молекул сорбата и приповерхностного монослоя тела. При адсорбции простых молекул эта вероятность больше у сорбатов, в решетке кристаллов которых имеются плоскости с расположением атомов, близким к расположению атомов в приповерхностном монослое тела. В случае адсорбции сложных молекул образование кластеров облегчено при определенных конфигурациях молекул сорбата.^{107,108} Это подтверждают наблюдения *in situ* за адсорбцией олигосахаридных полимеров на грани (100) кристалла графита из водного раствора в атомно-силовом микроскопе.^{109,110} Молекула полимера, представляющая собой поливиниламидный остов с множеством декстрановых и гексаноильных ответвлений, адсорбируется так, что ее остов вытянут вдоль поверхности, при этом гексаноильные цепи контактируют с атомами углерода графита, а декстрановые направлены от поверхности.

Ориентация молекул на поверхности тела зависит от отношения чисел гексаноильных и декстрановых цепей (q_m). При $q_m = 1/5$ большинство молекул ориентировано вдоль одного из двух кристаллографических направлений решетки кристалла. В случае достаточно большой концентрации олигосахаридов в растворе к каждой молекуле, закрепившейся на свободном участке поверхности, последовательно присоединяется ряд молекул с образованием двумерного кластера. Кластеры разрастаются по поверхности до тех пор, пока не сольются в сплошной монослой толщиной 0.7–1.2 нм. При $q_m = 1$ ориентация молекул произвольная и двумерные кластеры не формируются.

Двумерные кластеры, укрупняясь, могут превращаться в трехмерные образования. Например, при адсорбции из пара арахидата кадмия $Cd[CH_3(CH_2)_{18}CO_2]_2$ на грани (001) кристалла KCl кластеры со временем превращаются в эпитаксиальные наросты.¹¹¹

При определенных значениях θ_j кластеры могут изменять состав и структуру,^{112,113} а на сформированные монослои могут наслаиваться следующие монослои адсорбируемого вещества.¹¹⁴ Такое явление наблюдали *in situ* в туннельном и атомно-силовом микроскопах, причем выводы из наблюдений подтверждены расчетом методами молекулярной динамики.^{115,116} В частности, было установлено, что при адсорбции H_2O на грани (100) кристалла MgO при $\theta_j \rightarrow 1$ возникают многослойные кристаллы, которые могут иметь различные структуры, отличающиеся взаимной ориентацией молекул. При $T < 200$ К доминирует одна из ориентаций, а при более высокой температуре — другая.¹¹⁶ В монослое свинца на поверхности (100) кристалла меди при $\theta_j \rightarrow 0.38$ происходит первый, при $\theta_j \rightarrow 0.5$ — второй, а при $\theta_j \rightarrow 0.6$ — третий структурный переход, причем каждая из структур при нагревании претерпевает «двумерное» плавление.¹¹⁷ При

адсорбции додекантиола и бутантиола на грани (111) кристалла золота при 298 К структурная перестройка монослоев сопровождается значительным ускорением адсорбции.¹¹⁸

4. Двумерные твердые растворы

Адсорбированные атомы могут внедряться в приповерхностные междоузлия или заполнять вакансии в приповерхностном монослое атомов кристалла, т.е. образовывать двумерные твердые растворы внедрения или замещения.²⁷ При сорбции из пара InAs на гранях (100) кристалла InP это удалось наблюдать непосредственно с помощью атомно-силового микроскопа.¹¹⁹ О сорбции оксидов ванадия на грани (001) кристалла TiO_2 при 623 К судили по появлению дополнительной составляющей в полосе $V2P_{3/2}$ фотоэлектронного спектра. (Данная полоса обусловлена переходом атома ванадия в решетку TiO_2 .¹²⁰) При изучении сорбции висмута на грани (001) кристалла меди из пара удалось не только выявить твердые растворы, но и определить их структуру методом рентгеновской дифракции.¹²¹ Оказалось, что при малых θ_j атомы висмута замещают атомы меди хаотически, причем каждый атом висмута, перешедший в приповерхностный монослой, смещен в сторону пара на 0.06 нм по отношению к атомам меди. При $\theta_j \rightarrow 0.35$ сорбированные атомы висмута образуют двумерную структуру типа $C(2 \times 2)$, причем их радиус равен 0.163 нм, что значительно меньше радиуса атома висмута в объеме кристалла (0.182 нм). Таким образом, структура двумерных растворов может изменяться с увеличением θ_j .

Подвижность молекул в приповерхностном монослое кристалла значительно меньше, чем в адслое.^{27, 122} Поэтому на первой стадии сорбат сравнительно быстро переходит в адслой, а на второй — медленно образует двумерный твердый раствор. При больших временах сорбции появляется и третья стадия — переход сорбата в объем сорбента.

5. Изменение свойств сорбирующего тела

В процессе сорбции изменяются все свойства тела $\{x_i\}$, причем масштаб этих изменений нелинейно связан с состоянием тела и в узком интервале условий сорбции может быть велик. Например, изменение скорости движения тела под влиянием сорбции становится заметным, если тело может длительное время свободно перемещаться в сорбируемом газе, а сорбция локализована на части поверхности тела.⁶⁰ Изменение температуры тела существенно, если среда характеризуется малой теплопроводностью и большой теплотой адсорбции. Для пористых тел может оказаться существенным сорбционное изменение электропроводности, магнитных, теплофизических и оптических свойств, что используют в сенсорных устройствах.¹²³

Между сорбцией и свойствами сорбирующего тела может иметь место как положительная, так и отрицательная обратная связь. Например, обратная связь количества сорбированного вещества q со скоростью хемореактивного движения \vec{v}_k положительна, так как увеличение \vec{v}_k приводит к росту ω_j , а рост ω_j способствует ускорению движения.⁵⁵ Обратная же связь q и T обычно отрицательна, поскольку повышение температуры приводит к росту скорости десорбции, преобладающему над увеличением α_j .¹²⁴

Характер обратной связи q и параметров $\{x_i\}$ имеет большое значение при разработке сенсоров.^{123, 124}

6. Возможности вычислительного эксперимента

Прямые наблюдения движений адсорбированных молекул стимулировали применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло для моделирования элементарных

процессов сорбции при квантово-химической трактовке межатомных взаимодействий или использовании атомно-атомных потенциалов взаимодействия типа (8). Одновременно при изучении процессов сорбции стали шире применять расчетные методы химической кинетики, основанные на дифференциальных уравнениях типа уравнения (4). В результате для некоторых простейших молекул удалось приближенно описать отдельные элементарные процессы сорбции на основе «первых принципов». Вместе с тем стало ясно, что при моделировании сорбции можно априорно исключать из рассмотрения какие-либо элементарные процессы только в том случае, если ограничиться узким интервалом условий. Полная кинетическая модель сорбции, ориентированная на широкий интервал условий, должна учитывать все детали элементарных поверхностных процессов. Однако сложность модели пока не позволяет провести вычислительные эксперименты в полном объеме.

V. Миграция сорбата в объем тела

1. Диффузия в объем кристаллов

Обычно миграцию сорбата в объем тела характеризуют коэффициентом D_v , отражающим все элементарные процессы, приводящие к трансляционному движению молекул (ионов) сорбата.¹²⁵ При описании сорбции на кристаллах из уравнения (5) можно исключить функцию $W(t)$, а коэффициент D_v рассматривать как тензор, учитывающий анизотропию свойств кристаллов. Для решения уравнения (5) в крайних условиях следует отразить полиэдрическую форму кристаллов и возможность их образования с разной гранкой. Приходится учитывать также, что кристаллы сорбента имеют «биографические» структурные дефекты, влияющие на D_v . Кроме того, в процессе сорбции кристаллы приобретают новые дефекты, которые неравномерно распределены по их объему. Например, в кристаллах K_2SO_4 или NaCl , находящихся в интенсивно перемешиваемом водном растворе, дефекты оказываются локализованными по периферии каждого кристалла, причем на дефектных участках сорбат накапливается значительно быстрее, чем в других областях.^{63, 64} Для совершенных кристаллов BaSO_4 с ионно-ковалентной связью атомов при 300 К характерны значения D_v порядка $10^{-25} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а при сорбции, в частности SrSO_4 , кристаллами BaSO_4 с высокой ростовой дефектностью $D_v = 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{126, 127}).

В межслоевые промежутки кристаллов гидроталькита $\text{Mg}_3[\text{Al}(\text{OH})_8][\text{CO}_3]_{0.5}$, имеющих слоистую структуру с ионно-ковалентной связью атомов внутри слоев и ван-дер-ваальсовой связью между слоями, молекулы этилендиаминтетраацетата натрия или тринитрофенола диффундируют при 300 К с коэффициентом диффузии $D_v \approx 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹²⁸).

Особенно высокая скорость диффузии характерна для сорбции органическими аналогами цеолитов. Кристаллы органических цеолитов состоят из группировок ковалентно-связанных атомов, которые формируют кольцевидные образования (блоки).¹²⁹ Смыкаясь друг с другом, блоки образуют каналы, ширина которых может достигать нескольких нанометров. Атомы кристалла занимают менее половины объема канала, остальное пространство приходится на молекулярные поры. Молекулы сорбата могут мигрировать по каналам с высокими значениями D_v , что, например, имеет место в кристаллах состава $\text{C}_{72}\text{H}_{98}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{Zn}_3$ с тригональной решеткой (диаметр канала ~ 1 нм, ориентация каналов вдоль оси c).¹³⁰ В водной среде каналы, на которые приходится 47% объема кристаллов, заполнены молекулами воды. Миграция, например ионов Na^+ , по каналам при 300 К происходит с коэффициентом диффузии $D_v \approx 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, который

удалось оценить по данным о скорости ионного обмена кристаллов с раствором.

Об элементарных актах миграции сорбата в молекулярных кристаллах можно судить по результатам расчетов, выполненных методом молекулярной динамики,^{131–133} которые показали резкое изменение частоты прыжков молекул сорбата по каналу и числа молекул в канале при малых изменениях потенциала взаимодействия с атомами «стенок» канала. Перемещения молекул сорбата приводят к значительным флуктуациям числа молекул, локализованных на единице длины канала, причем масштаб флуктуаций зависит также от потенциала взаимодействия молекул сорбата с атомами стенок канала. Так, если углеродную нанотрубку диаметром 0.81 нм и длиной $l = 1.34$ нм помещают в среду, содержащую 10^3 молекул H_2O , то эти молекулы попадают в нанотрубку и перемещаются внутри нее. При потенциале взаимодействия вида (8), $\varepsilon_i = 0.549$ кДж·моль⁻¹ и $\sigma_i = 0.328$ нм молекулы H_2O , пройдя по каналу, выходят из трубки с частотой $\omega_e = 2 \cdot 10^{10}$ с⁻¹ (см.¹³³), что соответствует коэффициенту D_v порядка $l^2 \omega_e = 3.6 \cdot 10^{-8}$ м²·с⁻¹. Если же $\varepsilon_i = 0.272$ кДж·моль⁻¹ и $\sigma_i = 0.341$ нм, то частота ω_e оказывается в несколько раз меньше. В канале нанотрубки молекулы H_2O образуют мономолекулярную цепочку из 2–7 молекул, расположенных более упорядоченно, чем в среде. Молекулы цепи значительно чаще сближаются друг с другом на расстояние, при котором образуется водородная связь, пребывая в таком состоянии в среднем в течение $\tau_e = 5.6$ пс (в воде $\tau_e = 1.0$ пс). Кроме того, молекулы H_2O обладают не только аксиальной, но и (реже) радиальной подвижностью, причем при $\varepsilon_i = 0.549$ кДж·моль⁻¹ и $\sigma_i = 0.328$ нм среднее число молекул в цепочке колеблется от 4 до 6, а при $\varepsilon_i = 0.272$ кДж·моль⁻¹ и $\sigma_i = 0.341$ нм — от 1 до 2. Этот пример показывает возможность достаточно детального описания движения сорбата в каналах при наличии данных о потенциале взаимодействия атомов.

2. Миграция в полимерные зерна

У полимерных сорбентов коэффициент D_v , как правило, сложным образом зависит от их структуры, значений θ_j , T , состава среды и предварительного набухания зерен, причем часто эту зависимость трудно предсказать. Например, при сорбции $CdCl_2$ зернами формальдегидной смолы из водного раствора при 300 К $D_v = 3.4 \cdot 10^{-10}$ м²·с⁻¹ при pH 1.0 и $D_v = 1.65 \cdot 10^{-10}$ м²·с⁻¹ при pH 2.0.¹³⁴ При сорбции LiCl смолой, содержащей сульфогруппы, значение D_v по мере увеличения θ_i сначала растет, а затем уменьшается.¹³⁵

В последние годы получены сорбенты на основе дендримеров и гидрогелей с коэффициентом D_v , почти таким же, как в среде, окружающей тело.¹³⁶

При описании сорбции полимерными зернами обычно используют две модели.^{137, 138} В первой предполагают, что зерна квазиоднородны и изотропны, т.е. характеризуются единственным значением D_v при $\vec{v}_v = 0$ и $W(t) = 0$; во второй принимают, что зерно представляет собой совокупность малых полимерных клубков, объединенных редкими молекулярными мостиками. В этой модели зерно характеризуют коэффициентами диффузии сорбата по межклубковому объему (по каналам) и из межклубкового пространства в объем клубка, а функцию $W(t)$ определяют как суммарный диффузионный поток через поверхности всех клубков, находящихся в единице объема зерна, в их объем. Обе модели лишь приближенно передают основные особенности процесса.

Расчеты показали,³⁰ что если сорбирующие тела однородны и имеют гауссово распределение по размерам, то

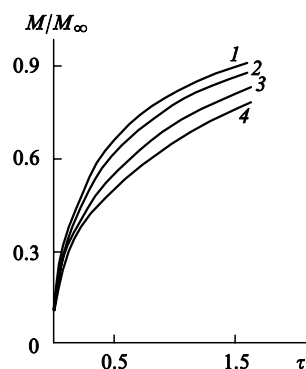


Рис. 5. Результаты вычислительного эксперимента по сорбции сорбентом с различным распределением зерен по размеру.³⁰ Нормальное распределение при $\sigma_0 = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4). $\tau = \pi^2 D_v t / l^2$ — безразмерное время, M_∞ — равновесное количество сорбата в зернах.

время $\tau_{0.9}$, за которое они захватывают 90% от равновесного количества сорбата, равно

$$\tau_{0.9} = \frac{(0.182 + 0.255\sigma_0 - 0.190\sigma_0^2)\bar{l}^2}{D_v}, \quad (13)$$

где σ_0 — отношение среднеквадратичного отклонения в распределении размеров частиц к их среднему размеру \bar{l} , изменяющееся в интервале от 0 до 0.45.

Для логарифмически-нормального распределения по размерам имеем

$$\tau_{0.9} = \frac{(0.1943 + 0.057\sigma_0)\bar{l}^2}{D_v}. \quad (14)$$

Соотношения (13) и (14) характеризуют обратимую абсорбцию (рис. 5). Из этих соотношений следует, что для достижения сорбционного равновесия нужно достаточно большое время. Если сорбцию требуется провести быстро, т.е. за время $t_k \ll \tau_{0.9}$, то придется ограничиться адсорбцией. При малых t_k адсорбция проявляется как процесс с небольшим отклонением от обратимости, связанным с переходом сорбата в объем зерен. Такое отклонение часто обнаруживается на практике.^{139, 140}

3. Сорбция агломератами микрочастиц

Если тело состоит из сросшихся микрочастиц, то коэффициент D_v зависит от их формы, размера и характера укладки.^{141, 142} На значение D_v влияет также рельеф поверхности частиц, что показано расчетом с использованием метода молекулярной динамики на примере диффузии N_2 и изобутана в цилиндрическом зазоре между микрочастицами диаметром 0.4–1.4 нм при 200–800 К.¹⁴³ Кроме того, значение D_v может уменьшаться по мере заполнения зазора сорбатом.

Все это указывает на малую информативность описания сорбции агломератами с помощью коэффициента D_v и необходимости детализации уравнения (5) с учетом структуры агломератов.

Среди агломератов распространены тела, состоящие из множества сросшихся макрочастиц, между которыми сохранены свободные пространства (макропоры), причем каждая из макрочастиц является сростком микрочастиц, разделенных микропорами, при условии

$$V_k \gg \bar{V}_{k1} \gg \bar{V}_{k2}, \quad (15)$$

где \bar{V}_{k1} и \bar{V}_{k2} — соответственно средние объемы макро- и микрочастиц.

Если состояние каждой частицы в агломерате охарактеризовать ее размером l_i и объемом окружающих ее пор (V_{pi}), то при выполнении условия (15) в континуальном приближении можно записать

$$c_v = \varepsilon_1 c_{v1} + \int_0^\infty \int_0^\infty m_1 \varphi(l_1, V_{p1}) dl_1 dV_{p1}, \quad (16)$$

$$m_1 = \int_{V_{k1}} \left[\varepsilon_2 c_{v2} + \int_0^\infty \int_0^\infty m_2 \varphi(l_2, V_{p2}) dl_2 dV_{p2} \right] dV,$$

где ε_1 — суммарный объем макропор в единице объема тела, c_{v1} и c_{v2} — объемные концентрации сорбата в макро- и микропорах, m_1 и m_2 — количества сорбата в макрочастице в состоянии $\{l_1, V_{p1}\}$ и в микрочастице в состоянии $\{l_2, V_{p2}\}$, ε_2 — пористость микрочастиц, $\varphi(l_1, V_{p1})$ и $\varphi(l_2, V_{p2})$ — функции распределения частиц по состояниям.

Концентрации c_{vi} ($i = 1, 2$) изменяются при сорбции в соответствии с уравнением переноса, аналогичным соотношению (5),

$$\frac{\partial c_{vi}}{\partial t} = \text{div} [\varepsilon_i (D_i \text{grad } c_{vi} - \vec{v}_i c_{vi})] - \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_i l_i^2 J_i \varphi(l_i, V_{pi}) dl_i dV_{pi}, \quad (17)$$

где D_i — коэффициент диффузии сорбата в объем пор, \vec{v}_i — скорость направленного перемещения жидкости или газа, заполняющего поры, β_i — фактор формы для частиц, J_i — поток сорбата из пор через поверхность частицы.

В соотношениях (16) и (17)

$$m_2 = \beta_2 l_2^2 \int_0^t (J_2 + J_{2s}) dt, \quad (18a)$$

$$J_1 = (\omega_{l1} c_{v1} - v_{l1} c_{a1}) a (1 - \varepsilon_2) + D_2 \varepsilon_2 \left(\frac{\partial c_{v2}}{\partial r} \right)_{l_1}, \quad (18b)$$

$$J_2 = (\omega_{l1} c_{v2} - v_{l1} c_{a2}) a, \quad (18c)$$

где J_{2s} — интенсивность переноса сорбата в объем микрочастиц, ω_{li} и v_{li} — удельные частоты адсорбции и десорбции соответственно, c_{a1} и c_{a2} — концентрации сорбата в адсорбционном слое микрочастиц, расположенных на поверхности макрочастицы и в ее объеме, $(\partial c_{v2} / \partial r)_{l_1}$ — нормальная составляющая градиента концентрации сорбата в порах вблизи поверхности микрочастицы, r — расстояние от центра макрочастицы до точки, где концентрация сорбата равна c_{v2} , a — эффективная толщина адсорбционного слоя.

Уравнения (17)–(18a–c) содержат лишь те величины, которые можно определить экспериментально. Так, $\varphi(l_i, V_{pi})$, ε_i и β_i можно определить, секционировав тела и измеряя размеры частиц и пор на срезах с помощью методов оптической и электронной микроскопии. Частоты ω_{li} и v_{li} можно измерить при адсорбции микрочастицами, не собранными в агломераты. Интенсивность переноса сорбата J_{2s} доступна для определения, если использовать монокристаллы с таким же молекулярным рельефом, как у микрочастиц. Кроме того, величину J_{2s} можно непосредственно измерить, наблюдая за перемещением адсорбированных молекул в атомно-силовом или туннельном микроскопе. В туннельном микроскопе неоднократно удавалось наблюдать движение отдельных молекул и атомов.^{144, 145} Правда, их траектория в значительной мере определялась электрическим полем микроскопа, но есть основания считать, что влияние поля на поверхностное движение молекул можно учесть.

Определить коэффициент D_1 нетрудно, но определить D_2 значительно сложнее. В случае сорбата с размером молекул более 0.5 нм это можно сделать кондуктометрическим методом. Если две проводящие микрочастицы размером 5–10 нм сблизить так, чтобы между ними остался зазор шириной 1–10 нм, заполнить зазор раствором сорбата, содержащим NaCl, и пропустить по образовавшейся цепи электрический ток, то сила тока начинает флуктуировать в масштабе, пропорциональном D_2 .^{146, 147} При данном размере микрочастиц объем раствора, определяющего электросопротивление цепи, оказывается столь малым, что попадание даже одной молекулы сорбата в зазор приводит к скачку электропроводности, а следовательно, к флуктуации тока. По-видимому, в работах^{146, 147} предложен путь к кондуктометрическому определению скорости накопления сорбата в объеме и на «стенках» отдельной микропоры, а следовательно, к прямому измерению частот ω_{li} , v_{li} и коэффициента D_2 для молекул произвольного размера.

В работе¹⁴⁸ показано, что при диффузии молекул полиэтиленгликоля с массой 200–10³ а.е. по каналу в липидно-пептидной мембране, заполненному водным раствором NaCl, при 300 К и радиусе канала 1 нм значение D_2 составляет $(1-2) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что на порядок меньше, чем D_2 в свободном растворе. Данный факт подтверждает необходимость описания сорбции уравнениями (16)–(18a–в), учитывающими возможные отличия значений D , D_1 и D_2 .

Использование функций, входящих в указанные уравнения, затруднено тем, что некоторые из них неизвестны даже для самых распространенных сорбентов. В отношении этих функций делают упрощающие предположения, поэтому описание кинетики сорбции становится полуколичественным, даже если оно согласуется с данными экспериментов. Наиболее распространены следующие допущения:

$$\vec{v}_i = 0,$$

$$\varphi(l_i, V_{pi}) = \text{const} \cdot \varphi(V_{pi}) \delta(\bar{l}_i),$$

$$D_i \neq D_i(\bar{l}_i),$$

$$\beta_i \neq \beta_i(\bar{l}_i),$$

$$\omega_{li} = v_{li} = 0,$$

$$c_{a2} = B_a c_{v2},$$

где $\varphi(V_{pi})$ — функция распределения пор по объему, $\delta(\bar{l}_i)$ — функция Дирака, B_a — равновесный коэффициент адсорбции. Как видно, число априорных ограничений велико. Однако даже в самых последовательных описаниях большинство из них приходится использовать.^{149, 150}

4. Возможности прогноза

Квантово-химические методы и корреляционные эмпирические зависимости дают возможность априорно оценить коэффициент D_v с относительно малой погрешностью для тел со структурой, близкой к равновесной. Но функционирующие сорбенты, как правило, неравновесны. Структура их частиц зависит от «биографии» сорбента, так что задача оценки усложняется и ее приходится решать экспериментально. Некоторые особенности миграции в объем тела удается предсказать методом молекулярной динамики. Однако предсказательные возможности этого метода ограничены наночастицами и малыми временами сорбции.

VI. Равновесная сорбция

Равновесную сорбцию обычно характеризуют коэффициентом распределения

$$K = (V_f c N_A)^{-1} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \theta_j n_j \varphi(x_f, t) dx_i,$$

где V_f — объем сорбирующей фазы, N_A — число Авогадро.

При приближении к равновесию функция $\varphi(x_f, t)$ сужается, величины θ_j и n_j становятся независимыми от $\{x_j\}$, число всех центров, кроме наиболее устойчивых, уменьшается, а коэффициент K стремится к значению

$$K_e = \theta_1 N_1 (c N_A)^{-1} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (19)$$

где θ_1 — доля заполненных наиболее устойчивых центров, N_1 — число таких центров в единице объема фазы сорбента, K_0 — отношение коэффициентов термодинамической активности сорбата в фазе сорбента и в среде, ΔF — стандартное изменение свободной энергии сорбата в процессе сорбции.

Если сорбция происходит в несколько стадий и на каждой стадии в процесс вовлекаются адсорбционные центры только одного вида, то после завершения первой стадии в системе достигается динамическое квазиравновесие между наиболее быстро сорбирующими центрами и средой. На второй стадии к равновесию приближаются центры двух видов и т.д. Описано множество примеров адсорбционного квазиравновесия на «внешней» поверхности тел или на поверхности микрочастиц в объеме тел с последующим переходом к равновесию в объеме.

Равновесные коэффициенты K_e определены для нескольких тысяч систем (хотя часто без доказательств равновесности последних). Для многих систем величины K_0 и ΔF рассчитаны методами статистической механики и молекулярной динамики. При этом остаются неясными вопросы, связанные с разграничением частичного и полного равновесия и идентификации центров, ответственных за квазиравновесия.

Функции $\Delta F(\theta_j, y_i)$ и $K_0(\theta_j, y_i)$, которые могут быть преобразованы в изотермы сорбции, разнообразны.^{151–154} Изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Фрумкина, Тотта, Дубинина–Серпинского, описывающие множество опытных данных, как правило, применимы в узких интервалах условий и являются частными случаями более сложных изотерм. Распространены системы как с малым, так и с большим энтропийным вкладом в ΔF .^{155, 156} Большой вклад энтропии обнаружен, в частности, при изучении сорбции альбумина бычьей сыворотки и овалбумина на ряде ионообменников.¹⁵⁵ Процесс сорбции этих белков эндотермический, а коэффициенты K_e велики.

1. Многообразие равновесных форм

При квазиравновесии сорбционные центры нескольких видов могут удерживать соизмеримые количества сорбата. Например, методами сканирующей электронной и туннельной микроскопии, а также дифракции медленных электронов доказано, что на грани (111) кристалла платины молекулы СО удерживаются на центрах двух видов, причем при больших θ_j адсорбция на центрах обоих видов соизмерима, а при малых θ_j доминирует адсорбция на одном из них.¹⁵⁷ При изучении адсорбции солей Cu(II) на монокристаллах TiO₂ обнаружены четыре формы сорбата, присутствующие в соизмеримых количествах и проявляющиеся в его магнитных свойствах,¹⁵⁸ а при адсорбции NH₃ на кристаллах CdSO₄·0.66 H₂O — три формы сорбата с теплотами адсорбции 101.6, 112.4 и 178.1 кДж·моль⁻¹ соответственно.²³ Наличие этих форм можно трактовать как результат локализации сорбата на центрах разного вида. При адсорбции сложных молекул наличие нескольких адсорбционных форм может быть связано с разной ориентацией молекул на поверхности.

Среди таких форм преобладают те, у которых ориентация благоприятна для установления наибольшего числа связей с поверхностью. Это показано, например, в работе¹⁵⁹, авторы которой сопоставили сорбционную способность покрытой алкильным монослоем поверхности SiO₂ по отношению к восьми полиакрилатам (сорбатам), к молекулам которых было привито разное число додецильных радикалов.

2. Роль комплексообразования

Коэффициент K_e возрастает, если на поверхности и в объеме тела появляются центры, которые функционируют по законам комплексообразования: чем более устойчивы сорбционные комплексы, тем больше значения K_e .¹⁶⁰ Это убедительно показано на примере сорбции актиноидов сорбентами, содержащими фосфорорганические вещества,¹⁶¹ и на примере сорбента для удаления билирубина из плазмы крови.¹⁶² Данный факт дает возможность использовать для трактовки сорбции представления химии координационных соединений с учетом того, что устойчивость комплексов в объеме и на поверхности тела иная, чем в окружающей среде.

Сорбенты с комплексообразующими центрами могут быть селективными. Например, если на фосфате циркония сорбировать хлористоводородный тетрациклин, а потом ввести полученный сорбент в раствор солей лантана, церия, бария и тория, то наблюдается селективная сорбция соли лантана на тетрациклиновых центрах.¹⁶³ Если к матрице мезопористого молекулярного сита MCM-41 привить функциональные группы на основе этилендиамина или диэтилен-триамина, то появится возможность селективно извлекать Co²⁺ из водного раствора за счет образования аминокомплексов в объеме зерен.¹⁵⁹ Селективность сорбции зависит от различия устойчивости сорбционных комплексов. Механизмы процессов, приводящих к различной устойчивости, близки к механизмам, определяющим селективность гомогенных реакций.

3. Деформация электронной структуры при адсорбции

Электронная структура молекул сорбата меняется при сорбции любого вида, причем ее изменения могут быть столь же существенными, как при образовании химических соединений.^{140–145} Так, при адсорбции паров калия на грани (110) кристалла GaP происходит столь сильная деформация электронной структуры атомов калия, что при $\theta_j \rightarrow 0.1$ линии $2p$ (Р) и $3d$ (Ga) в рентгеноэлектронных спектрах смещаются на 1.6 эВ.¹⁶⁴

Изменения электронной структуры при адсорбции затрагивают в той или иной степени все атомы адсорбированной молекулы, но в основном они локализованы на одном или нескольких атомах. В результате некоторые атомы могут приобрести повышенную подвижность, оставаясь в пределах молекулы, или оторваться от нее. В частности, при адсорбции кластеров H₈Si₈O₁₂ на грани (100) кристалла кремния изменение электронной структуры затрагивает несколько атомов, с помощью которых сорбат «завязывает» связь с поверхностью. Об этом свидетельствует совпадение измеренных и рассчитанных (методом функционала плотности) ИК-спектров отражения.¹⁶⁵

Расчеты показали, что при переходе молекулы H₂O на регулярные адсорбционные центры, расположенные на гранях (100) кристаллов NaCl, она незначительно изменяет конфигурацию, но если молекула H₂O оказывается вблизи анионной вакансии в приповерхностном монослое кристалла, то электронная плотность меняется столь сильно, что молекула диссоциирует.¹⁶⁶

Методом функционала плотности показано также, что электронная структура молекулы тиюфена при адсорбции на

поверхности (010) кристалла MoS_2 изменяется до конфигурации η^5 , при этом происходит разрыв связи $\text{C}-\text{S}$ и гидрирование.¹⁶⁷ Тем же методом установлено, что при адсорбции молекул H_2O на грани (010) совершенного кристалла V_2O_5 образуется водородная связь между атомами водорода молекулы H_2O и любыми атомами кислорода приповерхностного монослоя, но преимущественно атомами кислорода ванадиевой группы. Если же сорбент нестехиометричен, то электронная структура молекул H_2O деформируется настолько, что часть адсорбированных молекул диссоциирует.¹⁶⁸

Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и температурно-программированной десорбции показано, что адсорбция H_2S на грани (100) кристалла FeS_2 при 500 К сопровождается сильной деформацией электронных оболочек атомов и диссоциацией молекул сорбата с последующим уходом водорода в объем кристалла и локализацией серы около вакансий приповерхностного монослоя.¹⁵² Молекулы же воды, адсорбированные на поверхности, содержащей кремне- и алюмокислородные тетраэдры, деформируются меньше, так что один из протонов H_2O приобретает повышенную подвижность без диссоциации молекул. Такой вывод сделан в результате расчета конфигурации и нормальных колебаний молекулы воды методом Хартри–Фока.¹⁶⁹

Изменение электронной структуры сорбата в центрах разных видов специфично. Это проявляется, например, при адсорбции CO на поверхности кристаллов состава $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{48}$, при которой электронная структура молекул CO изменяется по-разному, в зависимости от ее локализации на атомах цезия или водорода. В результате адсорбции в ИК-спектрах сорбата появляются полосы поглощения с максимумами при 2165 и 2145 см^{-1} , причем интенсивность первой полосы усиливается, если, изменив условия синтеза сорбента, часть атомов цезия заменить на атомы водорода.¹⁷⁰

Рассмотренные примеры указывают на многообразие форм адсорбционной деформации электронной структуры молекул сорбата. Информация о такой деформации быстро накапливается, но общие закономерности отклика электронной структуры на адсорбцию еще не конкретизированы.¹⁵⁴

Следует отметить, что при наблюдении за молекулами $\text{R}^1-\text{NHCONH}-\text{R}^2-\text{NHCONH}-\text{R}^1$, адсорбированных на графите, в сканирующем туннельном микроскопе выявлено, что контрастность изображений карбамидных групп одинакова, если углеводородная цепь содержит нечетное число атомов углерода. Если же число атомов четное, то контрастность этих изображений различна.¹⁷¹ Контрастность изображений карбонильной группы непосредственно связана с ее электронной структурой. Поэтому можно заключить, что при адсорбции электронная структура молекулы сорбата становится несимметричной при четном числе атомов углерода в цепи. Это наблюдение свидетельствует о возможности прямого микроскопического изучения некоторых особенностей внутримолекулярного распределения электронной плотности адсорбированных молекул.

4. Связь коэффициента распределения со свойствами сорбируемого вещества

Эксперименты показали, что для некоторых рядов сорбатов выполняется следующее условие:¹⁷²

$$K_e = K_1 \left(\frac{P_s}{P} \right)^m + K_2, \quad (20)$$

где K_1 , K_2 и m — характеристические параметры ряда сорбатов, P_s и P — растворимость (при сорбции из жидко-

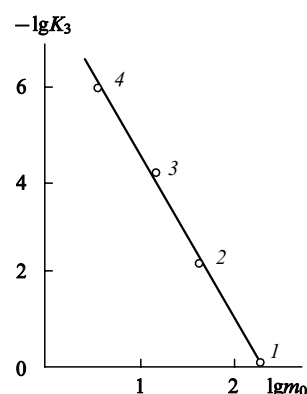


Рис. 6. Зависимость коэффициента равновесной сорбции кристаллами $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 268 К радона (1), ксенона (2), криптона (3) и аргона (4) от их атомной массы.¹⁷⁷
 m_0 — атомная масса, а.е.м.; K_3 — коэффициент сокристаллизации.

сти) или давление насыщенного пара (при сорбции из газа) сорбента и сорбата соответственно.

Как правило, в исследованных рядах $m > 1$ и $K_2 = 0$. Однако при сорбции, например, α -нафтиламина кристаллами нафталина из растворов в разных растворителях $m = 1$ и $K_2 > 0$.¹⁷³ В литературе встречаются ряды, в которых $m = -1$, но это можно объяснить отсутствием равновесия в системе.¹⁷² Соотношение (20) отражает общую тенденцию к преимущественной сорбции веществ с меньшей растворимостью или более низким давлением насыщенного пара. Такой тенденции не противоречат результаты кватерно-механических расчетов, однако они показывают, что монотонную зависимость коэффициента K_e от величин P_s и P можно ожидать только для близких по свойствам сорбируемых веществ.^{174, 175}

О важной роли близости свойств сорбата и сорбента свидетельствуют многочисленные факты. Например, лучше адсорбируются вещества, у которых кристаллическая решетка хотя бы по одному из кристаллографических направлений близка к решетке сорбента, так как в этом случае создаются благоприятные условия для образования и разрастания двумерных кластеров.¹⁷⁶

Инертные газы, растворенные в воде, сорбируются при $T = 268$ К кристаллосольватом $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с коэффициентами K_e , монотонно уменьшающимися с увеличением различия молекулярной массы SO_2 и атомной массы газа — Ar, Kr, Xe и Rn (рис. 6).

Ряд примесей сорбируется кристаллами германия и кремния из расплава при температуре плавления, причем коэффициент K_e для образования твердых растворов тем больше, чем меньше отличие энтальпий сублимации сорбируемого вещества и сорбента.¹⁷⁸

Резюмируя итоги работ^{172–178}, отметим отсутствие среди изученных свойств сорбата и сорбента определяющего свойства, которое однозначно характеризовало бы коэффициент K_e . В первом приближении таким свойством можно считать отношение P_s/P , на что указывает распространенность соотношения (20). Однако связь K_e с этим отношением не всегда однозначна.

5. Способы прогноза

Качественный прогноз функции $K_e(y_i, \theta_i)$ возможен на основе отмеченных выше закономерностей равновесной сорбции. Полуколичественный прогноз осуществляют по аналогии, используя корреляционные зависимости типа уравнения

(20), или путем приближенных расчетов функций $\Delta F(y_i, \theta_j)$ и $K_0(y_i, \theta_j)$ с последующим применением соотношений типа (19). Расчеты проводят, используя методы статистической термодинамики и квантовой химии.^{179–181}

Значения ΔF стараются определять, рассматривая результирующее взаимодействие сорбата и сорбента как сумму взаимодействий разных видов, считая их влияние аддитивным.¹⁸² Например, при описании сорбции полимерами выделяют дисперсионное, дипольное и парное электронное взаимодействие.¹⁸³ Однако при таком подходе необходима более точная информация о потенциалах взаимодействия атомов.

Особенно большое внимание уделяют расчету функции $K_0(y_i, \theta_j)$ для пористых зерен.^{184–187} Обычно поры разного размера и конфигурации имеют различную сорбционную способность, т.е. каждая из них представляет собой специфический сорбционный центр. Но если пор много, то без потери точности описания удастся использовать приближение, предполагающее непрерывное распределение пор и адсорбционных центров по свободной энергии сорбции.^{188–190}

Расчеты сорбции проведены для многих систем. Однако некоторые результаты резко расходятся с данными экспериментов.¹⁹¹ Другие же расчеты позволили количественно объяснить лишь имеющиеся опытные результаты, но предсказать новые данные удалось только на качественном уровне.

VII. Сопутствующие явления

1. Поверхностная и объемная косорбция

Если сорбент одновременно поглощает несколько сорбатов, то сорбция каждого сорбата редко бывает аддитивной.^{15, 192} Обычно частицы сорбата не просто конкурируют друг с другом за сорбционные центры, но и изменяют сорбционную способность центров по отношению к конкурентам.¹⁹³ Если эти изменения велики, то можно говорить о положительной или отрицательной косорбции веществ. Каждый из видов косорбции можно подразделить на кинетический, при котором конкуренты ускоряют или замедляют сорбцию друг друга, и равновесный, при котором они не только влияют на скорость, но и существенно изменяют значение K_0 .

Масштаб кинетического косорбционного эффекта может быть значительным. Например, скорость образования смешанных адсорбционных слоев $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и KBg на гранях (100) кристалла меди в водной среде настолько больше скорости образования чистых слоев $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, что под влиянием KBg адсорбция из кинетического режима переходит в диффузионный.¹⁹⁴ При совместной адсорбции H_2 и Cl_2 при температурах 300–1500 К на перестроенной (2×1) поверхности (001) кремния, имеющей исходную температуру 300 К, выявлен мощный отрицательный кинетический эффект.⁹⁰ При взаимодействии адатомов хлора и водорода образуются молекулы HCl в столь возбужденном состоянии, что большинство из них десорбируется за пикосекунды после начала контакта адатомов. При этом вероятность десорбции возрастает до 0.18 в интервале температур газа от 300 до 1000 К, а затем остается неизменной, что свидетельствует о сложном виде функций $\chi_j(T)$ и $\beta_j(T)$ в формуле (10). Эти функции указывают на возможность очистки поверхности от молекул одного сорбата молекулами другого за счет взаимодействия сорбатов.

Равновесная косорбция имеет место в системах разной природы. Так, сорбция стронция из гидротермального раствора монтмориллонитом возрастает на 30%, если ионы Sr^{2+} сорбируются вместе с ионами Li^+ (см.¹⁹⁵). Аналогичная положительная косорбция этих элементов почвами описана в работе¹⁹⁶.

Адсорбция монооксида углерода на SiO_2 из газовой фазы в обычных условиях незначительна, если сорбент не допирован солью серебра. Но если сорбент содержит серебро, то адсорбция возрастает, и в ИК-спектрах системы появляется полоса поглощения при 2169 см^{-1} , характерная для связи $\text{Ag}-\text{CO}$.¹⁹⁷

Адсорбция поливинилпирролидона на кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из водного раствора при pH 5–7 увеличивается в присутствии полиакриловой кислоты.¹⁹⁸ Адсорбированные молекулы кислоты образуют водородные связи с поливинилпирролидоном, это и приводит к положительной коадсорбции. Такая связь изменяет конформацию молекул сорбата, что было доказано методом ЭПР на образцах со спиновой меткой.

Вместе с тем биомасса сосновой коры из смеси водных растворов солей кадмия, меди и никеля сорбирует вещества хуже, чем из чистых растворов каждой соли.¹⁹⁹ Сорбция фенантрена подавляется стерилизованной почвой, если в ней присутствует пирен в концентрации $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$, причем пирен мало влияет на скорость адсорбции, но резко увеличивает скорость десорбции.²⁰⁰

Некоторые сорбенты взаимодействуют с сорбатами с образованием микрокристаллов, например, как при сорбции AgNO_3 гексацианоферратом меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из водного раствора²⁰¹ или при сорбции SeO_2 из газового потока гидроксидом кальция.²⁰² В последнем случае в интервале от 770 до 970 К наблюдается необычно высокая сорбция из-за образования CaSeO_4 .

Таким образом, косорбция является следствием химических реакций между сорбатами в объеме и на поверхности сорбирующих тел, где условия взаимодействия молекул иные, чем в окружающей тела среде. Изучая косорбцию, можно получить информацию о специфике взаимодействий молекул сорбатов в силовом поле молекул сорбента, необходимую для направленного поиска сорбентов.

2. Особенности биосорбентов

В состав биосорбентов входит биомасса растений или клетки микроорганизмов, иммобилизованных на носителях.^{203–210} Формально поведение гранул биосорбента или отдельных клеток не отличается от поведения частиц неорганических сорбентов. Например, авторы работы²⁰⁵ верно предсказали изменение концентрации ряда сорбатов в реакторе полного перемешивания, в который в качестве сорбентов ввели водоросли. Оказалось, что биосорбентам можно приписать определенные коэффициенты диффузии D_v и изотерму сорбции, а затем проводить обычное моделирование поверхностной и объемной сорбции. Если сорбент представляет собой совокупность одинаковых клеток, то нужно считать его структурными элементами оболочку, цитоплазму и внутренние органеллы клеток.^{209, 210} Накопление сорбата клеточной оболочкой можно рассматривать как адсорбцию, а переход внутрь клетки — как объемную сорбцию.

Для многих биосорбентов характерна селективная сорбция отдельными структурными элементами.²¹¹ Например, клетки сосновой коры и мхов накапливают ионы кадмия, меди и никеля из водных растворов оболочками почти без участия цитоплазмы.²¹²

Сорбционная способность клеток зависит от их физиологического состояния, но в целом их «склонности» не меняются.^{213–215} Например, для клеток водоросли *Chlorella vulgaris* в водном растворе всегда справедлив следующий сорбционный ряд: $\text{Au}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+$. Сорбированное вещество в объеме клеток претерпевает химические превращения и переходит в коллоидное состояние.

При изучении сорбции различных веществ семенами бобовых культур обнаружено,⁵² что коэффициент K убывает

в ряду хроматов, молибдатов и вольфраматов: $\text{Cr(VI)} > \text{W(V)} > \text{Mo(VI)}$.

Однако установить общую связь между природой биосорбента и величинами D_v или K пока не удалось. Выявление этой связи усложняется из-за сильного взаимного влияния сорбатов друг на друга,^{204, 208} а также изменения состояния сорбата в клетках и физиологического состояния самих клеток. Клетки и деструктурированную биомассу приходится рассматривать как «черный ящик», вследствие чего прогнозирование сорбции становится безосновательным, хотя формально может давать некоторые результаты.²⁰⁷

3. Структурная память сорбентов

Если при синтезе сорбента в объем частиц ввести молекулы сорбата, обеспечив им возможность выхода из частиц в среду, то в структуре сорбента могут сохраниться «отпечатки» молекул сорбата, которые будут играть роль специфических сорбционных центров для данного сорбата. Сорбент может «помнить», что сорбат присутствовал в системе при его синтезе. Явление «памяти» неорганических сорбентов обнаружено давно.²¹⁶ К настоящему времени доказано, что «память» имеют и органические полимерные сорбенты; этот факт успешно используют для селективного и полного удаления побочных продуктов органического синтеза.²¹⁷

4. Влияние внешних полей на сорбенты

Исследования последних лет показали, что можно повысить чувствительность сорбента к электрическому полю до практически значимого уровня, не ухудшая его сорбционных свойств. Так, были созданы сорбенты на основе фосфата титана, гранулы которых, поглощая ионы ряда металлов из водного раствора по ионообменному механизму, меняют сорбционную емкость при наложении электрического поля столь сильно, что можно проводить десорбцию сорбата только путем изменения знака потенциала.²¹⁸ При этом под действием поля ускоряется диффузия сорбата в объем гранул.²¹⁹ Поле также влияет на поверхностную подвижность атомов, что показано, например, прямыми наблюдениями в туннельном микроскопе поведения атомов калия и натрия на поверхности (100) алюминия.²²⁰

Получены многофазные сорбенты, чувствительные к действию акустического поля.^{221, 222} Гранулы сорбента состоят из термочувствительного полимерного гидрогеля, который может претерпевать структурный фазовый переход при некоторой температуре T_0 . В полимерную матрицу вводят микрокристаллы малорастворимого вещества с высокой плотностью, а также частицы сорбционно-активной фазы. При $T < T_0$ полимерные молекулы образуют пространственную сетку с большими ячейками, что обеспечивает высокую скорость диффузии сорбата в гранулы.

Если мощность звука невелика, то в результате прямого действия акустического поля полимерная сетка не меняет своих свойств, но введенные в нее микрокристаллы нагреваются. Они являются основными поглотителями энергии поля и выступают в роли «внутренних нагревателей» гранул. Если температура гранулы повышается до T_0 , полимерные молекулы «складываются» в более плотные пачки, и проницаемость гранулы скачкообразно уменьшается. При отключении звука и остывании гранулы до $T < T_0$ проницаемость гранулы вновь возрастает. Таким образом, гранула реагирует на включение звука триггерным переходом с одного уровня проницаемости на другой.

Получены также новые сорбенты, содержащие магнетит. Частицы такого сорбента способны перемещаться под действием магнитного поля.²²³

5. Антагонизм и синергизм фаз в многофазных сорбентах

Если зерно сорбента содержит несколько фаз, то они могут конкурировать друг с другом за сорбат. В этом отношении фазы сорбента являются антагонистами. Вместе с тем в местах контакта частиц разных фаз могут формироваться особые сорбционные центры, увеличивающие значения K_s . Если этот эффект преобладает над антагонистическим эффектом, то фазы проявляют синергетический эффект.^{224–227} Синергизма добились, например, при синтезе волокнистого сорбента на основе целлюлозы и ферроцианида цинка или меди.²²⁴ Данный сорбент оказался необычно эффективен при извлечении солей цезия из водных растворов и рекомендован для дезактивации природных и технологических вод, загрязненных ^{137}Cs .

Золь–гель-методом получен сорбент с фазами CuO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой внутренней поверхностью микрочастиц и большой пористостью гранул с узким распределением пор по размеру.²²⁷ При 790 К этот сорбент показал сорбционную способность по отношению к сернистому газу не менее 22.5 мас.%, что значительно больше, чем у других сорбентов.

6. Молекулярная электропроводность адсорбированных форм

Если адсорбированная молекула (двумерный кластер) находится в потоке электронов, поступающих из среды на поверхность, то электроны с некоторой вероятностью прилипают к молекуле, определенное время пребывают в контакте с ней, а затем переходят на подложку. Следовательно, адсорбированная молекула влияет на поток электронов. Такое влияние можно описать, приписав каждой молекуле индивидуальную электропроводность. Эту характеристику можно определить, наблюдая отдельные адсорбированные молекулы в туннельном микроскопе или измеряя электрический ток между электродами, контакт между которыми осуществляют индивидуальные адсорбированные молекулы. Например, если на два платиновых наноэлектрода, находящихся на расстоянии до 8 нм, нанести разбавленный раствор ДНК (длина молекул 10.4 нм), то, используя специальный способ нанесения, можно добиться того, что молекула одним концом будет адсорбирована на катоде, а другим — на аноде, образуя «мостик» через зазор между наноэлектродами.²²⁸ Если затем электроды высушить в токе азота и подать на них напряжение $U = 1–5$ В, то по цепи катод–ДНК–анод потечет ток

$$I(U) = \sigma(U - U_{\omega}), \quad U > U_{\omega}, \quad (21a)$$

$$I(U) = 0, \quad U < U_{\omega}, \quad (21b)$$

где $\sigma = 5.3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ — молекулярная электропроводность при напряжениях, превышающих пороговое значение $U_{\omega} = 1$ В.²²⁹

Электропроводность σ молекул ДНК обусловлена туннелированием электронов через поверхность контакта молекулы с анодом и их одномерной диффузией вдоль молекулы.^{228, 230} Однако, каковы вклады этих процессов в электропроводность ДНК, пока не ясно.

Соотношения (21a) и (21b) отражают пороговый характер молекулярной электропроводности ДНК. По-видимому, такой характер типичен для электропроводности молекул разной природы, на что указывают данные о взаимодействии различных адсорбированных молекул с потоком туннелирующих электронов.

Если молекула находится на поверхности электрода-подложки и к ней на расстояние $R = 1–5$ нм подведен второй электрод в виде острия с «моноатомным» концом, а затем на острие подано напряжение U , то от острия к подложке

потечет ток.^{231–233} Силу этого тока можно представить формулой

$$I(U) = \omega \rho_0 \varepsilon(\rho_0, U, R) [U \eta_1 + (U - U_\omega) \eta_2],$$

где ω — вероятность перехода электронов с острия на молекулу в единицу времени, ρ_0 — электронная плотность подложки в области под острием до наложения поля, $\varepsilon(\rho_0, U, R)$ — функция, характеризующая переход электронов с молекулы на подложку, U_ω — напряжение, при котором коэффициенты η_1 и η_2 изменяются от $\eta_1 = 1$ и $\eta_2 = 0$ при $U < U_\omega$ до $\eta_1 = 0$ и $\eta_2 = 1$ при $U > U_\omega$.

Пороговые напряжения U_ω обнаружены у молекул C_2H_2 , CO, бензола и пиридина, адсорбированных на поверхности кристаллов меди.^{233–235}

Величина ω обычно слабо зависит от ρ_0 и в интервале $kT < U_e < \varphi_e$ (e и φ_e — заряд и работа выхода электрона) может быть описана экспонентой

$$\omega = \exp\left(-\frac{U_0}{U}\right),$$

где $U_0 = 10–100$ В — характеристическое напряжение туннельной автоэмиссии.²³⁶ Функция $\varepsilon(\rho_0, U, R)$ при $U = U_\omega$ претерпевает разрыв. При $U > U_\omega$ она имеет несколько максимумов, причем значения $\{U_i\}$, при которых наблюдаются максимумы, удовлетворяют условию

$$eU_i \rightarrow \omega_{hi} h,$$

где ω_{hi} — частота одного из колебательных переходов в молекуле или на подложке под ней. Это означает, что туннелирующие электроны резонансно стимулируют колебания атомов адсорбированной молекулы, а возбужденные электронами колебания синхронизируются так, что увеличивают вероятность перехода электронов на подложку. Резонансное возбуждение внутримолекулярных колебаний обнаружили, например, у молекул H_2O , адсорбированных из пара при 300 К на поверхность окисленного на воздухе титана.^{231–233} В этом случае функция $I(U)$ до адсорбции H_2O имела максимумы, соответствующие валентным колебаниям в TiO_2 ($\omega_{hi} h \approx 0.1$ эВ). После адсорбции у этой функции появлялись крупномасштабные максимумы при

$$e(U_2 - U_1) \simeq 0.2 \text{ эВ},$$

$$e(U_3 - U_1) \simeq 0.5 \text{ эВ},$$

$$e(U_4 - U_1) \simeq 0.7 \text{ эВ},$$

$$e(U_5 - U_1) \simeq 1.0 \text{ эВ}.$$

Первые два из этих значений оказались близкими к энергиям квантов деформационных (0.2 эВ) и валентных (0.46 эВ) колебаний адсорбированных молекул воды (по данным ИК-спектроскопии). Учитывая это, остальные максимумы можно приписать двухквантовым и комбинированным колебательным переходам.²³³

При замене H_2O на D_2O положение максимумов в функции $I(U)$ смещалось в соответствии с ожидаемым изотопным эффектом. Это однозначно свидетельствует о стимулировании внутримолекулярных колебаний туннелирующими электронами.

VIII. Деграция сорбента

Свойства сорбента в процессе его эксплуатации неизбежно изменяются, так как сорбирующие тела постепенно растворяются, разрушаются при столкновениях и вступают в химические реакции с примесными реагентами. При этом масса каждого зерна m изменяется со скоростью

$$\frac{dm}{dt} = \beta_{k0} S(c - P_s) - \gamma_k \omega_k m_f + G_k, \quad (22)$$

где β_{k0} — кинетический коэффициент растворения, γ_k — вероятность фрагментации зерна, ω_k — частота столкновения зерна с другими зернами или с арматурой, m_f — средняя масса откалывающихся фрагментов, G_k — скорость изменения массы за счет химических реакций сорбата с реагентами, присутствующими в среде в качестве примесей.

Каждый из перечисленных путей изменения свойств сорбента характеризуется собственным временем τ_i :

$$\tau_1 = \frac{\bar{m}}{\beta_{k0} S(c - P_s)},$$

$$\tau_2 = \frac{\bar{m}}{\gamma_k \omega_k m_f},$$

$$\tau_3 = \frac{\bar{m}}{G_k},$$

где \bar{m} — средняя масса зерен.

Величины τ_i можно прогнозировать,^{237, 238} хотя значение коэффициента β_{k0} для большинства веществ неизвестно. Его следует определять экспериментально.

Величину γ_k можно оценить, используя теорию контактной пластической деформации, частоту ω_k — применяя теорию столкновений, а m_f — модель разрушения твердых тел.^{239, 240} Значения этих величин могут оказаться существенно разными в зависимости от формы реактора и способа перемешивания суспензии. Если частица — блочный кристалл, то наиболее вероятной формой разрушения является откалывание блоков. В результате этого масса m_f близка к средней массе блоков. Если частица — агломерат, то при столкновениях сначала разрушаются места срастания микрокристаллов, так что m_f становится близкой к средней массе отдельного микрокристалла.

IX. Поиск оптимального сорбента

Поиск оптимального сорбента все чаще проводят по схеме «каждой системе свой сорбент». Индивидуальная система характеризуется неповторимым набором функций $K_c(y_i)$, $\tau_{0.9}(y_i)$, $\tau_1(y_i)$. Оптимальным является сорбент, обеспечивающий заданные значения этих функций. Выбор оптимального сорбента для данной системы обычно осуществляют путем перебора сорбентов, оптимальных для аналогичных систем.^{241, 242} Если ни один из этих вариантов не подошел, то прибегают к следующей многостадийной процедуре.

1. Выявление вещества, которое составит основу искомого сорбента

На стадии поиска вещества, которое может стать основой искомого сорбента, используют корреляционные зависимости типа соотношения (20), выявляют круг веществ с достаточно высокими значениями K и малой растворимостью P_s . Экспериментально определяют K для каждого из этих веществ и выбирают то, для которого K максимально. Данное вещество и будет основой оптимального сорбента.

2. Изучение кинетики сорбции дисперсной фазой выбранного вещества

На стадии изучения кинетики сорбции дисперсной фазой вещества, служащего основой оптимального сорбента, исследуют кинетику поглощения сорбата частицами вещества,

свободно перемещающимися в среде, в широком интервале условий $\{y_i\}$. Используя кинетические уравнения типа уравнений (3)–(11), определяют функции $\alpha_j(y_i)$, $v_j(y_i)$, $\lambda_j(y_i)$, $\tau_{0.9}(y_i)$, а с помощью соотношений типа (13) и (14) устанавливают функцию $D_v(y_i)$. Находят также функции $\mu_L(y_i)$ и $\rho_L(y_i)$. По опытным данным о сорбции при больших временах сорбции и концентрации сорбата с помощью соотношений типа (19) и (20) определяют $K(\theta_j)$ и $\Delta F(\theta_j)$ и выявляют изотермы сорбции дисперсной фазой $\theta_j(y_i)$. Результаты измерений обобщают в форме зависимостей $G_i(x_i, y_i)$ и $D_{ij}(x_i, y_i)$ (см. соотношения (1) и (2)). Итогом данного этапа является количественное описание адсорбции и десорбции, образования двумерных твердых растворов и поверхностных кластеров, формирования многоатомных слоев и частиц фазы сорбата на поверхности свободно перемещающихся частиц сорбента, а также миграции сорбата в объем частиц выбранного сорбента.

3. Исследование роли агломерации

При изучении агломератов частиц с разной пористостью выявляют влияние контактов между частицами, капиллярной конденсации и кристаллизации в порах на функции $K(\theta_j)$, $\Delta F(\theta_j)$ и $\theta_j(y_i)$. Моделируют взаимодействие сорбата со стенками пор, определяют $D_v(x_i, y_i)$ и $K_e(y_i, \theta_j)$ для агломератов.

Результаты работ по изучению кинетики сорбции дисперсной фазой вещества-основы оптимального сорбента и исследованию роли агломерации обобщают в виде кинетических уравнений сорбции типа (1)–(13), в которых исключены произвольные допущения о параметрах элементарных процессов при сорбции отдельными частицами и их агломератами.

4. Определение скорости деградации сорбента

С помощью уравнения (22) определяют интенсивности растворения, фрагментации и химической деградации сорбента в максимально жестких условиях функционирования и находят функции $\beta_{k0}(y_i)$, $\gamma_k(y_i)$ и $G_k(y_i)$. Разрабатывают способы модифицирования сорбента с целью увеличения его химической и механической стойкости.

5. Вычислительный эксперимент

Кинетические уравнения сорбции, дополненные краевыми условиями для всего рассматриваемого интервала параметров $\{y_i\}$ и сформулированные в виде замкнутой краевой задачи решают, как правило, численными методами. Результаты представляют в виде следующих функций:

$$K_e(x_{0i}, y_i, t_k), \tau_{0.9}(x_{0i}, y_i, t_k), \tau_i(x_{0i}, y_i, t_k),$$

где x_{0i} — параметры состояния зерен сорбента до начала его использования, t_k — время, в течение которого предполагается использовать сорбент.

С помощью этих функций можно ответить на вопрос, какие свойства должен иметь исходный сорбент, чтобы можно было считать его оптимальным. На стадии вычислительного эксперимента находят значения $\{x_{0i}\}$.

6. Ближайшая цель поиска

Изложенная выше постадийная процедура реализована пока только для систем, имеющих особенно важное прикладное значение. В основном сорбенты выбирают, считая, что наилучшим является тот, который сорбирует максимально полно, быстро и селективно, а сам может быть извлечен из среды за минимальное время.

Таким условиям удовлетворяет сорбент с зернами дендритной формы, состоящими из сросшихся нитевидных нанокристаллов, формирующих высокопористую текстуру. На поверхности нанокристаллов имеются функциональные группы, способные образовывать с данным сорбатом максимально устойчивые комплексы. При этом структура нанокристаллов такова, что молекулы сорбата могут внедряться в междоузлия с высоким коэффициентом K . Судя по опытным данным, приведенным выше, зерна такого сорбента будут формировать высокопористые фильтрующие слои, характеризующиеся малым сопротивлением потоку среды, большой скоростью \bar{v}_L и примерно одинаковой доступностью поверхности зерен для сорбата, а также благоприятными условиями для адсорбции молекул сорбата нанокристаллами и диффузии молекул в их объем.

X. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что изучение сорбции находится на пороге нового этапа развития, который можно охарактеризовать как этап визуализации молекул. Имеются основания ожидать, что на этом этапе будет преодолен разрыв между макроскопическим и молекулярным описанием сорбции. К началу данного этапа созданы условия для экспериментального изучения всех элементарных процессов, протекающих на поверхности и в объеме сорбирующих тел. Эти возможности пока не использованы настолько полно, чтобы создать теорию сорбции, способную описать всю совокупность элементарных процессов. Поэтому количественный прогноз поведения сорбентов в широком интервале условий сорбции пока невозможен.

К настоящему времени достигнут уровень детализации описания сорбционного процесса, при котором на основе априорных полуквантитативных оценок «по аналогии» можно составить подробный план накопления информации, достаточной для количественного прогноза поведения сорбента в различных условиях сорбции.

Такой план включает теоретический анализ возможных вариантов реализации сорбционного процесса и накопление недостающих экспериментальных данных. При теоретическом анализе предполагается решение эволюционных уравнений, описывающих изменение состояния сорбента при его синтезе и функционировании, а экспериментальные исследования нацелены на «информационное наполнение» эволюционных уравнений.

Авторы благодарят В.Е.Божевольнова и С.С.Бердонова за активное обсуждение работы и помощь при ее выполнении.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32644).

Литература

1. В кн. *Химическая энциклопедия*. Т. 4. Большая Российская энциклопедия, Москва, 1995. С. 389
2. R.Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, New York, 1995
3. *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*. (Eds A.Dabrowski, V.A.Tertykh). Elsevier, Amsterdam, 1996
4. *Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the 15th International Conference on Fundamentals of Adsorption*. (Ed. M.L.Van Douglas). Kluwer, Boston, 1996
5. L.W.Bruch, M.W.Cole, E. Zaremba. *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*. Oxford University Press, Oxford, 1997
6. *Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes*. (Eds M.Suzuki, M.Okada). Pergamon Press, Oxford, 1997

7. *Gas Separation by Adsorption Processes*. (Ed. R.T.Yang). Word Sci., Singapore, 1997
8. W.J.Thomas, B.Crittenden. *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997
9. W.Rudzinski. *Adsorption at Solid/Liquid Interfaces: Effects of Solid Surface Heterogeneity*. Pol. Acad. Sci., Warsaw, 1997
10. F.Pouquerol, J.Rouquerol, K.Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic, San Diego, 1999
11. *Adsorption and Its Application in Industry and Environmental Protection*. (Ed. A.Dabrowski). Elsevier, Amsterdam, 1999
12. E.W.Muller. In *Proceedings of the 4th International Conference Electron Microscopy. Vol. 1*. Springer-Verlag, Berlin, 1960. P. 820
13. M.K.Aydinol, A.F.Kohan, G.Ceder, K.Cho, J. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, **56**, 1354 (1997)
14. М.Г.Слинько. *Пленарные лекции по химическим реакторам*. Ин-т катализа, Новосибирск, 1996
15. F.Zaera, M.Salmeron. *Langmuir*, **14**, 1312 (1998)
16. J.A.Cunningham, P.V.Roberts. *Water Resour. Res.*, **34**, 1415 (1998)
17. P.Michard, E.Guibal, T.Vincent, P.Le Cloirec. *Microporous Mater.*, **5**, 309 (1996)
18. Г.М.Варшал, И.Ю.Кашеева, С.Д.Крашвахтова, Ю.Холин, А.Тютюнник. *Почвоведение*, 1071 (1998)
19. J.M.Guevremont, D.R.Strongin, M.A.A.Schoonen. *Am. Mineral.*, **83**, 1246 (1998)
20. T.Nakayama, M.Aono. *Phys. Rev. B*, **57**, 1855 (1998)
21. F.Podczek, J.M.Newton, M.B.James. *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 484 (1997)
22. V.P.Ravi, R.V.Jasra, T.S.G.Bhat. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, 173 (1998)
23. N.Sahu, M.K.Arora, S.N.Upadhyay, A.S.K.Sinha. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4682 (1998)
24. И.В. Мелихов. *Журн. физ. химии*, **63**, 476 (1989)
25. L.V.Mikheev. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2347 (1993)
26. В.Ф.Комаров, А.В.Северин, И.В.Мелихов. *Кристаллография*, **45**, 364 (2000)
27. И.В.Мелихов, М.С.Меркулова. *Сокристаллизация*. Химия, Москва, 1975
28. A.Chen, J.Lipkowski. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 682 (1999)
29. И.В.Мелихов. *Журн. физ. химии*, **64**, 1047 (1990)
30. И.В.Мелихов, А.Я.Горбачевский. *Теор. основы хим. технологии*, **24**, 548 (1990)
31. И.В.Мелихов, П.Н.Вабищевич, А.Я.Горбачевский. *Теор. основы хим. технологии*, **25**, 125 (1991)
32. И.В.Мелихов, В.Е.Божевольнов, А.Л.Николаев, С.В.Дорожжин, Э.Д.Козловская. *Журн. физ. химии*, **68**, 425 (1995)
33. T.Hwo, M.Kardar, M.Paczuski. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 441 (1991)
34. G.J.Fleer. *Macromol. Symp.*, (113), 177 (1997)
35. Ю.П.Гупало, А.Д.Полянин, Ю.С.Рязанцев. *Массообмен реагирующих частиц с потоком*. Наука, Москва, 1985
36. Л.П.Холпанов, В.Я.Шкотов. *Гидродинамика и теплообмен с поверхностью раздела*. Наука, Москва, 1990
37. Л.П.Холпанов, В.П.Запорожец, Г.К.Зиберт, Ю.А.Кашицкий. *Математическое моделирование нелинейных термодинамических процессов*. Наука, Москва, 1998
38. Yu.A.Buyevich. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 123 (1997)
39. M.Lesieur. *Turbulence in Fluids*. Kluwer, Dordrecht, 1997
40. P.C.Gaspard. *Scattering Theory and Statical Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998
41. D.G.Grier, C.A.Murray. In *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*. (Eds S.H.Chen, J.S.Huang, P.Taqtaglia). Kluwer, Boston, 1991. P. 145
42. W.Schaertl, H. Sillescu. *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 313 (1993)
43. P.C.Gaspard, M.E.Briggs, M.K.Frasncis, J.V.Sengers, R.W.Gammon, J.R.Dorfman, R.V.Calabrese. *Nature (London)*, **394**, 865 (1998)
44. Yu.V.Pokonova, A.I.Grabovsky. *Fuel Sci. Technol. Int.*, **14**, 909 (1996)
45. S.Ch.Zwetkow. *Chem. Technol.*, **48**, 219 (1996)
46. S.H.Li, J.W.Chen. *J. Hazard. Mater.*, **57**, 193 (1998)
47. P.A.Thompson, M.O.Robbins. *Phys. Rev. A*, **41**, 6830 (1990)
48. P.A.Thompson, S.M.Troian. *Nature (London)*, **389**, 360 (1997)
49. M.Rajae, S.K.F.Karlson, L.Sirovich. *Phys. Fluids*, **7**, 2439 (1995)
50. А.М.Кутепов, А.Д.Полянин, З.Д.Запriansов, А.В.Вязьмин, Д.А.Казенин. *Химическая гидродинамика*, Квантум, Москва, 1996
51. П.А.Сопанова, Е.Ю.Гетоева, С.Г.Рубановская, В.А.Пастухов. *Хим. пром-сть*, (9), 27 (1998)
52. А.М.Кутепов, И.В.Мелихов, А.Я.Горбачевский, А.Г.Чурбанов. *Теор. основы хим. технологии*, **34**, 591 (2000)
53. M.A.Spraid, G.M.Homsy. *Phys. Fluids*, **8**, 460 (1996)
54. В.Л.Зеленко, И.В.Мелихов. *Механика жидкости и газа*, **32**, 89 (1997)
55. И.В.Мелихов, Е.Ф.Симонов, С.С.Бердоносов, В.Е.Божевольнов, А.А.Ведерников. *Рос. хим. журн.*, **40**, 5 (1997)
56. И.В.Мелихов, А.А.Ведерников, Е.Ф.Симонов, С.С.Бердоносов. *Докл. АН*, **346**, 197 (1996)
57. Е.Ф.Симонов, А.А.Ведерников, И.В.Мелихов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **37**, 166 (1996)
58. И.В.Мелихов, Е.Ф.Симонов, В.Е.Божевольнов. *Журн. физ. химии*, **72**, 2300 (1998)
59. И.В.Мелихов, Е.Ф.Симонов, А.А.Ведерников. *Журн. физ. химии*, **72**, 2307 (1998)
60. И.В.Мелихов, А.А.Ведерников. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **36**, 26 (1995)
61. M.L.Cowan, J.H.Page, D.A.Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 453 (2000)
62. P.N.Segre, F.Liu, P.Umbanhowar, D.A.Weitz. *Nature (London)*, **409**, 594 (2001)
63. И.В.Мелихов, В.Г.Печников. *Журн. физ. химии*, **44**, 2239 (1970)
64. И.В.Мелихов, Д.Г.Бердоносова, Е.В.Бурлакова, В.И.Коробков. *Радиохимия*, **20**, 321 (1978)
65. В.Л.Зеленко, И.В.Мелихов, Ю.Н.Орлов, В.М.Подкопов. *Коллоид. журн.*, **55**, 120 (1993)
66. Н.Б.Урьев. В кн. *Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов*. Химия, Москва, 1988. С. 126
67. Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **60**, 662 (1998)
68. E.van der Aerschot, J.Mewis. *Colloids Surf.*, **69**, 15 (1992)
69. A.D.Dinsmore, J.C.Crocker, A.G.Yodh. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **3**, 5 (1998)
70. M.Li, K.K.Wong, S.Mann. *Chem. Mater.*, **11**, 23 (1999)
71. D.L.Koch, E.S.G.Shagfeh. *J. Fluid Mech.*, **224**, 276 (1991)
72. M.P.Brenner. *Phys. Fluids*, **11**, 754 (1999)
73. H.A.Makse, S.Havlin, P.R.King, H.E.Stanley. *Nature (London)*, **386**, 379 (1997)
74. M.Shams, G.Ahmadi, H.Rahimzadeh. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 6097 (2000)
75. P.Wojtaszczyk, J.B.Avalos. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 754 (1998)
76. M.R.Sørensen, M.Brandbyge, K.W.Jacobsen. *Phys. Rev. B*, **57**, 3283 (1998)
77. H.Ohnishi, Y.Kondo, K.Takayanagi. *Nature (London)*, **395**, 780 (1998)
78. J.Ph.Chancellier, M.Cohen De Lara, C.Joannis, F.Pacard. *Water Res.*, **31**, 1847 (1997)
79. D.A.White, N.Verdone. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2213 (2000)
80. П.В.Перепелкин, В.М.Старов, А.Н.Филиппов. *Коллоид. журн.*, **54**, 139 (1992)
81. С.И.Васин, В.М.Старов, А.Н.Филиппов. *Коллоид. журн.*, **58**, 307 (1996)
82. F.Maeda, Y.Watanabe. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Spec. Issue V*, **88–89**, 779 (1998)
83. T.A.Jung, R.R.Schlittler, J.K.Gimzewski. *Nature (London)*, **386**, 636 (1997)
84. P.Sautet, C.Joachim. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 387 (1992)
85. M.Dzugutov. *Eur. Lett.*, **31**, 95 (1995)
86. M.Dzugutov. *Nature (London)*, **381**, 137 (1996)
87. A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, K.I.Zamaraev. *Catal. Lett.*, **24**, 271 (1994)
88. V.Blanchet, A.Stolow. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4371 (1998)

89. N.S.Marinkovic, J.X.Wang, J.S.Marinkovic, R.R.Adzic. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 139 (1999)
90. W.K.Kim, J.Ree, H.K.Shin. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 411 (1999)
91. А.Л. Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
92. J.C.Dunphy, M.Rose, S.Behler, D.F.Ogletree, M.Salmeron. *Phys. Rev. B*, **57**, R12705 (1998)
93. H.Brune, G.S.Bales, J.Jacobsen, C.Boragno, K.Kern. *Phys. Rev. B*, **60**, 5991 (1999)
94. V.Chan, S.E.McKenzie, S.Surrey, P.Fortina, D.J.Graves. *J. Colloid Interface Sci.*, **203**, 197 (1998)
95. J.Wang, G.Rivas, J.R.Fernandes, M.Jiang, J.L.L.Paz, R.Waymire, T.W.Nielsen, R.C.Getts. *Electroanalysis*, **10**, 553 (1998)
96. K.Nakajima, T.Hashizume, S.Heike, S.Watanabe, T.Ikechara, Y.Wada, T.Nishi. *Sci. Rep. Res. Inst. Tokohu Univ. A*, **44**, 71 (1997)
97. T.Hjelt, S.Hernmighaus, T.Ala-Nissila, S.C.Ying. *Phys. Rev. E*, **57**, 1864 (1998)
98. R.F.Xiao, J.I.D.Alexander, F.Rosenberger. *J. Cryst. Growth*, **109**, 43 (1991)
99. С.А.Кукушкин, А.В.Осипов. *Хим. физика*, **15**, 5 (1996)
100. T.Ito. *Recent Res. Dev. Appl. Phys.*, **1**, 149 (1998)
101. T.R.Mattsson, G.Wahnstroem, L.Bengtsson, B.Hammer. *Phys. Rev. B*, **56**, 2258 (1997)
102. Е.Д.Щукин. *Коллоид. журн.*, **60**, 709 (1998)
103. K.Uosaki, R.Yamada. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4090 (1999)
104. Ch.Stuhlmann, Z.Park, Ch.Bach, K.Wandelt. *Elektrochim. Acta*, **44**, 993 (1998)
105. V.Palermo, F.Biscarini, C.Zannoni. *Phys. Rev. E*, **57**, R2519 (1998)
106. E.J.Sullivan, D.B.Hunter, R.S.Bowman. *Clays. Clay Miner.*, **45**, 42 (1997)
107. R.Sharma. *ACS Symp. Ser.*, **615**, 1 (1995)
108. S.Mann, J.P.Cleveland, H.E.Gaub, G.D.Stucky, P.K.Hansma. *Langmuir*, **10**, 4409 (1994)
109. T.Zhang, R.E.Marchant. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 419 (1996)
110. N.B.Holland, Y.Qui, R.E.Marchant. *Nature (London)*, **392**, 799 (1998)
111. K.Yase, M.Yamanaka, T.Sasaki. *J. Crystal Growth*, **118**, 348 (1992)
112. E.Herrero, S.Glazier, H.D.Abruna. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9825 (1998)
113. D.Vollhardt. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, 19 (1999)
114. A.Gichuhi, B.E.Boone, U.Demir, C.Shannon. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6499 (1998)
115. P.B.Miranda, Lei Xu, Y.R.Shen, M.Salmeron. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5876 (1998)
116. A.Marmier, P.N.M.Hoang, S.Picaud, C.Girardet, R.M.Lynden-Bell. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3245 (1998)
117. S.Tan, A.Ghazali, J.C.S. Levy. *Surf. Sci.*, **392**, 163 (1997)
118. F.T.Arce, M.E.Vela, R.C.Salvarezza, A.J.Arvia. *Langmuir*, **14**, 7203 (1998)
119. M.Taskinen, M.Sopanen, H.Lipsanen, J.Tulkki, T.Tuomi, J.Ahopelto. *Surf. Sci.*, **376**, 60 (1997)
120. D.Robba, D.M.Ori, P.Sangalli, G.Chiaarello, L.E.Depero, F.Parmigiani. *Surf. Sci.*, **380**, 311 (1997)
121. H.L.Meyerheim, H.Zajonz, W.Moritz, I.K.Robinson. *Surf. Sci.*, **381**, 1551 (1997)
122. V.G.Zavodinsky, I.A.Kuyanov, E.N.Chukurov. *Eur. Phys. J. B*, **6**, 273 (1998)
123. G.T.A.Kovacs. *Micromachined Transducers*. McGraw-Hill, Boston, 1998
124. A.Hierlemann, A.J.Ricco, K.Bodenhofer, A.Dominik, W.Gopel. *Anal. Chem.*, **72**, 3696 (2000)
125. В.Ш.Мамлеев, П.П.Золотарев, П.П.Гладышев. *Неоднородность сорбентов (феноменологические проблемы)*. Наука, Алма-Ата, 1989
126. И.В.Мелихов, Ж.Вукович, Б.Д.Небылицин. *Журн. физ. химии*, **46**, 1952 (1972)
127. И.В.Мелихов, Ж.Вукович. *Радиохимия*, **15**, 469 (1973)
128. А.В.Лукашин, С.В.Калинин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **369**, 781 (1999)
129. M.Eddaoudi, H.Li, O.M.Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1391 (2000)
130. J.S.Seo, D.Whang, H.Lee, S.I.Jun, J.Oh, Y.J.Jeon, K.Kim. *Nature (London)*, **404**, 982 (2000)
131. M.S.P.Sansom, I.H.Shrivastawa, K.M.Ranatunga, G.R.Smith. *Trends Biochem. Sci.*, **25**, 368 (2000)
132. J.Marti, M.C.Gordillo. *Phys. Rev. E*, **64**, 21504 (2001)
133. G.Hummer, J.C.Rasaiah, J.P.Noworyta. *Nature (London)*, **414**, 188 (2001)
134. J.Yang, B.Volesky. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**, 355 (1996)
135. H.Van Keulen, J.G.Hollander, J.A.M.Smit. *Colloid Interface Sci.*, **185**, 119 (1997)
136. G.R.Newkome, C.N.Moorefield, F.Voegtle. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*. VCH, Weinheim, 1996
137. П.П.Золотарев. *Рос. хим. журн.*, **42**, 106 (1998)
138. J.Karger, D.M.Ruthven. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. Wiley, New York, 1992
139. Н.П.Осипович, Е.А.Стрельцов. *Электрохимия*, **36**, 5 (2000)
140. M.Fedoroff, J.Jeanjean, J.C.Rouchaud, L.Mazerolles, P.Trocellier, P.Moizeles-Torres, D.J.Jones. *Solid State Sci.*, **1**, 71 (1999)
141. В.К.Бельнов, И.Н.Бекман. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 129 (2000)
142. S.Qiao, X.Hu. *Sep. Purif. Technol.*, **16**, 261 (1999)
143. M.Paderewski, D.Downarowicz. *Inz. Chem. Procesowa.*, **19**, 413 (1998)
144. Ph.Avouris. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 95 (1995)
145. L.Bartels, G.Meyer, K.-H.Rieder. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 697 (1997)
146. S.M.Bezrukov, I.Vodyanoy. *Biophys. J.*, **64**, 16 (1993)
147. S.M.Bezrukov, I.Vodyanoy, V.A.Parsegian. *Nature (London)*, **370**, 279 (1994)
148. T.W.Fishlock, A.Oral, R.G.Egdell, J.B.Pethica. *Nature (London)*, **404**, 743 (2000)
149. D.D.Do, X.J.Hu. *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2119 (1993)
150. S.K.Bhatia. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1377 (1997)
151. И.С.Родзивилова, Г.П.Овчинникова, Н.Н.Бух, С.Е.Артеменко. В кн. *Теоретические основы сорбционных процессов. Материалы 3 национального симпозиума*. Москва, 1997. С. 16
152. Q.Luo, J.D.Andrade. *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 104 (1998)
153. Л.Д.Аснин, А.А.Федоров, Ю.С.Чекрышкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 175 (2000)
154. А.В.Твардовский, А.А.Фомкин. В кн. *Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах. Материалы 5 Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. Т. 5*. Москва, 1999. С. 5
155. P.Raje, N.G.Pinto. *J. Chromatogr. A*, **796**, 141 (1998)
156. S.C.Kwon, D.I.Song, Y.W.Jeon. *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 1981 (1998)
157. M.Pedersen, M.-L.Bocquet, P.Sautet, L.Egsgaard, I.Stendsgaard, F.Besenbacher. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 403 (1999)
158. S.K.Poznyak, V.I.Pergushov, A.I.Kokorin, A.I.Kulak, C.W.Schlapfer. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1308 (1999)
159. J.F.Diaz, K.J.Balkus, F.Bedioui, K.L.Kurshev. *Chem. Mater.*, **9**, 61 (1997)
160. Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин. *Хелатообразующие сорбенты*. Наука, Москва, 1984
161. Г.В.Мясоедова, Н.П.Молочникова, Л.В.Лилеева, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **41**, 456 (1999)
162. A.Denizli, M.Kosakulak, E.Diskin. *J. App. Polym. Sci.*, **68**, 373 (1998)
163. A.P.Gupta, P.K.Varshney. *React. Funct. Polym.*, **31**, 111 (1996)
164. S.D'Addato, P.Bailey, J.M.G.Thornton, D.A.Evans. *Surf. Sci.*, **377-379**, 233 (1997)
165. J.Eng, K.Raghavachari, L.M.Struck, Y.J.Chabai, B.E.Bent, M.M.Banaszak-Holl, F.R.McFeely, A.M.Michaels, G.W.Flynn, S.B.Christman, E.E.Chaban, G.P.Williams, K.Radermacher, S.Mantl. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8680 (1998)
166. A.Allouche. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10223 (1998)
167. P.Raybaud, J.Hafner, G.Kresse, H.Toulhoat. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1481 (1998)
168. X.Yin, A.Fahmi, H.Han, A.Endou, S.S.Ch.Ammal, M.Kubo, K.Teraishi, A.Miyamoto. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3218 (1999)
169. Т.М.Домрачева, Ю.В.Новаковская, А.А.Кубасов, Н.Ф.Степанов. *Журн. физ. химии*, **73**, 1249 (1999)
170. T.Saito, G.Kyoano, M.Misono. *Chem. Lett.*, 1075 (1998)

171. S.Feyter, P.C.M.Grim, J.Van Esch, R.M.Kellog, B.L.Feringa, F.C.De Schryver. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8981 (1998)
172. K.-U.Goss, R.P.Schwarzenbach. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2025 (1998)
173. И.А.Коршунов, Л.Г.Пахомов. *Радиохимия*, **11**, 132 (1969)
174. A.Rathna, K.I.Chandrase. *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 217 (1993)
175. В.И.Жуков. *Журн. структурн. химии*, **38**, 554 (1997)
176. *Современная кристаллография. Т. 1*. Наука, Москва, 1984
177. Б.А.Никитин. *Избранные труды*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1956
178. F. A.Trumbor. *Bell Syst. Tech. J.*, **39**, 205 (1960)
179. R.M.Watwe, B.E.Spiewak, R.D.Cortright, J.A.Dumesic. *J. Catal.*, **180**, 184 (1998)
180. R.Miotto, G.P.Srivastava, A.C.Ferraz. *Phys. Rev. B*, **58**, 7944 (1998)
181. S.M.Zicovich-Wilson, R.Dovesi, A.Corma. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 988 (1999)
182. J.L.E.Reubsaet, K.Jinno. *TRAC: Trends Anal. Chem.*, **17**, 157 (1998)
183. S.K.Poole, C.F.Poole. *Anal. Commun.*, **33**, 353 (1996)
184. А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 681 (2000)
185. K.S.Smirnov, F.Thibault-Starzyk. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8595 (1999)
186. J.U.Keller, F.Dreisbach, H.Rave, R.Staudt, M.Tomalla. *Adsorption*, **5**, 199 (1999)
187. Ю.К.Товбин, Е.В.Вотьяков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 605 (2000)
188. L.E.C.Detorre, E.J.Bottani. *Colloids Surf.*, **116**, 285 (1996)
189. K.Wang, S.Qiao, X.Hu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 527 (2000)
190. J.A.Ritter, S.A.Al-Muhtaseb. *Langmuir*, **14**, 6528 (1998)
191. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 277 (1999)
192. Б.Б.Дамаскин, О.А.Батурина. *Электрохимия*, **35**, 1348 (1999)
193. D.Muller, M.Malmsten, B.Bergentstahl, J.Hessing, J.Olijve, F.Mori. *Langmuir*, **14**, 3107 (1998)
194. N.M.Markovic, B.N.Grgur, C.A.Lucas, P.N.Ross. *Electrochim. Acta*, **44**, 10009 (1998)
195. N.C.Dutta, T.Iwasaki, Y.Onodera, H.Hayashi, T.Nagase. *Chem. Lett.*, 973 (1999)
196. S.Chitra, P.Sasidhar, K.B.Lal, J.Ahmed. *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 1107 (1998)
197. K.Hadjiivanov, H.Knözinger. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10936 (1998)
198. K.Esumi, K. Ishiduki. *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **70**, 173 (1997)
199. S.Al-Asheh, Z.Duvnjak. *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 1303 (1998)
200. J.C.White, J.J.Pignatello. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4292 (1999)
201. F.Adekola, M.Fedoroff, S.Ayrault, C.Loos-Neskovic, E.Garnier, L.-T.Yu. *J. Solid State Chem.*, **132**, 399 (1997)
202. A.Ghosh-Dastidar, S.Mahuli, R.Agnihotri, L.-S.Fan. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 447 (1996)
203. Б.А.Величко, Э.А.Рудак, И.Райчевич. *Экология промышленного производства*, (2), 31 (1995)
204. А.Ф.Селиверстов, Б.Г.Ершов, С.В.Сафонова. *Журн. прикл. химии*, **70**, 148 (1997)
205. Y.Madrid, M.E.Barrio-Cordoba, C.Camara. *Analyst*, **123**, 1593 (1998)
206. K.H.Chu, M.A.Hashim, S.M.Phang, V.B.Samuel. *Water. Sci. Technol.*, **35**, 115 (1997)
207. R.Xu, Y.Tang, J.Wang, H.Yang. *Chin. J. Environ. Sci.*, **19**, 72 (1998)
208. A.Vecchio, C.Finoli, D.Di Simine, V.Andreoni. *Fr. J. Anal. Chem.*, **361**, 338 (1998)
209. З.Р.Ульберг, М.Г.Марочко, А.Г.Савкин, Н.В.Перцов. *Коллоид. журн.*, **60**, 836 (1998)
210. L.F.Schultz, T.M.Young, R.M.Higashi. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 1710 (1998)
211. Y.S.Ho, G.McKay. *Process Biochem.*, **34**, 451 (1999)
212. S.Al-Asheh, Z.Duvnjak. *Water Qual. Res. J. Can.*, **34**, 481 (1999)
213. *Biosorbents Metallic Ions*. (Eds J.Wase, C.Forster). Taylor and Francis, London, 1997
214. S.Lin, G.D.Rayson. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1488 (1998)
215. M.M.Figueira, B.Volesky, H.J.Mathieu. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1840 (1999)
216. Ю.И.Сухарев, Ю.В.Егоров. *Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы*, **5**, 2159 (1969)
217. L.Ye, O.Ramstrom, K.Mosbach. *Anal. Chem.*, **70**, 2789 (1998)
218. В.Н.Беляков, Ю.С.Дзязько, К.А.Каздобин. *Укр. хим. журн.*, **62**, 18 (1996)
219. В.Н.Беляков, Ю.С.Дзязько. *Укр. хим. журн.*, **64**, 15 (1998)
220. N.Mingo, F.Flores. *Thin Solid Films*, **318**, 69 (1998)
221. А.Л.Николаев, А.Я.Горбачевский, И.В.Мелихов. В кн. *Российская конференция по мембранам и мембранным технологиям. Мембраны-95*. Москва, 1995. С. 134
222. А.Л.Николаев, Д.С.Чичерин, В.А.Синани, О.В.Ноа, И.В.Мелихов, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения*, **43**, 27 (2000)
223. С.А.Мечковский, А.И.Лесникович, С.А.Воробьева, Ю.В.Заневская, А.Л.Козыревская, Е.В.Молоток. *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2*, 13 (1998)
224. В.В.Стрелко, В.В.Яценко, В.К.Марданенко, В.Г.Мильграндт. *Журн. прикл. химии*, **71**, 1295 (1998)
225. J.John, F.Sebesta, A.Mott. *Radiochim. Acta*, **78**, 131 (1997)
226. R.Ma, Q.Wu. *Chem. Res. Chin Univ.*, **14**, 76 (1998)
227. S.G.Deng, Y.S.Lin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1429 (1996)
228. F.C.Grozema, Y.A.Berlin, L.D.Siebbeles. *Int. J. Quantum Chem.*, **75**, 1009 (1997)
229. D.Porath, A.Bezryadin, S.de Vries, C.Dekker. *Nature (London)*, **403**, 635 (2000)
230. J.Jortner, M.Bixon, T.Langenbacher, M.E.Michel-Beyerle. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **95**, 12759 (1998)
231. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, Б.Р.Шуб. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 37 (1997)
232. В.С.Стипе, М.А.Резали, W.Хо. *Science*, **280**, 1732 (1998)
233. Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Б.Р.Шуб. *Успехи химии*, **70**, 715 (2001)
234. J.Gaudio, H.J.Lee, W.Хо. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8479 (1999)
235. L.J.Laughon, W.Хо. *Phys. Rev. B*, **60**, R8525 (1999)
236. М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 104 (2000)
237. А.А.Демин, К.П.Папукова. *Журн. прикл. химии*, **73**, 844 (2000)
238. R.B.Slimane, J.Abbosian. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1338 (2000)
239. Г.П.Карзов, Б.З.Марголин, В.А.Швецова. *Физико-механическое моделирование процессов разрушения*. Политехника, Санкт-Петербург, 1993
240. А.П.Иванов. *Динамика систем с механическими соударениями*. Международная программа образования, Москва, 1997
241. С.Ю.Вавилова, Н.Н.Пророкова, Ю.Л.Калинников. *Текстиль химия*, (3), 49 (1998)
242. В.М.Вареченский. *Журн. прикл. химии*, **72**, 72 (1999)

**SORPTION MECHANISM AND PREDICTION OF SORBENT BEHAVIOUR
IN PHYSICOCHEMICAL SYSTEMS****I.V.Melichov, D.G.Berdonosova, G.I.Sigeikin***Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University**Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–0283**Interdepartmental Centre of Analytical Research at the Prezidium of the Russian Academy of Sciences
5, Ul. Dm.Ul'yanova, 117333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–8825*

The possibility of quantitative and semiquantitative prediction of sorbent behaviour in various physicochemical systems is considered. The attention is focused on the study of elementary processes on various sites of the sorbent grain surface. It is noted that the level of description of sorption processes based on semiquantitative estimates achieved to date allows one to gain information sufficient for a posteriori prediction of the sorption kinetics and the sorption equilibrium. The possibility of sorption by both a separate sorbent grain and grain agglomeration are analysed. Specific features of sorption processes involving biosorbents are considered. Stages of the selection of the sorbent optimal for a given system are described.

Bibliography — 242 references.

Received 2nd July 2001