

Федеральное агентство по образованию  
ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

Л. М. Димова, Г. И. Смирнов

**ФОСФАТЫ МЕТАЛЛОВ – ИОНООБМЕННИКИ  
ПРИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКЕ СОЛЕЙ**

Учебно-методическое пособие



УДК 661.183.12

ББК 24.125я73

Д46

**Печатается по решению научно-методического совета  
Иркутского государственного университета**

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. кафедры металлургии цветных металлов  
ИрГТУ, заслуженный деятель науки России *Г. Г. Минеев*  
канд. хим. наук, доц. кафедры аналитической химии ИГУ  
*Г. Н. Королева*

**Димова Л. М.**

**Д46**

Фосфаты металлов – ионообменники при глубокой очистке солей : учеб.-метод. пособие / Л. М. Димова, Г. И. Смирнов. – Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. – 96 с.

Пособие содержит тематические разработки по основным разделам курсов «Неорганические ионообменники» и «Новые перспективные неорганические материалы», включая планы семинарских занятий и лабораторные работы.

Предназначено для студентов 4-го курса и магистров химического факультета.

Библиогр. 216 назв. Ил. 15. Табл. 24.

УДК 661.183.12

ББК 24.125я73

\*\*\*\*\*

*Учебное издание*

**Димова Людмила Михайловна, Смирнов Геннадий Иванович  
ФОСФАТЫ МЕТАЛЛОВ – ИОНООБМЕННИКИ ПРИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКЕ СОЛЕЙ**

Подготовила к печати: Г. А. Никифорова

Дизайн обложки: М. Г. Яскин

Темплан 2009. Поз. 18.

Подписано в печать 14.04.2008. Формат 60х90 1/16. Печать трафаретная.

Уч.-изд. л. 4,1. Усл. печ. л. 5,6. Тираж 50 экз. Заказ 35.

Издательство Иркутского государственного университета

664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36

\*\*\*\*\*

© Димова Л. М., Смирнов Г. И., 2009

© ГОУ ВПО «Иркутский государственный  
университет», 2009

# Оглавление

Введение .....	4
1. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ .....	6
1.1. Способы глубокой очистки .....	6
1.2. Сорбционные процессы на основе фосфатов элементов IV группы .....	11
1.2.1. Ионнообменные свойства неорганических сорбентов .....	11
1.2.2. Кинетика и термодинамика .....	19
1.2.3. Взаимопревращения ионнообменных фаз .....	26
2. ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТА ОЛОВА ДЛЯ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ .....	34
2.1. Оптимизация условий синтеза аморфного фосфата олова .....	35
2.2. Синтез фосфата олова различной степени упорядоченности .....	41
3. СОРБЦИЯ ИОНОВ НА ГИДРОФОСФАТЕ ОЛОВА .....	50
3.1. Ионнообменное равновесие с использованием математического моделирования .....	50
3.1.1. Моделирование и оценка надежности полученных результатов .....	50
3.1.2. Концентрирование ионов щелочных металлов .....	52
3.1.3. Разделение ионов при глубокой очистке солей .....	58
<i>Вопросы к семинару</i> .....	66
3.2. Ионнообменные равновесия на основе физико-химического моделирования .....	66
3.2.1. Процессы концентрирования ионов .....	67
3.2.2. Разделение ионов калия и натрия .....	72
3.3. Экспериментальная проверка результатов сорбции ионов .....	76
Список использованной литературы .....	81

## Введение

В литературе наблюдается нарастающий интерес к малотоннажной химии, получению чистых и сверхчистых материалов специального назначения, во многом определяющих современный уровень науки и техники. Отмеченное в полной мере относится к производству солей щелочных металлов особой чистоты, кристаллы из которых широко применяются в акустической и оптической технике, в различных областях для регистрации ионизирующих излучений, создания силовых лазерных систем и световодов.

В нашей стране для получения таких кристаллов производят соли квалификации особой чистоты – хлорид натрия, иодид натрия, хлорид калия, бромид калия, иодид цезия, а также фториды некоторых щелочных металлов [1].

В последние годы ввиду бурного развития ядерной физики, физики высоких энергий, физики твердого тела и использования ионизирующих излучений в химии, биологии, медицине, астрофизике, геологии существенно выросла роль сцинтилляционных детекторов. В России наиболее широкое применение нашли сцинтилляционные детекторы на основе иодида натрия [2].

Оценивая мировой уровень сцинтилляционной продукции, можно отметить следующее. Ассортимент таких материалов, выпускаемых за рубежом, достаточно широк. Так, одна из старейших фирм США «Harahaw Chemical Co» из галогенидов щелочных металлов для этих целей выпускает иодид натрия, иодид цезия, а также фторид цезия, иодид лития, хлорид таллия, иодид калия [3]. Однако иодид натрия также является основным материалом производства сцинтилляционных детекторов.

При глубокой очистке галогенидов щелочных металлов, удовлетворяющих требованиям для выращивания монокристаллов, значительную сложность представляет, естественно, выделение близких по свойствам к основной соли элементов, прежде всего других элементов I группы Периодической системы. Так, при получении иодида натрия для сцинтилляционных монокристаллов наиболее трудно удалить микроколичества калия. По действующим техническим условиям содержание калия в этом продукте не должно превышать  $(2-5)10^{-4}$  %, в то время как присутствие других примесей лимитируется в основном на уровне  $10^{-5}-10^{-6}$  %. Повышенное со-

держание калия вызывает увеличение собственного фона и инерционность люминесценции [4].

Технология глубокой очистки иодида натрия для сцинтилляционных монокристаллов основана на применении процесса кристаллизации из водных растворов и характеризуется низким выходом очищенной соли, многостадийностью, периодичностью и применением ручного труда.

Проблема глубокого разделения щелочных элементов, в том числе выделения микроколичеств калия из иодида натрия, может быть решена на принципиально новом уровне сорбционными методами с использованием в качестве сорбентов неорганических ионообменных материалов, в частности фосфата олова [5].

Фосфаты элементов IV группы Периодической системы характеризуются высокой селективностью и химической устойчивостью и поэтому их использование в технологии получения особо чистых солей весьма перспективно. При этом упрощается технологическая схема, увеличивается прямой выход очищаемой соли, сокращается продолжительность технологического цикла, исключается ряд энерго- и трудоемких операций, проще решаются экологические вопросы.

# 1. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 1.1. Способы глубокой очистки

Для очистки неорганических веществ применяются методы, основанные на различии в химических и физико-химических свойствах основной соли и примесей [6; 7]. Выбор способов определяется свойствами очищаемого вещества, чистотой требуемой степени и способом синтеза целевого продукта. Наиболее полно известны способы синтеза и глубокой очистки галогенидов щелочных металлов, они представлены в обзорах [1; 8].

*Осадительные методы.* Примеси щелочноземельных и тяжелых металлов в растворах галогенидов щелочных элементов часто осаждают в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов, фосфатов и других малорастворимых соединений [9–11]. Метод позволяет снизить содержание щелочноземельных металлов до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  %, а тяжелых до  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  %. Этот способ может сопровождаться процессами соосаждения, например, при удалении актинидов, содержание которых возможно снизить до  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  %.

*Кристаллизационные методы.* Эффективная очистка от неизоморфных примесей, в том числе органических, достигается кристаллизационными методами, так как многие примеси при переходе из жидкой фазы в твердую имеют благоприятные коэффициенты распределения [6; 10–15]. При кристаллизации натрия хлористого, калия хлористого, калия бромистого из водных растворов коэффициенты распределения для многих систем имеют значения меньше единицы, за исключением примесей магния, кальция, свинца в калии хлористом, и поэтому большинство из примесей концентрируется в маточном растворе [14–15]. Обычно технологические схемы получения веществ особой чистоты включают одну или несколько стадий кристаллизации из водного раствора. Концентрацию неизоморфных примесей в галогенидах щелочных металлов при однократной кристаллизации можно снизить на 1,5–2 порядка. При очистке йодистого натрия проводят две кристаллизации. При этом содержание калия удается снизить до  $(4–6) \cdot 10^{-4}$  % после первой и до  $2 \cdot 10^{-4}$  % – после второй кристаллизации. Однако выход соли на ка-

ждой операции составляет не более 60 %, и этот фактор является существенным недостатком способа.

Более экономичным с этой точки зрения является направленная кристаллизация расплавов и кристаллогидратов галогенидов щелочных металлов. В работах [16–19] приведены данные по распределению примесей при кристаллизации расплавов. Для большего числа примесей коэффициенты распределения имеют значения менее 0,5. Наиболее трудно удаляемыми примесями являются рубидий, кальций, стронций. Более высокая степень разделения достигается при многократной направленной кристаллизации, например, при зонной травке [20; 21]. С использованием этого метода удается очистить соли даже от таких примесей, коэффициенты распределения которых близки к единице.

Для глубокой очистки водно-солевых систем определенными преимуществами обладает метод направленной кристаллизации смесей эвтектического состава [22; 23].

В работе [22] показано, что коэффициенты распределения примесей различной природы составляют величины 0,1–0,01, т. е. многие из них эффективно отгесняются фронтом кристаллизации. Преимуществом метода является возможность снижения таких трудноразделяемых примесей, как другие щелочные элементы, кислородосодержащие анионы и органические вещества.

При направленной кристаллизации кристаллогидратов галогенидов щелочных металлов получены также весьма низкие значения коэффициентов распределения [24]. Например, коэффициенты распределения  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  при кристаллизации  $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составили значения соответственно 0,024; 0,016; 0,069; 0,024; 0,090 и 0,020.

*Дистилляция.* Получение особо чистых солей возможно путем применения вакуумной дистилляции, основанной на различии в составах жидкой и паровой фаз [25; 26]. Метод обеспечивает снижение в получаемом продукте многих примесей, за исключением меди. С целью повышения степени очистки от меди добавляют сульфид натрия, который связывает медь в устойчивое малолетучее соединение при 700–800 °С. Однако и этот прием не обеспечивает требуемой глубины очистки от примеси.

*Экстракционные методы.* Способность щелочных металлов образовывать комплексные соединения весьма ограничена. Исполь-

зую это свойство, они достаточно легко могут быть очищены от других многовалентных металлов-примесей. Концентрирование же и особенно разделение щелочных металлов экстракцией весьма затруднительно [27; 28].

В настоящее время для разделения близких по химическим свойствам элементов внимание исследователей привлекают макроциклические соединения типа краун-эфиров и криптанов [29; 30]. Специфические селективные свойства этих соединений обусловлены способностью образовывать комплексы с щелочными металлами с включением извлекаемого катиона во внутреннюю полость макроцикла, причем криптанды образуют трехмерные комплексы включения.

Известно немало работ по экстракционному разделению и концентрированию щелочных металлов этими реагентами, однако отсутствуют данные по получению солей щелочных металлов особой чистоты.

В целом при рассмотрении экстракционных методов следует учитывать возможность попадания органики в очищаемую соль.

*Адсорбционные методы.* Высокие избирательные свойства по отношению к катионам многовалентных элементов при сорбции их из солей щелочных металлов проявляют активированные угли. Для очистки иодида натрия использовали обеззоленные активированные угли БАУ и СКТ и приготовленные на их основе окисленные угли [31]. Метод очистки углями обеспечивает глубокую очистку от магния, кальция, бария, алюминия, меди, железа, свинца, марганца.

Сорбционный метод очистки иодида натрия от примесей калия и рубидия на окисленном угле СКТ-О с использованием в качестве растворителя метанола обеспечивает получение наиболее высоких коэффициентов разделения [32]. Наряду с поглощением калия и рубидия при этом происходит очистка иодида натрия от примесей тяжелых металлов до содержания  $(1-3) \cdot 10^{-6}$  % по каждому элементу.

К недостаткам метода следует отнести невысокую концентрацию иодида натрия в очищаемом растворе до 0,5 моль/л, причем с увеличением содержания иодида натрия емкость по калию заметно уменьшается, а также недостаточную глубину очистки от калия – в растворе после сорбции содержится  $(2,5-5) \cdot 10^{-4}$  % калия.

Эффективность применения активированных углей в растворах электролитов повышается в присутствии комплексообразовате-

лей тетрафенилбората натрия, дитизона, диметилглиоксима, оксихинолина, нанесенных на уголь или вводимых в очищаемый раствор, который пропускают через колонку с углем. Данный метод позволяет извлекать микропримеси из насыщенных по макрокомпоненту растворов [33–35].

Для очистки йодистого натрия от элементов сероводородной группы предложено применение диэтилдитиокарбомата натрия с последующей очисткой от образовавшихся карбоматов металлов и избытка комплексообразователя активированным углем или другим сорбентом.

Рассмотренные адсорбционные методы характеризуются недостаточной эффективностью по разделению щелочных металлов и, прежде всего, при выделении микроколичеств калия из соли натрия, или их применение связано с внесением углеродсодержащих примесей.

*Ионообменные методы.* Как известно, возможности использования ионообменных смол для получения особо чистых солей ограничены, поскольку они содержат медь и железо, следы которых удалить сложно. Большим достижением в этом направлении является выпуск химически устойчивых ионитов, но даже лучшие их марки приходится дополнительно очищать от железа, меди и свинца. Кроме того, для смол коэффициенты разделения по отношению ко многим группам элементов крайне низки. Снизить содержание калия в иодиде натрия до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  % можно, используя катионит КУ-2х20 в натриевой форме. Но в данном случае в качестве исходных растворов рекомендованы слабо концентрированные 2–2,5%-ные растворы иодида натрия.

Для глубокой очистки солей галогенидов щелочных металлов представляет интерес применение макропористых полиамфолитов, содержащих аминогруппы и группы фосфорных кислот и обладающих высокими комплексообразующими свойствами и специфической селективностью сорбции. В работе [36] исследованы сорбционные свойства полиамфолитов ПА-I и ПА-12-10Т. Установлено, что эти иониты хорошо сорбируют кобальт, никель, марганец, медь, цинк и железо при сорбции из хлоридных растворов. Однако отсутствуют сведения о поведении при этом калия, и не исследована сорбция металлов-примесей из иодидных растворов.

Рассмотренные выше недостатки ионообменных смол, и прежде всего их низкая селективность к ионам щелочных металлов в водных растворах, явились причиной, побудившей исследователей приступить к изучению свойств неорганических сорбентов.

В качестве неорганических ионитов для разделения щелочных элементов исследованы алюмосиликаты, оксиды и гидроксиды металлов, соли гетерополикислот, ферроциониды. Многие из них обладают повышенной селективностью к определенным ионам щелочных металлов [37; 38].

Следует отметить, что исследователи, как правило, уделяют большее внимание вопросам применения неорганических ионитов для разделения тяжелых щелочных металлов. Количество работ, посвященных использованию неорганических ионитов для глубокой очистки галогенидов щелочных металлов от калия и других примесей, незначительно. Поэтому очевидна целесообразность проведения исследований, связанных с оценкой ионитов разного состава и структуры. С этой целью изучено примерно сто образцов неорганических ионообменников, и в результате для выделения микроколичеств калия при получении иодида натрия особой чистоты предложен способ с использованием в качестве сорбента фосфата олова [39; 40]. Для повышения химической устойчивости фосфата олова в растворах иодида натрия ионит следует обработать при 300 °С [39].

Предложенный способ очистки галогенидов щелочных металлов на фосфате олова был испытан в производственных условиях, и показана целесообразность реализации его в действующей технологической схеме взамен операции кристаллизации, а также установлена возможность организации на основе этого способа принципиально новой технологии получения соли особой чистоты. При применении ионообменного способа выделения калия из иодида натрия по сравнению с используемой технологией повышается выход готового продукта, сокращается продолжительность технологического цикла, возрастает производительность и улучшаются условия труда.

## 1.2. Сорбционные процессы на основе фосфатов элементов IV группы

### 1.2.1. Ионообменные свойства неорганических сорбентов

В связи с бурным развитием во всем мире атомной промышленности в послевоенный период возникла необходимость в ионообменниках, характеризующихся устойчивостью в зонах высокой радиации при повышенных температурах и хорошими селективными свойствами. Значительные усилия исследователей были посвящены изучению неорганических материалов, в частности фосфатов IV группы [41–55]. Так, Бойд с сотрудниками в 1943 г. показали, что аморфный фосфат циркония можно применять для отделения урана и плутония от продуктов деления [53], а Краус [41] и Амфлет [42] впервые опубликовали данные по исследованию ионного обмена радиоактивных изотопов на таком же сорбенте. В настоящее время получены все фосфаты металлов рассматриваемой группы.

При синтезе аморфных фосфатов металлов, получаемых обычно осаждением из водных растворов фосфорсодержащими реагентами, образуются соединения переменного состава, свойства которых зависят от многих факторов: концентрации и соотношения реагентов, кислотности среды, продолжительности процесса и др. Поэтому при синтезе подобных ионитов для получения соединений с воспроизводимыми свойствами необходимо уделять тщательное внимание каждой стадии процесса [56; 57]. Отмеченная особенность относится вообще ко всем неорганическим ионообменникам, в том числе фосфатам металлов различной степени кристалличности, включая фосфаты вполне сформировавшейся кристаллической структуры.

Исследованию условий синтеза, структуры и ионообменных свойств кристаллических фосфатов посвящено большое количество работ [58–92]. Так, стехиометрическое кристаллическое соединение  $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с размером кристаллов от 0,1 до 10 мкм может быть получено взаимодействием соли металла аморфного состояния в концентрированной фосфорной кислоте при температуре кипения. Более крупные кристаллы выращены гидротермальным способом при температуре 170–200 °С [70]. Новый способ синтеза, основанный на нагревании растворимых фторидных комплексов циркония или титана в фосфорной кислоте, предложен Альберти и Торракка

[85; 86; 93; 94]. Этим способом получены кристаллы размером до 3 мм [94].

Фосфаты металлов различной степени кристалличности исследованы в работах [64; 95–99]. Синтез таких соединений осуществляется обычно обработкой аморфных продуктов фосфорной кислотой при различной ее концентрации, продолжительности и температуре процесса [100; 101].

Интересным представляется вопрос о взаимном соотношении аморфных и кристаллических модификаций фосфатов, хотя по этой проблеме до настоящего времени нет единого мнения. Обычно исследователи изучают образцы со структурой определенной кристаллизации, и только в работах [59; 67; 70; 10; 102] рассмотрены состояния в непрерывном изменении от аморфного до кристаллического. В работе [103] установлено, что аморфная форма является промежуточным метастабильным состоянием между находящимися в растворе  $Zr^{4+}$  и  $HPO_4^{2-}$  и кристаллической структурой  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ .

Ионы  $Zr^{4+}$  в растворе обычно гидратированы шестью молекулами воды, а в  $Zr(HPO_4) \cdot H_2O$  они находятся в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода анионов  $HPO_4^{2-}$ . Таким образом, процесс образования фосфата циркония в координационном смысле можно представить как постепенное замещение во внутренней сфере  $Zr^{4+}$  молекулы воды вершинами тетраэдров  $PO_4^{3-}$ . Причем по мере замещения каждой следующей молекулы воды скорость этого процесса снижается [59]. С упрочнением структуры, состоящей из ионов  $Zr(OH_2)_n^{4+}$  и  $HPO_4^{2-}$ , по мере уменьшения  $n$  становится возможным существование аморфных фосфатов. В конечном счете система  $Me^{4+} - H_3PO_4 - H_2O$  приближается к термодинамически стабильному состоянию  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  кристаллической структуры.

Из фосфатных ионитов наиболее изучен моногидрат двухзамещенного фосфата циркония –  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  [59; 62; 65; 70; 104–106]. Первоначальные представления о его структуре основывались на ошибочном положении о существовании иона циркония в растворах и твердых состояниях. В настоящее время наиболее распространенным мнением по этому вопросу является следующее. Фосфат циркония имеет слоистую структуру. Атомы металла лежат почти в плоскости ( $\pm 2,5$  нм от основной плоскости) и координированы атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдров

$\text{PO}_4$ . Эти группы расположены равномерно выше или ниже плоскости атомов металла. Три атома кислорода фосфатной группы связаны с тремя различными атомами циркония, а четвертый атом кислорода этой группы направлен в сторону соседнего слоя. Таким образом, каждый атом циркония оказывается в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Каждый из фосфатных кислородов, который не связан с цирконием, образует группу  $\text{P-O-H}$ . Расстояние  $\text{O-H}$  этой связи в среднем  $0,099$  нм, связь ковалентная. Идеализированная структура части слоя показана на рис. 1.1, на котором атомы циркония лежат в плоскости, а атомы фосфора находятся в центре равностороннего треугольника.

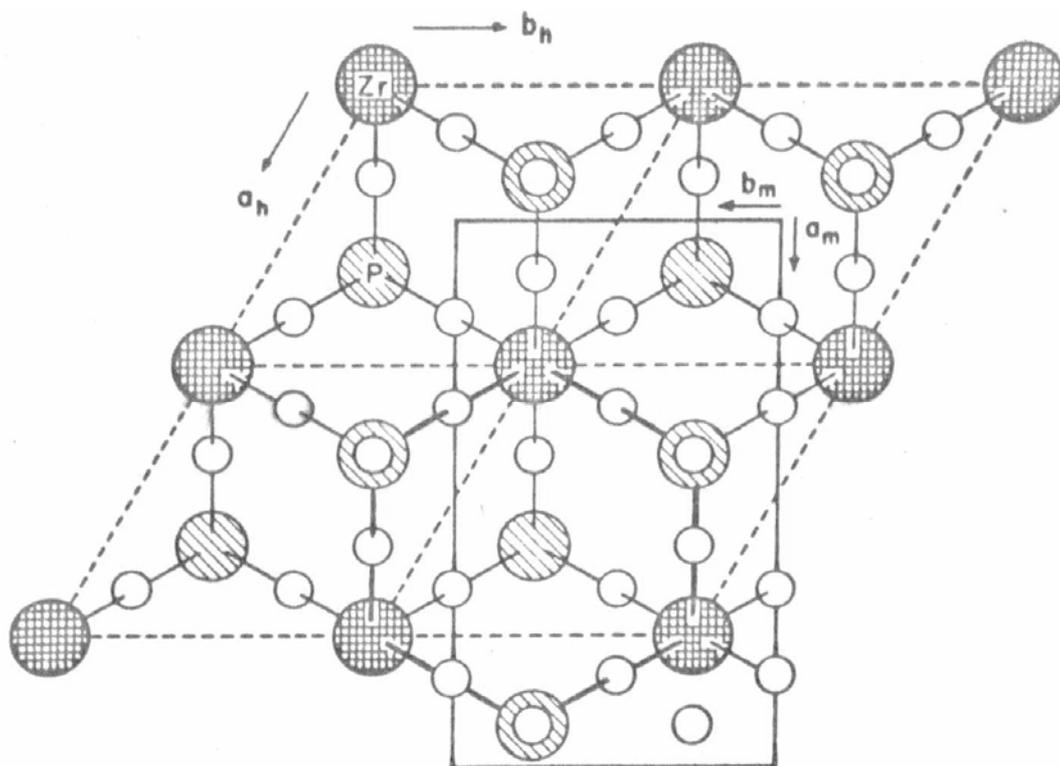


Рис. 1.1. Строение слоя  $\alpha$ -фосфата циркония, показывающее соотношение гексагональной ячейки (пунктирная линия) и моноклинической ячейки (сплошная линия) [104]

Слои связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса и расположены таким образом, что образуются полости цеолитного типа (рис. 1.2). В центре этих полостей находятся молекулы воды, связанные водородными связями с фосфатными группами. Слабость этих связей обеспечивает легкую подвижность слоев [70; 107].

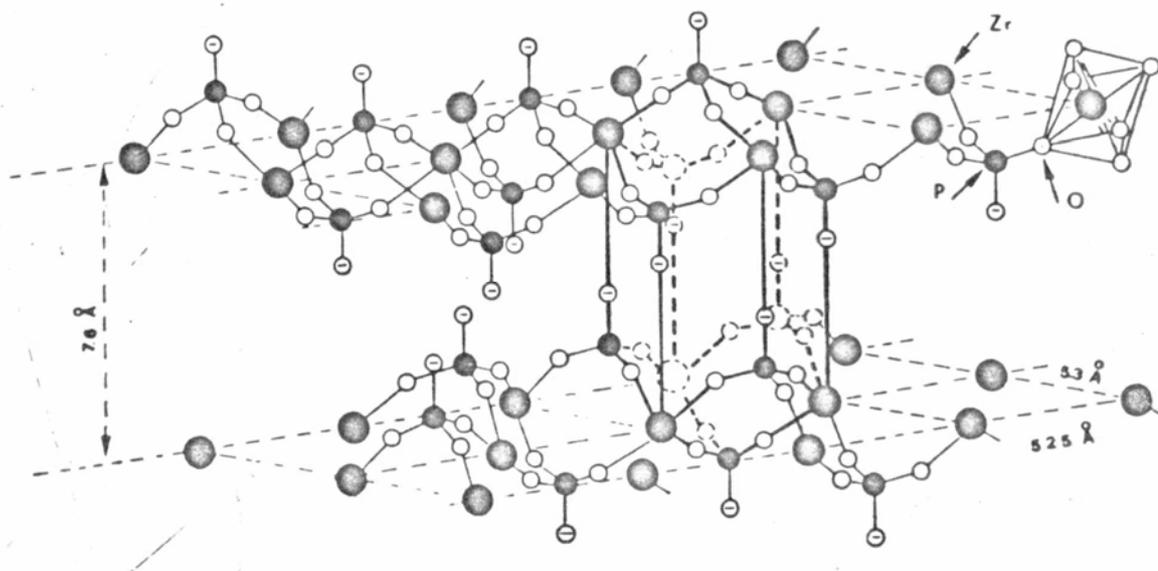


Рис. 1.2. Идеализированная структура  $\alpha$ -фосфата циркония, показывающая одну из цеолитных полостей, созданную за счет слоистого строения

Относительно положения и роли водородных связей нет единого мнения. В ряде работ отмечается, что между слоями эти связи отсутствуют и слои связаны только силами Ван-дер-Ваальса [107; 108; 106–108].

Модификация фосфата циркония  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  с межплоскостным расстоянием, определенным по первому дифракционному максимуму, равным 0,756 нм, относится к  $\alpha$ -форме –  $\alpha$ -ZrP. Детальное исследование структуры этой модификации проведено в работах [67; 70; 107]. В результате установлено, что фосфат циркония представляет собой кристаллы моноклинической сингонии (группа  $P2_1/C$ ) с размерами ячейки:  $a = 0,9097 \pm 0,0005$  нм,  $b = 0,5307 \pm 0,0001$  нм,  $c = 1,6284 \pm 0,0001$ ,  $\beta = 111,38 \pm 0,01^\circ$ .

Клиафилд с сотрудниками показали, что размер ячейки зависит от кристалличности и способа синтеза  $\alpha$ -ZrP [108]. Например, размер по  $c$ -оси изменяется от 1,6284 нм для кристаллов, полученных кипячением геля в 12 моль/л  $H_3PO_4$  в течение 24 час, до 1,6991 нм для монокристаллов. Это указывает, что размеры элементарной ячейки зависят от степени совершенства кристаллов, что существенно сказывается на ионообменных свойствах.

Для сопоставления в табл. 1.1 приведены параметры элементарной ячейки для некоторых фосфатов металлов, полученных нашими исследователями.

Таблица 1.1

Кристаллографические характеристики фосфатов циркония, титана и олова  $\alpha$ -модификации [109]

Соединение	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$\beta$ , °	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	
					эксп.	расч.
Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,9060	0,5927	1,5414	101,71(2)	2,74	2,76
Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,8617	0,5014	1,5501	101,77(6)	2,50	2,53
Sn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,8618	0,4971	1,5983	100,22(8)	3,23	3,24

Фосфаты циркония состава Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O являются соответственно  $\beta$ -ZrP и  $\gamma$ -ZrP (рис. 1.3) [66; 73].

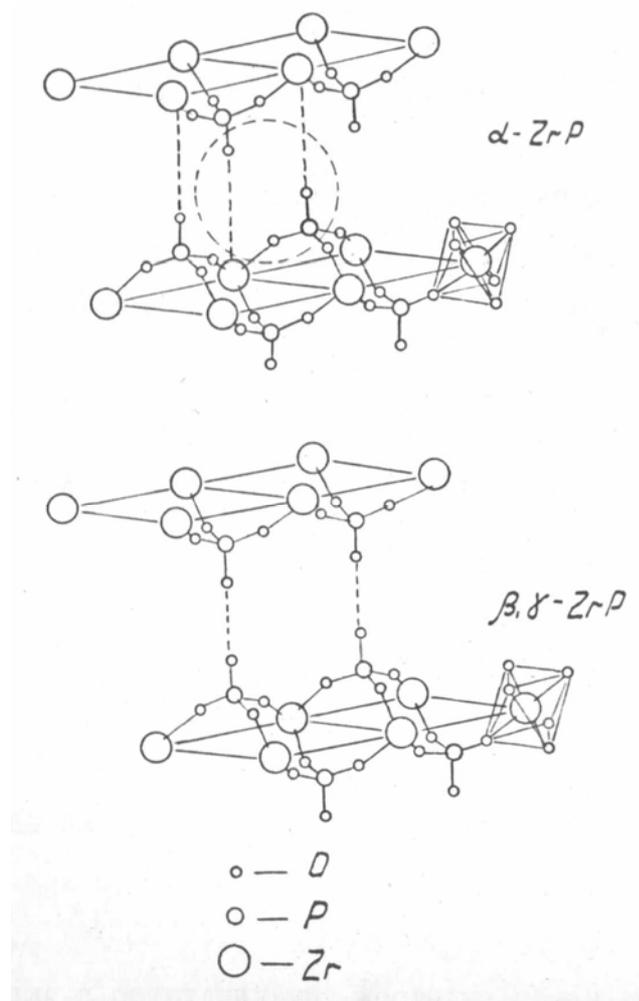


Рис. 1.3. Схематическое изображение структуры  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фосфата циркония. Пунктирной линией обозначена цеолитная межслоевая полость [73]

Отличие  $\beta$ -структуры от  $\alpha$ -формы состоит не только в отсутствии в межслоевом пространстве молекул воды, но и во взаимном расположении слоев. При удалении из структуры  $\alpha$ -формы воды исчезают и водородные связи, скрепляющие слои между собой, кото-

рые несколько раздвигаются и смещаются в полости атомов циркония с возникновением новых водородных связей непосредственно между фосфатными группами соседних слоев. Образующаяся  $\beta$ -форма  $ZrP$  является термодинамически стабильной.

$\gamma$ -форма была получена из  $\beta$ -структуры введением молекул воды, что ведет к дальнейшему увеличению межслоевого расстояния. По данным работы [66] при этом все остальные параметры кристаллической структуры сохраняются, однако в работе [85] показано, что наблюдаются изменения в окружении атомов циркония, его координационное число меняется от 6 в  $\alpha$ -форме до 8 в  $\gamma$ -форме, и происходит уплотнение слоев.

Полигидратные кристаллические фосфаты типа  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  (где  $n$  больше 2) относятся к  $\delta$ -форме, являются метастабильными и могут быть получены внедрением в структуру ионов натрия. При этом межслоевое расстояние увеличивается и обеспечивает возможность вхождения крупных катионов и молекул растворителя [80; 84; 85; 142]. Недавно предложен более простой способ получения  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$  [110].

Структура фосфатов других металлов IV группы рассмотрена в целом ряде работ, например [62; 65; 77; 78; 86; 89; 109; 111; 112]. Все исследователи указывают на изоструктурность изучаемых соединений с фосфатом циркония.

Фосфаты типа  $Me(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  характеризуются ионообменными свойствами, заключающимися в замещении протонов кислых фосфатных групп на катионы сорбируемых элементов. В табл. 1.2 приведены некоторые данные по известным фосфатам металлов.

Таблица 1.2

Характеристика некоторых кислых солей четырехвалентных металлов со слоевой структурой  $\alpha$ -типа

Соединение	Формула	Межплоскостное расстояние, Å	Ионообменная емкость, г-экв/г
Фосфат титана	$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,56	7,76
Фосфат циркония	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,56	6,64
Фосфат гафния	$Hf(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,56	4,17
Фосфат германия (IV)	$Ge(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,6	7,08
Фосфат олова (IV)	$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,76	6,08
Фосфат свинца (IV)	$Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,8	4,79

В последние годы Ф. А. Белинской развиваются представления о неорганических ионитах как полимерных комплексных соединениях [113; 114]. Комплексными составляющими полимера являются элементы структуры, выявляемые в результате кристаллохимических исследований. Так, структура фосфата циркония состоит из заряженных октаэдров  $[\text{ZrO}_{6/2}]^{2-}$  и нейтральных тетраэдров  $[\text{POO}_{3/2}]^0$ . В полимерном комплексе лиганды принадлежат сразу нескольким центральным атомам, и поэтому избыточный заряд комплексного составляющего может быть оценен с учетом координационных чисел и чисел валентности как центрального атома, так и лигандов [44]. Избыточный заряд компенсируется подвижными, способными к обмену противоионами, причем в случае заряженного комплексного составляющего противоионы компенсируют заряд как в объеме фазы, так и на ее поверхности, а в случае незаряженного комплексного составляющего – только на поверхности или других дефектах структуры. Достоинством таких представлений является единство подхода к пониманию природы ионообменных свойств неорганических ионитов различных классов, а также возможность интерпретации этих свойств, необъяснимых с учетом традиционных химических позиций.

Изучению ионообменных свойств фосфата циркония посвящено большое количество работ, например [42; 45; 46, 48; 52; 53; 60; 80; 96; 97; 99–101; 115–123]. В целом можно отметить, что сорбция двухзарядных катионов происходит с более высокими значениями коэффициентов распределения по сравнению с щелочными металлами, но с меньшими, чем для трехзарядных катионов.

Ряды селективности для фосфата циркония по мере уменьшения коэффициентов распределения имеют следующий вид:

Аморфный:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  [69; 72; 53; 124];  
 $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [73; 53; 124];  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  [48];  
 $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  [101];  
 $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  [125].

Полукристаллический:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  [98].

Кристаллический:  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [60];  
 $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Te}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  
 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$  [116].

Для фосфата титана аморфного состояния ряды селективности аналогичны с фосфатом циркония [73; 126; 127]. Для следовых количеств ряды селективности имеют вид:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Ag^+ > Na^+$ ,  $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Co^{2+}$  [128].

Имеются данные относительно высокой емкости кристаллического фосфата титана по отношению к литию, натрию, аммоний [63; 73; 129–134]. Фосфат титана  $\alpha$ -формы не сорбирует цезий, рубидий, за исключением кристаллических образцов состава  $Ti(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ , проявляющего избирательность к ионам цезия и калия, и емкость которого по этим ионам составляет соответственно 4,7 и 5,5 мг-экв/г сорбента [75; 83].

Изучение процесса синтеза фосфата олова и его ионообменных свойств проведено в работах [50; 55; 135]. Однако впоследствии некоторые полученные при этом результаты, в частности присутствие в структуре двух различных фосфатных групп и вхождение фосфора в полимерный олово-кислородный каркас, были уточнены. Ленинградскими исследователями было показано, что аморфный фосфат олова состоит из одних структурных элементов  $H \cdots O=P(OSn)_3$ , и функциональными группами, участвующими в процессе сорбции, являются фосфатная  $P-OH$  и «станнатная», образующаяся при присоединении протона к мостику [56; 57; 136; 137].

Ряды селективности для фосфата олова по мере уменьшения коэффициентов распределения представлены следующим образом:

Аморфный:  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  [57; 135];

$Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  [135];

$Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  [135].

Кристаллический:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$  при pH 3 [50];

$Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  при pH 10 [50].

Приведенные ряды селективности для кристаллического фосфата олова иллюстрируют возможность трансформации и даже полное обращение рядов, что объясняется различной степенью заполнения ионита и согласуется с теорией Эйзенмана [50]. В работах [51; 57; 138–140] установлена высокая избирательность аморфного фосфата олова к радиоактивным элементам  $Cs^+$ ,  $UO_2^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ , что может быть использовано для их разделения.

Обобщенные данные по применению фосфатов металлов в качестве неорганических ионитов приведены в работах [73; 79; 87; 92; 53; 124; 141].

В целом на основании анализа массива экспериментальных данных следует вывод о том, что структура и ионообменные свойства фосфатов во многом определяются особенностями проведения отдельных стадий процесса синтеза. В работах, где их осуществлению уделено тщательное и пристальное внимание, получаемые соединения как аморфного, так и кристаллического состояний характеризуются вполне воспроизводимыми свойствами.

### **1.2.2. Кинетика и термодинамика**

При осуществлении ионообменного процесса, в основе которого лежит химическая реакция двойного обмена, наблюдаются сложные, многостадийные физико-химические взаимодействия в гетерогенной системе *твердое тело–жидкость*. В таких системах согласно общей теории гетерогенных реакций наряду с химическим превращением протекают процессы массопереноса вещества как внутри каждой фазы, так и из одной фазы в другую [146].

Ионообменный процесс включает следующие последовательные стадии:

- диффузию сорбируемого иона в слое жидкости;
- диффузию через границу раздела фаз *жидкость–ионит*;
- диффузию внутри частицы твердого тела;
- химическую реакцию обмена ионов в грануле ионита;
- диффузию вытесненного иона в частице ионита;
- диффузию через границу раздела фаз *твердое тело–жидкость*;
- диффузию через пленку жидкости в объеме жидкой фазы.

Скорость ионного обмена лимитируется либо скоростью диффузии в зерне ионита – гелевая диффузия, либо скоростью диффузии через пленку жидкости, примыкающую к поверхности сорбента – пленочная диффузия. В некоторых случаях обе отмеченные стадии могут определять скорость ионообменного процесса.

Выявление лимитирующей стадии процесса ионного обмена является достаточно сложной задачей, так как его скорость зависит от множества факторов.

Наиболее простой и надежный метод экспериментального определения контролирующей стадии – метод прерывания. При внутридиффузионной кинетике после прерывания скорость обмена воз-

растает по сравнению со скоростью перед перерывом, так как градиент концентраций внутри зерна успевает снизиться. При пленочной диффузии прерывание не сказывается на скорости процесса. Однако при смешанно-диффузионном процессе всегда существует градиент концентрации в твердой фазе и, следовательно, будет наблюдаться и эффект прерывания. Поэтому в этом случае необходимо привлечение ряда методов.

Другим методом определения наиболее медленной стадии процесса является зависимость скорости ионного обмена от диаметра зерен ионита, концентрационных условий и гидродинамического режима. При гелевой кинетике скорость обмена обратно пропорциональна квадрату радиуса частиц. Не зависит от концентрации сорбируемого металла и интенсивность перемешивания. При пленочной кинетике скорость обмена обратно пропорциональна радиусу частиц, пропорциональна концентрации металла в растворе и зависит от интенсивности перемешивания. Однако при изменении внешних условий возможно изменение кинетического механизма в целом, а также достижение предела гидродинамического действия, который не может быть превышен при дальнейшем увеличении интенсивности перемешивания.

Следующим методом выявления контролирующей стадии является интерпретация кинетических данных и определения графически линейной зависимости в виде

$$\ln(1 - F) = -K'\tau \quad \text{— для внешнедиффузионной кинетики}$$

и в виде

$$F = -K''\sqrt{\tau} \quad \text{— для внутридиффузионной кинетики,}$$

где  $F$  – степень завершенности процесса,  $K'$  и  $K''$  – константы.

Линейная зависимость свидетельствует о соответствующем механизме кинетики.

Для анализа особенностей кинетики ионного обмена можно использовать модифицированные критерии Био:

$$\beta_i = \frac{\beta\Gamma_o}{\bar{D}},$$

где  $\beta$  – коэффициент массопереноса,  $\Gamma_o$  – радиус зерна ионита,  $\bar{D}$  – коэффициент диффузии в ионите.

При  $\beta_i \leq 0,1$  скорость процесса лимитируется пленочной диффузией, при  $\beta_i \geq 30$  – гелевой диффузией, а при  $0,1 < \beta_i < 30$  ско-

рость процесса зависит от диффузии в зерне ионита и от диффузии в пленке жидкости.

Известны также и расчетные методы выявления лимитирующей стадии скорости ионообменного процесса [146; 147].

Относительно граничных концентраций проявления соответствующего вида диффузии можно отметить следующее. Считается, что в ионообменных процессах, не осложненных другими явлениями, внутридиффузионная кинетика проявляется при концентрации обменивающихся ионов в растворе не менее 0,1 моль/л [148]. Однако при изучении кинетики на фосфате титана подтверждено ранее высказанное мнение [148] о непостоянстве граничных концентраций, определяющих характер кинетики. Это обстоятельство связано с процессами комплексообразования в фазе ионита, в результате чего гелевый характер кинетики сорбции на фосфате титана наблюдается при концентрации сорбируемого иона в растворе  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  моль/л.

После выявления лимитирующей стадии скорости ионного обмена возможно определение коэффициента диффузии. При этом как в случае пленочной, так и в случае гелевой диффузии вводятся следующие допущения:

- 1) не учитывается диффузионный электрический потенциал;
- 2) коэффициенты диффузии в период процесса остаются постоянными;
- 3) диффузия в пленке и ионите рассматривается как квазистационарный процесс;
- 4) окружающая частицу пленка жидкости модифицируется плоским слоем.

Кинетические уравнения для пленочной и гелевой диффузии приведены в работах [124; 148–150]. Для внутридиффузионной кинетики решение системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона [148] имеет вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\Pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \Pi^2 \frac{D\tau}{r^2}), \quad (1.1)$$

где  $F$  – степень достижения равновесия в данный момент времени  $\tau$ ;  
 $D$  – коэффициент диффузии;  
 $r$  – средний радиус сферического зерна ионита.

Приведенная модель довольно проста и позволяет определить коэффициент диффузии с достаточной точностью [124].

Математическое описание смешаннодиффузионной кинетики представляет значительную сложность, и до настоящего времени отсутствует достаточно удовлетворительное решение этого вопроса, хотя отдельные попытки в этом направлении имеются.

Опубликованные работы по изучению кинетики сорбции ионов щелочных металлов фосфатами элементов IV группы немногочисленны. Наиболее исследован фосфат циркония аморфного [151–154] и кристаллического состояний [99; 155–159], а также аморфный фосфат титана [160]. В работе [161] изучена сорбция ионов цезия на аморфном фосфате олова.

Скорость ионного обмена на неорганических сорбентах обычно меньше по сравнению с органическими смолами. По причине структурных особенностей кинетика ионообменного процесса более благоприятна на аморфных неорганических ионитах, чем на кристаллических соединениях. Коэффициенты диффузии на аморфных образцах составляют  $10^{-9}$ – $10^{-13}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>, а на кристаллических –  $10^{-13}$ – $10^{-17}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Кинетика сорбции обычно имеет начальную быструю стадию и конечную более медленную стадию, что соответствует различной степени доступности функциональных групп, расположенных в предельных случаях на поверхности и внутри сорбента. Скорость ионообменных процессов на фосфатах металлов на изученных системах прежде всего лимитируется внутренней диффузией [53; 15; 152; 160].

На аморфном фосфате циркония состава  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 3H_2O$  коэффициенты диффузии при 20 °С составили значения (м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>):  $Li^+$  –  $2,03 \cdot 10^{-10}$ ,  $Na^+$  –  $1,63 \cdot 10^{-10}$ ,  $K^+$  –  $1,38 \cdot 10^{-10}$ ,  $Rb^+$  –  $1,20 \cdot 10^{-10}$ ,  $Cs^+$  –  $0,60 \cdot 10^{-10}$ ,  $NH_4^+$  –  $0,47 \cdot 10^{-10}$  [153]. Такое изменение скорости сорбции, а также увеличение энергии активации в ряду  $Li^+$ – $NH_4^+$  подтверждает вывод о том, что сорбция ионов происходит в частично или полностью дегидратированном состоянии.

Известно, что с целью повышения селективности применяют способ специфического формирования неорганических сорбентов аморфной структуры – аппликационный синтез. В работах [151; 160] показано, что такие ионообменники характеризуются существенным улучшением кинетических характеристик. Значения коэффициентов диффузии апплицированных сорбентов на два порядка больше, чем контрольных.

Коэффициенты диффузии на кристаллическом фосфате циркония, рассчитанные экстраполяцией при  $F \rightarrow 0$  и  $F \rightarrow 1$ , составляют для ионов лития  $(16-21) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , ионов натрия –  $(15-22) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и калия –  $(30-49) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [99].

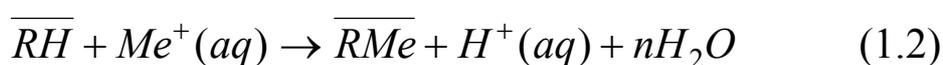
При изучении кинетики многие исследователи отмечают условный характер коэффициентов диффузии. Это обстоятельство обусловлено тем, что подходы, используемые при изучении кинетики, как отмечалось, получены при условии ряда допущений, из которых наибольшее влияние оказывает электрическое поле, возникающее при движении потоков и различных зарядов, участвующих в обмене ионов, а также не учитывается структура ионита, характер ее изменения в процессе сорбции.

Сложность изучения термодинамики процессов сорбции обусловлена затруднениями синтеза сорбентов, характеризующихся воспроизводимыми сорбционными свойствами для различных образцов, а также малыми величинами термодинамических эффектов.

При сорбции щелочных металлов наблюдается уменьшение константы обмена с уменьшением ионного радиуса, возрастанием ионного потенциала и величины энтальпии дегидратации. Причем для кристаллических сорбентов зависимость константы обмена от величины ионного потенциала проявляется в большей степени, чем для аморфных, что связано с большим ситовым эффектом кристаллических соединений.

Значение энтальпии процесса сорбции зависит, прежде всего, от энергии гидратации сорбируемого иона, энергии гидратации вытесняемого протона, а также от энергии разрыва связи P–O–H и образования P–O–Me. Из этих составляющих в процессе сорбции в значительной степени меняется количество тепла, выделяемого за счет дегидратации сорбируемого иона, так как увеличивается межслоевое расстояние и, следовательно, уменьшается количество дегидратированных молекул воды у сорбируемого катиона. Это обстоятельство принципиально влияет в целом на энтальпию процесса сорбции щелочных металлов, которая на первой стадии имеет отрицательное значение и после заполнения определенной части межслового пространства ионита становится положительной величиной.

Ионообменный процесс можно представить в виде реакции:



Термодинамическая константа определяется зависимостью:

$$K_{Me^+/H^+} = \frac{a_{Me} \cdot a_{H^+} \cdot a_N^n}{a_{H^+} \cdot a_{Me^+}} \quad (1.3)$$

Определение активностей в фазе ионита является исключительно сложной задачей и поэтому с целью упрощения в качестве стандартного выбирается состояние с активностью, равной единице. При небольших значениях ионной силы активность воды принимают равной единице. Поэтому в условиях небольшой степени заполнения

ионита величина  $K_{Me^+/H^+}$  определяется отношением  $\frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}}$ .

Следовательно, энергия Гиббса реакции ионного обмена (1.2) изменится на величину

$$\Delta G_{Me/H}^0 = -RT \ln K_{Me^+/H^+} \quad (1.4)$$

В большей степени по сравнению с другими ионообменниками изучена термодинамика на фосфате циркония. Каллберг и Клиафилд исследовали термодинамику сорбции щелочных металлов аморфной структуры, стабилизированной кипячением ионита в 0,5 моль/л раствора фосфорной кислоты в течение 48 час [162]. Проведена оценка возможности сорбции металлов с точки зрения термодинамики, в том числе при их совместном присутствии.

Основательное изучение термодинамики ионообменного процесса на таком же сорбенте с получением значений свободной энергии, энтальпии и энтропии обмена выполнено Мизаком и Михаэлем [163; 164]. В этих работах исследованы водные и водноорганические системы.

Наибольшее количество сведений по термодинамике относится к  $\alpha$ -форме фосфата циркония. Обменные процессы в общем случае на ионите не являются обратимыми. Так, установлено, что при сорбции на  $\alpha$ -ZrP в результате обратного титрования образуется смесь фосфатов циркония  $\alpha$ - и  $\Theta$ -форм, причем их соотношение зависит от степени кристалличности исходного фосфата [80]. При применении фосфата самой высокой кристалличности процесс ионного обмена является полностью обратимым и после обратного титрования ионит полностью представляет  $\alpha$ -форму [165].

В работе [146] определены термодинамические характеристики для процесса сорбции щелочных металлов на кристаллическом

$\alpha$ -ZrP (табл. 1.3), которые хорошо согласуются с результатами исследований [144; 166–168].

Таблица 1.3

Термодинамические характеристики процессов сорбции ионов щелочных металлов на  $\alpha$ -ZrP [79]

Me <sup>+</sup>	Реакция обмена в ионите	$\Delta G_{298,15}^0$ Дж/моль	$-\Delta H_{298,15}^0$ Дж/моль	$-T \cdot \Delta S_{298,15}^0$ Дж/моль
Li	НН–LiН	14 650	9630	24 280
Na	НН–NaН	10 050	28 890	38 940
К	НН–КН	6700	10 470	17 170
Rb	НН–Rb <sub>1,5</sub> H <sub>0,5</sub>	38 840	9210	46 050
Cs	НН–Cs <sub>1,5</sub> H <sub>0,5</sub>	38 100	14 230	52 330
Li	LiН–Li <sub>1,33</sub> H <sub>0,67</sub>	21 770	-15 070	6700
Na	NaН–NaNa	26 800	-29 310	-2510
К	КН–КК	37 680	5024	42 700

Энергия Гиббса по данным табл. 1.3 имеет положительное значение, что свидетельствует об энергетических затруднениях рассматриваемых ионообменных процессов. Успешному их осуществлению способствует значительное убывание в ходе обмена энтропии, обусловленное изменением гидратации при обмене ионов и увеличением межплоскостного расстояния его кристаллической структуры.

Клиафилд с сотрудниками исследовали термодинамику сорбции лития, натрия и калия на  $\beta$ -ZrP, при этом также была обнаружена существенная роль энтропийного фактора в осуществлении процесса [169].

Некоторые данные по термодинамике обмена ионов щелочных металлов на фосфате циркония различной степени кристаллизации приведены в работах [102; 162; 170–172]. В них отмечается, что для аморфного фосфата с увеличением степени заполнения сорбента на стадии замещения второго протона энтальпия возрастает.

Таким образом, наряду с отсутствием единой математической модели кинетики сорбционных процессов, строгое количественное описание скорости ионного обмена связано со значительными трудностями и выполнено только для простейших систем. Приводимые в работах кинетические данные рассчитаны, как правило, по уравнениям лишь приближенно, с рядом допущений, характери-

зующих процесс. Но даже такие сведения по кинетике сорбции немногочисленны и явно недостаточны для глубокого анализа и обобщения. Пока происходит накопление экспериментальных данных по этому вопросу, и проведение подобных исследований вполне оправдано.

В целом опубликованные данные по изучению термодинамики сорбции металлов на фосфатах немногочисленны. При анализе полученных результатов необходимо уделять тщательное внимание характеристике исследуемых ионитов и стабильности их структуры.

### **1.2.3. Взаимопревращения ионообменных фаз**

Ионный обмен в процессе сорбции на фосфатах металлов IV группы, как уже отмечалось, состоит в замещении протонов ионита на катионы сорбируемых элементов. При этом особенности взаимодействия обусловлены сложной структурой фосфатов. Более детально взаимодействие на фосфатах металлов кристаллической структуры представляется следующим образом.

Слоистая структура фосфатов металлов имеет полости в межслоевом пространстве, а также полости в самом слое, через которые могут диффундировать сорбируемые ионы. Поэтому одним из определяющих факторов при рассмотрении процесса сорбции на каком-либо фосфате являются размеры сорбируемого иона. Если размеры полостей, через которые ион проникает внутрь слоя, меньше, чем диаметр сорбируемого гидратированного катиона, то он теряет часть или всю воду гидратной оболочки в процессе сорбции. Так как дегидратация требует затрат энергии, то скорость сорбционного процесса снижается, если условия процесса, например температура или pH среды, не изменяются. При увеличении pH раствора тенденция движения иона внутрь слоя возрастает и, следовательно, возрастает скорость процесса сорбции.

Катионы, диаметр которых в дегидратированном состоянии больше размеров полостей в слоистой структуре фосфатов, не сорбируются. Однако структура фосфатов является менее жесткой по сравнению с цеолитами, и увеличение отрицательного заряда с возрастанием pH приводит к увеличению расстояния между слоями, что способствует проникновению крупных катионов внутрь слоя, т. е. наблюдается сорбция крупных катионов.

Катионы, находящиеся в межслоевом пространстве, могут быть вновь гидратированы, если для этого будет достаточно места, и энергия этой гидратации будет достаточна, чтобы преодолеть связывающие слои силы и раздвинуть их до большего межслоевого расстояния. С увеличением радиуса сорбированных ионов в структуре фосфата возрастает роль ионно-ситового эффекта, что может быть причиной изменения ряда селективности в зависимости от степени заполнения ионита.

Определенную роль в процессе сорбции играют также энергии ион-дипольного, индукционного и дисперсионного взаимодействий в структуре сорбента и другие силы [104; 106].

Различия в ионообменных свойствах между однотипными структурами фосфатов связаны, в основном, с размерами элементарной ячейки. Чем меньше эти размеры, тем меньше полости в структуре и, следовательно, сильнее сказываются стерические препятствия в процессе сорбции.

Исследование фазового состава сорбента в процессе сорбции в бинарных системах проведено во многих работах (см., например [108; 144; 171; 173–176]).

Клиафилд с сотрудниками [108] показали, что при сорбции ионов натрия на  $\alpha$ -ZrP на изотерме сорбции, полученной потенциометрическим титрованием по методу отдельных навесок в прямом и обратном вариантах, наблюдается два плато, что соответствует образованию двух новых фаз. Эти кристаллические соединения были выделены в свободном состоянии и имели состав  $ZrNaH(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$  и  $Zr(NaPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Аналогичные изотермы, полученные для калийсодержащих систем и имеющие два плато, также свидетельствуют об образовании двух фаз  $ZrKH(PO_4)_2 \cdot H_2O$  и  $Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , которые и были установлены рентгенофазовым исследованием.

При сорбции лития на  $\alpha$ -ZrP на кривых титрования наблюдаются три перегиба, характеризующие образование фаз:  $ZrLiH(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ;  $ZrLi_{1,33}H_{0,67}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ;  $Zr(LiPO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [143; 144]. По-видимому, взаимодействие сорбента с ионами лития имеет свои особенности по сравнению с ионами натрия или калия, обусловленными прежде всего меньшей величиной ионного радиуса, и, следовательно, возрастанием силы электростатического притяжения к анионным центрам решетки, повышением вероятности непрерыв-

ного замещения протона на катион и возможности образования твердых растворов. При сорбции крупных катионов щелочных металлов рубидия и цезия на  $\alpha$ -форме фосфата циркония размер полостей в структуре сорбента меньше диаметра этих ионов, и они не проникают внутрь зерна. Поэтому их сорбцию осуществляют в присутствии основания, при этом вследствие изменения гидратации сорбента слои ионообменника раздвигаются, что позволяет крупным катионам диффундировать внутрь зерна фосфата [145]. Показано, что образующиеся фазы имеют состав  $ZrRb_{1,5}H_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  и  $ZrCs_{1,5}H_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [143; 146].

Опубликованные данные по составу фаз при сорбции ионов щелочных металлов в бинарных системах приведены в табл. 1.4. Многие исследователи отмечают, что химический состав приведенных фаз не является строго соответствующим стехиометрии, более вероятно образование соединений вблизи фаз указанного состава.

Таблица 1.4

Состав фаз, образующихся в процессах сорбции катионов щелочных металлов на кристаллических фосфатах

Ионит, система	Состав фазы	Межсл. расстояние, нм	Лит. источник
$\alpha$ -ZrP	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,76	70
$\alpha$ -TiP	$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,749	129
	$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,754	63
$\alpha$ -SnP	$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,776	71
	$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	0,795	177
$\gamma$ -ZrP	$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1,22	178
$\gamma$ -TiP	$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1,14	86
	$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1,16	82
Li+ $\alpha$ -ZrP	$ZrLiH(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,01	28, 93
	$ZrLi_{1,33}H_{0,67}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,02	143, 179
	$Zr(LiPO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,0-1,02	143, 93, 28
	$Zr(LiPO_4)_2$	0,705	180
Li+ $\alpha$ -TiP	$Ti(LiPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,756	63, 181
Li+ $\gamma$ TiP	$TiLiH(PO_4)_2$	0,96	86
	$TiLiH(PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,68	133
	$Ti(LiPO_4)_2$	0,99	86
Li+ $\alpha$ -SnP	$Sn(LiPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,77	71, 72, 182, 177

Ионит, система	Состав фазы	Межсл. расстояние, нм	Лит. источник
Na+ $\alpha$ -ZrP	ZrNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,765	156
	ZrNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,18	100, 117, 108, 183, 184
	Zr(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,838	180
	Zr(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,983	108, 183, 79, 185
Na+ $\gamma$ ZrP	Zr(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,07	180
Na+ $\alpha$ -TiP	TiNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,69	130
	TiNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,03	88, 129
	Ti(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,99	187
	Ti(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,84	88, 129
Na+ $\gamma$ TiP	TiNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,01	186
	TiNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,02	186
	TiNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,26	83, 188
	TiNaH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,32	82, 188
	Ti(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,05	186
	Ti(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,15	186
	Ti(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,28	82, 188
Na+ $\alpha$ -SnP	Sn(NaPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,848	71, 72, 182
K+ $\alpha$ -ZrP	ZrKH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·		189
	ZrKH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,80	146, 174, 190, 191, 185
	Zr(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,08	146, 174, 190, 191, 185
	Zr(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		180
K+ $\alpha$ -TiP	TiKH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,76	192
	TiKH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,83	192
	Ti(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,89	192
	Ti(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,96	192
	Ti(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,04	192, 193
K+ $\gamma$ TiP	TiKH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,08	86, 195
	Ti(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,21	86, 194
K+ $\alpha$ -SnP	Sn(KPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,928	71, 72, 177, 182
Rb+ $\alpha$ -ZrP	ZrRb <sub>0,5</sub> H <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,76	79, 185
	ZrRb <sub>1,5</sub> H <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,06	173
	Zr(RbPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,92	173
Cs+ $\alpha$ -ZrP	ZrCs <sub>0,5</sub> H <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,76	106
	ZrCsH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,13	173
	ZrCsH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,13	196
	ZrCs <sub>1,5</sub> H <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,17	173
	ZrCs <sub>1,5</sub> H <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,16	106
	Zr(CsPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,19	117
	Zr(CsPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,47	173

В тройных системах взаимодействие в процессе сорбции представляется более сложным по сравнению с бинарными системами. Показательными в этом отношении являются наблюдаемые при этом натрийсодержащие системы и процессы, получившие название натриевого катализа [117; 197].

При сорбции натрия фосфатами на первой стадии образуется фаза  $\text{NaN}$ , имеющая, в отличие от исходного  $\alpha\text{-ZrP}$ , значительно большее межслоевое расстояние – 1,18 нм. Это фаза может сама быть ионообменником, и поэтому в натрийсодержащей системе возможна сорбция крупных катионов рубидия и цезия [183]. Как уже отмечалось, сорбция рубидия и цезия на  $\alpha\text{-ZrP}$  в отсутствие натрия не наблюдается.

Присутствие второго катиона влияет на механизм процесса не только в случае сорбции крупных катионов, но также наблюдаются осложнения при сорбции катионов с меньшими размерами. Так, при изучении системы  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{H}^+(\alpha\text{-ZrP})$ , выполненном Куллбергом и Клиафилдом, было установлено преимущественное поглощение калия по сравнению с натрием [123]. Это объясняется тем, что размер полости в  $\alpha\text{-ZrP}$ , составляющий 0,262–0,264 нм [108], наиболее соответствует размерам калия, ионный радиус которого равен 0,133 нм. Энергия взаимодействия ионов калия в межслоевом пространстве является большей, чем в случае натрия, имеющего меньший ионный радиус 0,098 нм, что и обуславливает его большую конкурентоспособность в поглощении фосфатом циркония.

Однако, как установили авторы [123], поглощение зависит от степени заполнения ионита. В работе сделан вывод о том, что при степени заполнения 0,09 существуют три фазы  $\overline{\text{NaN}}$ ,  $\overline{\text{KN}}$  и  $\overline{\text{HN}}$ , при меньшей степени заполнения – фазы  $\overline{\text{NaN}}$  и  $\overline{\text{HN}}$ , а при большем заполнении –  $\overline{\text{KN}}$  и  $\overline{\text{HN}}$ .

Кроме рассмотренных особенностей взаимодействия в тройных системах возможно образование принципиально новой смешанной фазы  $\overline{\text{NaK}}$ , идентификация которой крайне затруднительна вследствие близости ее межплоскостного расстояния к таковым в фазах  $\overline{\text{KK}}$  и  $\overline{\text{NaN}}$ .

Исследованию тройных систем посвящены работы [120; 122], в которых отмечается более сложный характер сорбционного взаимодействия по сравнению с бинарными системами, обусловленный не только особенностями механизма в каждой бинарной системе

*катион–ионит*, но и взаимным влиянием сорбируемых катионов. Авторами показано, что для начала образования цезиевых замещенных фаз необходимо получение полуобменной натрийсодержащей фазы. До настоящего времени отсутствуют публикации по изучению систем, содержащих четыре и более обмениваемых катиона, что, вероятно, объясняется сложностью исследования.

Рассмотренные выше кристаллические иониты характеризуются однородностью обменных групп и мест их расположения в пределах каждой фазы. Неорганические сорбенты типа фосфатов металлов аморфного состояния содержат полости различных размеров и набор энергетически неэквивалентных функциональных центров, принимающих участие в процессе обмена.

Аморфные иониты типа фосфата циркония в целом имеют субмикроструктурную ультрапористую структуру и поэтому в процессе сорбции обмениваются дегидратированные или частично гидратированные ионы [113; 119]. Сорбция катионов обусловлена наличием функциональных групп в ультрапорах, поперечник которых соизмерим с размером обмениваемых катионов. Катион в ультрапоре будет частично или полностью гидратирован и будет взаимодействовать с полярными группами P–ОН и P=O. Это обеспечивает существенный выигрыш энергии и селективность сорбции тех катионов, диаметр которых соответствует размеру поры. В результате обмена образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения водородной и солевых форм.

Исследование фаз, образующихся при сорбции щелочных металлов, показало, что аморфное состояние сохраняется, каких-либо кристаллических продуктов не наблюдается. Показано, что при сорбции на неорганических аморфных сорбентах, так же как и в случае кристаллических ионитов, наблюдается эквивалентный ионный обмен [53; 82].

Из аморфных ионообменников в наибольшей степени изучен фосфат циркония состава  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 3H_2O$  [113; 198]. По результатам потенциометрического титрования видно, что это монофункциональный катионит, практически полностью использующий эквивалентную ионообменную емкость, в щелочной среде гидролизуются, что может привести к уменьшению степени сорбции. Аморфный фосфат в отличие от кристаллического легко и в кинетическом

отношении быстро сорбирует даже крупные катионы рубидия и цезия, что является следствием особенностей его строения.

Ионообменный характер сорбции на фосфатах металлов может быть осложнен другими процессами, например постепенным разрушением под воздействием каких-либо причин исходной фазы сорбента и формированием другой металлсодержащей фазы, более устойчивой в данных условиях. Такой механизм детально изучен ленинградскими исследователями на гидратированных оксидах алюминия, кремния [199; 200].

Неорганические иониты обычно малорастворимы, но все же имеющаяся растворенная часть ионита вступает во взаимодействие с сорбируемыми ионами с образованием другого малорастворимого соединения, которое осаждается на поверхности ионита. Этот процесс основывается на соотношении произведений растворимости исходного ионита и образующегося соединения. Явление перерождения исходного сорбента в новое соединение получило название деструкционно-эпитаксиального превращения [201]. При этом смещение сорбированного взаимодействия определяется не только разницей в растворимости исходной и образующейся фазы, но и плотностью и проницаемостью новой фазы.

К другим явлениям, осложняющим ионообменный характер сорбции на аморфных и кристаллических фосфатах, можно отнести также неионообменную сорбцию, изоморфное замещение ионов матрицы ионита, сорбцию коионов и другие процессы сложных физико-химических взаимодействий в сорбционной системе. Процесс необменной сорбции может состоять в осаждении коллоидных форм на поверхности ионита, например циркония [202], урана [97; 51] и других ионов [203; 204] на фосфате циркония. Изоморфное замещение центральных ионов сорбента наблюдается сравнительно редко и обычно не приводит к разрушению структуры ионита. Например, ионы титана (IV) могут замещать цирконий (IV) в  $\alpha$ -ZrP или скандий (III), иттрий (III), лантаноиды – церий (III) в фосфате церия [205].

Таким образом, сорбция ионов щелочных металлов на неорганических ионитах типа фосфата циркония аморфного и кристаллического состояний происходит по ионообменному механизму. Этот механизм может быть осложнен другими явлениями и, прежде всего, деструкционно-эпитаксиальными превращениями. В процессе

сорбции образуются новые фазы, состав которых зависит от структуры ионита, размеров ее полостей, характера и количества сорбируемых ионов, степени заполнения ионита, кислотности среды и многих других факторов.

В целом фосфаты IV группы характеризуются хорошей селективностью и высокой термической и химической устойчивостью. Фосфаты аморфного состояния имеют большую разупорядоченность, обычно большую удельную поверхность и поэтому характеризуются высокой эффективностью сорбции и лучшей кинетикой по сравнению с кристаллическими ионитами.

Таким образом, в процессе сорбции фосфатами металлов происходит замещение протонов ионита на сорбируемый катион с образованием новых металлсодержащих ионообменных фаз. Полностью кристаллический ионообменник, вследствие наличия в структуре полостей определенного размера, будет создавать обменную фазу постоянного состава без образования каких-либо твердых растворов, и при этом наклон кривых титрования должен быть нулевым. Состав новых фаз зависит от структуры ионита, размеров полостей в ней, вида сорбируемого иона, степени заполнения ионита и других факторов. Аморфные иониты, сохраняя субмикроструктурную структуру, содержат полости разных размеров, энергетически неэквивалентные функциональные центры, и поэтому в процессе сорбции будет образовываться непрерывный ряд твердых растворов замещения водородной и солевых форм.

Ионный обмен в процессе сорбции может быть осложнен деструкционно-эпитоксильными превращениями и неионообменными взаимодействиями (сорбция коллоидных частиц, коионов, изомофное гомо- и гетеровалентное замещение центрального атома матрицы сорбента и др.).

## Вопросы к семинару

1. Способы глубокой очистки.
2. Сорбционные процессы на основе фосфатов IV группы.
3. Ионообменные свойства неорганических сорбентов.
4. Кинетика и термодинамика сорбции.

## 2. ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТА ОЛОВА ДЛЯ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В связи с отсутствием опубликованных работ по использованию неорганических полимерных материалов для глубокого разделения ионов щелочных металлов, проведены исследования по оценке целесообразности применения сорбентов различного состава и структуры. В целом были испытаны более ста сорбентов, относящихся к классам фосфатов, вольфраматов, молибдатов, антимонатов, ниобатов, гидратированных оксидов, ферроцианидов, природных сорбентов и др.

Предварительно сорбенты перед испытаниями обрабатывали азотной кислотой концентрации 1 моль/л для удаления примесей. Показатели сорбции калия из растворов иодида натрия приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Сопоставление эффективности очистки йодистого натрия от калия неорганическими ионитами

Сорбент	$K_d$ при pH раствора		
	3,0	6,0	8,0
Фосфат циркония (H-форма)	23,5	35,5	36,0
Фосфат циркония (Na-форма)	110,5	135,3	135,3
Фосфат титана (Na-форма)	29,0	33,3	42,9
Фосфат олова (H-форма)	194,1	263,6	263,6
Алюмопирофосфат циркония	57,7	157,1	157,1
Фосфорсиликат титана	33,3	29,8	29,0
Полифосфорсиликат титана	63,3	50,0	100,0
Фосфорсиликат циркония	-	149,4	-
Фосфорсиликат олова	-	139,4	-
Фосфат циркония-олова	69,4	70,1	71,5
Антимонат циркония	83,1	57,2	-
Сурьмянофосфорный катионит	10,0	57,2	-
Вольфрамат титана	56,5	83,1	-
Вольфрамованадат циркония	-	43,3	-

Из полученных данных видно, что наиболее эффективным из испытанных сорбентов является фосфат олова, и поэтому для решения проблемы глубокой очистки иодида натрия от калия дальнейшие исследования проводили с использованием этих ионитов.

## **2.1. Оптимизация условий синтеза аморфного фосфата олова**

Из многочисленных опубликованных данных известно, что структура и ионообменные свойства неорганических сорбентов в значительной степени определяются методическими тонкостями их синтеза. Поэтому необходимо проводить целенаправленный синтез таких ионитов для использования в конкретных условиях при решении определенной задачи. В связи с изложенным проведены исследования по оптимизации условий синтеза фосфата олова для глубокой очистки иодида натрия от калия.

В основу синтеза аморфного фосфата олова взята методика, использованная ленинградскими исследователями [56] и включающая следующие основные стадии: получение геля фосфата, созревание геля, т. е. формирование структуры, его отмывку, сушку и гранулирование.

При проведении первой стадии синтеза были внесены изменения. Для синтеза в качестве фосфорсодержащего реагента применяли только фосфорную кислоту, так как использование других реагентов, например, фосфата натрия, связано с внесением калия в сорбент, что отрицательно отражается на последующей сорбции микроколичеств калия из растворов иодида натрия.

Другое изменение состояло в том, что при получении геля хлорид олова и фосфорную кислоту, взятых в необходимом соотношении, вначале растворяли в небольшом объеме бидистиллированной воды, т. е. получали растворенный фосфат олова, и затем уже этот раствор вливали при интенсивном перемешивании в определенный объем воды, где и образовывался гель. Этот прием в значительной степени способствовал формированию однородной структуры получаемого фосфата олова, воспроизводимости его ионообменных свойств при синтезе различных партий сорбента.

На начальном этапе исследований оптимизировали эффективность очистки, выраженной в виде степени сорбции или коэффици-

ента распределения калия при сорбции из растворов иодида натрия. В качестве оптимизируемых факторов изучены отношение P:Sn, продолжительность формирования структуры геля, pH отмывки геля и температура синтеза.

При исследовании влияния отношения P:Sn (отношение фосфора к олову, выраженное в молях) на ионообменные свойства фосфата олова синтез сорбента осуществляли при постоянном расходе хлорида олова, равным 0,28 моль  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , и изменяющемся количестве фосфорной кислоты в пределах 0,09–1,13 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Влияние отношения P:Sn на сорбцию калия из растворов йодистого натрия

№ образцов	Отношение P:Sn		Выход сорбента, г	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	E, %	$K_d$ , л/г
	в исходной смеси	в сорбенте				
1	0,3	0,3	48,0	210	5,6	3,0
2	0,5	0,4	58,0	130	10,4	5,8
3	1,0	0,9	62,0	110	41,8	35,6
4	1,5	1,4	69,0	28	56,8	65,7
5	2,0	1,7	70,0	6,8	60,0	75,0
6	3,0	1,8	71,0		56,0	63,6
7	4,0	1,9	72,5	2,8	64,0	88,9

Из полученных данных следует, что отношение P:Sn в значительной степени влияет на ионообменные свойства фосфата олова вследствие, очевидно, изменения состава и структуры сорбента.

С увеличением отношения P:Sn показатели сорбции калия вначале возрастают, а затем стабилизируются. Оптимальным является отношение P:Sn в реакционной смеси, равное 1,5. При этом отношение P:Sn в сорбенте составляет 1,4. При повышении этого отношения возрастает вероятность образования более растворимых форм фосфата олова, и, вследствие этого, попадания фосфора и олова в йодистый натрий, что отрицательно отразится на качестве очищаемой соли, особенно при получении солей особой чистоты. Дальнейшие исследования проводили при оптимальном отношении P:Sn.

В табл. 2.3 приведены результаты исследования зависимости показателей сорбции калия из растворов иодида натрия от других изученных факторов.

Таблица 2.3

Зависимость ионообменных свойств фосфата олова от продолжительности созревания геля и рН отмывки геля

Отношение P:Sn в исходной смеси	Продолжительность созревания, час	рН отмывки	E, %
1,5	0,1	3,0	51,9
1,5	1	3,0	53,3
1,5	6	3,0	60,8
1,5	12	3,0	59,2
1,5	18	3,0	60,8
1,5	24	3,0	59,8
1,5	6	1,1	61,4
1,5	6	1,5	63,8
1,5	6	1,97	70,5
1,5	6	3,0	70,9

Из данных табл. 2.3 видно, что для формирования структуры достаточно выдержать гель в течение 6 час. Дальнейшее увеличение продолжительности созревания геля не дает положительных результатов.

Из полученных данных также следует, что при увеличении количества отмывок геля степень сорбции калия вначале возрастает, а затем стабилизируется. Отмывку геля следует вести до рН промывных вод, равным 2–3. При дальнейшем увеличении количества промывок изменяется состав сорбента, уменьшается его выход и затрудняется коагуляция геля и, следовательно, осложняется операция отделения геля от раствора и его обезвоживание, что в целом ведет к снижению показателей сорбции калия.

Для изучения зависимости сорбционных свойств фосфата олова от температуры осуществлен его синтез при (5–60) °С (рис. 2.1). Результаты эксперимента показывают, что свойства фосфата олова в значительной степени зависят от температуры синтеза. Выход ионита с увеличением температуры уменьшается незначительно. Повышение температуры при синтезе до 20 °С на степень сорбции калия из растворов иодида натрия влияния не оказывает. Дальнейшее повышение температуры до 60 °С снижает степень сорбции калия до 17,7 %.

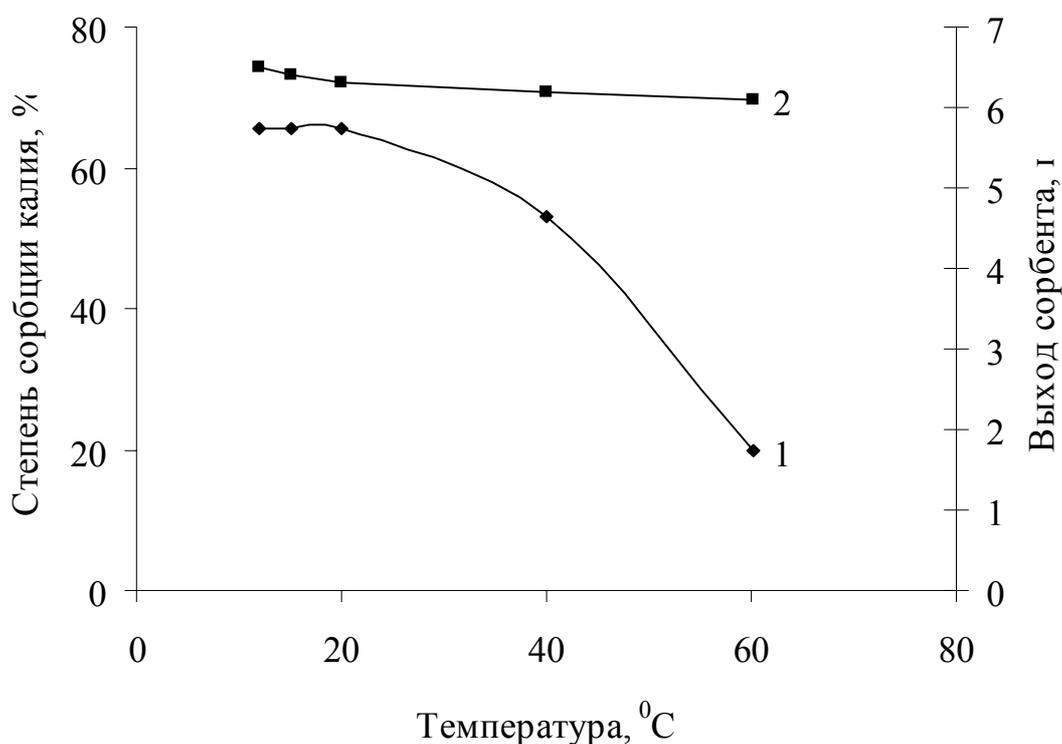


Рис. 2.1. Зависимость степени сорбции калия из растворов иодида натрия (1) и выхода ионита (2) от температуры его синтеза

При получении веществ особой чистоты с применением ионообменных процессов используемый сорбент должен характеризоваться не только высокими сорбционными показателями, но должен еще быть химически стойким в среде очищаемых растворов. Поэтому проведены исследования по оптимизации условий получения сорбента, из которого в раствор вносилось бы минимальное количество примесей.

Химическую устойчивость сорбента оценивали на растворах с содержанием 400 г/л NaI.

Одним из направлений повышения химической устойчивости является оптимизация условий синтеза сорбента. Однако исследование устойчивости образцов фосфата олова, синтезированных при отношении P:Sn в реакционной смеси в пределах от 0,5 до 10, продолжительности созревания геля от 5 мин до 24 час и при pH отмытого геля от 1,1 до 2,9 показало, что, варьируя эти факторы, повысить устойчивость сорбента в изучаемых условиях не представляется возможным. Наиболее заметное влияние на этот показатель оказывает температура синтеза (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Зависимость химической устойчивости фосфата олова  
от температуры его синтеза

Температура синтеза фосфата олова, °С	Отношение P:Sn в сорбенте	Содержание в растворе иодида натрия, %	
		[P]·10 <sup>4</sup>	[Sn]·10 <sup>4</sup>
5	1,33	-	0,5
10	1,30	5,1	0,5
20	1,28	8,0	0,5
40	1,07	10,8	0,5

Из полученных данных видно, что с уменьшением температуры синтеза сорбента его химическая устойчивость возрастает. При этом показатели сорбции калия из растворов иодида натрия не изменяются.

Другим направлением повышения химической устойчивости является применение фосфата олова со структурой конденсированного типа. Поэтому изучены сорбционная эффективность и химическая устойчивость сорбента, полученного путем термической обработки синтезированного ионообменника в течение 3 час (рис. 2.2а, 2.2б).

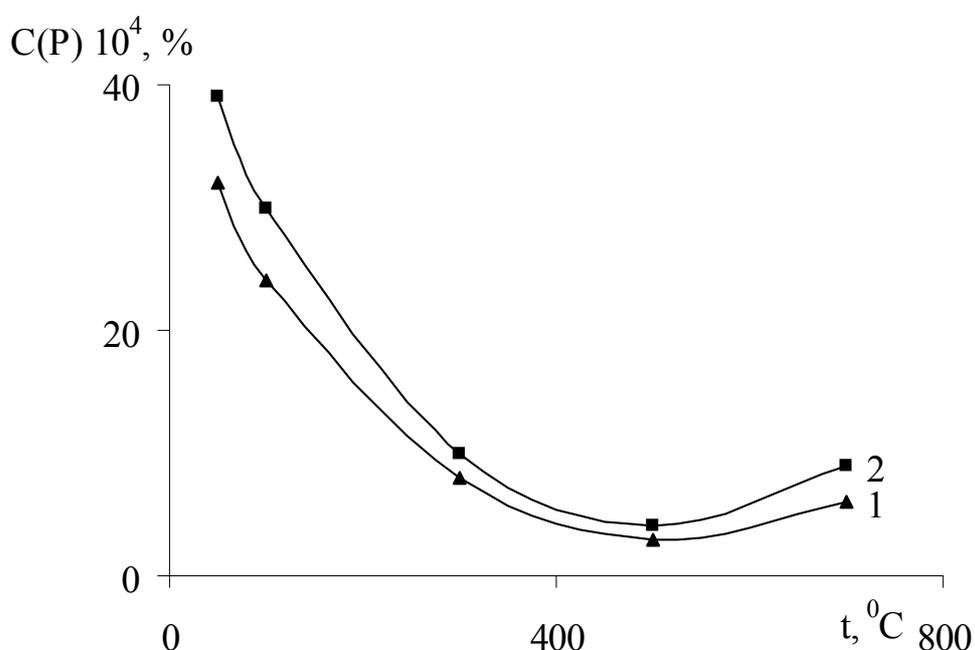


Рис. 2.2а. Зависимость содержания фосфора [P] в растворе от температуры обработки  $t$  сорбента при продолжительности контактирования сорбции, сут: 1 – 1; 2 – 2

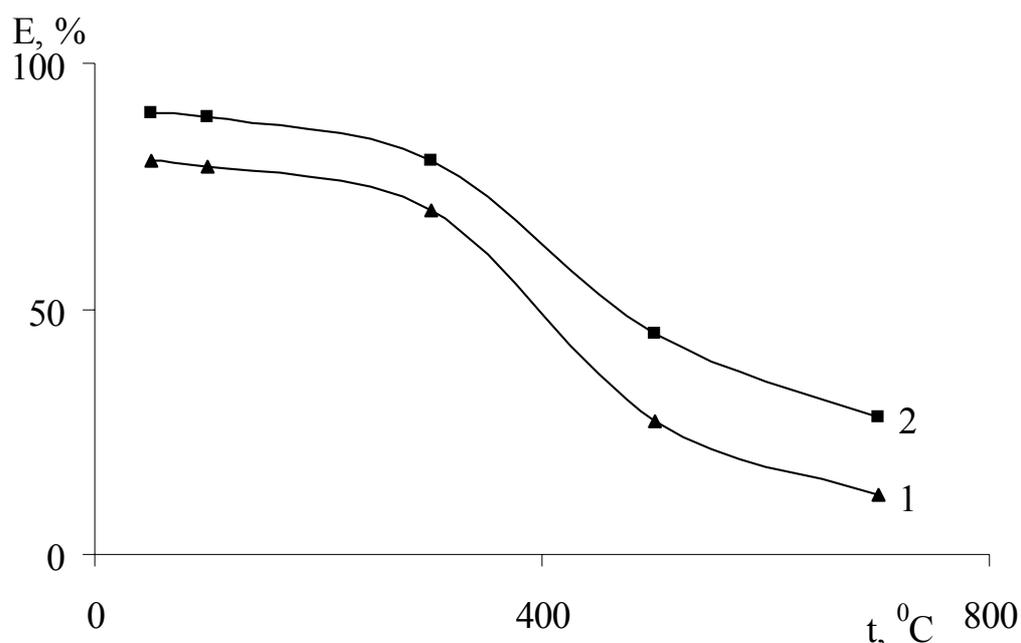


Рис. 2.2б. Зависимость степени сорбции  $E$  калия от температуры обработки  $t$  сорбента при продолжительности контактирования сорбции, сут:  
1 – 1; 2 – 2

Из данных рис. 2.2а следует, что минимальное содержание фосфора в растворе после сорбции наблюдается для ионита, обработанного при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и составляет  $(3,3\text{--}3,8)\cdot 10^{-4}\%$ . При этом олова в растворах содержится менее  $0,5\cdot 10^{-4}\%$ . Однако при обработке образцов выше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2.2б) резко снижаются показатели сорбции калия. При увеличении продолжительности контактирования сорбента до 10 сут эффективность выделения калия и химическая устойчивость сорбента изменяются незначительно.

В целом по результатам проведенных исследований оптимальная методика синтеза аморфного фосфата олова представляется следующим образом. 13,4 г  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворить в 40 мл дистиллированной воды, добавить 7,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1,5$ ). Приготовленный раствор медленно приливать при интенсивном перемешивании к 750 мл дистиллированной воды при температуре не выше  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После созревания геля в течение не менее 6 час декантацией и фильтрацией отделить осадок от раствора, промыть его до рН промывных вод, равным 2–3, и высушить при температуре  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При необходимости можно гранулировать сорбент методом декриптации. Затем провести термическую обработку при температуре  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 час. Исходные вещества приведены из расчета получения примерно 10 г фосфата олова.

## 2.2. Синтез фосфата олова различной степени упорядоченности

Синтез фосфата олова различной степени упорядоченности осуществляли методом перекристаллизации аморфного фосфата олова в фосфорной кислоте соответствующей концентрации в течение заданной продолжительности обработки, а также методом высокотемпературного осаждения при взаимодействии пентагидрата хлорида олова (IV) и концентрированной фосфорной кислоты при кипячении в колбе с обратным холодильником.

При синтезе методом перекристаллизации использовали аморфный фосфат олова с отношением P:Sn, равным 1,4 (образец 4, табл. 2.2), который заливали фосфорной кислотой различной концентрации и продолжительности обработки, так как эти факторы определяют в основном строение ионообменника (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Условия синтеза и характеристика фосфата олова, полученного методом перекристаллизации

№ образцов	Условия синтеза		P:Sn в сорбенте	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Содержание P в растворе NaJ, мг/л
	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ], моль/л	Продолжительность, час			
8	0,5	48	1,42	30	13,0
9	1,0	48	1,43	30	13,1
10	2,0	48	1,44	30	13,0
11	3,0	48	1,46	28	14,5
12	4,0	48	1,47	26	15,2
13	5,0	48	1,50	20	16,0
14	8,0	48	1,86	16	18,4
15	12,0	48	1,96	9	19,0
16	15,0	48	2,0	3	20,1
17	12,0	96	2,0	4	20,2

Из данных табл. 2.5 видно, что с увеличением исходной концентрации фосфорной кислоты и продолжительности синтеза в исследованных пределах молярное отношение P:Sn возрастает до значения, равного 2, удельная поверхность снижается, а химическая устойчивость падает и коррелирует с изменением молярного отношения P:Sn в ионите. Величины отношения P:Sn в сорбенте и удельной поверхности, полученные для образцов 16 (15,0 : 48) и 17

(12,0 : 96) (образцы фосфата олова, по предложению А. Клеафилда, сопровождаются двумя числами, первое из которых означает концентрацию фосфорной кислоты, использованной при синтезе, а второе – продолжительность обработки), характерны для кристаллических ионитов, и поэтому можно предположить, что исследованные факторы повышают кристалличность фосфата олова.

Синтез фосфата олова методом высокотемпературного осаждения в соответствии с результатами работы [81] осуществляли с использованием фосфорной кислоты концентрации 12 моль/л и мольном отношении P:Sn, равным 10. Однако в указанной работе рекомендуемая продолжительность синтеза составляет «несколько недель». Такая неопределенность этого параметра представляется противоестественной, так как при тонком синтезе, к которому можно отнести и исследуемую систему, продолжительность синтеза должна влиять на состояние полимерного каркаса, его структуру и, следовательно, на ионообменные и селективные свойства ионита. Такое положение было подтверждено предварительно поставленными экспериментами.

Поэтому при синтезе фосфата олова рассматриваемым методом продолжительность обработки смеси при температуре кипения исследовали в пределах от 14 до 175 час. Нижний предел этого интервала определяется незначительным выходом целевого продукта, а верхний – значительным повышением вязкости системы в процессе синтеза, что ведет к невозможности его осуществления. Полученные результаты представлены в табл. 2.6.

*Таблица 2.6*

Характеристика фосфата олова, полученного методом высокотемпературного осаждения

№ образца	Продолжительность синтеза, час	P:Sn в сорбенте	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Содержание P в растворе NaJ, мг/л
18	14	1,86	12,1	20,2
19	21	1,90	8,1	20,0
20	28	1,96	7,0	20,5
21	35	2,00	6,2	20,3
22	70	2,00	4,0	20,5
23	105	2,00	2,8	20,0
24	140	2,00	1,6	20,0
25	175	2,00	1,4	20,1

Из данных табл. 2.6 следует, что с увеличением продолжительности синтеза мольное отношение P:Sn в сорбенте вначале возрастает до двух, а затем стабилизируется; удельная поверхность ионов снижается, а химическая устойчивость практически остается постоянной. По полученным данным можно предположить, что с увеличением продолжительности синтеза кристалличность получаемого фосфата олова возрастает.

Таким образом, при синтезе фосфата олова методом высокотемпературного осаждения продолжительность обработки, так же как и используемая при этом концентрация фосфорной кислоты, оказывают существенное влияние на характеристику получаемого ионита.

## Вопросы к семинару и лабораторные работы

1. Сущность процессов ионного обмена и сорбции.
2. Оптимизация условий синтеза аморфного фосфата олова.
3. Сорбционные характеристики фосфатов металлов.
4. Рассмотрение процесса ионного обмена на основе закона действующих масс. Ионный обмен как мембранное равновесие.
5. Основы селективной сорбции в процессах ионного обмена.

## Рекомендуемая литература

1. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М. : Мир, 1966.
2. *Гриссбах Р.* Теория и практика ионного обмена / Р. Гриссбах. – М., 1963.
3. Иониты в химической технологии / под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. – Л. : Химия, 1982. – 416 с.
4. *Осборн Г.* Синтетические ионообменники / Г. Осборн. – М. : Мир, 1963.
5. *Самсонова Г. В.* Ионный обмен и иониты / Г. В. Самсонова. – Л. : Наука, 1970.
6. *Сухарев Ю. И.* Неорганические ионообменники типа фосфата циркония / Ю. И. Сухарев, Ю. В. Егоров. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 110 с.
7. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии / под ред. Б. П. Никольского. – Л., 1967. – Ч. 2. – 334 с.
8. Фосфаты четырехвалентных элементов. – М. : Наука, 1972. – 96 с.

*При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдение правил техники безопасности.*

## **Правила работы в лаборатории. Меры безопасности и первой помощи**

### **Правила безопасности**

1. Работа в лаборатории разрешается только при наличии исправной приточно-вытяжной вентиляции, средств индивидуальной защиты, средств пожаротушения и аптечки с набором необходимых медикаментов.
2. Створки вытяжных шкафов должны быть подняты не выше, чем на 40–50 см.
3. Для обеспечения безопасности рабочего места вытяжные шкафы нельзя загромождать реактивами, посудой, приборами и другим лабораторным оборудованием, которое не используется при проведении данной работы.
4. Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие или ядовитые вещества, нужно освободить от остатков. Исполнитель должен вымыть посуду, после чего сдать ее лаборанту.
5. Остатки и отходы химических веществ сливать только в специальные емкости – «сливы». Запрещается сливать вещества в раковину.
6. Все операции, связанные с применением, выделением или образованием ядовитых или дурно пахнущих веществ, необходимо проводить только в вытяжном шкафу при включенной тяге, с обязательным принятием всех мер предосторожности.
7. Смешивание и разбавление химических веществ, сопровождающиеся выделением тепла, следует проводить в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде.
8. Во избежание ожогов и поражений от брызг и выбросов не следует наклоняться над сосудом, в котором налита, нагревается или кипит какая-либо жидкость.
9. Щелочи, кислоты и другие едкие или ядовитые вещества необходимо набирать в пипетку при помощи резиновой груши.
10. При взвешивании сыпучих веществ нельзя насыпать их на чашку весов.
11. Во избежание отравления категорически запрещается хранить и принимать пищу в рабочем помещении химической лаборатории.

## **Первая помощь**

При ожогах, порезах, ушибах, происшедших во время работы в лаборатории, необходимо обращаться к врачу. Доврачебная помощь заключается в принятии обычных мер, применяемых при легких ранениях, термических или химических ожогах. При ранениях края раны осторожно смазывают йодной настойкой и накладывают стерильную повязку. Нельзя промывать рану водой. При венозном кровотечении следует наложить давящую повязку. При артериальном – делают повязку и, если кровотечение не останавливается, накладывают жгут или закрутку.

При химических ожогах кожу необходимо тщательно промыть растворителем для данного вещества. При ожогах кислотами и едкими щелочами пораженное место промывают обильной струей холодной воды и затем обрабатывают: при ожогах кислотами – слабым раствором пищевой соды; при ожогах щелочами – слабым раствором уксусной или лимонной кислоты.

При более сильных ожогах после этого прикладывают бинт, смоченный 5%-ным раствором перманганата калия, и делают повязку. Особенно опасно попадание химических веществ в глаза. При ожоге веществами, растворимыми в воде, самым лучшим средством является немедленное обильное промывание глаз струей воды.

Средства первой помощи должны находиться в аптечке.

## **Работа 1. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНООБМЕННИКА НА ОСНОВЕ ОЛОВА (II), (IV)**

### **Выполнение работы**

1. Навеску хлорида олова (II)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в размере 5,3 г помещаем в сухой стаканчик. Далее в него приливаем 10М фосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  объемом 8,5 мл. Растворяем соль в кислоте с подводом тепла (печь, горячая вода). Далее полученный комплекс переносим в объем, равный 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Выливаем комплекс, в течение минуты перемешивая стеклянной палочкой. Созревание происходит в течение 18 час. Далее полученный сорбент отмываем. Отмывку проводим следующим образом. Отделяем декантацией сорбент от маточного раствора и выливаем 300 мл  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ , интенсивно перемешиваем и оставляем отстаиваться 30 мин. Повторяем это процедуру 4-5 раз до  $\text{pH} = 2$  в промывных водах (определение  $\text{pH}$  – на приборе И-130), далее сорбент фильтруем через фильтро-

вальную бумагу, переносим в фарфоровые чашечки и сушим на воздухе. Выход 20 г.

2. Отмеряем хлорид олова (IV) в объеме 6,04 мл, помещаем в сухой стаканчик и добавляем фосфорную кислоту 9М. Полученный комплекс выливаем в  $H_2O_{\text{дист.}}$  объемом 750 мл. Созревание геля происходит в течение 18 час. Далее полученный сорбент отмываем. Отмывку проводим следующим образом. Отделяем декантацией сорбент от маточного раствора и выливаем 300 мл  $H_2O_{\text{дист.}}$ , интенсивно перемешиваем и оставляем отстаиваться 30 мин. Повторяем эту процедуру 4-5 раз до  $pH = 2$  в промывных водах (определение  $pH$  – на приборе И-130), далее сорбент фильтруем через фильтровальную бумагу, промываем на фильтре небольшим количеством воды. Сушим при комнатной температуре. Для грануляции сушим при температуре  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  и далее заливаем водой. Выход 10 г. Условия синтеза для фосфата олова (II) и фосфата олова (IV) приведены в табл.

#### Условия синтеза

Таблица

Сорбент	Мольное отношение P:Sn исх.	Мольное отношение P:Sn в сорбенте	$pH$ отмывки	$pH$ созревания геля
Фосфат олова (II)	4	1,5	2	0,8
Фосфат олова (IV)	3	1,7	3	1

## Работа 2. РАЗДЕЛЕНИЕ БЛИЗКИХ ПО СВОЙСТВАМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНООБМЕННИКЕ

### Выполнение работы

В 5 полиэтиленовых стаканчиков вместимостью 25 мл помещаем по 4 мл раствора хлорида калия с концентрацией 50 мг/л и указанные в таблице количества раствора хлорида лития с концентрацией 50 мг/л и дист. воды. Затем, закрыв крышками, содержимое перемешиваем.



### Работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ ИОНИТОВ

Кривые титрования высокополимерных кислот и оснований аналогичны кривым титрования соответствующих растворимых мономерных кислот и оснований. Они позволяют определить тип и число активных групп ионита, получить зависимость обменной емкости от рН раствора и определить, к какому типу относится исследуемый ионит – кислотному или основному. Кривые титрования ионитов обычно получают при постоянном солевом фоне методом «отдельных навесок». Постоянная концентрация солевого фона необходима потому, что обменная способность  $G$  является функцией рН и концентрации обменного иона в растворе.

#### **Выполнение работы**

Навески воздушно-сухого ионита (катионит в  $H^+$ -форме, анионит в  $OH^-$ -форме) по 0,5 г помещаем в банки (10-12 штук) с плотно закрывающимися пробками. Взвешивание ионита проводим в бюксе на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. После того как навески взяты, в банки наливаем в различных соотношениях растворы 1 (1 н. NaCl) и 2 (0,1 н. NaCl, приготовленный на 1 н. растворе NaCl) или растворы 1 и 3 (0,1 н. HCl, приготовленный на 1 н. растворе NaCl) с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация хлористого натрия составляла, например, 1 г-экв/л. Суммарный объем в каждой банке должен быть постоянным (20 мл) (табл. 1).

*Таблица 1*

Соотношение объемов растворов при титровании сульфокатионита

Объем раствора 1 (1 н. NaCl), мл	Объем раствора 2 или 3 (0,1 н. NaCl или HCl на 1 н. NaCl), мл	Объем раствора 1 (1 н. NaCl), мл	Объем раствора 2 или 3 (0,1 н. NaCl или HCl на 1 н. NaCl), мл
20	0	8	12
18	2	6	14
16	4	4	16
14	6	2	18
12	8	0	20
10	10		

После того как навески в банках залиты раствором, банки время от времени встряхиваем и измеряем рН раствора, находившегося в контакте с ионитом. Обычно измерения производятся с помощью стеклянного электрода. Если время установления ионообменного равновесия неизвестно заранее, то измерения рН проводим несколько раз, до тех пор, пока не получим постоянное значение. Время установления равновесия – 2–5 сут. На основании измерений рН строим график зависимости рН равновесного раствора от объема раствора NaOH или HCl, добавленных к навеске ионита.

Для расчета графическим методом обменной емкости в зависимости от рН равновесного раствора снимаем (или рассчитываем) кривую титрования в отсутствие ионита. Для этого в чистые сухие банки наливаем растворы 1, 2 и 3 в соотношениях, указанных в табл. 2. Перемешав содержимое банок, измеряем рН растворов и строим на том же графике кривую титрования «чистой соли»; рН – V мл (NaOH или HCl).

Обменную способность ионита при равных рН определяем по смещению кривой титрования ионита по отношению к кривой титрования «чистой соли». Расстояние между кривыми по оси абсцисс, выраженное в миллиграмм-эквивалентах NaOH, равно обменной емкости 0,5 г смолы при данном рН, поскольку оно дает количество щелочи, которое нужно добавить в раствор с ионитом для того, чтобы нейтрализовать ионы водорода, вытесненные ионами натрия.

Таблица 2

Соотношение объемов растворов при титровании без ионита

Объем раствора 1 (1 н. NaCl), мл	Объем раствора 2 или 3 (0,1 н. NaCl или HCl на 1 н. NaCl), мл
20	0
18	2
16	4
14	6
12	8
10	10
8	12
6	14
4	16
2	18
0	20

## 3. СОРБЦИЯ ИОНОВ НА ГИДРОФОСФАТЕ ОЛОВА

Для более углубленного представления о процессах сорбционного концентрирования и разделения ионов щелочных металлов целесообразно их моделирование, которое позволит выявить на качественном и количественном уровне влияние параметров осуществления ионного обмена на показатели сорбции, учесть их совместный вклад и оптимизировать процесс. С этой целью полезны применение математического подхода путем построения по экспериментальным данным регрессионных уравнений, а также физико-химическое моделирование на ЭВМ, обеспечивающих возможность исследования динамики механизма и стадийности протекания превращений в системе, в том числе в областях, непосредственное изучение которых затруднительно.

### 3.1. Ионообменное равновесие с использованием математического моделирования

#### 3.1.1. Моделирование и оценка надежности полученных результатов

Математическое моделирование сорбционных процессов проводили в условиях концентрирования и разделения калия и натрия, а также глубокой очистки иодида натрия от калия на фосфате олова. В качестве исходных данных при построении моделей использованы непосредственно результаты экспериментальных исследований соответствующих процессов. Оптимизируемый фактор определялся целью сорбционного процесса. Так, при концентрировании калия и натрия исследовали функциональную зависимость коэффициента распределения этих элементов, а при разделении калия и натрия – коэффициента селективности. При моделировании сорбционного процесса глубокой очистки йодистого натрия от калия, т. е. в условиях, когда показатели сорбции натрия не играют существенной роли, определяли зависимость коэффициента распределения или степени сорбции калия от соответствующих факторов.

Все экспериментальные исследования проводили в статических условиях при продолжительности контактирования сорбента с

раствором 6 час, так как ранее было показано, что этого времени достаточно для установления равновесия. Исследовали влияние на определяемые показатели сорбции отношения массы сорбента к объему раствора ( $T:Ж$ , г/мл), кислотности исходного раствора, исходных концентраций калия и натрия.

Обработка экспериментальных данных с целью получения однофакторной модели процесса с использованием «стандартной» полиномиальной регрессии (метод наименьших квадратов) оказалась во многих случаях невозможной вследствие вырожденности матрицы коэффициентов системы линейных уравнений, а при использовании методов Крамера, Гаусса–Зейделя, Гаусса–Жордана не получали адекватного решения. Поэтому проводили построение моделей методом ортогональных полиномов. В связи с этим была написана программа SORPTN на языке ALGOL-1900 для ЭВМ ODRA-1340, основной рабочий алгоритм которой в целом соответствовал алгоритму программы FORSY [206]. В управляющую программу в зависимости от цели исследования вносили коррективы, рабочая же процедура REGRESS в целом оставалась неизменной [207].

Для оценки надежности получаемых моделей использовали значение дисперсии адекватности  $\sigma$ , а также множественный коэффициент корреляции (детерминации) –  $R$  [208].

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N - M - 1}, \quad (3.1)$$

$$R^2 = \frac{\sum_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.2)$$

где  $d_i$  – отклонение рассчитанного значения функции ( $\bar{y}_i$ ) от соответствующего экспериментального;  $N$  – количество экспериментальных точек;  $M$  – степень аппроксимирующего полинома.

По оптимальным значениям  $\sigma$  и  $R$  проводили отбор конкретных моделей [209].

Получение многофакторных математических моделей проводили с использованием программы «Регрессия» [210], в которую были внесены некоторые непринципиальные изменения, повышающие ее работоспособность применительно к рассматриваемым систе-

мам. Обработку данных осуществляли на ЭВМ БЭСМ-6, язык ALGOL (ГДР). Используемая программа обеспечивает получение среднеквадратичной ошибки множественного коэффициента корреляции, по значениям которой определяли оптимальную модель процесса.

### 3.1.2. Концентрирование ионов щелочных металлов

*Однофакторные модели.* Для получения однофакторных моделей процессов концентрирования калия и натрия при различном отношении  $T:Ж$  проведены эксперименты по сорбции этих элементов из индивидуальных калий- или натрийсодержащих растворов (табл. 3.1). При этом содержание натрия в растворах перед сорбцией составляло 12,5 мг/л, калия – 10,5 мг/л, рН растворов равнялось 5.

Таблица 3.1

Зависимость коэффициентов распределения калия и натрия от отношения  $T:Ж$  при сорбции

Сорбция натрия		Сорбция калия	
$(\sqrt{D:A}) \cdot 10^2$	$Lg K_d$	$(\sqrt{D:A}) \cdot 10^2$	$lg K_d$
10,000	2,404	10,000	4,417
9,487	2,540	9,899	4,180
7,746	2,520	8,944	4,240
7,071	2,500	7,071	3,920
6,324	2,560	6,325	3,940
5,477	2,520	4,472	3,800
3,162	2,724	3,162	3,839
2,828	2,600	2,828	3,720
2,449	2,600	2,447	3,680
2,236	2,772	2,326	3,588
2,000	2,600	-	-

Исследование полученных и представленных в табл. 3.1 данных показало, что влияние отношения  $T:Ж$  на коэффициенты распределения калия и натрия может быть оптимально представлено в виде уравнений:

$$\text{сорбция калия} \quad lg K_d = 3,484 + 7,99 \sqrt{D:A} \quad \text{модель 1} \quad (3.3)$$

$$\text{сорбция натрия} \quad lg K_d = 2,713 - 2,59 \sqrt{D:A} \quad \text{модель 2} \quad (3.4)$$

Оценка надежности полученных математических моделей концентрирования калия и натрия приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Статические характеристики моделей и зависимости  $K_d$  от отношения  $T:Ж$  при сорбции (модели 1, 2)

№ модели	Сорбируемый элемент	$\sigma$	$R$
1	калий	$7,228 \cdot 10^{-3}$	0,9137
2	натрий	$4,188 \cdot 10^{-3}$	0,6297

Из данных табл. 3.2 следует, что коэффициент множественной корреляции имеет невысокие значения для калия и особенно для натрия. Это обстоятельство может свидетельствовать о несущественной взаимной зависимости изучаемых параметров.

Действительно, такой же вывод следует из анализа полученных регрессионных уравнений. В исследованных условиях коэффициенты распределения незначительно зависят от отношения  $T:Ж$ . Причем при сорбции как натрия, так и калия с уменьшением арифметической величины отношения  $T:Ж$  значения коэффициентов распределения все в большей степени будут определяться первым слагаемым, т. е. в этих условиях уравнения 3.3 и 3.4 будут приближаться к прямой параллельной оси абсцисс.

С физико-химической точки зрения отмеченную особенность можно объяснить тем, что в проведенных экспериментах фосфат олова находится в условиях, приближающихся к насыщению. Непосредственно в условиях насыщения сорбента, т. е. при небольшом отношении  $T:Ж$ , коэффициенты распределения будут постоянными и определяться статической обменной емкостью ионита по извлекаемому металлу.

Из полученных данных следует, что коэффициенты распределения для калия выше по сравнению с натрием. Кроме того, регрессионные уравнения 3.3 и 3.4 свидетельствуют о том, что изменение отношения  $T:Ж$  по-разному влияет на коэффициенты распределения калия и натрия. Это обстоятельство обусловлено большей селективностью фосфата олова к калию по сравнению с натрием вследствие рассмотренных физико-химических особенностей в системе и может быть использовано для получения максимальных значений коэффициента селективности при разделении этих элементов.

Учитывая ионообменный характер взаимодействия при сорбции щелочных металлов на фосфате олова, можно предположить, что на показатели сорбции будут существенно влиять изменения концентрации извлекаемых элементов и pH растворов.

Построение однофакторных моделей процессов сорбционного концентрирования в зависимости от рН исходного раствора и в зависимости от концентрации калия в исходном растворе проводили на основе экспериментальных данных, приведенных в табл. 3.3. Отношение  $T:Ж$  в экспериментах составляло 1:100, объем раствора – 10 мл. Такие же условия были выдержаны при получении экспериментальных данных для построения модели процесса сорбции натрия (табл. 3.4).

Исследование экспериментальных данных, содержащихся в табл. 3.3, 3.4, показало, что зависимость коэффициентов распределения от рН раствора и концентрации металла может быть представлена в виде полинома степени  $M$ :

$$\lg K_d = \sum_{i=1}^M a_i x^i, \quad (7.5)$$

Для приведенного регрессионного полинома определены соответствующие коэффициенты, а также статистические характеристики этих уравнений (табл. 3.5).

Таблица 3.3

Влияние рН и содержания калия в исходном растворе на коэффициенты распределения

[K] <sub>исх.</sub> = 9,15 мг/л		рН = 5	
рН	lg $K_d$	[K] <sub>исх.</sub> , моль/л	lg $K_d$
5,0	3,754	0,282	3,168
4,75	3,750	0,487	3,180
4,30	3,750	1,026	3,040
4,00	3,680	1,410	3,000
3,75	3,570	1,538	2,940
3,30	3,560	2,051	2,840
3,00	3,404	2,820	2,738
2,75	3,340	3,538	2,620
2,30	3,060	4,154	2,540
2,00	2,786	6,677	2,280
1,50	2,500	7,692	2,200
1,00	2,168	8,205	2,160
-	-	9,231	2,080
-	-	11,282	1,920
-	-	14,103	1,785
-	-	16,66	1,720
-	-	18,215	1,680
-	-	21,54	1,620
-	-	28,21	1,491

Таблица 3.4

Зависимость коэффициентов распределения натрия от рН и концентрации натрия в исходном растворе

[Na] <sub>исх.</sub> = 11,35 мг/л		рН = 5	
рН	lg $K_d$	[Na] <sub>исх.</sub> , моль/л	lg $K_d$
5,00	2,501	0,609	2,338
4,80	2,424	0,696	2,300
4,20	2,380	0,809	2,196
3,70	2,338	1,000	2,120
4,00	2,318	1,826	1,906
3,50	2,300	2,739	1,764
3,00	2,224	3,130	1,699
2,80	2,080	3,913	1,626
2,50	1,906	6,435	1,505
2,30	1,764	6,130	1,460
1,90	1,460	7,109	1,406
2,00	1,406	11,61	1,300
1,70	1,300	34,83	1,076
1,40	1,076	52,17	0,980
1,30	1,00	58,63	0,950
1,00	0,872	66,09	0,845

Таблица 3.5

Коэффициенты полиномов степени  $M$ , аппроксимирующие зависимость коэффициентов распределения от рН и концентрации калия, натрия, и статистические характеристики полученных моделей

	Сорбция калия		Сорбция натрия	
	Модель 3	Модель 4	Модель 5	Модель 6
	lg $K_d = f(\text{pH})$	lg $K_d = f(C_k)$	lg $K_d = f(\text{pH})$	lg $K_d = f(C_k)$
$M$	3	5	4	5
$a_0$	1,35665	3,27148	1,48346	2,38568
$a_1$	0,804454	$-2,43133 \cdot 10^{-1}$	-1,91229	$-2,53930 \cdot 10^{-1}$
$a_2$	$-2,29775 \cdot 10^{-3}$	$2,12922 \cdot 10^{-2}$	1,69264	$2,00671 \cdot 10^{-2}$
$a_3$	$-1,27313 \cdot 10^{-2}$	$-1,40133 \cdot 10^{-3}$	$-4,34613 \cdot 10^{-1}$	$-6,89699 \cdot 10^{-4}$
$a_4$	-	$5,19857 \cdot 10^{-5}$	$3,61384 \cdot 10^{-2}$	$1,04610 \cdot 10^{-5}$
$a_5$	-	$-7,45987 \cdot 10^{-7}$	-	$-5,78279 \cdot 10^{-8}$
$\sigma$	$1,53656 \cdot 10^{-3}$	$2,12734 \cdot 10^{-4}$	$1,13852 \cdot 10^{-3}$	$3,91878 \cdot 10^{-3}$
$R$	0,99617	0,999285	0,996	0,986

Значения дисперсии адекватности и коэффициента множественной детерминации, приведенные в табл. 3.5, свидетельствуют, что полученные модели достаточно надежны. При этом, несмотря на внешнюю громоздкость, полученные регрессионные уравнения удобны в использовании и позволяют определять коэффициенты распределения калия и натрия без проведения экспериментальных исследований.

Причем приведенные значения коэффициентов полиномов дают возможность получения коэффициентов распределения с ошибкой ниже обычно требуемой.

С увеличением степени  $M$  коэффициенты полиномов уменьшаются и, следовательно, получение необходимой точности в определении коэффициентов распределения должно достигаться путем варьирования слагаемыми с максимальной степенью полинома. При небольших значениях аргументов – рН и концентрации калия или натрия – в ряде случаев возможно ограничиться кубической и даже квадратичной аппроксимацией. Например, при содержании калия в исходном растворе 138,3 мг/л определенные по модели 4 коэффициенты распределения при степени полинома 1, 2, 3, 4, 5 равны соответственно 2,411; 2,678; 2,616; 2,624; 2,623, т. е. в данном случае для практических целей определение  $K_d$  с кубической и даже квадратичной аппроксимацией, вероятно, вполне достаточно.

Анализируя полученные модели, необходимо отметить следующее.

С уменьшением рН раствора коэффициенты распределения калия и натрия (модели 3, 5) снижаются. Это обстоятельство обусловлено тем, что в процессе сорбции происходит ионный обмен протона ионита и сорбируемого катиона из раствора, т. е. ионы водорода из сорбента переходят в раствор, и поэтому с увеличением кислотности среды коэффициенты распределения уменьшаются.

Модели 4 и 6 являются изотермами сорбции калия и натрия и служат одной из основных характеристик ионообменных свойств фосфата олова.

В целом полученные однофакторные модели 1–6 свидетельствуют о том, что в сопоставимых условиях коэффициенты распределения для калия выше, чем для натрия, т. е. фосфат олова характеризуется более селективными свойствами к калию по сравнению с натрием.

*Двухфакторные модели.* Несомненный интерес представляют уравнения, учитывающие совместное влияние ряда факторов на показатели сорбции.

С целью получения исходных данных для построения двухфакторной модели процесса сорбционного концентрирования в зависимости от рН раствора и концентрации калия или натрия в исходных растворах проведены соответствующие эксперименты по изучению влияния этих факторов на коэффициенты распределения (табл. 3.6). Отношение *T:Ж* составляло 1:100.

Таблица 3.6

Влияние рН и концентрации металла в исходном растворе на коэффициенты распределения калия и натрия

Сорбция калия			Сорбция натрия		
рН	[K], мг/л	lg $K_d$	рН	[Na], мг/л	lg $K_d$
2,52	15,69	3,177	3,18	14,00	2,238
2,45	23,93	3,130	3,14	15,00	2,228
2,40	28,86	3,103	3,12	16,00	2,219
2,25	47,46	3,005	3,11	16,30	2,216
2,10	68,58	2,903	3,11	16,50	2,214
2,00	95,24	2,786	3,05	18,60	2,193
1,90	101,1	2,762	2,95	23,00	2,151
1,80	119,6	2,690	2,89	26,10	2,122
1,70	139,2	2,619	2,81	30,30	2,084
1,60	160,2	2,549	2,63	42,00	1,985
1,50	182,6	2,479	2,52	51,00	1,914
1,40	206,2	2,412	2,39	63,00	1,827
1,30	230,7	2,346	2,16	90,00	1,660
1,24	245,8	2,308	1,98	120,0	1,517
1,15	268,6	2,254	1,89	141,0	1,439
1,00	306,3	2,172	1,80	164,0	1,373
0,90	350,5	2,084	1,58	780,0	1,196
0,75	397,6	2,000	1,23	1050	0,966
-	-	-	2,121	1110	0,933
-	-	-	1,33	1350	1,025
-	-	-	1,64	2680	1,242

Исследование данных, приведенных в табл. 3.6, путем связывания в простые и сложные регрессионные зависимости и оценки их надежности показало, что зависимость коэффициентов распределе-

ния от рН и концентрации металлов наиболее оптимально может быть выражена в форме уравнения в общем виде:

$$\lg K_d = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_1x_2 + a_5x_2^2 + a_6x_1^3, \quad (3.6)$$

где: для калия  $x_1 = \ln C_k$  и  $x_2 = \text{pH}$ ;  
для натрия  $x_1 = \text{pH}$  и  $x_2 = 1/C_{Na}$ .

Для данного регрессионного уравнения соответствующие коэффициенты представлены в табл. 3.7.

Рассчитанные статистические характеристики, приведенные в табл. 3.7, свидетельствуют о высокой надежности полученных регрессионных уравнений.

Таблица 3.7

Коэффициенты полиномов, связывающие зависимость  $K_d$  от рН и концентрации металла

Коэффициенты полиномов	Сорбция калия	Сорбция натрия
	Модель 7	Модель 8
	$\lg K_d = f(\text{pH}, \ln C_k)$	$\lg K_d = f(\text{pH}, 1/C_{Na})$
$a_0$	7,251923	1,1118365
$a_1$	-0,677836	-1,0754298
$a_2$	-2,127035	-3,276412
$a_3$	0,0275268	1,000505
$a_4$	0,281029	2,567878
$a_5$	0,2220416	-20,490486
$a_6$	-	-0,1808627
$S^2$	0,001192	0,000354
$R$	0,999995	0,999999

При определении коэффициентов распределения с известной точностью эти модели упрощаются путем исключения малозначащих слагаемых.

### 3.1.3. Разделение ионов при глубокой очистке солей

*Разделение калия и натрия.* Определение основного показателя сорбционного процесса разделения калия и натрия – коэффициента селективности ( $S$ ) в зависимости от концентрации металлов и рН раствора можно провести, используя результаты проведенных ранее экспериментов и полученные двухфакторные модели концентрирования этих элементов. При этом при заданных значениях рН и

концентрациях калия и натрия в исходном растворе можно по моделям 7, 8 рассчитать соответствующие коэффициенты распределения с последующим определением коэффициента селективности.

Однако с использованием результатов проведенных исследований возможен и другой подход – построение самостоятельной упрощенной модели разделения калия и натрия для различных значений рН и концентраций металлов в исходном растворе. В исходной матрице построения модели использованы значения рН,  $C_K$ ,  $C_{Na}$  и коэффициенты селективности, рассчитанные по моделям 7, 8. Анализ полученных при этом данных показывает, что их можно представить в виде регрессионной зависимости общего вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_1x_2 + b_6x_1x_3 + b_7x_2^2 + b_8x_2x_3 + b_9x_3^2 + b_{10}x_1^3, \quad (3.7)$$

где  $y = S$ ,  $x_1 = \text{pH}$ ,  $x_2 = C_K$ ,  $x_3 = C_{Na}$ .

Концентрация металлов в данном случае выражена в моль/л.

Рассчитанные для полинома 3.7 эмпирические коэффициенты приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Коэффициенты полинома, аппроксимирующие влияние рН,  $C_K$  и  $C_{Na}$  на коэффициенты селективности, и статистические его характеристики

Коэффициенты	Значения коэффициентов
$b_0$	-14,4101
$b_1$	16,7889
$b_2$	$-2,1547 \cdot 10^{-2}$
$b_3$	1,6538
$b_4$	-5,6092
$b_5$	9,6028
$b_6$	-0,6900
$b_7$	$4,3243 \cdot 10^{-6}$
$b_8$	$1,4719 \cdot 10^{-3}$
$b_9$	$-3,9104 \cdot 10^{-2}$
$b_{10}$	0,5883
$S^2$	0,00018
$R$	0,99999

Статистические характеристики, приведенные в табл. 3.8, свидетельствуют о высокой надежности полученной модели.

Полученная математическая модель 9 в дополнение к непосредственному нахождению при заданных условиях коэффициента селективности может быть использована для изучения влияния каждого отдельного фактора на конечный результат и, следовательно, выявления условий, соответствующих максимальным показателям разделения металлов.

Для оценки влияния отдельных переменных на коэффициент разделения калия, натрия полезно использование системы уравнений, полученной дифференцированием полинома 3.7:

$$\begin{aligned}\partial y / \partial x_1 &= b_1 + 2b_4x_1 + b_5x_2 + b_6x_3 + 3b_{10}x_1^2 = 0 \\ \partial y / \partial x_2 &= b_2 + b_5x_1 + 2b_7x_2 + b_8x_3 = 0 \\ \partial y / \partial x_3 &= b_3 + b_6x_1 + b_8x_2 + 2b_9x_3 = 0\end{aligned}\tag{3.8}$$

Решение этой системы уравнений требует специальных методов. Полезность данной системы уравнений состоит в том, что она может быть использована для получения оптимальных коэффициентов селективности при известных одной и двух переменных с вычислением соответствующих неизвестных переменных.

В целом необходимо отметить, что полученная математическая упрощенная модель сорбционного процесса разделения калия и натрия (модель 9) не учитывает влияния на коэффициент селективности отношения  $T:Ж$ . Хотя на основании исследования однофакторных моделей 1 и 2 можно предположить, что при определенных условиях этот параметр не будет существенно влиять на коэффициент селективности, все же представлялось целесообразным при построении обобщенной модели разделения калия и натрия учитывать и эту переменную.

Кроме того, модель 9 построена на основе экспериментальных двухфакторных зависимостей коэффициента распределения при сорбции из индивидуальных растворов. Следовательно, эта модель не учитывает взаимного влияния металлов при их совместном присутствии в растворе. С химической точки зрения на основе данных по механизму сорбции взаимодействие в двойных системах  $H^+ - K^+$  и  $H^+ - Na^+$ , безусловно, будет отличаться от взаимодействия в тройной системе  $H^+ - Na^+ - K^+$ .

В связи с изложенным определение коэффициентов селективности калия, натрия следует проводить с учетом отмеченных особенностей, обязательно в пределах интервалов переменных, использованных в матрице для моделирования, и экспериментальной проверкой полученных результатов. Впрочем, последние замечания относятся ко всем регрессионным уравнениям.

Для устранения недостатков, характерных для упрощенной модели, проведено многофакторное моделирование сорбционных процессов разделения калия и натрия. В результате проведенных специальных исследований получены экспериментальные данные по влиянию основных факторов на коэффициенты селективности калия и натрия (табл. 3.9).

*Таблица 3.9*

Зависимость коэффициента селективности калия и натрия от основных факторов

$[K] \cdot 10^3$ , моль/л	$[Na] \cdot 10^3$ , моль/л	pH	<i>T:Ж</i>	<i>S</i>
13,08	14,78	5,75	0,020	112
14,62	14,35	5,80	0,020	93
15,90	23,48	8,00	0,020	15
20,26	8,696	8,00	0,020	14
20,26	9,565	6,00	0,020	11
9,487	31,74	8,00	0,020	46
10,26	30,43	4,00	0,020	12
10,51	30,43	2,00	0,020	61
5,897	38,70	8,00	0,020	34
5,641	36,52	2,00	0,020	6
12,56	20,43	5,75	0,020	18
15,38	14,35	5,80	0,020	13
21,03	7,391	6,25	0,020	8
21,03	7,391	6,25	0,050	15
21,03	7,391	6,25	0,010	5
21,03	7,391	6,25	0,005	4
9,487	31,74	5,70	0,100	6
9,487	31,74	5,70	0,050	5
9,487	31,74	5,70	0,010	2
9,487	31,74	5,70	0,005	2
4,743	53,91	5,50	0,200	7
4,743	53,91	5,50	0,010	2

Приведенные в табл. 3.9 данные использованы в качестве матрицы для моделирования данного процесса. Было показано, что эти данные можно представить в виде уравнения общего вида:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_1^2 + a_6x_1x_2 + a_7x_1x_3 + a_8x_1x_4 + a_9x_2^2 + a_{10}x_2x_3 + a_{11}x_2x_4 + a_{12}x_3^2 + a_{13}x_3x_4 + a_{14}x_4^2, \quad (7.9)$$

где  $y = S$ ,  $x_1 = \text{pH}$ ,  $x_2 = T:\mathcal{J}$ ,  $x_3 = C_{\text{K}}$ ,  $x_4 = C_{\text{Na}}$ .

Соответствующие коэффициенты регрессионного уравнения, аппроксимирующие экспериментальные данные, приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Коэффициенты многофакторной модели, аппроксимирующие зависимость  $S$  калия и натрия от основных параметров, и ее статистические характеристики ( $S = f(\text{pH}, C_{\text{K}}, C_{\text{Na}}, T:\mathcal{J})$ ; модель 10)

Коэффициенты	Значения коэффициентов
$a_0$	$1,08420 \cdot 10^3$
$a_1$	$-1,29457 \cdot 10^2$
$a_2$	$-8,88147 \cdot 10^3$
$a_3$	$-1,65465 \cdot 10^3$
$a_4$	$-3,62245 \cdot 10^4$
$a_5$	5,51011
$a_6$	$1,67743 \cdot 10^3$
$a_7$	$2,58869 \cdot 10^2$
$a_8$	$1,18115 \cdot 10^3$
$a_9$	$-1,05758 \cdot 10^3$
$a_{10}$	$-6,66555 \cdot 10^4$
$a_{11}$	$4,05863 \cdot 10^3$
$a_{12}$	$-8,40959 \cdot 10^5$
$a_{13}$	$5,28284 \cdot 10^5$
$a_{14}$	$3,26333 \cdot 10^5$
$S^2$	1,802992
$R$	0,998274

Значения коэффициента множественной корреляции и среднеквадратичной ошибки, приведенные в табл. 3.10, свидетельствуют о достаточной надежности полученной модели.

Построенная многофакторная модель может быть использована в научных и технологических исследованиях для оптимизации эффективности разделения калия и натрия.

*Глубокая очистка солей натрия от калия.* Фосфат олова в одинаковых условиях, как уже отмечалось, имеет большие коэффициенты распределения при сорбции калия по сравнению с сорбцией натрия, т. е. характеризуется селективностью к калию и может быть использован для глубокой очистки солей натрия от калия. Учитывая важность проблемы, представляло несомненный интерес построение модели сорбционного процесса глубокой очистки йодистого натрия от калия. Поэтому для построения модели проведены специальные исследования влияния концентрации натрия, концентрации калия в исходных растворах, рН раствора и отношения *T:Ж* на коэффициент распределения калия при выделении его микроколичеств из растворов йодистого натрия (табл. 3.11). В этих экспериментах по всем переменным охвачены пределы, используемые как в научных, так и в технологических исследованиях.

*Таблица 3.11*

Влияние основных факторов на коэффициент распределения калия при сорбции его микроколичеств из растворов иодида натрия

[NaI], моль/л	[K]·10 <sup>3</sup> , моль/л	рН	<i>T:Ж</i>	LgK <sub>d</sub>
6,668	1,077	8,00	0,050	1,000
6,668	1,077	8,00	0,200	1,491
6,668	1,077	8,00	0,020	0,881
6,668	1,062	2,00	0,100	1,255
6,668	1,062	1,00	0,100	1,255
4,0008	0,6308	6,80	0,040	1,230
0,3334	0,05000	6,40	0,030	2,352
3,334	0,03846	6,00	0,020	1,556
3,334	0,03846	6,00	0,050	1,820
3,334	0,03846	6,00	0,100	2,000
3,334	0,03974	3,00	0,030	1,861
3,334	0,01821	3,00	0,050	2,407
3,334	0,01821	3,00	0,010	2,013
3,334	0,01821	1,00	0,020	1,987
3,334	0,01859	5,00	0,020	2,250
3,334	0,02564	1,00	0,005	1,869

Представленные в табл. 3.11 данные использованы в качестве матрицы для моделирования сорбционного процесса. На этой стадии исследований, а также во всех предыдущих разделах на подобном этапе построения моделей были опробованы многочисленные простые и сложные регрессионные уравнения. Путем оценки статистических характеристик уравнений установлено, что зависимость коэффициента распределения калия от основных факторов может быть выражена в виде уравнения регрессии следующего вида:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_1^2 + a_6x_1x_2 + a_7x_1x_3,$$

где  $y = \text{Lg}K_d$ ,  $x_1 = C_{\text{NaI}}$ ,

$x_2 = \text{pH}$ ,  $x_3 = T:\mathcal{J}$ ,  $x_4 = C_K$

Значения коэффициентов регрессии и статические характеристики модели приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Коэффициенты многофакторной модели, аппроксимирующие зависимость  $\text{Lg}K_d = f(C_K, C_{\text{NaI}}, \text{pH}, T:\mathcal{J})$ , в условиях сорбции микроколичеств калия из растворов йодистого натрия (модель 11)

Коэффициенты	Значения коэффициентов
$a_0$	1,90150
$a_1$	$-2,80784 \cdot 10^{-1}$
$a_2$	$5,65200 \cdot 10^{-2}$
$a_3$	8,32060
$a_4$	$-7,44804 \cdot 10^{-2}$
$a_5$	$3,87384 \cdot 10^{-2}$
$a_6$	$-1,07953 \cdot 10^{-2}$
$a_7$	$-7,60001 \cdot 10^{-1}$
$S^2$	0,049097
$R$	0,994975

Величины коэффициента множественной корреляции и среднеквадратичной ошибки свидетельствуют о достаточной надежности полученной модели.

Полученная модель позволяет определить коэффициент распределения калия и, следовательно, эффективность процесса при заданных условиях очистки йодистого натрия от калия. Причем при определении коэффициента распределения калия с заданной точностью полученная модель может быть упрощена путем исключения

соответствующих маловлияющих слагаемых. Модель также может быть использована при оценке влияния какого-либо отдельного параметра на результаты сорбции.

Не следует упускать из внимания, что данная модель и все ранее полученные модели применимы, прежде всего, для интерполяции, т. е. для определения характеристик внутри соответствующих интервалов, исходных данных, использованных при построении модели. При определении характеристик за пределами этих интервалов необходима осторожность и постоянный экспериментальный контроль. В связи с изложенным отметим, что модель 11 применима при сорбции в следующих условиях: концентрация йодистого натрия (0,3–6,7) моль/л, концентрация калия в очищаемом растворе  $(0,02 \div 1,08) \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН от 1,0 до 8,0,  $T:Ж = 1:(5 \div 200)$ , т. е. отношение натрия к калию составляло  $(6 \div 86):1$ .

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что фосфат олова аморфного состояния характеризуется селективностью по отношению к калию и может быть использован для выделения микроколичеств калия из концентрированных по йодистому натрию растворов. При этом коэффициенты распределения калия зависят от концентрации йодистого натрия и при изменении концентрации соли от 0,33 до 6,68 моль/л они составляют 8–255 (табл. 3.11).

Для очистки целесообразно использовать растворы с концентрацией йодистого натрия 3,33 моль/л, так как в этих условиях даже при большом отношении натрия к калию до 86,800:1 и рН, равным 3,00–6,00, коэффициенты распределения калия остаются достаточно высокими и составляют 36–100. В таких условиях в процессе сорбции за один контакт содержание калия в йодистом натрии снижается в три раза, и после сорбции остаточное содержание калия составляет 0,5 мг/л ( $1 \cdot 10^{-4}$  %, масс.). Полученные показатели сорбции являются вполне приемлемыми для практической реализации рассматриваемого процесса при глубокой очистке йодистого натрия от калия в производстве йодистого натрия квалификации особой чистоты, в том числе удовлетворяющего требованиям для выращивания сцинтилляционных монокристаллов.

Принимая во внимание, что характер аниона в сорбционной системе существенно не влияет на показатели сорбции, построенная модель может быть использована для глубокой очистки от калия и других солей натрия.

## Вопросы к семинару

Моделирование для оценки надежности полученных результатов.

1. Однофакторные модели.
2. Двухфакторные модели.
3. Использование моделей для разделения калия и натрия.
4. Многофакторный анализ системы.
5. Экспериментальная проверка результатов сорбции с использованием регрессионной модели.

### 3.2. Ионнообменные равновесия на основе физико-химического моделирования

В последние годы в химии и химической технологии вследствие интенсивного развития электронно-вычислительной техники находит все более широкое применение новое направление в термодинамическом исследовании происходящих процессов – физико-химическое моделирование. Конечной целью моделирования является получение модели, наиболее адекватно отражающей суть происходящих в рассматриваемой системе процессов.

В этом методе определение равновесного состава может решаться двумя различными, но термодинамически связанными между собой подходами – исходя из констант равновесия протекающих в системе химических взаимодействий или на основе энергии Гиббса [211].

При использовании констант равновесия выражение закона действующих масс подставляется в условие баланса масс, и получают системы нелинейных уравнений. При решении этих уравнений определяются равновесные концентрации компонентов, составляющих изучаемую систему [212].

При использовании энергии Гиббса расчеты заключаются в определении таких концентраций компонентов, которые обеспечивали бы минимальное значение этой функции в целом, так как только в этом случае система будет находиться в состоянии устойчивого равновесия. В работах [213; 214] установлено, что в реальных системах наряду с устойчивым равновесием, характеризующимся глобальным минимумом, может быть ряд локальных минимумов. По-

этому при использовании этого метода следует учитывать отмеченные возможные осложнения [215].

При физико-химическом моделировании с использованием ПК «Селектор» вначале составляется матрица моделирования, важнейшей частью которой являются значения изобарно-изотермических потенциалов образования всех химических соединений, которые потенциально могут образовываться в системе. Качество исходной термодинамической информации и полнота учета, возможно, присутствующих в системе компонентов прежде всего определяет надежность результатов моделирования. Доступность и достоверность исходных термодинамических данных – одна из серьезнейших проблем метода. Многие опубликованные термодинамические сведения можно использовать только как ориентировочные, требующие уточнения. С этой целью разработаны методы и способы согласования, отбора термодинамических значений [216]. Полезным в отдельных случаях представляется решение обратных задач [217].

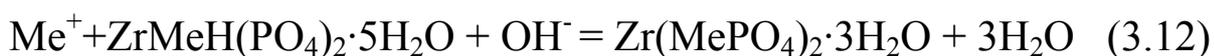
Из анализа опубликованных работ, приведенных в разделе 1.2.2, следует, что данные по термодинамике процессов сорбции щелочных металлов на фосфате олова отсутствуют. Имеющиеся немногочисленные термодинамические значения относятся в основном к сорбции щелочных металлов на фосфате циркония кристаллической структуры. Поэтому физико-химическое моделирование сорбционных процессов на фосфате олова в настоящее время не представляется возможным. В качестве примера, иллюстрирующего информативность и целесообразность моделирования подобных систем, проведено физико-химическое моделирование процессов сорбции калия и натрия на кристаллическом фосфате циркония [207].

### **3.2.1. Процессы концентрирования ионов**

Физико-химическое моделирование проводили применительно к процессу сорбции фосфатом циркония ионов натрия или калия из растворов, содержащих только один катион, по методу отдельных навесок. В соответствии с этим методом в исходном растворе перед сорбцией концентрацию катиона поддерживали постоянной и равной 0,01 моль/г  $\alpha$ -ZrP ( $C_{MeCl} + C_{MeOH} = 0,01$ ). Кроме того, в ЭВМ вводили данные: масса сорбента – 1 г,  $T:Ж = 1:100$ , объем воздуха – 0,1 м<sup>3</sup>.

В целом физико-химическое моделирование системы  $\text{Me}^+ - \alpha\text{-ZrP}$  сводилось к определению путем моделирования равновесных концентраций отдельных компонентов при задаваемых концентрациях гидроксид-иона, следовательно, при задаваемых соотношениях  $C_0(\text{MeCl}):C_0(\text{MeOH})$ .

В рассматриваемой системе  $\overline{HH} - \text{Me}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+) - \text{OH}^-$  процесс сорбции ионов натрия или калия может осуществляться в соответствии с уравнениями:



В соответствии с приведенными уравнениями, если количество введенного в систему основания меньше, равно или больше количества выделяющихся протонов, эквивалентных количеству сорбированных катионов, то кислотность равновесного раствора соответственно возрастает, остается неизменной или снижается по сравнению с исходным состоянием.

Результаты моделирования представлены на рис. 3.1 и 3.2, из которых следует, что физико-химический подход позволяет не только определять кислотность равновесного раствора, но и состав, и количество ионообменных фаз. Такие сведения в значительной степени повышают надежность и информативность результатов исследования.

Так, по полученным данным, при введении в систему основания в пределах 0–3,32 ммоль/г  $\alpha\text{-ZrP}$  на основании постоянства величины рН (участок 1 на рис. 3.1,*а* и рис. 3.2,*а*) и увеличения количества фазы  $\overline{MeH}$  при одновременном уменьшении концентрации фазы  $\overline{HH}$  (рис. 3.1,*б* и 3.2,*б*) можно сделать вывод, что процесс сорбции осуществляется в соответствии с уравнением 3.11.

При введении в систему гидроксида натрия (калия) в количестве около 3,32 ммоль/г  $\alpha\text{-ZrP}$  (участок 2 на рис. 3.1,*а* и 3.2,*а*) происходит резкое уменьшение кислотности равновесного раствора. При дальнейшем увеличении количества добавляемого основания в пределах 3,32–6,64 ммоль/г  $\alpha\text{-ZrP}$  рН раствора остается постоянной (участок 3 на рис. 3.1,*а* и 3.2,*б*), в то время как уменьшается концентрация фазы  $\overline{MeH}$  и возрастает концентрация фазы  $\overline{MeMe}$  (рис. 3.1,*б* и 3.2,*б*). Следовательно, процесс сорбции ионов натрия и калия в этих условиях осуществляется в соответствии с уравнением 3.12.

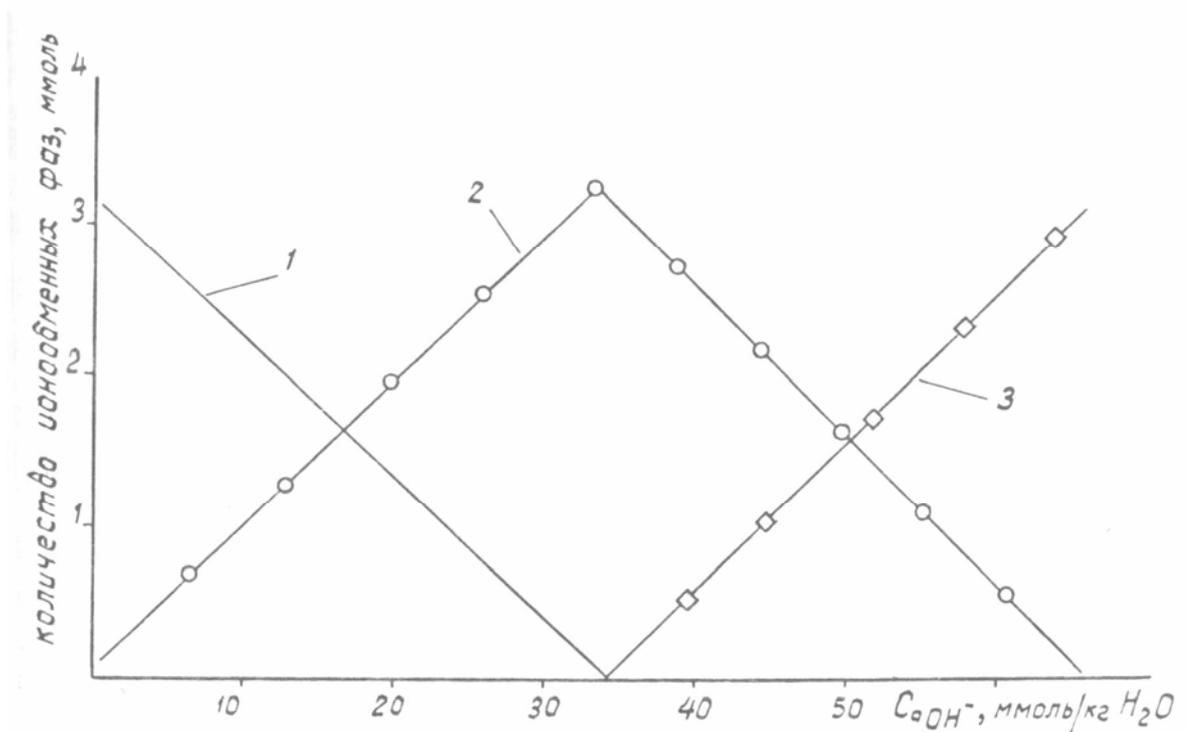
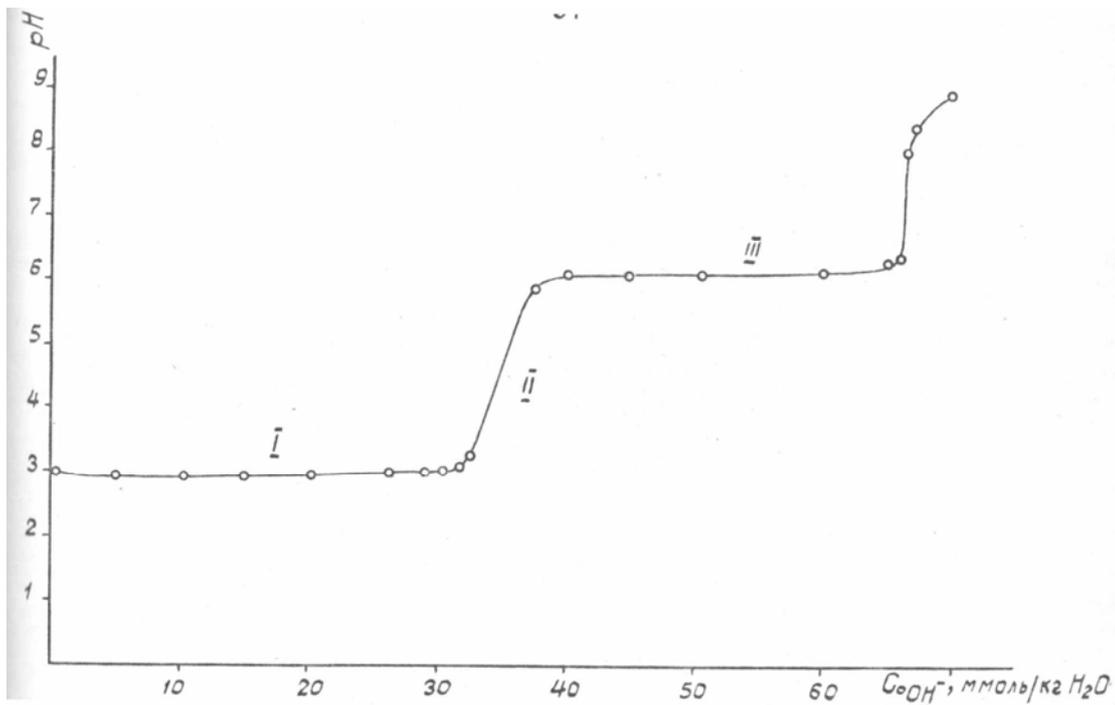


Рис. 3.1. Результаты физико-химического моделирования процесса сорбции ионов натрия по методу отдельных навесок: а – зависимость рН равновесного раствора от исходной концентрации гидроксид-ионов; б – диаграмма взаимопревращений ионообменных фаз в процессе сорбции: 1 –  $\overline{HH}$ , 2 –  $\overline{NaH}$ , 3 –  $\overline{NaNa}$

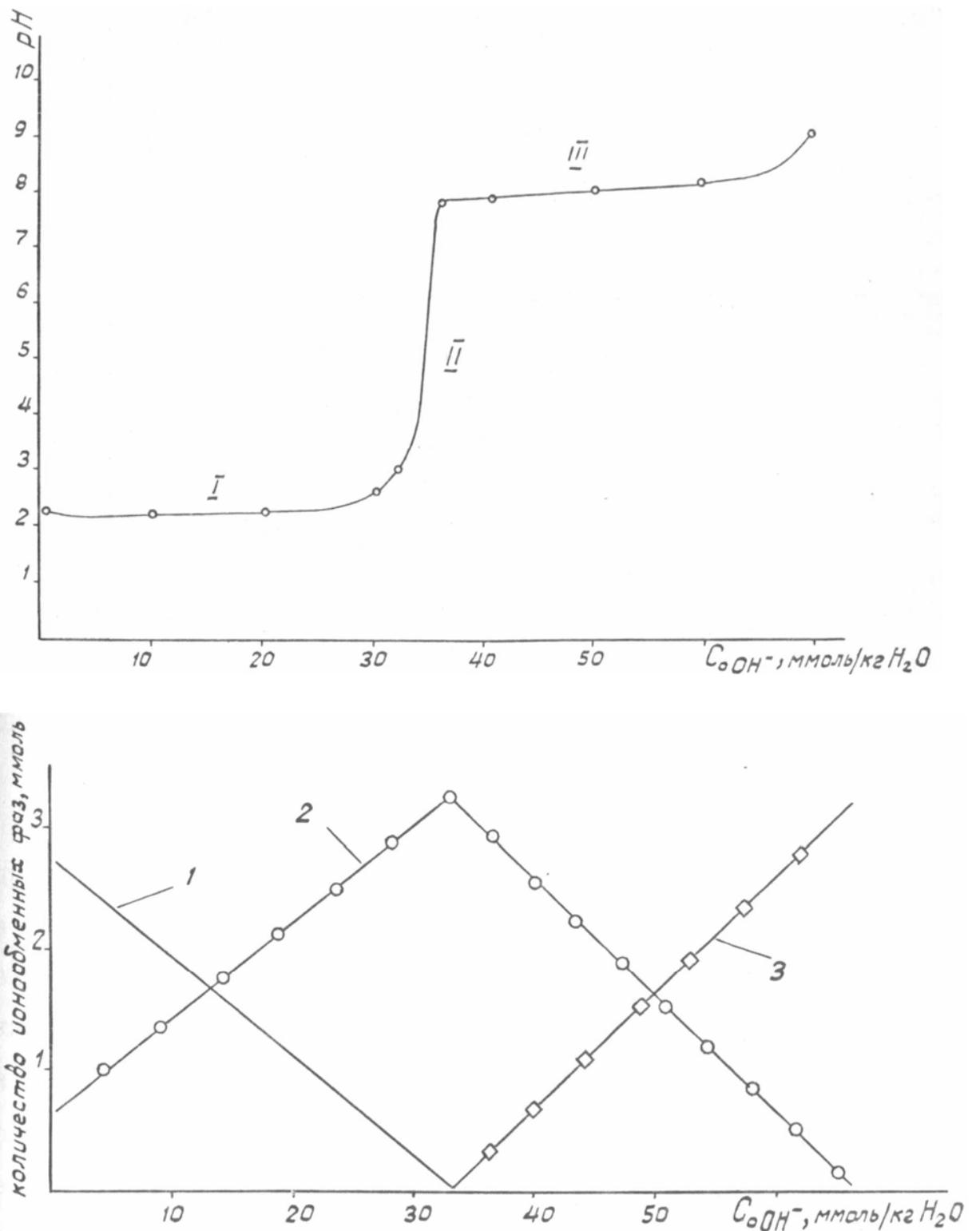


Рис. 3.2. Результаты физико-химического моделирования процесса сорбции ионов калия по методу отдельных навесок: а – зависимость  $pH$  равновесного раствора от исходной концентрации гидроксид-ионов; б – диаграмма взаимопревращений ионообменных фаз в процессе сорбции: 1 –  $\overline{HH}$ , 2 –  $\overline{KH}$ , 3 –  $\overline{KK}$

Ионообменная емкость по результатам моделирования составила 6,64 ммоль/г сорбента.

Физико-химическое моделирование позволяет исследовать сорбционные процессы и в кислой области, в которой результаты представляются весьма интересными.

С этой целью проведено моделирование рассмотренной выше системы в аналогичных условиях, но вместо основания вводили соляную кислоту (рис. 3.3).

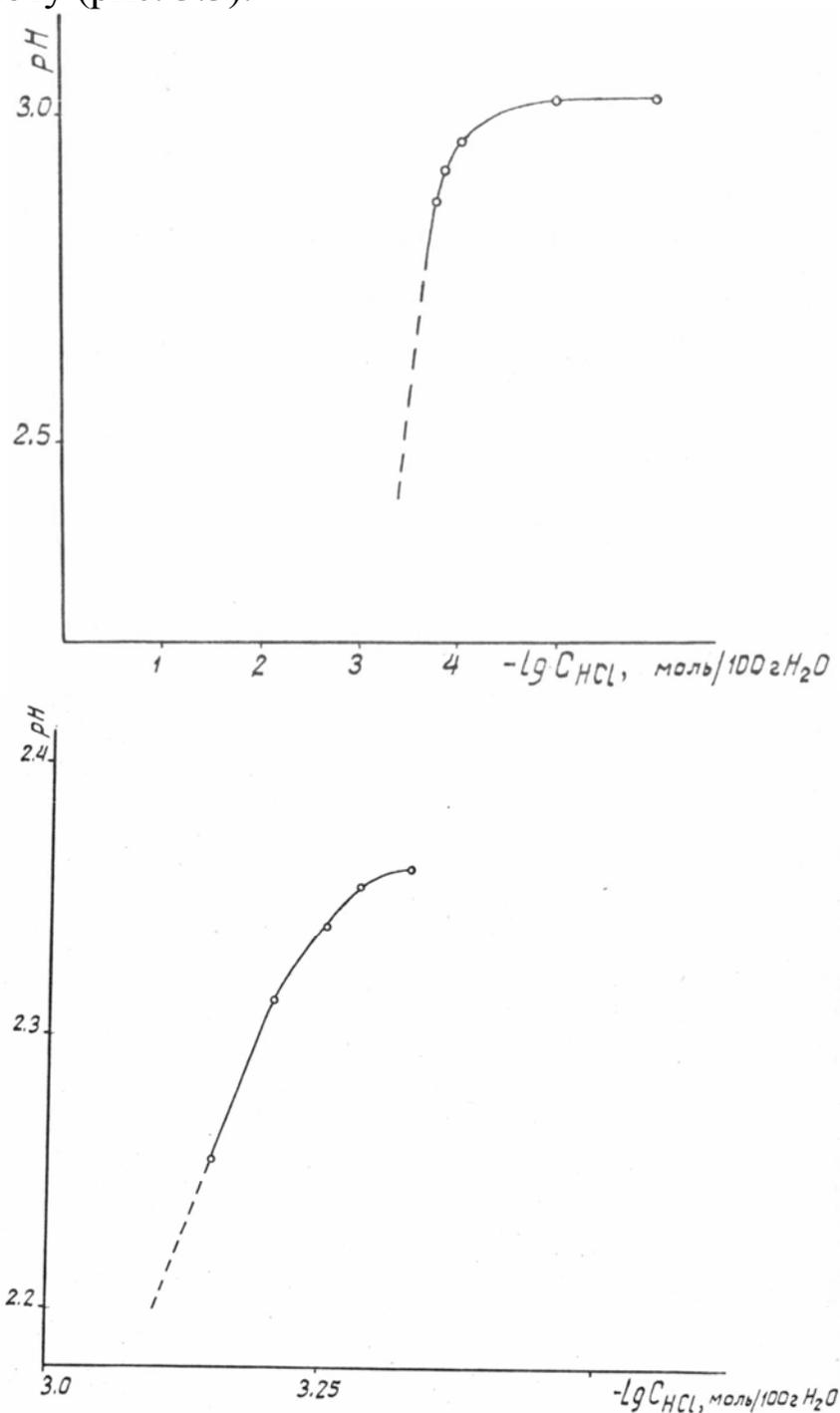


Рис. 3.3. Зависимость рН равновесного раствора от концентрации соляной кислоты при сорбции ионов: а – Na<sup>+</sup>, б – K<sup>+</sup>

Из данных рис. 3.3, а также 3.1а и 3.2а в условиях отсутствия или небольшого количества основания видно, что ионы калия сорбируются при более низких значениях рН по сравнению с ионами натрия. Так, если ионы калия сорбируются до рН, равного 2,25 (концентрация  $\text{HCl} = 6 \cdot 10^{-4}$  ммоль/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), то ионы натрия – до рН, равного 2,8 (концентрация  $\text{HCl} = 1,85 \cdot 10^{-4}$  ммоль/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Эти данные, безусловно, полезны при решении вопроса разделения катионов калия и натрия.

Информативность физико-химического моделирования – одно из основных достоинств метода. Так, наряду с рассмотренными выше зависимостями, без дополнительных расчетов можно получить данные по коэффициентам распределения сорбируемых катионов, исследовать влияние аниона на показатели сорбции, определить концентрации катионов в растворе и фазе ионита и другие характеристики сорбционных процессов.

### 3.2.2. Разделение ионов калия и натрия

Особенно наглядно преимущества физико-химического моделирования видны при исследовании многокомпонентных ионообменных систем, изучение которых обычными традиционными методами является достаточно сложной задачей. Рассмотрим одну из таких систем.

Моделируемая система содержала одновременно ионы  $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ , находящиеся в состоянии ионообменного взаимодействия в водном растворе. Подход к моделированию был аналогичен ранее рассмотренным двухкомпонентным системам. Исходные условия: масса сорбента – 1 г,  $T:Ж = 1:100$ , объем воздуха под давлением  $10^5$  Па –  $0,1 \text{ м}^3$ , суммарная концентрация катионов была постоянной и составляла  $0,01$  моль/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Изменяющимися параметрами было соотношение  $C_0(\text{KCl}):C_0(\text{KOH}):C_0(\text{NaCl}):C_0(\text{NaOH})$ , причем всегда выполнялись условия:

$$\begin{aligned} C_0(\text{K}^+) + C_0(\text{Na}^+) &= 0,01 \text{ моль/100 г } \text{H}_2\text{O}, \\ C_0(\text{Cl}^-) + C_0(\text{OH}^-) &= 0,01 \text{ моль/100 г } \text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Результаты моделирования приведены на рис. 3.4 и 3.5, на которых по оси абсцисс отложено значение  $x_K$ -мольной доли калия в системе:

$$x_K = C_0(\text{K}^+) / [C_0(\text{K}^+) + C_0(\text{Na}^+)] \quad (3.13)$$

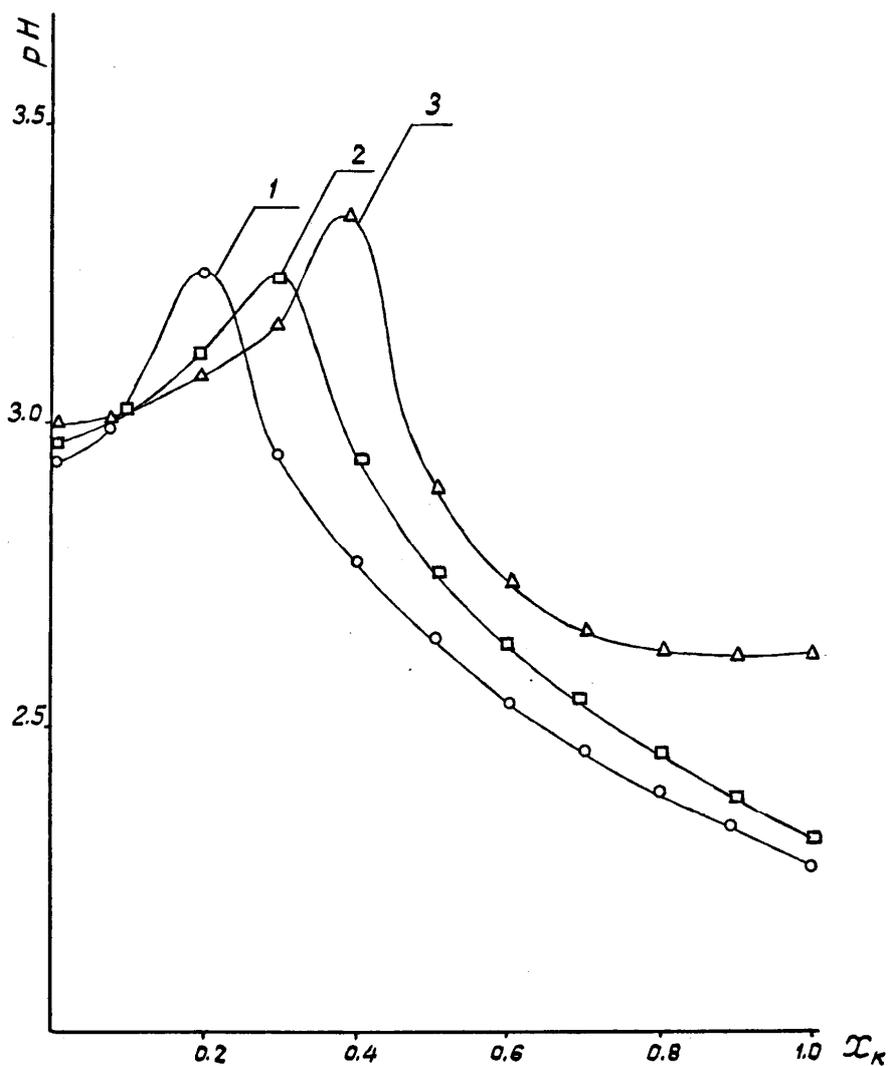


Рис. 3.4. Зависимость рН равновесного раствора от содержания калия при добавлении основания: 1 – 1 ммоль  $\text{OH}^-$ /100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – 2 ммоль  $\text{OH}^-$ /100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 – 3 ммоль  $\text{OH}^-$ /100 г  $\text{H}_2\text{O}$

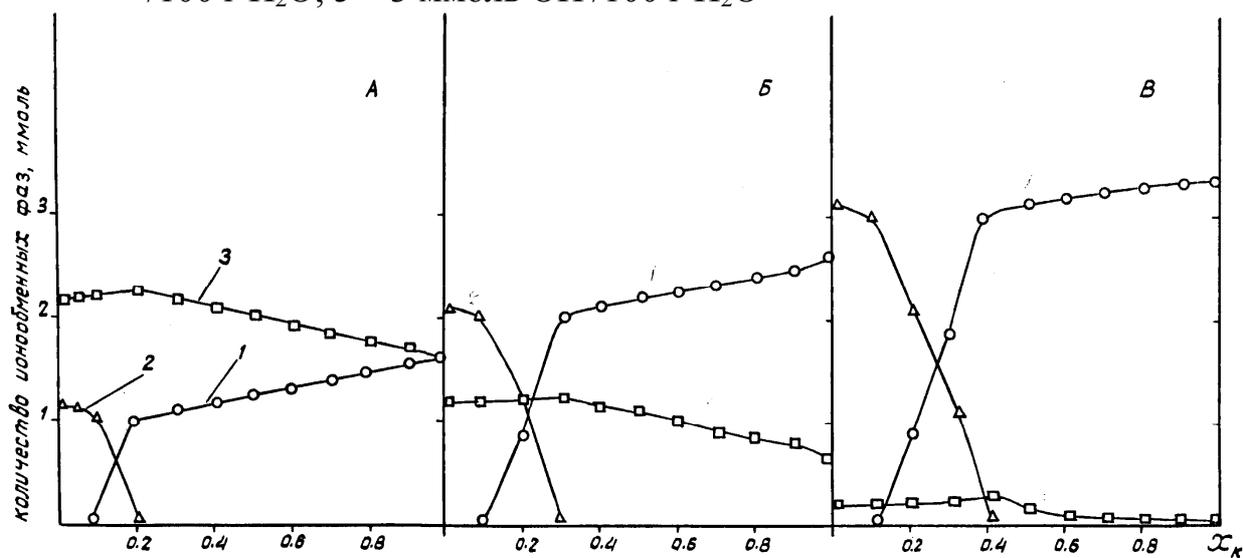


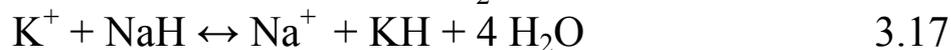
Рис. 3.5. Диаграмма взаимопревращений фаз при сорбции ионов натрия и калия в присутствии основания, ммоль  $\text{OH}^-$ /100 г  $\text{H}_2\text{O}$ : а – 1; б – 2; в – 3; 1 –  $\overline{\text{KH}}$ ; 2 –  $\overline{\text{NaH}}$ ; 3 –  $\overline{\text{HH}}$

Из данных этих рисунков видно, что экстремумы и точка перегиба на изотерме сорбции обусловлены образованием в системе новых фаз. Так, при  $x_K < 0,09$  сорбция осуществляется в соответствии с уравнением:

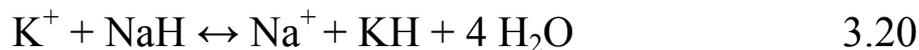


При  $x_K = 0,09$  сорбируются не только ионы натрия, но начинают поглощаться и ионы калия, причем с дальнейшим возрастанием  $x_K$  сорбция последних ионов резко растет.

В условиях при  $x_K > 0,09$  и возрастании рН на изотерме сорбции можно предположить, что имеют место следующие химические реакции:



В условиях снижения рН на изотермах сорбции процесс поглощения осуществляется, вероятно, по уравнениям



Выявленные закономерности согласуются с данными, приведенными на рис. 3.6. На участке 1 этого рисунка общее количество поглощенных ионов снижается, так как уменьшается сорбция ионов натрия вследствие снижения его концентрации в растворе, и сорбция ионов калия незначительна из-за невысокой его концентрации в растворе и стерических затруднений. На участке 2 наблюдается возрастание суммарного поглощения ионов, обусловленное повышением концентрации калия в растворе. Наличие участка 3 объясняется близостью ионита к насыщению, общее поглощение составляет около 3,3 ммоль/г  $\alpha$ -ZrP.

Следовательно, в целом условие избирательной сорбции определяется соотношением калия и натрия, а также количеством введенного в систему основания. При этом селективное поглощение ионов натрия происходит при  $x_K < 0,09$ , селективное поглощение ионов калия – при  $x_K > 0,09$ .

Рассмотренную систему можно исследовать этим методом и при заполнении ионита более чем 50 %. Общие результаты изучения такой ионообменной системы будут представлены в следующем разделе.

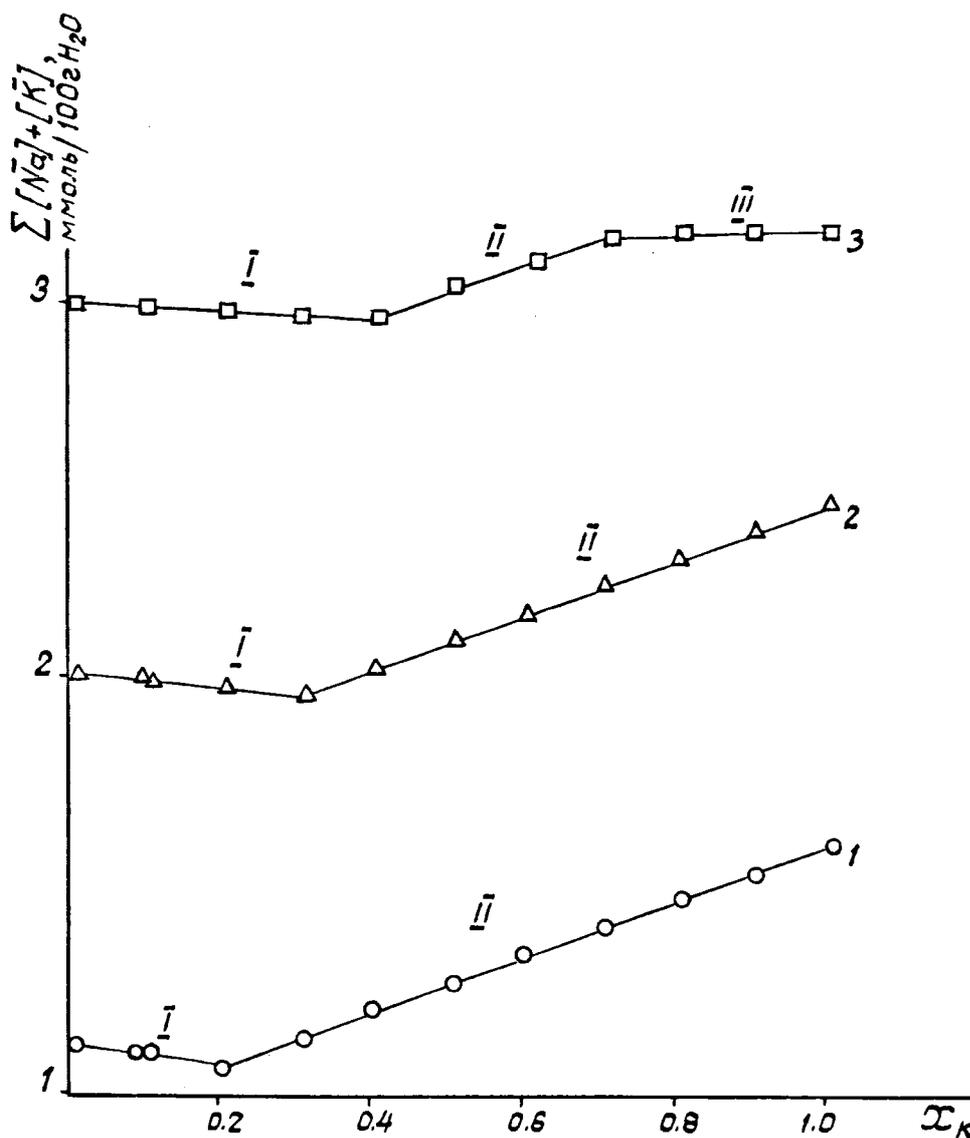


Рис. 3.6. Влияние относительной концентрации калия в растворе на суммарную сорбцию ионов натрия и калия при добавлении основания, ммоль  $\text{OH}/100 \text{ г H}_2\text{O}$ : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

Таким образом, физико-химическое моделирование позволяет изучить изменение состава одновременно водной и твердой фаз в процессе ионообменных взаимодействий любой многокомпонентной системы и не требует выделения отдельных составляющих системы в индивидуальном виде. При этом в одинаковой степени учитываются не только основные, но и другие возможные взаимопревращения, что особенно важно при исследовании новых, ранее не изучавшихся объектов. В целом использование физико-химического моделирования обеспечивает более углубленное изучение механизма взаимодействий и повышает надежность получаемых результатов.

### 3.3. Экспериментальная проверка результатов сорбции ионов

*Регрессионные модели.* Для выяснения надежности полученных моделей процессов сорбционного концентрирования и разделения ионов калия и натрия на фосфате олова проведена их экспериментальная проверка.

На рис. 3.7 представлены результаты проверки однофакторных моделей (модели 3–6) путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных по соответствующим уравнениям данных. Небольшие различия в значениях коэффициентов распределения ионов калия и натрия, полученных экспериментальным и расчетным путем, свидетельствуют о достаточной надежности проверяемых моделей.

Модели 7–9, являющиеся простыми однофакторными моделями концентрирования ионов калия и натрия и трехфакторной моделью разделения этих ионов, полезны, прежде всего, на постановочном этапе исследования сорбционных процессов, и правомерность их применения обоснована статистическими характеристиками регрессионных уравнений, свидетельствующих о высоком соответствии расчетных и исходных данных, использованных при построении моделей.

Наиболее общими являются расширенные модели процесса разделения калия и натрия и процесса выделения микроколичеств калия из растворов иодида натрия (модели 10 и 11). Эти модели позволяют изучать как раздельное, так и совместное влияние основных параметров сорбционного процесса и представляют интерес в теоретическом и прикладном планах. Оценка достоверности модели сорбционного процесса разделения калия и натрия выполнена путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов селективности (табл. 3.13).

Таблица 3.13

Экспериментальная проверка модели сорбционного разделения ионов калия и натрия аморфным фосфатом олова

№ п	pH	T:Ж	$C_0(K^+)$ , моль/л	$C_0(Na^+)$ , моль/л	S эксп.	S расч.
1	5,65	1:50	$6,667 \cdot 10^{-3}$	$2,9570 \cdot 10^{-2}$	10,0	10,7
2	6,00	1:40	$9,487 \cdot 10^{-3}$	$3,043 \cdot 10^{-2}$	15,0	13,4
3	5,50	1:25	$4,744 \cdot 10^{-3}$	$5,391 \cdot 10^{-2}$	7,0	7,9
4	5,50	1:40	$4,744 \cdot 10^{-3}$	$5,391 \cdot 10^{-2}$	5,0	5,3
5	5,50	1:50	$4,744 \cdot 10^{-3}$	$5,391 \cdot 10^{-2}$	4,0	4,2

Из данных табл. 3.13 видно, что соответствующие значения коэффициентов селективности, полученные экспериментально и на основании регрессионного уравнения, достаточно близки, что свидетельствует о надежности модели.

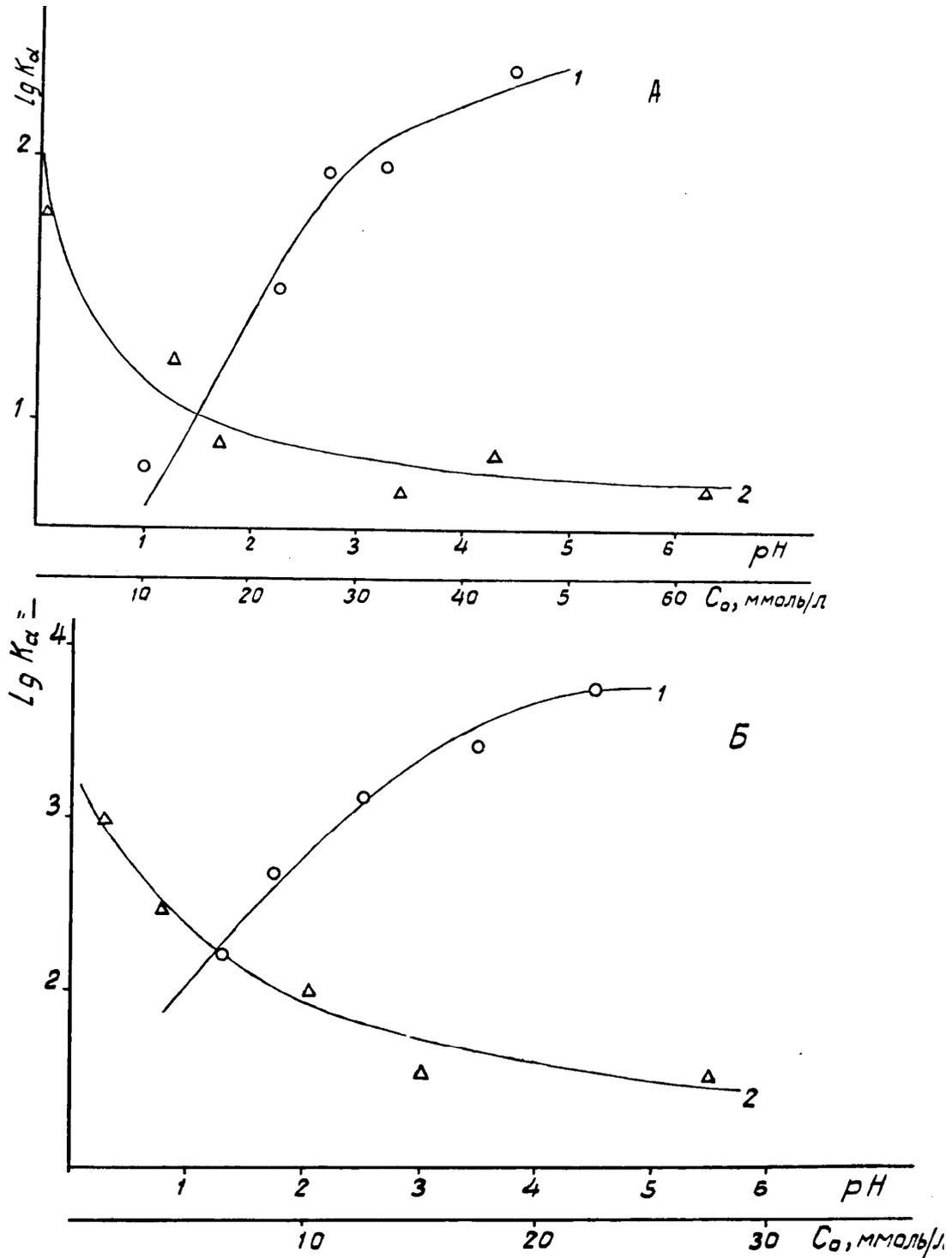


Рис. 3.7. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для однофакторных моделей сорбции иона калия (А) и натрия (Б):  
 1 –  $\lg K_{\alpha} = f(\text{pH})$ ; 2 –  $\lg K_{\alpha} = f(C_o)$

Модель процесса выделения микроколичеств калия из растворов йодистого натрия имеет существенное практическое значение. Поэтому проверка ее надежности проведена особенно тщательно, и контрольные эксперименты охватывают весь значимый интервал изменения переменных (табл. 3.14).

Таблица 3.14

Экспериментальная проверка модели процесса выделения микроколичеств калия из растворов йодистого калия

$C_0$ (NaI), моль/л	pH	T:Ж	$C_0$ (K <sup>+</sup> ) · 10 <sup>4</sup> , моль/л	lgK <sub>α</sub> эксп.	lgK <sub>α</sub> расч.
6,668	8,0	1:10	10,767	1,151	1,301
6,668	5,0	1:10	10,615	1,342	1,209
4,668	7,0	1:25	7,359	0,903	1,121
3,334	6,6	3:100	5,641	1,462	1,285
2,667	6,6	3:100	4,3077	1,544	1,479
2,000	6,6	3:100	2,9231	1,491	1,712
1,334	6,5	3:100	2,1026	1,763	1,932
0,6668	6,4	3:100	0,9744	2,000	2,209
3,334	2,0	3:100	0,3974	1,681	1,581
3,334	1,0	3:100	0,3590	1,342	1,563
0,3334	3,0	1:200	0,1821	1,623	1,998
0,3334	3,0	1:50	0,1821	1,826	2,119
0,3334	2,0	1:50	0,1731	2,204	2,066

Представленные в табл. 3.14 данные подтверждают достаточную надежность модели, среднее расхождение между экспериментальными и расчетными значениями коэффициентов распределения калия не превышает 15 %, и модель может быть использована на практике. При этом имеется возможность в зависимости от требуемой точности результата выбрать уравнение, включающее соответствующие слагаемые, обеспечивающие выполнение данного условия.

*Результаты физико-химического моделирования.* С целью оценки надежности, достоверности результатов физико-химического моделирования проведено сопоставление литературных данных и полученных при модельных исследованиях данных применительно к системе Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-H<sup>+</sup> (α-ZrP).

Эта система изучена Л. Каллбертом и А. Клиафилдом [123], и полученные сведения представлены на рис. 3.8 в виде зависимости pH равновесного раствора от количества введенного основания при

различных значениях мольной доли ионов калия в исходном растворе. Эти результаты достаточно близки к полученным расчетным методом (рис. 3.4). Несущественные различия имеются в области  $x_K \rightarrow 0$  и  $x_K \rightarrow 1$ , т. е. в областях, близких к бинарным системам, что, вероятно, можно объяснить возможностью исследования систем физико-химическим методом со сколь угодно малым приращением параметров. Такая возможность в модельном подходе позволила более детально исследовать рассматриваемую систему в условиях небольших количеств одного из ионов, идентифицировать наличие максимумов на кривых титрования и получить более глубокие сведения о механизме процесса, что экспериментально изучить крайне затруднительно.

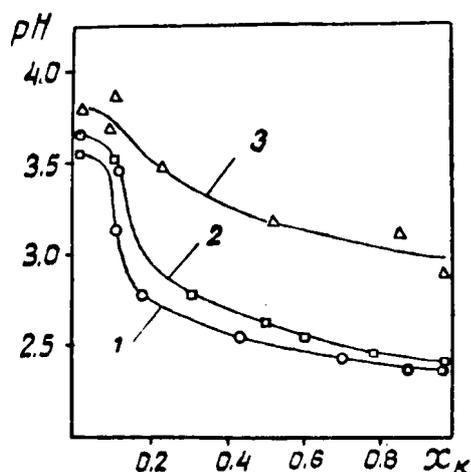


Рис. 3.8. Зависимость рН равновесного раствора от относительной концентрации калия и количества добавленного основания: 1 – 1 ммоль ОН<sup>-</sup>/100 г Н<sub>2</sub>О; 2 – 2 ммоль ОН<sup>-</sup>/100 г Н<sub>2</sub>О; 3 – 3 ммоль ОН<sup>-</sup>/100 г Н<sub>2</sub>О

В целом соответствие между результатами моделирования и данными эксперимента вполне удовлетворительное.

На рис. 3.9 и 3.10 в координатах  $pH = f(x_K)$  представлены равновесные области существования различных ионообменных фаз, полученных экспериментальными [123] и расчетными методами. Сопоставление этих данных показывает их хорошее соответствие. Более того, в ряде опубликованных работ отмечалась сложность исследования структуры ионообменника, содержащего более двух ионообменных фаз, и вероятно, этим можно объяснить, что авторы работы [123] приводят поле, содержащее только одну фазу.

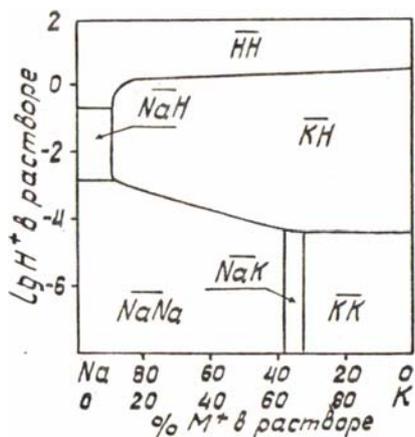


Рис. 3.9. Фазовая диаграмма обмена в системе  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \alpha$ -фосфат циркония [123]

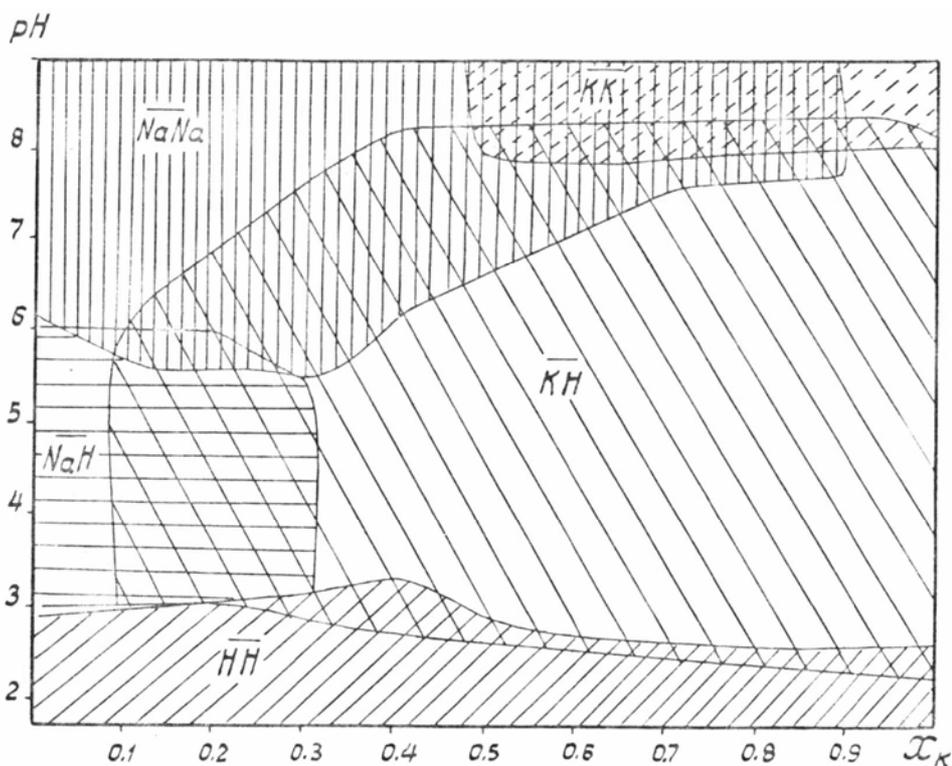


Рис. 3.10. Результаты физико-химического моделирования процесса сорбции ионов калия и натрия  $\alpha$ -ZrP

Физико-химическое моделирование позволяет без каких-либо затруднений исследовать моно- и многофазное состояние ионита.

Таким образом, физико-химическое моделирование по сравнению с экспериментальным подходом характеризуется большей информативностью, позволяет исследовать влияние на равновесие системы одновременно многих факторов с очень малым приращением исследуемых параметров, изучить области совместного существования нескольких ионообменных фаз, что в целом обеспечивает получение более глубоких и надежных сведений о механизме процесса.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнова О. М.* Состояние работ в области получения сырья для монокристаллов. Обзорная информация / *О. М. Смирнова, Л. А. Коток, В. В. Банник.* – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 59 с. – (Серия «Монокристаллы и особо чистые вещества»).
2. *Цирлин Ю. А.* Спектрометрические сцинтилляционные блоки детектирования // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1986. – Вып. 16. – С. 8–20.
3. Патентно-технические и конъюнктурные исследования в области производства сцинтилляционной продукции за рубежом : обзорная информация / *В. Р. Карась, В. Р. Любинский, А. К. Кальянова, С. П. Корсунова.* – М. : НИИТЭХИМ, 1986. – 60 с. – (Серия «Монокристаллы и особо чистые вещества»).
4. *Вершинина С. П.* Влияние примеси калия на инерционность кристаллов иодистого натрия активированного таллием / *С. П. Вершинина, Н. Н. Смирнов, Ю. А. Цирлин* // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1981. – Вып. 13. – С. 37–41.
5. А. С. 814865 СССР, МКИ<sup>3</sup> С01 D 3/12. Способ очистки иодида натрия от калия / *А. С. Черняк [и др.]* (СССР). – № 2486108/23–26; заявлено 16.05.77; опубл. 23.03.81, Бюл. № 11. – 2 с.
6. Методы получения особо чистых неорганических веществ / *Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм, Г. М. Курдюмов, И. П. Оглоблина.* – Л. : Химия, 1969. – 480 с.
7. *Девятых Г. Г.* Введение в теорию глубокой очистки веществ / *Г. Г. Девятых, Ю. Е. Еллиев.* – М. : Наука, 1981. – 320 с.
8. *Коток Л. А.* Некоторые проблемы получения веществ высокой степени чистоты для монокристаллов / *Л. А. Коток, О. М. Смирнова* // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1986. – Вып. 16: Физика и химия органических и неорганических материалов. – С. 99–119.
9. *Смирнова О. М.* Технология получения хлорида натрия, калия и бромида калия особой чистоты для акустических монокристаллов / *О. М. Смирнова, Ю. Ф. Рыбкин, С. С. Врублевская* // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1968. – Вып. 3: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. – С. 187–189.
10. *Рыбкин Ю. Ф.* Усовершенствование технологии получения иодистого натрия особой чистоты / *Ю. Ф. Рыбкин, О. М. Смирнова* // Сб. науч. тр. / ИРЕА. – 1969. – Вып. 15 (21). – С. 4–9.
11. *Мелихов И. В.* Сокристаллизация / *И. В. Мелихов, М. С. Меркулов.* – М. : Химия, 1975. – 175 с.
12. *Хамский Е. Б.* Кристаллизация в химической промышленности / *Е. Б. Хамский.* – М. : Химия, 1979. – 215 с.

13. *Степин В. Д.* Новые направления в разделении веществ методом кристаллизации / *В. Д. Степин, Г. М. Серебрянников, Т. Н. Наумова* // Получение и анализ веществ особой чистоты. – М., 1978. – С. 35–44.
14. *Андреев Г. А.* Распределение примесей при кристаллизации NaCl, KCl и KBr из водных растворов // Кристаллография. – 1979. – Т. 12. – С. 104–108.
15. *Ратнер А. М.* Коэффициенты кристаллизации некоторых щелочных галогенидов при микроконцентрациях одного их компонентов / *А. М. Ратнер, Л. Л. Макаров* // Радиохимия. – 1962. – Т. 4, № 1. – С. 13–18.
16. *Киргинцев А. Н.* Коэффициенты распределения хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в хлориде натрия / *А. Н. Киргинцев, В. А. Исаенко* // Изв. АН СССР. Серия «Химия». – 1971. – Т. 7. – С. 1544–1546.
17. *Бланк А. Б.* Изучение распределения примесей щелочных металлов при направленной кристаллизации иодида натрия / *А. Б. Бланк, Э. С. Золото-вицкая* // Укр. хим. журн. – 1971. – Т. 37, вып. 1. – С. 70–76.
18. *Андреев Г. А.* Распределение примесей однозарядных ионов при выращивании монокристаллов KCl и KBr // Физика твердого тела. – 1965. – Т. 7. – С. 1883–1884.
19. *Киргинцев А. Н.* Распределение примесей при направленной кристаллизации / *А. Н. Киргинцев, Л. И. Исаенко, В. И. Исаенко*. – Новосибирск : Наука, 1977. – 89 с.
20. *Пфани В.* Зонная плавка / *В. Пфани*. – М. : Metallurgizdat, 1980. – С. 125.
21. *Банник В. В.* Зонная плавка иодистого натрия / *В. В. Банник, О. В. Демирская, Ю. А. Нестеренко* // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1982. – Вып. 8: Монокристаллы, их получение и свойства. – С. 123–127.
22. *Бланк А. Б.* Особенности сегрегации микропримесей при направленной кристаллизации водно-солевых эвтектик / *А. Б. Бланк, Л. П. Эспериандова, Л. И. Афанасиади*. – Харьков, 1979. – 28 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 2715179.
23. *Бланк А. Б.* Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования / *А. Б. Бланк*. – М. : Наука, 1986. – 184 с.
24. *Бланк А. Б.* Влияние регулируемых параметров направленной кристаллизации на сегрегацию микропримесей / *А. Б. Бланк, Н. И. Кампиан* // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1979. – Вып. 3: Монокристаллы, сцинтилляторы, их получение и свойства. – С. 124–130.
25. *Громов О. Г.* Очистка иодида натрия от примеси меди при вакуумной дистилляции / *О. Г. Громов, А. П. Кузьмин* // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 54, № 1. – С. 150–151.
26. Фракционное разделение кислородсодержащих примесей в иодистом натрии при вакуумной дистилляции / *В. В. Банник [и др.]* // Сб. науч. тр. / ВНИИ монокристаллов. – 1983. – № 10: Физика и химия твердого тела. – С. 87–90.

27. *Pedersen C. J.* Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // Journ. Amer. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89, N 26. – P. 7017–7036.
28. *Dietrich B.* Les cryptates / B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage // Tetrahedr. Lett. – 1969. – N 34. – P. 2889–2892.
29. *Яшкин В. В.* Принцип структурного соответствия в процессах экстракции солей металлов краун-эфирами / В. В. Яшкин, Б. Н. Ласкорин // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 274, N 4. – С. 868–872.
30. *Яшкин В. В.* Экстракция щелочных металлов криптаном [2.2.2] / В. В. Яшкин, А. Т. Федорова, Б. Н. Ласкорин // Журн. аналит. химии. – 1985. – Т. 40, № 1. – С. 45–48.
31. Очистка иодидов щелочных металлов активными углями / *И. А. Кузин [и др.]* // Журн. прикл. химии. – 1969. – Т. 42, № 3. – С. 516–522.
32. *Таушканов В. П.* Очистка иодида натрия от примесей калия и рубидия сорбционным методом в метиловом спирте / В. П. Таушканов, И. А. Кузин, А. А. Блохин // Журн. прикл. химии. – 1975. – Т. 48, № 8. – С. 1732–1735.
33. Окисленный уголь БАУ особой чистоты / *И. А. Кузин [и др.]* // промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. – М. : НИИТЭ хим., 1971. – Вып. 42. – 6 с.
34. *Андреев П. Ф.* Применение комплексообразовательной хроматографии для концентрирования микроколичеств свинца и других металлов из растворов / П. Ф. Андреев, Л. Т. Данилов, Г. О. Кешишян // Журн. прикл. химии. – 1961. – Т. 34, № 11. – С. 2419–2426.
35. Получение щелочногалоидных солей высокой степени чистоты / *Б. Г. Дистанов [и др.]* // Журн. неорг. химии. – 1962. – Т. 7, № 6. – С. 1464–1465.
36. Кислотно-основные и сорбционные свойства сетчатых макропористых полиамфолитов, содержащих аминогруппы и группы метиленфосфоновой кислоты / *В. С. Солдатов [и др.]* // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 1. – С. 80–84.
37. *Леонтьева Г. В.* Неорганические катиониты с ситовым эффектом и их применение / Г. В. Леонтьева, В. В. Вольхин // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44, № 12. – С. 2615–2620.
38. *Леонтьева Г. В.* Определение лития в растворах высокой минерализации с помощью катионита ИСМ-1 / Г. В. Леонтьева, В. В. Вольхин // Журн. аналит. химии. – 1973. – Т. 28, № 6. – С. 1209–1211.
39. Химическая устойчивость сорбента фосфата олова в иодидных растворах / *Г. И. Смирнов [и др.]* // Журн. прикл. химии. – 1982. – Т. 55, № 11. – С. 2438–2442.
40. Сорбционный способ глубокой очистки солей натрия от калия / *О. М. Смирнова [и др.]* // Сб. науч. тр. / Харьк. ВНИИ монокристаллов. – 1986. – Вып. 18: Материалы для оптических устройств и сцинтилляторов. – С. 106–111.

41. *Kraus K. A.* Adsorption on inorganic materials.1. Cation exchange properties of zirconium phosphate / *K. A. Kraus, H. O. Phillips* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78, N 3. – P. 694–699.
42. *Ampheett C. B.* Synthetic inorganic ion exchange materials.1.Zirconium phosphate / *C. B. Ampheett, L. A. McDonald, M. J. Redman* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1958. – V. 6, N 3. – P. 220–235.
43. *Merr E.* Untersuchungen mit Leitisotopen liber die Ionenaustauschereigenschaften anorganischer Zinn- and Zirkoniumverbindungen // *Z. Elektrochem.* – 1959. – Bd 63, Nr. 2. – S. 288–292.
44. *Hamlen R. P.* Ionic conductivity of zirconium phosphate // *J. Electrochem. Soc.* – 1962. – V. 109, N 8. – P. 746–749.
45. *Baetsle L.* Ion exchange properties of zirconium phosphates. 3. Influence of temperature on tracer ion equilibria // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1963. – V. 25, N 3. – P. 271–282.
46. *Матерова Е. А.* Ионнообменные свойства цирконил-фосфата.1. Исследование зависимости ионнообменных свойств цирконил-фосфата от условий его получения / *Е. А. Матерова, П. А. Скобичевский* // *Вестн. Ленингр. ун-та.* – 1964. – № 10. – С. 65–73.
47. *Беляков В. Н.* Кинетика сорбции цветных металлов на поляризованном фосфате титана / *В. Н. Беляков, Ю. Г. Дзязько* // *Укр. хим. журн.* – 1998. – Т. 64, № 5. – С. 24–30.
48. *Шарыгин Л. М.* Золь-гель-технология получения сферогранулированного фосфата циркония (IV) / *Л. М. Шарыгин, М. Л. Калабина, С. И. Боровков* // *Журн. прикл. химии.* – 2005. – Т. 78, № 2. – С. 229–234.
49. Термическое поведение дифосфата олова  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  / *М. А. Петрова [и др.]* // *Журн. неорг. химии.* – 2005. – Т. 46, № 1. – С. 14–20.
50. *Inoue J.* Studies on the synthetic inorganic ion exchangers.1. Synthesis of stannic phosphate and some of its properties // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – V. 6, N 12. – P. 2241–2253.
51. *Inoue J.* Studies of the synthetic inorganic ion exchanger.4.the separation of the fission product and uranium by means of a stannic phosphate cation exchanger / *J. Inoue, S. Suzuki, H. Coto* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1964. – V. 37, N 10. – P. 1547–1553.
52. *Nancollas G. H.* Sorption properties of zirconium phosphates of various crystallinities / *G. H. Nancollas, V. Pekarek* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1965. – V. 27, N 6. – P. 1409–1418.
53. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты / *Ч. Амфлетт.* – М. : Мир, 1966. – 186 с.
54. *Ярославцев А. Б.* Ионный обмен на неорганических сорбентах // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66, N 7. – С. 641–659.
55. *Inoue J.* Studies on the synthetic inorganic ion exchangers. 11. The preparation of stannic phosphate // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1963. – V. 36, N 9. – P. 1316–1323.

56. Получение и сорбционные свойства фосфата олова (IV) / В. Н. Крылов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. 46, № 10. – С. 2147–2150.
57. Питалев В. Г. Синтез и ионообменные свойства фосфата олова (IV) : автореф. дис. ...канд. хим. наук / В. Г. Питалев. – Л., 1978. – 24 с.
58. Baetsle L. Ion Exchange properties of zirconyl phosphates.1. Contribution to the structure of zirconyl phosphates / L. Baetsle, J. Pelsmackers // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – V. 21, N 1/2. – P. 124–132.
59. Clearfield A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviors / A. Clearfield, J. A. Stynes // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – V. 26, N 1. – P. 117–129.
60. Albertsson J. Inorganic ion exchangers. 4. The sorption on crystalline zirconium phosphate and its dependence upon the crystallinity // Acta Chem. Scand. – 1966. – V. 20, N 6. – P. 1689–1702.
61. Alberti G. Stoichiometry of ion exchange materials containing zirconium and phosphate / G. Alberti, E. Torracca, A. Cante // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – V. 28, N 2. – P. 607–613.
62. Winkler A. Ubereine Reihe saurer Verbindungen  $HX^V P_2O_8$  und  $H_2X^{IV} P_2O_8$  mit Schichtstruktur;  $X^V$  – As und Sb;  $X^{IV}$  = Si, Ge, Sn, Pb, Ti und Zr / A. Winkler, E. Thilo // Z. anorg. allg. Chem. – 1966. – Bd. 346, N 1/2. – S. 92–112.
63. Crystalline insoluble salts of polybasic metals.1. Ion exchange properties of crystalline titanium phosphate / G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Costantino, E. Torracca // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1967. – V. 29, N 2. – P. 571–578.
64. Inorganic ion exchangers .5. the influence of the water content on the sorption of zirconium phosphate gels of different crystallinity / S. Ahrlund, J. Albertsson, A. Alnas *e. a.* // Acta Chem. Scand. – 1967. – V. 21, N 1. – P. 195–205.
65. Michel E. Kationenaustausch und eindimensionales innerkristallines Quellungsvermögen beiden isotypen verbindungen  $H_2[M(XO_4)_2] \cdot H_2O$  (M-Ti, Zr, Sn; X-P, As) / E. Michel, A. Weiss // Z. Naturforsch. – 1967. – Bd. 22 b, N 11. – S. 1000–1002.
66. Clearfield A. New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties / A. Clearfield, R. H. Blessing, J. A. Stynes // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – V. 30, N 8. – P. 2249–2258.
67. Clearfield A. The crystal structure of zirconium phosphate and the mechanism of its ion exchange behaviour / A. Clearfield, S. D. Smith // J. Colloid. and Interface Sci. – 1968. – Vol. 28, N 2. – P. 325–329.
68. Степина И. А. Ионный обмен  $H^+/Li^+$  на кристаллическом кислом фосфате циркония / И. А. Степина, А. Б. Ярославцев // Журн. неорг. химии. – 2000. – Т. 46, № 2. – С. 215–221.
69. Комаров В. Д. Некоторые особенности структуры и ионообменные свойства фосфата циркония : автореф. дис. ...канд. хим. наук / В. Д. Комаров. – Минск, 1969. – 23 с.
70. Clearfield A. The crystallography and structure of  $\alpha$  – zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate / A. Clearfield, G. D. Smith // J. Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8, N 3. – P. 431–436.

71. *Costantino U.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. XI. Synthesis and ion-exchange properties of tin (IV) phosphate and tin (IV) arsenate / *U. Costantino, A. Gasperoni* // *J. Chromatogr.* – 1970. – Vol. 51, N 2. – P. 289–296.
72. *Fuller M. J.* Ion exchange properties tin (IV) materials. 4. Crystalline tin (IV) phosphate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – Vol. 33, N 2. – P. 559–566.
73. *Vesely V.* Synthetic inorganic ion-exchangers. 1. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals / *V. Vesely, V. Pekarek* // *Talanta.* – 1972. – Vol. 19, N 3. – P. 219–262.
74. More crystalline zirconium phosphates / *A. Clearfield, A. L. Landes, A. S. Medina e. a.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1973. – Vol. 35, N 4. – P. 1099–1108.
75. *Кислицын М. Н.* Ионный обмен  $H^+Li^+$  и  $H^+Na^+$  на кислом фосфате титана / *М. Н. Кислицын, В. Ю. Котов, А. Б. Ярославцев* // *Журн. неорг. химии.* – 2005. – Т. 45, № 3. – С. 376–381.
76. *Kobayashi E.* The synthesis and ion exchange properties of  $TiH_2(PO_4)_2 \cdot 0,5 H_2O$  // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1975. – Vol. 48, N 11. – P. 3114–3119.
77. *Черноруков Н. Г.* Кристаллографические характеристики фосфатов и арсенатов четырехвалентных элементов / *Н. Г. Черноруков, Е. П. Москвичев, М. И. Жук* // *Кристаллография.* – 1974. – Т. 19, вып. 5. – С. 1084–1085.
78. *Черноруков Н. Г.* Кристаллографические характеристики кислых фосфатов и арсенатов германия (IV), олова (IV), свинца (IV) / *Н. Г. Черноруков, И. А., Коршунов, Е. П. Москвичев* // *Кристаллография.* – 1977. – Т. 22, вып. 3. – С. 637.
79. *Alberti G.* Synthesis, crystalline structure and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and thus salt forms // *Accounts Chem. Res.* – 1978. – Vol. 11, N 4. – P. 163–170.
80. *Alberti G.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 23. Preparation and main ion exchange properties of highly hydrated zirconium bis (monohydrogen) orthophosphates / *G. Alberti, U. Costantino, J. S. Gill* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – Vol. 38, N 9. – P. 1733–1738.
81. О термораспаде кислых фосфатов германия (IV) и олова (IV) / *Н. Г. Черноруков [и др.]* // *Журн. прикл. химии.* – 1977. – Т. 50, вып. 7. – С. 1618–1621.
82. Preparation and ion-exchange properties of a new phase of the crystalline titanium phosphate  $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2 H_2O$  / *S. Allulli, C. Ferragina, La Ginestra A. e. a.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – Vol. 39, N 6. – P. 1043–1048.
83. *Kobayashi E.* Studies of inorganic ion exchangers. 2. Effects of sulfuric acid on the synthesis of  $Ti(HPO_4)_2 \cdot 0-1/2 H_2O$  // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1978. – Vol. 51, N 8. – P. 2306–2309.
84. *Gill J. S.* On the crystallinity of zirconium bis (monohydrogen orthophosphate) monohydrate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, N 7. – P. 1066–1068.

85. *Jamanaka S.* Formation region and structural model of  $\gamma$ -zirconium phosphate / *S. Jamanaka, M. Tanaka* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – V. 41, N 1. – P. 45–48.
86. *Alberti G. L.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 28. Synthesis of crystalline  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  by the HF procedure and some comments on its formation and structure / *G. L. Alberti, U. Constantino, M. L. Glovagnotti* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, N 5. – P. 643–647.
87. *Kobayashi E.* Insoluble crystalline phosphates of tetravalent metals as ion exchangers // *J. Jap. Chem.* – 1979. – V. 33, N 10. – P. 815–824.
88. *Шарова Т. В.* Механизм образования и сорбционные свойства некоторых фосфатов и арсенатов элементов IV группы периодической системы Д. И. Менделеева : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук / Т. В. Шарова. – Горький, 1981. – 24 с.
89. *Балуев А. В.* Новая структурная модификация кислого кристаллического фосфата олова (IV) / *А. В. Балуев, И. И. Кожина, В. С. Митяхина* // *Вестн. МГУ.* – 1982. – № 22, Физика и химия, вып. 4. – С. 47–51.
90. *Van Le So.* Preparation of microcrystalline zirconium phosphate and its sili-cagel supported form // *Radiochem. And Radioanal. Lett.* – 1983. – Vol. 57, N 1. – P. 23–24.
91. *Kobayashi E.* A study of inorganic ion exchangers. 7. The synthesis of  $\gamma$ - $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  and ion-exchange properties of  $\gamma$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1983. – Vol. 56, N 12. – P. 3756–3760.
92. *Сухарев Ю. И.* Неорганические иониты типа фосфата цирконии / *Ю. И. Сухарев, Ю. В. Егоров.* – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 110 с.
93. *Alberti G.* Crystalline insoluble salts of polybasis metals. 2. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphates by direct precipitation / *G. Alberti, E. Torracca* // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1968. – Vol. 30, N 1. – P. 317–318.
94. *Alberti G.* Preparation of large crystals of  $\alpha$ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / *G. Alberti, R. Giuliatti, U. Costantino* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – Vol. 42, N 7. – P. 1062–1063.
95. Inorganic ion exchangers. 1. Acidity hydrolysis and resistance to acids of some inorganic ion exchangers especially zirconium phosphate / *S. Ahrland, J. Albertsson, L. Johansson e. a.* // *Acta chem. Scand.* – 1964. – Vol. 18, N 3. – P. 707–720.
96. Inorganic ion exchangers. 2. Sorption rate and dehydration studies on zirconium phosphate and tungstate gels / *S. Ahrland, J. Albertsson, L. Johansson e.a.* // *Acta chem. Scand.* – 1964. – Vol. 18, N 6. – P. 1357–1367.
97. *Ahrland S.* Inorganic ion exchangers. 3. equilibrium studies on zirconium phosphate gels / *S. Ahrland, J. Albertsson* // *Acta chem. Scand.* – 1964. – Vol. 18, N 8. – P. 1861–1878.
98. *Nancollas G. H.* Thermodynamics of cation exchange on semicrystalline zirconium phosphate / *G. H. Nancollas, B. V. Tilak* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – Vol. 31, N 11. – P. 3643–3653.

99. *Harvie S. J.* Ion exchange properties of crystalline zirconium phosphate / *S. J. Harvie, G. H. Nancollas* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – Vol. 32, N 12. – P. 3923–3937.
100. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphate.6. The effect crystallinity of the exchanger on  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  exchange / *A. Clearfield, A. Oskarsson, C. Oskarsson* // *Ion. Exch. And Membr.* – 1972. – Vol. 1, N 2. – P. 91–107.
101. Inorganic ion exchangers. 7. The sorption of first-row transition metal ions on a zirconium phosphate gel of low crystallinity and a study of the reproducibility of the gel / *S. Ahrland, J. Albertsson, A. Oskarsson e. a.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – Vol. 32, N 6. – P. 2069–2078.
102. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 29. Calorimetric determination of heats of  $\text{K}^+/\text{H}^+$  exchange with  $\alpha$ -zirconium phosphate / *A. Clearfield, G. A. Day, Ruvarac A. e. a.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1981. – Vol. 43, N 1. – P. 165–168.
103. *Стетина И. А.* Константы равновесия реакций ионного обмена на неорганических материалах / *И. А. Стетина, А. С. Шалимов, А. Б. Ярославцев* // *Журн. неорг. химии.* – 2004. – Т. 49, N 9. – С. 1419–1424.
104. *Clearfield A.* Preparation, characterization and properties of synthetic layered inorganic ion exchanges // *Preparation and characterization of materials* / ed. J. M. Honiq. – New York [et al.]. – 1981. – P. 283–313.
105. *Clearfield A.* Inorganic ion exchangers with layered structures // *Annual Review of materials Science Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1984. – V. 14. – P. 205–229.
106. *Clearfield A.* Inorganic ion exchange materials / Boca raton. Fla.: CRC Press. – 1982. – P. 290.
107. *Troup J. M.* On the mechanism of ion-exchange in zirconium phosphate.20. Refinement of the crystal structure of  $\alpha$ -zirconium phosphate / *J. M. Troup, A. Clearfield* // *Inorg. Chem.* – 1977. – V. 16, N 12. – P. 3311–3314.
108. On the mechanism of ion- exchange in crystalline zirconium phosphates. 1. Sodium ion exchange of  $\alpha$ -zirconium phosphates / *A. Clearfield, W. L. Duax, A. S. Medina, G. D. Smith, J. R. Thomas* // *J. Phys. Chem.* – 1969. – Vol. 73, N 10. – P. 3424 – 3430.
109. О моногидратах двухзамещенных фосфатов и арсенатах четырехвалентных элементов / *М. И. Жук [и др.]* // *Журн. прикл. химии.* – 1984. – Т. 29, N 9. – С. 2253–2255.
110. *Kijima T.* Direct preparation of  $\theta$ -zirconium phosphate // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1982. – Vol. 55, N 9. – P. 3031–3032.
111. *Черноруков Н. Г.* О полиморфных переходах в кислых фосфатах титана, циркония и гафния / *Н. Г. Черноруков, И. А. Коршунов, М. И. Жук* // *Журн. прикл. химии.* – 1977. – Т. 22, N 8. – С. 2065–2069.
112. *Черноруков Н. Г.* Теплоты дегидратации кислых кристаллических фосфатов и арсенатов титана, циркония, гафния // *Журн. физ. химии.* – 1977. – Т. 51, вып. 8. – С. 2095–2098.

113. *Белинская Ф. А.* Общие закономерности обмена ионов на неорганических ионообменных материалах : дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук / Ф. А. Белинская. – Л., 1984. – 378 с.
114. *Белинская Ф. А.* Неорганические иониты – полимерные комплексные соединения // Ионный обмен и ионометрия. – Л., 1988. – Вып. 6. – С. 17–42.
115. *Torracca E.* Crystalline insoluble salts of polyvalent metals and polybasic acids. 7. Ion exchange behavior of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  forms of crystalline zirconium phosphate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – Vol. 31, N 4. – P. 1189–1197.
116. *Hasegawa J.* The ion-exchange behavior of some cations on crystalline zirconium phosphate / *J. Hasegawa, J. Tomita* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1974. – Vol. 47, N 10. – P. 2389–2392.
117. *Alberti G.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 19. Na-catalyzed  $\text{H}^+$ - $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{H}^+$ - $\text{Cs}^+$  ion exchanges on  $\alpha$ -zirconium phosphate / *U. Costantino, J. P. Gupta* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1974. – Vol. 36, N 9. – P. 2109–2114.
118. Alkali-alkali metal ion exchange on crystalline zirconium phosphate / *Alberti G., Allulli S., Costantino U. e. a.* // *Cazz. Chem. Ital.* – 1974. – Vol. 103, N 8/9. – P. 819–829.
119. О причинах селективной сорбции тяжелых щелочных катионов ионообменниками типа фосфата циркония / *Б. Н. Ласкорин [и др.]* // *ДАН СССР.* – 1976. – Т. 229, N 4. – С. 910–913.
120. *Costantino U.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 30. forward and reverse  $\text{Li}^+/\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{Cs}^+$  and  $\text{K}^+/\text{Cs}^+$  ion exchange isotherms on  $\alpha$ -zirconium phosphate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, N 7. – P. 1041–1046.
121. *Clearfield A.* On the mechanism of ion-exchange in zirconium phosphate. 24. Exchange of alkali metal ions on  $\gamma$ -zirconium phosphate / *A. Clearfield, J. M. Garces* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, N 6. – P. 879–884.
122. *Kullberg L.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 35. On equilibrium study of  $\text{Na}^+$ - $\text{Cs}^+$ - $\text{H}^+$  exchange on crystalline  $\alpha$ -zirconium phosphate / *L. Kullberg, A. Clearfield* // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1981. – Vol. 43, N 10. – P. 2543–2548.
123. *Kullberg L.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 33. On equilibrium study of sodium (+)-potassium(+)-hydrogen(+) exchange on crystalline  $\alpha$ -zirconium phosphate / *L. Kullberg, A. Clearfield* // *Solv. Extr. Ion. Exch.* – 1983. – Vol. 1, N 1 – P. 77–96.
124. Иониты в химической технологии. – Л. : Химия, 1982. – 416 с.
125. *Horwit E. P.* The sorption of certain transplutonium ions on amorphous zirconium phosphate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28, N 6/7. – P. 1469–1478.
126. Строение и сорбционная способность фосфата олова (IV) / *Г. В. Ратовский [и др.]* // *Изв. АН СССР. Серия Неорганические материалы.* – 1991. – Т. 27, N 3. – С. 571–573.

127. Долматов Ю. Д. О сорбции ионов двух- и трехвалентных металлов ионообменником фосфата титана / Ю. Д. Долматов, З. Н. Булавина, В. С. Похолков // Иониты и ионный обмен : сб. статей. – Л., 1975. – С. 151–154.
128. *Bhattacharyya D. K.* Absorption of tracer cations and the separation of carrier-free  $^{95}\text{Nb}$ , from  $^{95}\text{Zr}$ , UX, from U and  $^{45}\text{Ca}$  from  $^{46}\text{Sc}$  on titanium phosphate column / *D. K. Bhattacharyya, A. De* // Journ. Radioanal. and Nucl. Chem. – 1984. – Vol. 83, N 2. – P. 309–318.
129. Черноруков Н. Г. Термодинамика обмена некоторых одновалентных ионов на кристаллическом фосфате титана / Н. Г. Черноруков, Т. В. Прокофьева // Журн. физ. химии. – 1977. – Т. 51, Вып. 6. – С. 1361–1364.
130. *Garcia J. R.* Lamellar inorganic ion-exchangers. Behavior of  $\alpha$  – titanium phosphate in the  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  ion-exchange / *J. R. Garcia M. Suarez, J. Rodriguez* // Solv. Extr. Ion Exch. – 1984. – Vol. 2, N 2. – P. 289–307.
131. *Suarez M.* Thermodynamic treatment of  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  ion exchange on  $\alpha$ -titanium phosphate / *M. Suarez, J. R. Garcia, J. Rodriguez* // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88, N 1. – P. 159–162.
132. Структура и ионообменные свойства фосфата олова (IV) различной степени кристалличности / Г. И. Смирнов [и др.] // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43, № 5. – С. 43–47.
133. *Garcia J. R.* Lamellar inorganic ion-exchangers. Behavior of  $\alpha$  – titanium phosphate in the  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  ion-exchange / *J. R. Garcia, M. Suarez, J. Rodriguez* // Solv. Extr. Ion Exch. – 1984. – Vol. 2, N 2. – P. 275–288.
134. Thermodynamic treatment and calorimetric study of  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  ion exchange on  $\alpha$  – titanium phosphate / *C. G. Guarido, M. Suarez, J. R. Garcia e. a.* // J. Chem. Thermodyn. – 1985. – V. 17, N 1. – P. 63–68.
135. *Donaldson J. D.* Ion-exchange properties of tin (+4) materials. 5. Granular tin (IV) phosphate and arsenate gels / *J. D. Donaldson, M. J. Fuller* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – V. 33, N 12. – P. 4311–4316.
136. Исследование фосфата олова (IV) методом инфракрасной спектроскопии / В. Н. Крылов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47, № 7. – С. 1470–1473.
137. О структуре сорбента и механизме ионного обмена на аморфном фосфате олова / В. Н. Крылов [и др.] // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 220, № 5. – С. 1111–1115.
138. Структура и ионообменные свойства фосфата олова (IV) различной степени упорядоченности / Г. И. Смирнов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 1945–1950.
139. Ионообменное взаимодействие при сорбции катионов щелочных металлов на гидрофосфате олова / Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, Н. В. Чебунина, Е. А. Даткова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 311. – С. 118–119.
140. Влияние термообработки гидрофосфата олова на ионообменные свойства / Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, Н. В. Чебунина, М. Т. Мункуева // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 1. – С. 43–46.

141. Ионный обмен. – М. : Наука, 1981. – 271 с.
142. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 27. Ion exchange of trivalent cations on ionic forms of crystalline zirconium phosphate with large interlayer distances / *G. Alberti, Bernasconi M. G., Costantino U. e.a.* // *J. Chromatogr.* – 1977. – V. 132, N 3. – P. 477–484.
143. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange of crystalline zirconium phosphates. 2. Lithium ion exchange of  $\alpha$ -zirconium phosphate / *A. Clearfield, J. Troup* // *J. Phys. Chem.* – 1970. – V. 74, N 2. – P. 314–317.
144. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. 15. The effect of crystallinity of the exchanger on  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  exchange of  $\alpha$ -zirconium phosphate / *A. Clearfield, D. Tuhtar* // *J. Phys. Chem.* – 1976. – V. 80, N 12. – P. 1296–1301.
145. *Dyer A.* Studies on crystalline zirconium phosphate. 1. Ion exchanged form of  $\alpha$ -zirconium phosphate / *A. Dyer, D. Leigh, F. Ocon* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – Vol. 33, N 9. – P. 3141–3151.
146. *Гельферих Ф.* Иониты / *Ф. Гельферих.* – М. : Мир, 1962. – 490 с.
147. Термодинамика ионного обмена протон-натрий на кислом фосфате циркония / *В. Ю. Котов, И. А. Степина, В. А. Зубарев, А. Б. Ярославцев* // *Журн. прикл. химии.* – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 367–370.
148. *Смирнов Г. И.* Кинетика сорбции калия на кристаллическом фосфате олова / *Г. И. Смирнов, А. А. Редченко, Л. М. Димова* // *Журн. физ. химии.* – 2001. – Т. 75, № 9. – С. 1719–1721.
149. *Кислицын М. Н.* Кинетика твердофазного ионного обмена на кислом фосфате олова / *М. Н. Кислицын, В. А. Кецо, А. Б. Ярославцев* // *Журн. неорг. химии.* – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 367–370.
150. *Полянский Н. Г.* Методы исследования ионитов / *Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская.* – М. : Химия, 1976. – 208 с.
151. Исследование кинетики сорбции катионов щелочных металлов на специфически сформированных образцах фосфата циркония / *А. И. Бортун, В. Н. Беляков, В. В. Стрелко, Т. А. Карасева* // *Журн. физ. химии.* – 1979. – Т. 53, № 8. – С. 2060–2063.
152. *Степина И. А.* Кинетика и термодинамика ионного обмена  $\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$  на кислом фосфате циркония / *И. А. Степина, А. Б. Ярославцев* // *Журн. неорг. химии.* – 2004. – Т. 49, № 4. – С. 555–558.
153. *Черноруков В. Г.* Кинетика сорбции щелочных металлов и аммония на аморфном фосфате циркония / *В. Г. Черноруков, А. П. Гурбатова* // *Журн. прикл. химии.* – 1978. – Т. 51, № 9. – С. 2101–2102.
154. *Nancollas G. H.* The kinetics of ion exchange on zirconium phosphate and hydrated thozia / *G. H. Nancollas, R. Paterson* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1961. – V. 22, N 3. – P. 259–268.
155. *Harvic S. J.* The kinetics of ion exchange on crystalline zirconium phosphate / *S. J. Harvic, G. H. Nancollase* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1968. – V. 30, N 1. – P. 273–276.

156. *Dyer A.* Studies on crystalline zirconium phosphate. 3. Self diffusion of sodium ion into monosodium forms of crystalline zirconium phosphate / *A. Dyer, J. S. Gill* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – Vol. 39, N 4. – P. 665–668.
157. *Costantino U.* Self diffusion of the sodium ion in the monosodium and disodium forms of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -zirconium phosphate / *U. Costantino, L. Srirter, J. Kornyer* // *J. Chromatogr.* – 1980. – V. 201. – P. 167–174.
158. On the mechanism of diffusion and ionic transport in crystalline insoluble and salts of tetravalent metals. 2. Self diffusion of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  on microcrystals of  $\text{Zr}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  / *U. Costantino, L. Nasrodi, L. Srirter, L. Zsinka* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – V. 405. – P. 901–905.
159. *Dyer A.* Studies on crystalline zirconium phosphate. 2. Self diffusion of cations / *A. Dyer, F. T. Ocon* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – Vol. 33, N 9. – P. 3153–3163.
160. *Ярославцев А. Б.* Кинетика ионного обмена на кислом фосфате титана / *А. Б. Ярославцев, А. А. Хрулев* // *Журн. неорг. химии.* – 1997. – Т. 42, N 4. – С. 553–562.
161. Kinetics of cesium sorption from nitrate solutions by tin (IV) phosphate / *K. V. Barsukova, V. N. Krylov, B. F. Myasoedov, V. G. Pitalev, G. N. Radionova* // *Radiochem. Radioanal. Lett.* – 1975. – V. 21, N 5. – P. 313–318.
162. *Kullberg L.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 31. Thermodynamics of alkali metals ion exchange on amorphous ZrP / *L. Kullberg, A. Clearfield* // *J. Phys. Chem.* – 1981. – Vol. 85, N 11. – P. 1578–1584.
163. *Misak N. Z.* Thermodynamics of  $\text{H}^+$  /  $\text{Cs}^+$  exchange on amorphous zirconium phosphate / *N. Z. Misak, E. M. Mikhail* // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 264, N 5. – P. 995 – 1005.
164. *Misak N. Z.* Thermodynamics of  $\text{H}^+$  /  $\text{Na}^+$  exchange on amorphous zirconium phosphate in mixed solvents / *N. Z. Misak, E. M. Mikhail* // *Can. Journ. of chem.* – 1983. – Vol. 61. – P. 1902–1906.
165. *Inoue Y.* The synthesis of crystalline zirconium phosphate with large particle size by the direct precipitation method / *Y. Inoue, Y. Yamada* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1979. – V. 52, N 12. – P. 3528–3531.
166. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. 10. Calorimetric determination of heats of  $\text{Na}^+$  /  $\text{H}^+$  exchange / *A. Clearfield, L. P. Kullberg* // *J. Phys. Chem.* – 1974. – Vol. 78, N 2. – P. 152–159.
167. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. 12. Calorimetric determination of heats of cesium ion – hydrogen ion exchange / *A. Clearfield, L. P. Kullberg* // *J. Phys. Chem.* – 1974. – Vol. 78, N 18. – P. 1812–1817.
168. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 16. Calorimetric determination of heats of  $\text{Li}^+$  -  $\text{H}^+$  exchange / *A. Clearfield, D. A. Tuhtar* // *Journ. Phys. Chem.* – 1976. – Vol. 80, N 12. – P. 1302–1305.

169. *Clearfield A.* Factors determining ion exchange selectivity. 2. The electrostatic effect as determined from gas-solid reaction / *A. Clearfield, G. A. Day, S. P. Pack* // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87, N 24. – P. 5003–5010.
170. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. 5. Thermodynamic treatment of the hydrogen ion-sodium ion exchange of  $\alpha$  – zirconium phosphate / *A. Clearfield, A. S. Medina* // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75, N 24. – P. 3750–3756.
171. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate. 9. The effect of crystallinity on  $\text{Cs}^+/\text{H}^+$  exchange on  $\alpha$  – zirconium phosphate / *A. Clearfield, A. Oskarsson* // *Ion exchange and Membranes.* – 1974. – Vol. 1. – P. 205–213.
172. *Kullberg L.* Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 28. Calorimetric determination of heats of  $\text{Rb}^+ - \text{H}^+$  exchange on  $\alpha$  –  $\text{ZrP}$  / *L. Kullberg, A. Clearfield* // *J. Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84, N 2. – P. 165–169.
- 173.. Crystalline insoluble acid salt of tetravalent metals. 20. Forward and reverse  $\text{Cs}^+/\text{H}^+$  and  $\text{Rb}^+/\text{H}^+$ , ion-exchange on crystalline zirconium phosphate / *G. Alberti, U. Constantino, S. Alluli, M. A. Massucci* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1975. – V. 37, N 7. – P. 1779–1786.
174. On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphate. 18. Effect of crystallinity upon the  $\text{K}^+ - \text{H}^+$  exchange of  $\alpha$ -zirconium phosphate / *A. Ruvarac, S. Milonjic, A. Clearfield, J. M. Garces* // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1978. – V. 40, N 1. – P. 79–85.
175. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 14. The effect of crystallinity on  $\text{NH}_4^+/\text{H}^+$  exchange of  $\alpha$ -zirconium phosphate / *A. Clearfield, R. A. Hunter* // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – V. 38, N 5. – P. 1085–1089.
176. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 19. Exchange of alkaline earth cations using acetate salts / *A. Clearfield, H. Hagiwara* // *Journ. of Inorg. and Nucl. Chem.* – 1978. – V. 40, N 5. – P. 907–914.
177. Структура и колебательные спектры солевых форм фосфата олова (IV) / *А. В. Балугев [и др.]* // *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы.* – 1979. – Т. 15, № 1. – С. 147–152.
178. *Jamanaka S.* Formation region and structural model of  $\gamma$ - zirconium phosphate / *S. Jamanaka, M. Tanaka* // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – V. 41, N 1. – P. 45–48.
179. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. 17. Dehydration behaviour of lithium ion exchanged phases / *A. Clearfield, S. P. Pack, J. M. Troup* // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – Vol. 39, N 8. – P. 1437–1442.
180. *Jamanaka S.* Ionic conductivity in anhydrous zirconium phosphate  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) with layered structures // *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – V. 42, N 5. – P. 717.

181. *Takaguchi K.* Lithium ion exchange of  $\alpha$ - zirconium phosphate / *K. Takaguchi, J. Tomita* // Journ. Chromatography. – 1976. – Vol. 118, N 2. – P. 263–267.
182. *Черноруков Н. Г.* Рентгенографическое и термографическое исследование продуктов взаимодействия  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  с кристаллическим фосфатом олова состава  $\text{Sn}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  / *Н. Г. Черноруков, Г. Ф. Сибрина* // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53, вып.4. – С. 939–942.
183. *Alberti G. Gupta* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 18. Ion exchange properties of crystalline  $\text{ZrNaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  towards alkali metal ions / *G. Alberti, U. Costantino* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – Vol. 36, N 9. – P. 2103–2107.
184. *Clearfield A.* Factors determining ion exchange selectivity. 1. High temperature phases of  $\alpha$ -zirconium phosphate and its sodium and potassium exchanged forms / *A. Clearfield, S. P. Pack* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – Vol. 37, N 5. – P. 1283–1290.
- 185.. On the mechanism of diffusion and ionic transport in crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 1. Electrical conductance of zirconium bis (monohydrogenorthophosphate) monohydrate with a layered structure / *G. Alberti, Casiola M., Costantino U. e.a* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1978. – Vol. 40, N 3. – P. 533–537.
186. *La Ginestra A., Massucci M. A.* Titanium and zirconium acid phosphate dehydrates: thermal behaviour and phase changes of their hydrogen, sodium and strontium forms // *Thermo-chim. Acta.* – 1979. – Vol. 32, N 1/2. – P. 241–256.
187. *Alberti G. Luciani* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 32. Comparison of ion exchange properties of crystalline  $\alpha$ -titanium and  $\alpha$ -zirconium phosphates / *G. Alberti, U. Costantino, M. L. Glovagnotti* // *Corr. Chem. It.* – 1980. – Vol. 110, N 1. – P. 61–67.
- 188.. Lamellar inorganic ion-exchangers. Thermodynamic treatment of  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  ion exchange in  $\gamma$  – titanium phosphate / *R. Llavona [et al.]* // *Sol. Extr. and Ion Exch.* – 1986. – Vol. 4, N 3. – P. 583–597.
189. *Környci J.* Synthesis of the monopotassium form of crystalline zirconium phosphate / *J. Környci, L. Szirtes, L. Zsinka* // *Radiochem. Radioanal. Lett.* – 1979. – Vol. 40, N 4. – P. 263–272.
190. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. 4. Potassium ion exchange of  $\alpha$ - zirconium phosphate / *A. Clearfield, W. L. Duax, J. M. Carces, A. S. Medina* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – Vol. 34, N 1. – P. 329 – 337.
191. *Bernasconi M. G.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 31. Effect of the particle – size on the  $\text{H}^+/\text{K}^+$  ion exchange in  $\alpha$ -zirconium phosphate / *M. G. Bernasconi, Casiola, U. Costantino* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – Vol. 41, N 7. – P. 1047–1052.
192. Polyhydrated phases in the exchange of  $\text{H}^+$  and  $\text{K}^+$  in  $\alpha$  – titanium phosphate / *J. R. Garcia, M. Suarez, R. Llavona, J. Rodrigues* // Journ. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – N 1. – P. 2605–2609.

193. Thermodynamic treatment of exchange of  $H^+$  and  $K^+$  in  $\alpha$  – titanium phosphate / *C. G. Guardo, M. Suarez, J. R. Garcia, J. Rodriguez* // Journ. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1985. – N 9. – P. 1865–1867.
194. Thermodynamic treatment of  $H^+/K^+$  ion exchange on  $\gamma$  – titanium phosphate / *R. Llanova, J. R. Garcia, M. Suarez, R. Rodrigues* // Thermochim. Acta. – 1986. – Vol. 101. – P. 101–105.
195. Lamellar inorganic ion-exchangers. Behavior of  $\gamma$  – titanium phosphate in the  $H^+/K^+$  ion exchange / *R. Llanova, C. Alvarez, J. R. Garcia e.a.* // Sol. Extr. and Ion Exch. – 1985. – Vol. 3, N 6. – P. 931–942.
196. *Dyer A.* The mechanism of ion exchange in some crystalline sodium and calcium zirconium phosphate / *A. Dyer, A. M. Yusof* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – Vol. 41, N 10. – P. 1479–1481.
197. *Alberti G.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals.22. Effect of small amounts of  $Na^+$  on the ion exchange of alkaline earth metal ions on crystalline  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  / *G. Alberti, R. Bertrami, U. Costantino* // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1976. – V. 38, N 9. – P. 1729–1732.
198. *Боровиков С. И.* Исследование конкурентного равновесия ионного обмена кальция на фосфате циркония в многокомпонентных солевых растворах / *С. И. Боровиков, Л. М. Шарыгин* // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 68, № 2. – С. 235–239.
199. *Смирнов Г. И.* Селективность фосфата олова (IV) в ионообменных  $H^+$ - $Na^+$ - $K^+$  содержащих процессах / *Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, А. А. Редченко* // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 8. – С. 1275–1278.
200. *Душина А. П.* Ионный обмен как первая стадия превращения твердых веществ в растворах электролитов / *А. П. Душина, В. Б. Алесковский* // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, № 1. – С. 41–49.
201. *Смирнов Г. И.* Ионообменное равновесие процесса сорбции щелочных металлов на фосфате олова различной кристалличности / *Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, А. А. Редченко* // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 9. – С. 328–331.
202. Ионное взаимодействие при глубокой сорбционной очистке концентрированных растворов солей натрия на фосфате олова (IV) / *Г. И. Смирнов [и др.]* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48, № 1. – С. 38–40.
203. *Vesely V.* Sorption of uranyl ions on zirconium phosphates at elevated temperatures / *V. Vesely, A. Ruvarac, L. Sedlakova* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1968. – V. 30, N 4. – P. 1101–1108.
204. *Ruvarac A.* Thermodynamics of uranyl ion exchange in zirconium phosphates of various crystallinities / *A. Ruvarac, V. Vesely* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32, N 12. – P. 3939–3948.
205. *Clearfield A.* On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates.22. Mixed zirconium titanium phosphates / *A. Clearfield, T. N. Friancra* // Journ. Inorg. Nucl. Chem. – 1978. – Vol. 40, N 11. – P. 1925–1932.

206. *Джонсон К.* Численные методы в химии / К. Джонсон. – М. : Мир, 1983. – 504 с.
207. *Шпейзер Б. Г.* Моделирование на ЭВМ процессов концентрирования и разделения катионов калия и натрия на неорганических ионитах типа фосфатов циркония : дис. канд. хим. наук / Б. Г. Шпейзер. – Иркутск, 1988. – 166 с.
208. *Дрейпер Н.* Прикладной регрессионный анализ : в 2 т. Кн. 1 / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М. : Финансы и статистика, 1986. – 366 с.
209. *Румшинский Л. З.* Математическая обработка результатов эксперимента / Л. З. Румшинский. – М. : Наука, 1971. – 192 с.
210. *Казьмин Л. А.* Универсальная программа многошагового регрессионного анализа / Л. А. Казьмин, О. А. Халиулина // Геохимия эндогенных процессов : ежегодник Сиб. ин-та геохимии. 1978. – Иркутск, 1979. – С. 116–122.
211. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов / Д. С. Коржинский. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 184 с.
212. *Белеванцев В. И.* Общие принципы постановки задач по исследованию равновесий / В. И. Белеванцев, Б. И. Пещевицкий // Математика в химической термодинамике. – Новосибирск, 1980. – С. 5–14.
213. *Caram H. S.* Nonunique reaction equilibrium in non-ideal systems / H. S. Caram, L. E. Scriven // Chemical Engineering Science. – 1976. – V. 31, N 32. – P. 163–168.
214. *Othmer H. G.* Nonuniqueness of equilibria in closed reacting systems // Chemical Engineering Science. – 1976. – V. 31. – P. 993–1003.
215. Математические задачи химической термодинамики / под ред. Г. А. Коквина. – Новосибирск : Наука, 1985. – 238 с.
216. *Карпов И. К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И. К. Карпов. – Новосибирск : Наука, 1981. – 247 с.