

Окисленный уголь / Тарковская И. А. — Киев: Наук. думка, 1981. — 200 с.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований окисленного угля — высокоселективного комплексообразующего ионообменника и катализатора ряда биологических и промышленно важных реакций. Рассмотрена химия поверхности окисленных углей, особый характер их функциональных групп, поверхностное комплексообразование на окисленной углеродной поверхности, ионообменные, электронообменные и каталитические свойства окисленных углей. Подробно освещены данные о применении окисленных углей для выделения микропримесей при получении и анализе химических реактивов и особо чистых препаратов, для глубокой очистки технологических растворов, разделения радиоизотопов, в качестве катализаторов окислительно-восстановительных и протолитических реакций.

Для научных и инженерно-технических работников, интересующихся вопросами получения и применения окисленных углей, а также преподавателей, аспирантов и студентов химических факультетов.

Ил. 58. Табл. 61. Библиогр.: 576 назв.

Ответственный редактор
В. В. СТРЕЛКО

Рецензенты
Е. С. МАЦКЕВИЧ, И. Е. НЕЙМАРК

Редакция химической литературы

Т 20503-513
М221(04)-81 231-81. 1805000000

Издательство «Наукова думка», 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ

Применение углеродных материалов и, в частности, активных углей в технике и химической технологии весьма разнообразно. Активные угли широко используются для извлечения самых разнообразных веществ из газовой среды и растворов, для очистки воды, различных технических и пищевых продуктов, лекарственных веществ, для поглощения токсинов из биологических жидкостей и непосредственно из крови живых организмов и др. Более 100 лет известны и различные каталитические процессы, происходящие в присутствии углей. Большое практическое применение имеют также и другие углеродные материалы — сажи, графит, углеграфитовые изделия.

Во многих процессах, в которых применяются углеродные материалы, весьма важную, а иногда и решающую роль играют природа и свойства их поверхности. Это обусловлено тем, что поверхностные атомы углерода находятся в ином, чем в объеме, электронном и энергетическом состоянии, что и определяет специфику адсорбционного и каталитического действия. Кроме того, важное значение имеет наличие или отсутствие на поверхности гетероатомов — кислорода, азота, серы и других, часто входящих в состав особых (нефазовых) поверхностных соединений.

Вопросам направленного модифицирования поверхности углеродных материалов и, в частности, окисленных углей, в последнее время уделяется значительное внимание. При этом, несомненно, важное значение имеют взаимодействие углей с кислородом и модифицирование их путем окисления.

Существование окисленной модификации активного угля установлено еще в 1929 г. В дальнейшем изучению окисленных углей, саж и других материалов было посвящено много работ. В последние годы были открыты многие новые интересные и важные для практики свойства окисленных углей, такие как их исключительная высокая ионообменная селективность, способность к образованию поверхностных комплексов с ионами металлов, способность углей и таких комплексов катализировать некоторые реакции и др. Оказалось, что эти свойства окисленных углей и, прежде всего, их высокая ионообменная селективность могут быть эффективно использованы на практике для избирательного выделения и концентрирования микропримесей, при получении и анализе высокочистых препаратов, очистке технологических растворов, для выделения и разделения радиоизотопов и др. Перспективно и использование термически и химически устойчивых углеродных контактов в качестве катализаторов.

В связи с этим возникла необходимость в обобщении большого литературного материала по свойствам окисленных углей, описанию особенностей их сорбционного и ионообменного поведения, их способности ускорять реакции различных типов, обосновании возможностей и изложении конкретных примеров их использования в химической практике.

Настоящая монография включает общую характеристику активных углей, основные данные о химической природе поверхности окисленных углей, их ионообменные свойства, количественную характеристику ионообменных равновесий на окисленных углях, особенности ионного обмена микроколичеств ионов в присутствии больших количеств конкурирующих ионов в зависимости от природы и концентрации макрокомпонента, способы расчета ионообменных разделений на окисленных углях. В работе описано комплексообразование и другие реакции (в частности, окислительно-восстановительные) на поверхности окисленных углей. Дан обзор каталитических свойств активных и окисленных углей в протолитических и окислительно-восстановительных реакциях в зависимости от химической природы поверхности и других свойств этих контактов. Проанализировано влияние химической природы поверхности, пористой структуры, электрофизических характеристик на свойства окисленных углей как катионообменников и катализаторов. Приведено теоретическое обоснование и даны конкретные примеры использования окисленных углей в химической практике для аналитического концентрирования микропримесей, глубокой очистки технологических растворов, получения особо чистых веществ в качестве катализаторов, а также данные о разработке технологии производства технических окисленных углей.

В монографии кроме литературных источников использовано большое количество работ, выполненных автором совместно с сотрудниками отдела ионного обмена и адсорбции Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР под руководством известного советского ученого профессора Д. Н. Стражеско, которому принадлежит идея написания этой книги. Автор благодарит А. Н. Томашевскую, С. С. Ставицкую, В. Е. Гобу, В. М. Викарчук, Т. П. Петренко, Л. А. Шурупову за помощь в выполнении экспериментальных исследований и подготовке рукописи к печати.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ И КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

1.1. Общая характеристика активных углей. Связь между химической природой поверхности и ионообменными свойствами различных модификаций активного угля

Активные угли — важные и широко применяющиеся пористые сорбенты — издавна известны как эффективные поглотители газов, паров, растворенных веществ, катализаторы и носители катализаторов, электроды в промышленности и химических источниках тока и др. [1—3].

Еще в начале XX ст. были сделаны попытки использовать углеродные материалы и в качестве сорбентов, способных к ионному обмену [4, 5]. Сначала для этой цели применяли вещества типа активных углей, полученные обработкой органических веществ концентрированной серной кислотой. В дальнейшем было установлено, что многие сорта природных бурых или каменных углей обладают естественными катионообменными свойствами, благодаря наличию в их структуре гуминовых составляющих с карбоксильными и иными кислотными группами. Правда, использование их в практике, например в водоподготовке, существенно затруднялось тем, что многие природные угли сильно набухают, содержат большие количества вымываемых в растворы органических и минеральных примесей, очень чувствительны по отношению к кислотам и щелочам (щелочные соли гуминовых кислот растворимы в воде), легко пептизируются. Поэтому природные угли применяли главным образом после стабилизации обработкой различными веществами — кислотами, щелочами, солями алюминия, меди, хрома и др.

Для улучшения механических и катионообменных свойств широко применяли сульфирование углей дымящейся серной кислотой, благодаря чему в уголь вводили сильноокислотные сульфогруппы, а также — вследствие окисления — дополнительные карбоксильные группы. При сульфировании происходила еще и поликонденсация структуры, в результате чего природный уголь сильно уплотнялся, гомогенизировался и превращался в гель, резко повышалась его химическая и механическая устойчивость. Сульфоугли в свое время широко использовали в химической практике, однако по свойствам они все же сильно уступали синтетическим ионообменным смолам, так как имели менее определенный и весьма неоднородный состав, худшие механическую и химическую устойчивость, меньшую

способность к ионному обмену, вследствие чего были почти повсеместно вытеснены синтетическими катионитами¹ [4, 5].

Существуют углеродные ионообменники на основе карбонизатов искусственных и природных углеродсодержащих веществ — активированных углей с жесткой пористой структурой, высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, значительной электропроводностью, которые проявляют интересные особенности сорбционного поведения в растворах электролитов, а также разнообразные каталитические свойства, и обладают несомненными преимуществами перед синтетическими ионитами при решении важных технологических задач.

Активные угли принадлежат к группе графитовых тел [12—16] и представляют собой, так же как и сажи², разновидность микрокристаллического углерода. Угли имеют так называемое турбо-стратное строение [14, 17—21], которое выражается в отсутствии трехмерной упорядоченности графитовых слоев. Хотя зародыши кристаллической решетки графита появляются, как показано рентгенографически [15—17], уже на начальных стадиях активации между структурой графита и углей имеются существенные различия. Размеры графитоподобных кристаллитов угля зависят от условий активации и могут составлять 9 (высота) \times 23 (диаметр) Å [12—14] или (9—60) \times (7—100) Å [22]. В углях плоские двумерные гексагональные сетки могут быть расположены параллельно и на одинаковых, хотя и отличных от графита, расстояниях друг от друга, но по-разному повернуты относительно нормали к осям [19, 21].

В зависимости от способа получения углеродных материалов, обуславливающего степень регулярности, характер дефектности структуры, состояние поверхности, их разнообразные свойства — механические, тепло- и электрофизические, сорбционные и ионообменные — могут меняться в широких пределах [14—16, 21]. Однако хорошо проактивированные угли, несмотря на различия, связанные со способами получения или специально обусловленные ими, имеют и достаточно определенные общие свойства.

И в объеме и на поверхности основным структурным элементом

¹ Правда, и в последние годы появляется много работ по изучению свойств и использованию природных углей в качестве сорбентов и ионообменников, а также сырья для производства активных углей [6—11]. Необходимо, однако, отметить, что строение природных ископаемых углеродных топлив и свойства их значительно отличаются от соответствующих характеристик углеродных материалов — графитовых тел; влияние на эти свойства природы и происхождения углей, степени их метаморфизма весьма сложно и составляет предмет отдельной науки — отрасли углехимии. В настоящей работе результаты исследования природных углей упоминаются лишь ограниченно, главным образом при рассмотрении методов исследования химической природы поверхности, которые часто бывают общими.

² Сажи отличаются от углей главным образом отсутствием у большинства сортов сколько-нибудь развитой пористой структуры и размерами кристаллитов (у саж 18 \times 20 Å [22, 23]), высокой дисперсностью [1, 12]. В химическом отношении они весьма сходны, для исследования химической природы и сорбционных свойств саж и углей применяются обычно одни и те же методы [1, 12, 22].

активных углей является составная часть кристаллической решетки графита — система конденсированных ароматических колец, в которой три валентных электрона углерода связаны с соседними прочными полностью насыщенными σ -связями, а четвертый π -электрон практически делокализован и может свободно перемещаться по системе сопряженных связей [15, 21, 24, 25].

В закономерно ориентированных графитовых структурах (рис. 1) атомы углерода находятся главным образом в sp^2 -гибридном состоя-

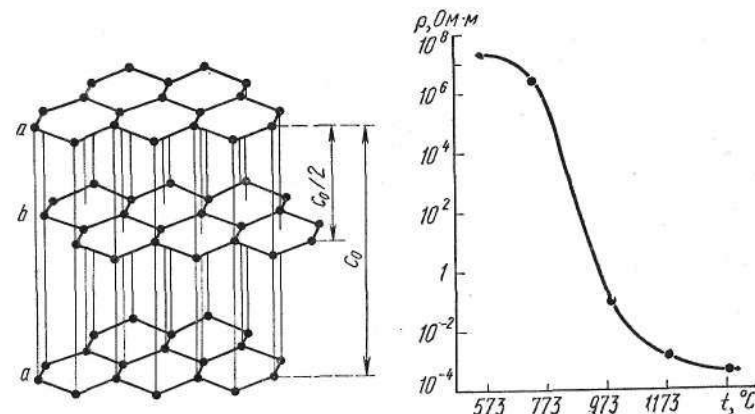


Рис. 1. Строение кристаллической решетки графита [26].

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления крекингового кокса от температуры обработки [21].

нии, межслоевое расстояние составляет 3,35 Å [26, 21]. В турбо-стратном (беспорядочно слоистом) состоянии, характерном для активных углей, структура отличается от графитовой. Здесь нет строгой периодичности элементарных слоев, расстояния между ними неодинаковы и колеблются вокруг среднего значения 3,44 Å [26, 21] (в отличие от эквидистантной структуры графита). В [21] высказывается мысль о том, что углеродные материалы с турбо-стратной структурой можно представить как особое состояние твердого тела, не имеющее упорядоченной трехмерной структуры, но отличающееся от состояния, характеризующегося двумерной упорядоченностью атомов углерода.

По [26, 21], атомы углерода в сетках турбо-стратной структуры не занимают идеальных положений, а смещены относительно плоскости сетки в пределах 0,14—0,17 Å. Такое смещение авторы объясняют тем, что в турбо-стратной структуре атомы углерода находятся в ином валентном состоянии, чем характерная для графита sp^2 -гибридизация. При этом часть атомов углерода, особенно периферийных, находится в sp -гибридном состоянии [21].

Особенности электронного строения углеродных тел предопределяют их высокую электропроводность. Электрофизические свойства углеродных материалов изучались многими исследователями и

подробно обсуждаются в [17, 20, 27, 28, 15, 21]. Такой большой интерес к изучению этих характеристик обусловлен не только тем, что углеродные и углеграфитовые материалы широко используются в практике, в том числе и в областях, непосредственно связанных с передачей электроэнергии (например, электроды, нагреватели и пр.), но и тем, что величина электрического сопротивления (ЭС) обычно связана со структурными превращениями углеродных тел, происходящими при различных воздействиях.

Например, показано и подтверждено во многих исследованиях [17, 20, 21], что ЭС углей очень сильно зависит от температуры и условий их предварительной обработки. При этом в результате нагревания коксов (карбонизатов) в интервале температур 500—900° С их удельное сопротивление может понизиться на 7—9 и более порядков (рис. 2). Такие изменения обычно связывают со структурными превращениями в углеродных телах [21].

Действительно, проводимость углей как графитовых тел осуществляется главным образом за счет π -электронов вдоль плоскостей гексагональных колец (по системе сопряженных связей [21, 29]). Поскольку угли представляют собой в сущности переходную ступень от конденсированных полициклических соединений к графиту, то их проводимость должна зависеть от степени упорядоченности (графитизации). Хотя продукты карбонизации органических веществ, даже образующиеся при сравнительно низких температурах (300—500° С), уже содержат зародыши кристаллической структуры графита [17, 15], а следовательно, и проводящие системы, но последние могут быть отделены друг от друга изолирующими не полностью разложившимися углеводородными соединениями, алифатическими цепочками. Это и создает большое сопротивление прохождению тока. При повышении температуры и длительности термообработки такие соединения выгорают, причем с тем большей скоростью, чем выше температура. Структура при этом упорядочивается, кристаллиты графита начинают соприкасаться друг с другом, создавая единую систему, что и обуславливает резкое снижение сопротивления углей при их нагревании и активировании [20, 27, 21].

Считают, что описанные эффекты могут быть обусловлены также резким увеличением (примерно на 6 порядков) числа носителей тока [20].

Электропроводность углеродных (углеграфитовых) материалов своеобразно зависит от температуры [21]. Наблюдалось, что температурный коэффициент электропроводности различных угольных тел может быть как отрицательным, так и положительным; при термообработке одного и того же материала может наблюдаться инверсия знака этого коэффициента. Такие изменения связаны со структурой (степенью упорядоченности) углей [21]. При этом для менее упорядоченных материалов характерно уменьшение сопротивления с ростом температуры.

Электрофизические характеристики различных углеродных тел часто описывают зонной схемой, предложенной Мрозовским и Лёб-

нером [20, 29] (рис. 3). В основу ее положены представления о том, что углеродные материалы имеют отличную от нуля ширину запрещенной зоны, величина которой определяется размерами, электронным строением и взаимным расположением кристаллитов в углеродном образце. С повышением температуры и условий предварительной термообработки углей ширина запрещенной зоны обычно уменьшается и в пределе стремится к нулю (для бесконечно больших кристаллов графита зона проводимости и валентная зона перекрываются) [20, 29, 21].

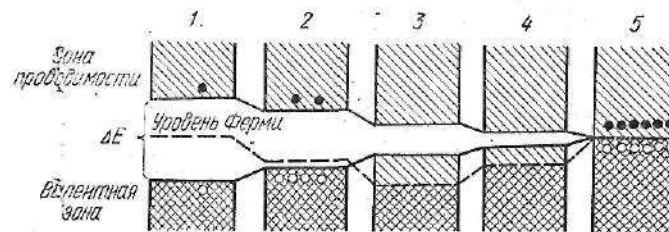


Рис. 3. Зонная схема углеграфитовых тел [29]:

1 — углеводородное твердое тело; 2 — сырой кокс; 3 — угольное тело; 4 — частично графитированное тело; 5 — поликристаллический графит.

Электропроводность хорошо проактивированных углей обычно составляет $10-10^3 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [20, 29, 27, 15].

Высокая электропроводность активированных углей играет важную роль, как показано далее, в придании активным и модифицированным углям свойств избирательных сорбентов и ионообменников, при протекании на углеродной поверхности разнообразных реакций и каталитических процессов.

Активные угли имеют весьма высокие величины удельной поверхности (до 500—1000 м²/г и более) [30, 12—14, 19]. Эти сорбенты обычно характеризуются развитой полидисперсной структурой, хотя специальными синтезами могут быть получены образцы и с узким распределением пор по радиусам необходимых размеров. Описание пористой структуры углей, способам ее характеристики, направленному синтезу углей с определенной пористостью посвящены многие статьи, монографии, справочники [30, 18, 12, 31—35]. В изучение и описание особенностей пористой структуры активных углей особенно велик вклад исследователей школы М. М. Дубинина.

Для характеристики пористости углей использовались сорбционные, электронно-микроскопические методы, ртутная порометрия и др.

Большинство широко используемых в практике активированных углей обладает всеми тремя разновидностями пор — макропорами с радиусами $\sim 1000-2000 \text{ \AA}$, переходными (мезо-) с радиусами от 15—16 до 1000—2000 \AA и микропорами с радиусами менее 10—15 \AA [32—35]. Эти разновидности представляют единую разветвленную систему, в которой переходные поры являются ответвлениями от макропор, а микропоры — продолжением системы переходных пор.

На долю макропор из общего объема пор 1 г активного угля обычно приходится 0,2—0,5 см³/г, мезопор 0,02—0,1 (в специальных случаях у углей, предназначенных для сорбции крупных молекул до 0,7 см³/г), микропор 0,15—0,60 см³/г. Удельная поверхность (*S*) обеспечивается главным образом макро- и мезопорами, так как по развивающимся в работах [30, 33] представлениям, вытекающим из теории объемного заполнения микропор, понятия о поверхности микропор не имеют физического смысла.

Определяющую роль в процессах адсорбции и ионного обмена на активных углях играют микропоры. Основными параметрами микропористой структуры являются объем микропор (*V_м*) и структурные константы уравнения теории объемного заполнения микропор [32, 33] — *W₀*, описывающая предельный объем адсорбционного пространства, и *B*, характеризующая размеры микропор.

Характер пористости активных углей определяется свойствами исходного сырья, условиями карбонизации и активации. Эти закономерности подробно изучены и описаны в работах школы М. М. Дубинина [30—33] и других авторов.

Пористая структура, естественно, оказывает большое влияние на протекание сорбционных, ионообменных и каталитических процессов.

Поверхность активных углей весьма неоднородна в геометрическом и энергетическом отношениях. Атомы углерода на поверхности находятся в ином электронном состоянии, чем атомы объемной фазы, особенно в местах дефектов кристаллической решетки, на углах, гранях и ребрах кристаллитов [12—15, 21]. Наличие у таких атомов свободных валентностей облегчает химическое и сорбционное взаимодействие с различными веществами.

Наибольший интерес с точки зрения ионообменных свойств углей представляет их взаимодействие с кислородом. Давно показано [14], что чисто физическая адсорбция возможна только при очень низких температурах — по данным [14, 36], ниже —40° С, по [37] ниже —78° С, а в [38] указывается на наличие слабой хемосорбции кислорода даже при —183° С. В интервале температур 0—100° С наиболее характерна так называемая химическая адсорбция кислорода, характеризующаяся высокими значениями дифференциальных теплот сорбции — примерно 70—100 ккал/моль для первых порций кислорода [14, 34]. В результате такой адсорбции кислород связывается углем с образованием непрочных поверхностных соединений *C_xO_y* предположительно основного характера [12, 14, 34]. В этих условиях угли связывают до 2—3% кислорода. Поглощенный кислород может быть удален с поверхности углей не как таковой, а в виде фазовых окислов углерода [12, 14, 34].

Аналогичные явления наблюдались и при сорбции кислорода на других углеродных телах. Так, на поверхности алмаза уже при —78° С наблюдалась слабая хемосорбция кислорода, а выше 0° С — активированная адсорбция с образованием поверхностных соединений [39]. При изучении хемосорбции кислорода на графитизирован-

ной саже в интервале от —78 до —160° С обнаружено, что количество поглощенного кислорода увеличивается с температурой и весь он поглощается необратимо, т. е. десорбируется только в виде СО или СО₂ [37].

Взаимодействие углей с кислородом выше 200° С также сопровождается хемосорбцией кислорода с дифференциальными теплотами 200 ккал/моль и выше [14], а также образованием газообразных окислов углерода — обгаром угля (до 150—160° С фазовые окислы не образуются [37]). При этом углем связывается до 15 [40, 14] и даже 25% [41] кислорода в виде поверхностных окислов преимущественно кислотного характера, образуется так называемый окисленный уголь, подробному описанию которого посвящена настоящая работа.

Образование этой более стабильной модификации активного угля, т. е. окисленного угля, при нагревании обычного активного угля в атмосфере воздуха (кислорода) при 400—450° С впервые обнаружил М. М. Дубинин в 1929 г. [42] и вскоре после него Кройт и де Кадт [43, 44]. В литературе окисленный уголь иногда (особенно в 30—40-е годы) так и называли углем Дубинина — Кройта.

Многочисленными исследованиями было установлено [45—56, 12—14, 1], что угли, содержащие на поверхности химически адсорбированный при комнатной температуре кислород (обычные активные угли (АУ)) и хемосорбировавшие кислород при высоких температурах (окисленные угли (ОУ)), существенно отличаются по свойствам.

Установлено, что характер поверхности весьма сходен для различных окисленных углеродных материалов — углей, саж. Хотя для более упорядоченного кристаллического графита характерно фазовое окисление, но на его поверхности тоже находят «кислородные комплексы» [16, 21]. Существование поверхностных кислородных соединений отмечалось даже на поверхности алмазов [39, 57].

Исследования показали, что на физическую адсорбцию неполярных веществ окисление поверхности при близкой пористой структуре практически не оказывает влияния [45, 52], тогда как соединения основного характера лучше сорбируются окисленными углями [45, 47, 54, 56]. На окисленных углях и сажах намного лучше, чем на соответствующих неокисленных образцах, поглощаются пары воды [46, 49, 12, 14]. Большая гидрофильность ОУ приводит к тому, что адсорбция даже сильно поверхностно-активных веществ из водных растворов на нем обычно понижается [45, 49, 50].

Необходимо отметить и то, что химическая природа поверхности углеродных материалов — углей, саж играет весьма важную роль и при многих других (не сорбционных) применениях например при использовании углей в качестве переносчиков кислорода в элементах воздушной деполяризации и топливных элементах [3, 58, 59, 16, 21], саж в качестве наполнителей резины, полимерных композиций, смазок, пигментов и пр. [22, 60, 61, 23]. Взаимодействие с кислородом воздуха сильно влияет на режим работы угольных щеток в электромоторах [16].

Наличие или отсутствие поверхностных соединений определяет возможность использования частиц сажи в качестве центра кристаллизации льда при конденсации дождевых и снежных облаков [16] и т. д.

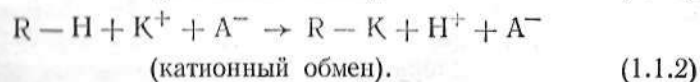
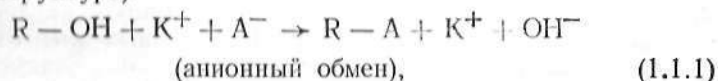
Особенно сильное влияние оказывает природа поверхности активных углей на их поведение в растворах электролитов. Так, еще в начале 20-х годов установлено [62, 63], что чистый уголь, активированный при высокой температуре (900—1000°С) и затем приведенный в соприкосновение с воздухом (при этом происходит, как указывалось, химическая адсорбция кислорода), поглощает из растворов электролитов анионы, посылая взамен их в раствор эквивалентное количество гидроксильных ионов, т. е. ведет себя подобно анионообменнику в ОН-форме. В отличие от обычного (АУ) окисленный уголь (ОУ) преимущественно поглощает из растворов электролитов не анионы, а катионы электролитов, причем в раствор выделяются ионы водорода [64, 42—49, 65—67].

В работе [68] установлено, что окисление угля медленно проходит на воздухе и при комнатной температуре. Получение углеродных сорбентов с катионообменными свойствами может быть осуществлено при обработке угля самыми разнообразными, практически любыми окислителями в газовой [69—73, 49, 12] или в жидкой [40, 74—80] фазах.

Для объяснения такого своеобразного ионообменного поведения и связанных с ним других свойств разных модификаций активных углей предложены теории, которые условно можно разделить на химические и электрохимические.

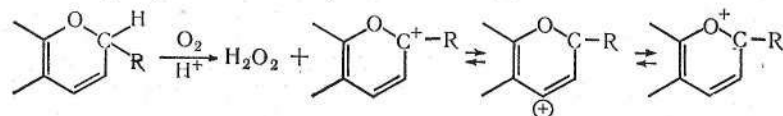
В основе химических теорий, наиболее известной из которых является теория поверхностных соединений Шилова — Чмутова [64, 81, 82], лежит при всех существующих между ними различиях представление о том, что характер сорбции ионов активными углями определяется, как и в случае синтетических ионитов, химической природой функциональных групп, находящихся на их поверхности [64, 49, 81—85, 47, 65, 40, 12, 26, 41]. С этой точки зрения, сорбционные свойства обычного активного угля — анионообменника объясняются наличием на его поверхности основных окислов углерода, тогда как способность окисленного угля к обмену катионов связывается с содержащимися в нем функциональными группами кислого характера.

Ионный обмен на активных и окисленных углях можно представить следующими схемами (где K^+ — катион, A^- — анион электролита, а функциональным группам (R) может быть приписана та или иная структура):



При этом нужно отметить, что в вопросе о структуре основных окислов на поверхности углерода до сих пор нет достаточной ясности. Это связано, по всей видимости, с тем, что трудно представить в конкретном виде функциональную группу, обладающую типично основными свойствами и состоящую только из атомов углерода, кислорода и водорода. Н. А. Шилов и др. [64, 81, 82] предлагали

для такого основного окисла структуру $=C=O$ или $\begin{matrix} & & O \\ & \diagup & \diagdown \\ & C & \\ & \diagdown & \diagup \\ & & O \end{matrix}$, Гартен и Вейсс [85, 86, 41] объясняли основные свойства обычных углей существованием поверхностных хинонных, бензпирановых или хромоновых структур с локализацией положительного заряда на ионе карбония или же на кислороде. При этом взаимодействие с кислотами в присутствии кислорода может проходить по схеме [41, 15]:

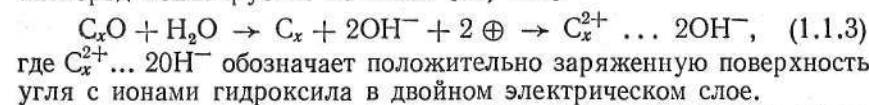


Возможное строение основных окислов на поверхности положительного кислородного угля рассматривалось также в работах Е. С. Мацкевича [87], Беа и Волла [57, 88, 89] и др.

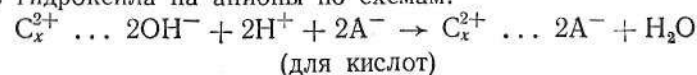
Представление о том, что при окислении поверхность угля покрывается окислами кислого характера, способными к нейтрализации щелочами, привлекалось для объяснения катионообменных свойств окисленных углей уже в ранних исследованиях, посвященных этому вопросу [64, 81—83]. В дальнейшем было проведено очень большое число исследований, обзоры их даны в [66, 12, 14, 59, 15, 57, 90—93] с применением самых разнообразных химических и физических методов, позволивших составить достаточно определенное мнение о химической природе их поверхности и о типах кислотных функциональных групп (подробно см. разд. 1.2).

Согласно электрохимической теории А. Н. Фрумкина [94—98], в значительной мере развитой Д. Н. Стражеско и его сотрудниками [66, 99—101], ионный обмен на обычном угле в атмосфере воздуха связан с тем, что такой уголь ведет себя как обычный кислородный электрод, внешнюю обкладку двойного электрического слоя которого в водных растворах образуют ионы гидроксидов.

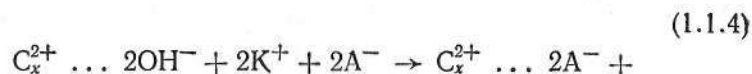
Действительно, в водных растворах поглощенный химически кислород ионизируется по схеме [98, 102]:



При контакте с растворами электролитов происходит обмен ионов гидроксидов на анионы по схемам:



или



Вследствие того что активные угли имеют очень высокую удельную поверхность, двойной электрический слой угля имеет большую емкость, что приводит к значительной анионообменной способности (обменная емкость обычных активированных углей по кислотам обычно составляет 0,4—0,6 мг-экв/г).

Поглощение кислоты активным углем может происходить и по несколько более сложной схеме [103, 104]:



Возможность чисто электрохимического механизма поглощения ионов активными углями подтверждается тем, что в определенных условиях (при полном удалении сорбированного кислорода или при нанесении на уголь платины) может происходить полностью обратимая перезарядка угля при перемене газовой атмосферы [105, 96, 97]. Например, если платинированный уголь поместить в атмосферу водорода, то он начинает функционировать как обычный водородный электрод. Двойной слой его соответственно перестраивается, внешнюю обкладку его, как и у обычного водородного электрода, составляют ионы водорода. Следствием этого является приобретение таким водородным углем способности поглощать катионы по схеме:



с эквивалентным подкислением раствора.

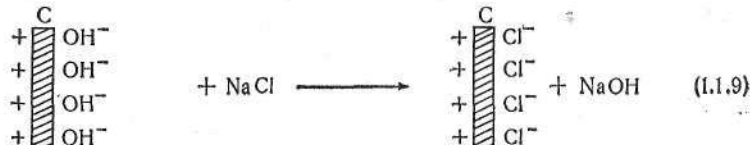
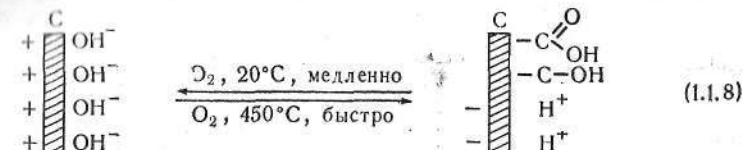
Сорбция катионов окисленным углем согласно электрохимической теории [96—98] объясняется тем, что при окислении на поверхности угля возникает дополнительный дипольный скачок потенциала C^+-O^- , смещающий точку нулевого заряда угля в положительную сторону. Вследствие этого поверхность угля перезаряжается, и внешнюю обкладку двойного электрического слоя такого, уже отрицательного, кислородного угля будут составлять ионы водорода, способные обмениваться с катионами электролитов.

Правда, А. Н. Фрумкин уже давно утверждал [106], что вследствие сложности химической природы поверхности окисленного угля, ее неэквивалентности чисто электрохимическая трактовка не может объяснить всех особенностей сорбционного и ионообменного поведения окисленных углей. В работах [67, 107, 108] с помощью различных методов установлено, что катионный обмен на окисленном угле обуславливают как реальные протоногенные поверхностные группировки — карбоксильные, фенольные и иные группы, так и легко отщепляемые ионы водорода, связь которых с поверхностью носит, вероятно, электрохимический характер, поскольку на величины сорбции, обусловленные присутствием этих группировок, можно влиять чисто электрохимическим путем [67].

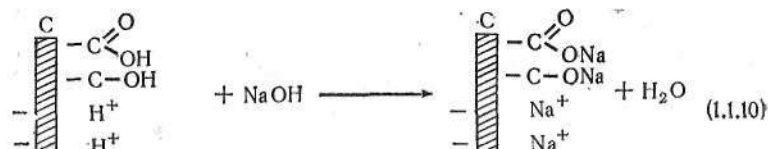
Учитывая изложенное, строение двойных электрических слоев у поверхности обычных активных и окисленных углей и ионный обмен на них можно схематически изобразить следующим образом [66, 109]:

Активный уголь (АУ)

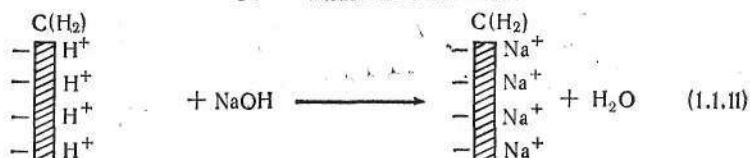
Окисленный уголь (ОУ)



АУ — анионообменник



ОУ — катионообменник



Водородный уголь

1.2. Природа поверхностных функциональных групп окисленных углей и их способность к диссоциации

Для суждения о состоянии поверхности и природе поверхностных функциональных групп окисленных углеродных материалов — углей, саж, высокодисперсного графита — были использованы разнообразные подходы и методы. Изучалась кинетика и термодинамика окисления, образование фазовых и поверхностных окислов [12, 14, 110—112]. Были измерены дифференциальные и интегральные теплоты адсорбции кислорода [113—115, 12, 14], величины и характер сорбции окисленными и неокисленными сорбентами различных полярных и неполярных веществ [45, 47—49, 116—118, 52, 53], паров воды [46, 50, 119—124, 12, 56, 125], аммиака и аминов [54, 56] и др. Изучали изменение pH [128] и стабильности [129]

суспензий углей разной природы, изменения в процессе окисления углерода величин контактной разности потенциалов и работы выхода электрона [130], электрокинетического потенциала [43, 44, 131] термо-ЭДС [16], магнитной восприимчивости [132] и других характеристик. Все эти работы дали много ценных сведений о свойствах и поведении АУ и ОУ и подтвердили существенные различия в характере поверхности этих модификаций угля. Правда, в большинстве упомянутых работ о природе поверхностных функциональных групп разных углей авторы судили только в самом общем виде. Действительно, во многих работах было получено подтверждение кислотного (в основном) характера поверхностных соединений ОУ.

Отмечено также, что на поверхности ОУ содержатся разнообразные кислородсодержащие соединения. Так, в частности, при изучении хемосорбции кислорода на высокочистой графитированной саже [133] обнаружено пять линейных участков на кривых зависимости количества поглощенного кислорода от времени. Поскольку эти участки характеризовались определенными значениями энергии активации адсорбции, авторы пришли к выводу о существовании по крайней мере пяти типов активных центров и соответственно такого же количества различных форм связанного кислорода.

Много работ было направлено на более подробное изучение химической природы поверхностных соединений окисленных углеродных материалов. Так, уже в ранних работах предполагалось наличие на ОУ функциональных групп, аналогичных таковым в органических соединениях. Для конкретизации их природы часто использовали разнообразные химические методы, аналогичные способам идентификации объемных соединений. Для этого проводили реакции с различными органическими и неорганическими реагентами — диазометаном и другими метилирующими агентами [40, 60, 107, 86, 79, 134, 57, 90], ацетилирующими веществами [136, 57], реактивом Гриньяра [137, 60, 57, 135, 138], гидроксиламином [57, 139, 140], гидридами металлов [60, 57, 138], треххлористым титаном [138], хлористым тионилем [57], иодидом натрия [57, 138], с последующим анализом происшедших превращений методами органической аналитической химии [142, 143].

При этом, например, после обработки диазометаном происходит метилирование функциональных групп, в результате которого карбоксильные группы дают сложноэфирные (омыляемые под действием сильных кислот), а фенольные — простые эфирные (не реагирующие с кислотами) группировки. Определив количества метоксильных групп на угле (например, по методу [142]) до и после омыления и сравнив с общей обменной емкостью по щелочи, можно с точностью, соответствующей точности обычных объемно-аналитических определений, судить об относительных количествах карбоксильных и фенольных групп на данном образце угля. Метоксилирование с аналогичной целью проводят с помощью диметилсульфата [134] или абсолютного метилового спирта [134].

Количества карбоксильных групп находят также по результатам взаимодействия окисленных углей или саж с растворами ацетата кальция [17, 144, 139, 140], гидроокиси бария [144, 141, 79, 140] и другими методами.

При этом с помощью баритового метода определяется общее количество протоногенных групп (карбоксильных и фенольных) на ОУ; нейтрализация же ацетатом кальция эквивалентна содержанию карбоксильных групп [33, 139, 140]. Об этом судят либо по величине сорбции кальция, либо по количеству выделившейся уксусной кислоты [140]. Недостатком таких методов является то, что этими основаниями поверхностные группы могут замещаться эквивалентно (если они расположены близко друг от друга и благоприятно ориентированы) и эквимолекулярно. Кроме того, в случае использования Ва (ОН)₂ растворы нужно защищать от контакта с углекислым газом. Ошибки кальций-ацетатного метода могут быть обусловлены частичной сорбцией выделяющейся при обмене уксусной кислоты.

Для определения карбонильных групп использовали реакции восстановления [57, 140] и оксимирования, например солянокислым гидроксиламином в среде триэаноламина [143, 140] или пиридина [57, 138]. Хиноидные группы идентифицировали по реакции с борогидридом калия или лития [57, 138], треххлористым титаном [57, 138] и другими методами. Для обнаружения перекисных групп пользовались реакцией с йодидом калия [138].

Хотя выводы отдельных авторов о природе, характере и относительном количестве функциональных групп на углях не всегда совпадают, но в результате проведенных исследований [17, 40, 60, 85, 86, 107, 144, 139, 141, 135, 145, 57, 15, 90, 93] на поверхности окисленных углеродных сорбентов были обнаружены карбоксильные группы, лактонные и лактольные структуры, которые при подходящих условиях могут преобразовываться в карбоксильные группы, фенольные и спиртовые гидроксилы, карбонилы (карбоксилы, хиноидные, альдегидные, кетонные), гидроперекисные группы. Предполагалось также, что упомянутые группы могут быть частями более сложных по составу образований [57, 182].

Однако в форме таких идентифицированных группировок существует далеко не весь кислород, химически связанный окисленными углями. По [12], в протоногенных группах находится примерно 1/3 часть хемосорбированного кислорода, по данным [57, 90], — 25—30%. По расчетам М. М. Дубинина [12], поверхностные окислы на обычном активном угле (АУ) занимают примерно 2% поверхности, на окисленном — до 20%.

Как уже упоминалось, многие авторы, описывая различия в свойствах углей, активированных в различных условиях, и характеризуя особенности поведения окисленных углеродных сорбентов, объясняют их разной химической природой поверхности, но не конкретизируют строение поверхностных групп, хотя и отмечают их разнообразие. Такой подход весьма характерен для работ Пури и

сотрудников [146—149, 118, 126, 127, 150—153, 124, 154—156], в которых довольно подробно исследовались разнообразные свойства углей с разной природой поверхности. Комментируя, в частности, известный и еще раз подтвержденный ими в своих исследованиях факт, что хемосорбированный углем кислород не может быть удален с его поверхности как таковой, а только в виде газообразных фазовых окислов CO_2 и CO , авторы различают два вида поверхностных кислородных соединений — разлагающиеся с выделением CO_2 и образующие при разложении CO . Они установили также, что количество выделившегося из угля CO_2 обычно эквивалентно количеству щелочи, затрачиваемому на титрование кислотных функциональных групп. Авторы называют кислородные соединения на поверхности углей «кислородными комплексами», а окислы кислотного характера « CO_2 -комплексами»¹.

Хотя многие исследователи считают химические методы изучения характера поверхности углей наиболее достоверными [57, 138, 31], при их использовании возможны осложнения, связанные с относительно небольшими количествами поверхностных кислородсодержащих групп, гетерогенным характером реакций, адсорбцией реагентов, каталитическим действием углей.

Для исследования химической природы поверхности углей и адсорбционных взаимодействий применялись, кроме упомянутых выше (стр. 15), и другие разнообразные физико-химические и физические методы: адсорбционные [157, 158], изотопные [160—164], потенциометрическое титрование [137, 85, 148, 107, 108, 165—167], масс-спектрометрические [169, 170], ИК-спектроскопические [171—178], методы ЭПР [179—195, 173], и ЯМР [196—199], фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии [133], полярографии [141, 200—202, 140, 203, 204], электронной микроскопии [159, 205—207], люминесцентного анализа [208], газовой хроматографии [209].

Применение адсорбционных методов сводилось, как уже упоминалось, к изучению сорбции веществ различного характера — полярных и неполярных, кислотных, основных, амфотерных — разными углями и к суждению о характере поверхности по разнице в поглотительной способности.

Весьма интересные результаты получены при исследовании различных активных углей с применением стабильных [101, 162] и радиоактивных [160, 161, 163] изотопов. Так, в работах [101, 87, 162] с помощью тяжелого кислорода ^{18}O исследован изотопный обмен кислорода в системах $\text{AU} - \text{H}_2^{18}\text{O}$, тяжелоокислородный AU — легкая вода, тяжелоокислородный OU — легкая вода. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что химически адсорбированный на поверхности обычного AU кислород не однороден и образует по крайней мере две различные формы поверхностных окислов (ионогенные и неионогенные) с разной степенью поляриза-

¹ В некоторых работах, например в [152, 154], авторы отмечали существование « CO_2 -комплексов» и не обладающих кислотными свойствами.

ции связи углерод — кислород. На окисленном угле изотопный обмен хемосорбированного кислорода с водой протекает в целом намного медленнее; на OU еще более выражена неоднородность состава поверхностных соединений.

ИК-спектроскопические методы, как известно, весьма популярны и широко используются для изучения природы поверхности и изменений, происходящих при поверхностных реакциях на различных твердых телах и сорбентах — кремнеземах, цеолитах, окиси

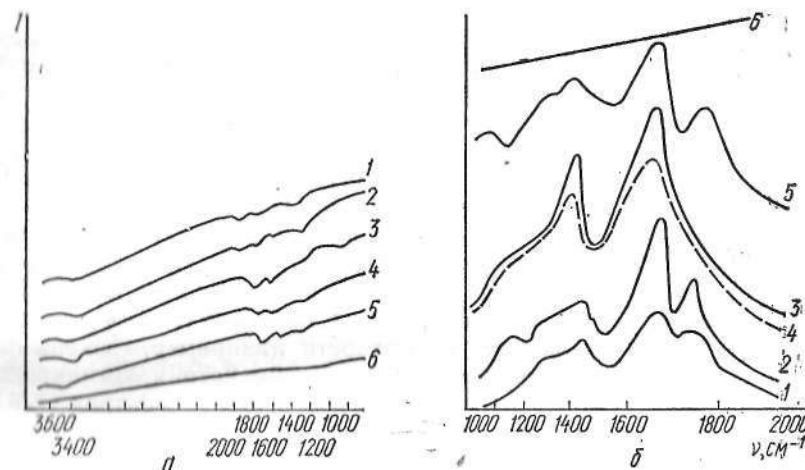


Рис. 4. Инфракрасные спектры Ухтинской канальной сажи [173].

а: 1 — исходная; 2 — окисленная смесью азотной и серной кислот; 3 — после окисления обработанная раствором едкого натра; после этого прогретая в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при 400°C ; 4, 5 — после окисления обработанная гидроксиламином; 6 — графитированная при 3000°C ; б — те же спектры, выраженные в зависимости от оптической плотности.

алюминия, ионообменных смолах и др. [210]. Однако получение ИК-спектров поверхностных соединений оптически непрозрачных углеродных тел затруднено вследствие большой потери инфракрасной радиации при рассеянии сплошного фона поглощения [171, 173, 210]. Из-за этого зачастую получают малоразрешенные спектры с небольшой интенсивностью полос, возникают затруднения при их интерпретации. Поэтому даже когда при тщательной подготовке образцов к анализу, подборе удачного соотношения порошка угля и наполнителя (KBr, вазелинового масла) или использовании специальных методов (например, многократного отражения [176]), удается получать хорошие спектры, на их основании делают только качественные выводы. Таким образом, данные ИК-спектроскопии углеродных тел имеют, по мнению использовавших их авторов, главным образом вспомогательное значение [171, 173 и др.]. В целом, с помощью ИК-спектроскопии неоднократно подтверждены результаты химических анализов и других способов изучения природы поверхности углей и протекающих на ней превращений.

Отнесение полос спектров поверхностных групп углеродных материалов обычно проводили эмпирическим способом — путем сравнения их со спектрами соответствующих объемных соединений. Для правильной трактовки полученных данных часто использовались измерения и другими независимыми методами.

Так, в частности, в работе [173] при изучении ИК-спектров окисленной канальной сажи найдены полосы поглощения 1740, 1630, 1410 и 1120 см^{-1} (рис. 4). При этом полоса с $\nu = 1740 \text{ см}^{-1}$, так же как и в работах [85, 171, 177 и др.], была отнесена к колебаниям карбониллов карбоксильных групп и лактонов. Полосу с $\nu = 1630 \text{ см}^{-1}$, наблюдавшуюся в спектрах многих окисленных саж [85, 171], относили к колебаниям тех карбониллов карбоксильных групп, которые связаны водородными связями с соседними группировками. Полосу с максимумом при 1410—1420 см^{-1} интерпретировали как деформационные колебания COOH -групп [171, 177], а полосы в области 1110—1130 см^{-1} относили к валентным колебаниям связи C—OH [171]. Правильность такого отнесения подтверждалась не только соответствием частот указанных полос таковым для аналогичных групп в обычных органических молекулах, но и тем, что при различных обработках поверхности (например, замещении ионов водорода протоногенных групп катионами натрия, метилирования и др.) наблюдались предвидимые изменения в спектрах [173]. Дополнительным доказательством правильности отнесения полосы 1740 см^{-1} к колебаниям карбониллов карбоксильных групп в работе [177], например, считают то, что интенсивность этой полосы возрастает при увеличении степени окисления сажи и содержания кислорода в карбоксильных группах.

Таким образом, подтверждено наличие на поверхности изученных образцов окисленных саж кислотных карбоксильных, лактонных и гидроксильных групп. Характеристические частоты упомянутых и других групп были найдены и при анализе ИК-спектров других окисленных углеродных материалов — различных саж [85, 171], природных [174] и сульфированных [172] углей, окисленных углеродных волокнистых ионитов [178] (рис. 5). В действительности, конечно, на поверхности окисленных углеродных тел находится намного большее разнообразие функциональных групп, чем об этом можно судить из их ИК-спектров, что неоднократно отмечалось авторами, применявшими этот метод.

На рис. 6 приведены ИК-спектры активированного (ФАУ) и окисленного воздухом (ФОУ_{возд}) углей и участки этих спектров, снятые с большей чувствительностью. Как вытекает из этих данных, в спектре ФАУ нет полос, соответствующих характеристическим колебаниям функциональных групп кислотного типа. Широкая и почти не разрешенная полоса в области 1600 см^{-1} , по-видимому, относится к колебаниям связей —C=C— ароматических колец. В спектре окисленного угля видны широкие полосы при 1720 и 1530 см^{-1} , которые, так же как в работах [173, 177, 178], должны

быть по-видимому, отнесены к валентным колебаниям карбониллов карбоксильных групп и к карбонилам, связанным с соседними группировками водородной связью. Как следует из рис. 6, в спектре ОУ

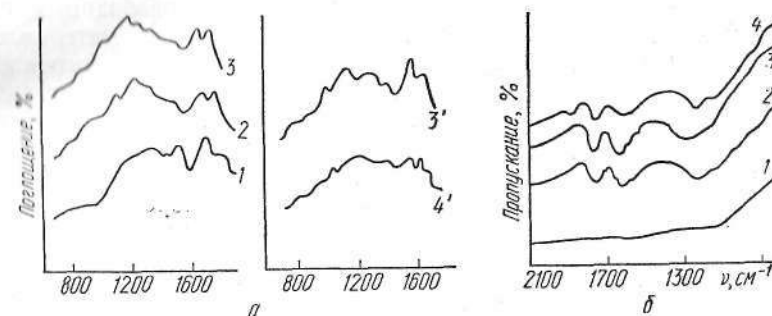


Рис. 5. ИК-спектры [172, 178]:

a — сульфированных углей (1 — сырья; 2 — сульфированного при 90° С; 3, 3' и 4, 4' — сульфированного при 160°—180° С до и после прогрева в вакууме при 200° С); *б* — ионообменных волокнистых углеродных материалов (1 — немодифицированных; 2, 3 — окисленных и 4 — ионообменной ткани из окисленного волокна УУТ-2).

имеются также полосы 1400 и 1100 см^{-1} , которые могут отнесены к деформационным колебаниям COOH -групп [177, 171] и к валентным колебаниям связей C—OH [171].

Аналогичные результаты получены и для угля БАУ.

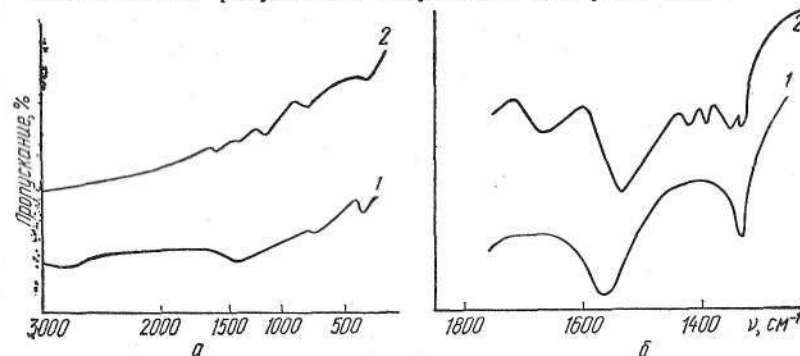


Рис. 6. ИК-спектры активированного (ФАУ) и окисленного воздухом (ФОУ_{возд}) углей из фенолформальдегидной смолы (а) и (б).

Таким образом, ИК-спектроскопические измерения подтверждают полифункциональный характер поверхности ОУ и наличие на них разнообразных кислотных групп.

Хотя общий характер (наличие соответствующих полос) спектров вполне воспроизводится от опыта к опыту, эти измерения, естественно, тоже носят чисто качественный характер.

Довольно часто, особенно применительно к ископаемым углям, для исследования химической природы поверхности углеродных

материалов использовали метод ЭПР [179—195]. Этим способом на поверхности углей обнаружено присутствие различных количеств — в зависимости от сорта и предварительной обработки угля, условий измерения — парамагнитных центров (п. м. ц.), образованных неспаренными электронами. Сигнал ЭПР углеродных материалов обычно представляет собой синглет различной ширины и интенсивности (рис. 7). Вид спектра меняется при изменении химической природы поверхности углей, при адсорбции на нем различных веществ. Так, например, по данным [190], на обработанном в вакууме при высокой температуре бескислородном образце имеется очень мало парамагнитных центров, а на тех же углях, приведенных в контакт с воздухом, где происходит химическая сорбция кислорода, число п. м. ц. значительно возрастает. Увеличение числа п. м. ц. и сужение линии характерно и для окисленных образцов (табл. 1).

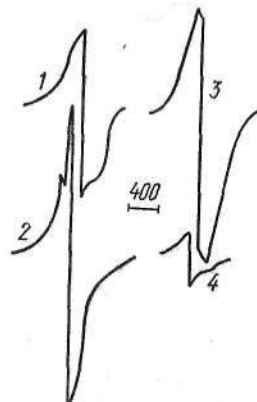


Рис. 7. Спектры ЭПР канальной сажи [173]: 1 — окисленной смесью серной и азотной кислот; 2 — термообработанной в вакууме после окисления; 3 — обработанной щелочью и 4 — термообработанной после этого в вакууме.

Разные авторы отмечают, что п. м. ц. на углеродных материалах могут быть обусловлены свободными валентностями (разрывами связей) на краях конденсированных ароматических колец [180, 186], присутствием ароксильных групп, неспаренные электроны которых локализованы по системе сопряженных связей угля [173, 183, 188], «кислородными комплексами» [187—189], свободными радикалами, образующимися при химической адсорбции или окислении угля [186]. Следует отметить, что более конкретно природа «кислородного

комплекса» не обсуждается, а отмечается лишь, что это комплекс вида CO_2 с молекулярным кислородом и с локализацией электрона на кислороде [188].

Сигнал от п. м. ц. может подавляться физически адсорбированным кислородом [179, 180, 188] и обратимо возобновляться при термообработке в инертной атмосфере [180, 182]. Отмечено также [181, 182], что одна молекула кислорода может вызывать изменение свойств многих свободных валентностей из-за сильного сопряжения в пределах макромолекулы. Изменение числа п. м. ц. может быть вызвано также обработкой АУ парамагнитными веществами [179].

Взаимодействие поверхностных свободных радикалов с кислородом можно, по [179, 180], предотвратить адсорбцией на АУ различных веществ. Поскольку характер спектров ЭПР при адсорбции ряда веществ изменяется, делались попытки судить по таким эффектам о механизмах адсорбции соответствующих соединений.

Следует отметить, что данные отдельных авторов о характере спектров ЭПР и их изменениях при различных обработках угля часто не совпадают. Это может быть связано (во всяком случае для

окисленных углей) с многообразием форм связанного кислорода, сильным влиянием на относительные количества отдельных форм способов предварительной обработки, наличия примесей и пр. В связи с этим исследования методом ЭПР практически не дали сколько-нибудь четкой информации о химической природе поверхности окисленных углеродных сорбентов, хотя с их помощью и удалось в отдельных случаях прояснить характер взаимодействия углеродных тел с кислородом [180, 181, 190, 192, 193], изучить механизмы некоторых сорбционных взаимодействий [190—195]. В [184,

Таблица 1. Данные по исследованию методом ЭПР различных образцов углей по [190]

Номер образца	Время, ч	Тип угля	Уголь		
			Концентрация парамагнитных центров $R \cdot 10^{-19}, \text{г}^{-1}$	Ширина линии $\Delta H_{\text{max}}, \text{ГС}$	
				—196° С	20° С
1	3	Сахарный уголь, активированный при 900° С	1,7	1,2	3,0
2	6	То же	1,1	2,6	3,2
3	10	» »	0,8	6,3	8,5
4	14	» »	0,6	8,3	8,3
5	16	» »	0,6	6,5	8,2
6 ¹	16	Бескислородный	0,1	80	80
7 ¹	16	Окисленный	1,2	2,0	3,2
8 ²	3 + 5 циклов	Бескислородный	0,2	170	—
9 ²	3 + 5 циклов	Окисленный	1,2	1,7	3,5

¹ Бескислородный уголь приготовлен длительным вакуумированием при 900° С, окисленный — окислением на воздухе при 450° С.

² Образцы 8—9 обрабатывали после 3-часовой активации циклами, включающими 4-часовое окисление при 450° С и 6-часовую активацию в токе CO_2 при 900° С.

185] сопоставлялись также каталитическая активность углей и интенсивность сигнала ЭПР, и было показано, что максимальная каталитическая активность при окислении SO_2 в SO_3 наблюдалась в присутствии образцов, дающих наиболее интенсивный сигнал ЭПР. По мнению авторов, на парамагнитных центрах проходит адсорбция SO_2 .

В работах [211, 133] для суждения о характере связи кислорода с графитом и неграфитированной сажей использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. В [211] установлены две формы связи кислорода с углеродной поверхностью, а в [133] — пять различных типов поверхностного кислорода.

В работах [201—204] описано применение для исследования углеродных сорбентов метода полярографии. Авторы [201—204] удачно сконструировали полярографическую ячейку, что позволило им получить много ценных данных о химической природе различных углей и саж и об ее изменениях при различных обработках. Эти исследования подтвердили существование на поверхности ОУ и саж

разнообразных кислотных групп — карбоксильных, фенольных, хиноидных, лактонных.

Применение масс-спектрометрии к исследованию поверхностных окисных структур углей и графита сводилось в основном к изучению продуктов их термодесорбции и газификации (CO_2 , CO , H_2O , H_2 и др.).

Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования подтвердили [205], что окисляются главным образом наименее упорядоченные участки поверхности углеродных материалов.

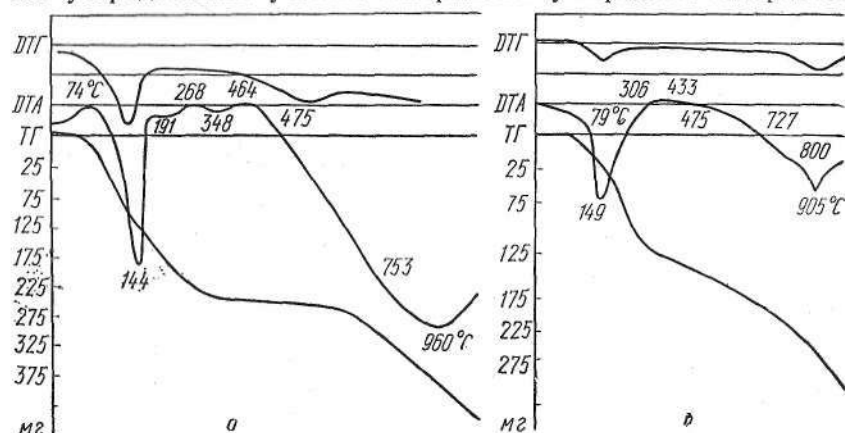


Рис. 8. Дериватограмма угля БАУ (а) и БАУ, окисленного фосфорной кислотой (б) [166].

Хотя термический анализ широко используется для изучения химии поверхности твердых тел, количество работ по использованию этого метода для исследования углеродных сорбентов весьма невелико. Термографический анализ угля, модифицированного фосфорной кислотой, описан в [166]. Авторы показали (рис. 8), что при температурах 75—190°C на таких углях наблюдается эндотермический эффект, который они связали с удалением воды из угля. При более высоких температурах тоже наблюдались экстремальные точки, но авторы их практически не интерпретировали.

Проведенные нами исследования показали, что по термограммам различных углей (рис. 9) можно судить о том, что на ОУ существует много типов функциональных групп с близкими свойствами. Действительно, как видно из рис. 9, нагревание ОУ приводит вначале к более или менее глубокому, в зависимости от степени окисления, эндотермическому эффекту (минимум наблюдается в интервале температур 110—120°C). Этот эффект, очевидно, следует отнести за счет удаления сорбированной (связанной функциональными группами) воды, аналогично суждениям, высказанным в работе [166]. Разложение поверхностных функциональных групп ОУ при дальнейшем повышении температуры (250—800°C) происходит практически непрерывно с экзотермическим эффектом. Правда,

в этом температурном интервале, как правило, не наблюдается выраженных экстремальных точек. По всей видимости, это связано с тем, что на поверхности ОУ имеется много типов функциональных групп, близких по термической стабильности.

Таким образом, с помощью различных физических и химических методов установлено, что на поверхности окисленных углеродных сорбентов (в том числе окисленных активированных углей) находятся разнообразные кислородсодержащие функциональные груп-

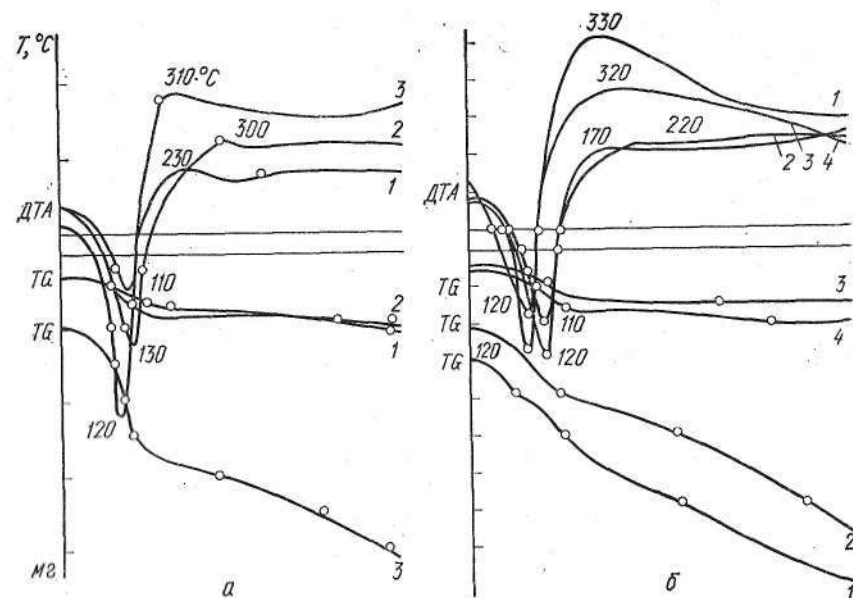


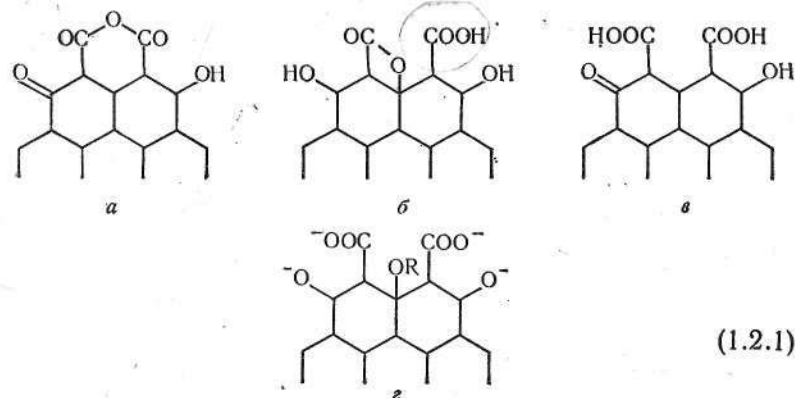
Рис. 9. Термограммы образцов БАУ, окисленного воздухом (1), NaClO (2) и HNO_3 (3) и $\text{FOУ}_{\text{возд}}$ (1), $\text{FOУ}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (2), $\text{FOУ}_{\text{NaClO}}$ (3) и $\text{FOУ}_{\text{HNO}_3}$ (4): а — БАУ; б — FOУ .

пы. Именно эти поверхностные образования и обуславливают особенности сорбционного, ионообменного и каталитического поведения ОУ.

Многообразие связей кислорода на угле приводит к тому, что даже на одном и том же образце функциональные группы, отчетливо фиксируемые в одних условиях, не проявляют себя в других (например, при сравнении жидкой и паровой фаз). Поэтому желательно определять количество и качество функциональных групп в условиях, близких к условиям их конкретного изучения и применения. Так, для количественной характеристики и о п о о б м е н н ы х свойств ОУ надо не только констатировать наличие на этих сорбентах тех или иных функциональных групп, но и оценить их количество и способность к кислотной диссоциации в водных растворах.

Попытки охарактеризовать относительные количества различных функциональных групп на ОУ в связи с их ионообменными свойствами делались во многих работах. Так, в [107, 106] сделан вывод о том, что катионный обмен в водных растворах на фенолальдегидном угле, окисленном воздухом, обусловлен кислотными группами трех типов — карбоксильными, фенольными и относительно свободными ионами водорода.

В работах Беа и сотрудников, обобщенных в [57], для характеристики поверхностных групп угли титровали основаниями различной силы — NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, считая, что бикарбонат натрия нейтрализует наиболее сильнокислотные центры, сода — их же и слабокислотные карбоксильные группы, щелочь — вдобавок и фенольные, тогда как этилат натрия может взаимодействовать даже с еще менее кислыми кислородсодержащими группами, например спиртовыми гидроксилами. На основании анализа этих данных, в сочетании с результатами химического анализа, был сделан вывод о существовании на ОУ по крайней мере четырех типов поверхностных структур:

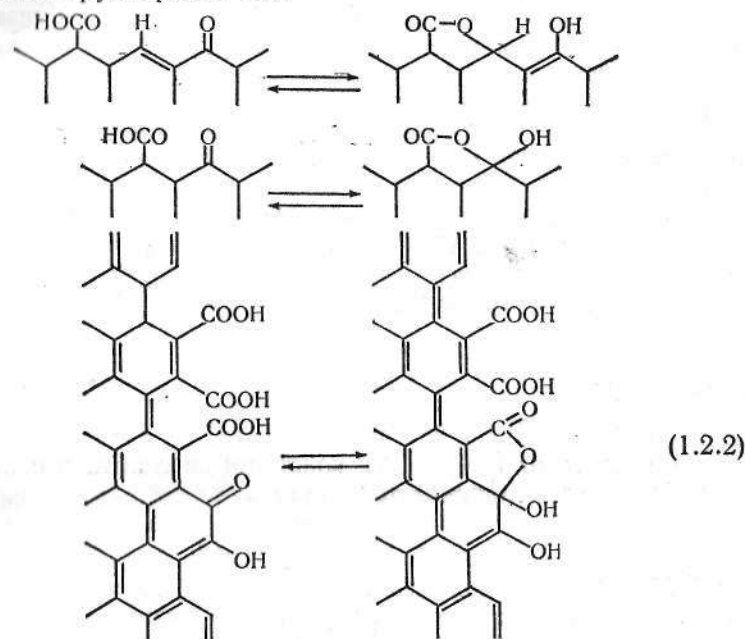


Авторы считали, что при недостатке воды при окислении вероятнее всего будет образовываться группировка (а), главной частью которой является своеобразный поверхностный ангидрид карбоновой кислоты (см. также [64, 81, 82]). В результате гидратации группировка (а) переходит в структуру (б), включающую карбоксильную группу, фенольные гидроксильные и четырехчленное лактонное кольцо, которое при соответствующих условиях, например под действием соды, может размыкаться с перегруппировкой в хиноидную структуру и образованием еще одной карбоксильной группы. Этому обстоятельству авторы приписывают, в частности, неодинаковую кислотность поверхностных карбоксильных групп. И, наконец, структуры (в) и (г) содержат типичные карбоксильные и фенольные кислотные группировки, более или менее ионизированные.

И. А. Кузин и его сотрудники [79, 80, 212] тоже показали, что на ОУ содержатся фенольные и карбоксильные группы и сильно-

кислотные группировки, причем относительное количество их зависит от способа и степени окисления.

В работах [15, 93] даются похожие, но несколько иные схемы поверхностных группировок ОУ:



Приведенные схемы основаны на большом и разнообразном экспериментальном материале по изучению химической природы поверхности окисленных углеродных материалов, но они в общем не могут считаться вполне определенными и окончательными. Хотя основной структурный элемент всех углей, как уже упоминалось, представляет собой систему конденсированных ароматических колец и связанных с ними цепочек линейно полимеризованного углерода, несущих разнообразные функциональные группы, все же на углях нельзя выделить регулярные образования, подобные элементарной ячейке синтетической ионообменной смолы и пока нет способов, позволяющих достоверно определить взаимное расположение различных групп. В связи с этим описанные выше, равно как и приведенные далее (например, на стр. 131), схемы могут рассматриваться лишь как более или менее вероятные приближения к истинной картине поверхности окисленных углей.

При исследовании ионообменников количество и качество отдельных типов функциональных групп, способных к обмену ионов, чаще всего оценивают на основании анализа кривых титрования. По виду этих кривых (рН раствора как функция количества добавленной щелочи или кислоты, зависимость количества поглощенных ионов — абсолютного или относительного — от рН) можно при-

ближенно, но обычно недостаточно точно для практических целей судить о характере ионообменника (моно- или полифункциональном), о типе активных групп, об их способности к диссоциации, о наиболее удобном для работы интервале pH и др. [213—215, 4, 5, 216, 217].

Следует отметить, что расчет истинных констант ионизации полимерных кислот (оснований), даже монофункциональных, осложняется непрерывным изменением их значений с изменением степени нейтрализации. Это объясняется тем, что отщепление каждого последующего протона от полимерного иона (каркаса) затрудняется действием электрического поля, создаваемого уже ионизированными группами.

Для вычисления константы диссоциации кислотных групп полиэлектролитов $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ часто пользуются уравнением Хендерсона — Хассельбаха

$$pH = pK_{\text{дис}} - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (1.2.3)$$

где α — степень нейтрализации, а $K_{\text{дис}}$ — константа диссоциации полиэлектролита.

Х. П. Грегор [214] нашел, что наклон прямой $pH - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ обычно отличен от 1. По [214], константа диссоциации полимерной кислоты (ионита) записывается в виде

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} f(Z), \quad (1.2.4)$$

где $[A^-]$ и $[HA]$ — содержание в ионите ионизированных и соответственно неионизированных групп, а Z — отношение концентраций заряженных и незаряженных групп.

Если $f(Z)$ представить в виде эмпирической зависимости $f(Z) = Z^m$, где m — константа, то после несложных преобразований для $K_{\text{дис}}$ ионита получается выражение

$$pK_{\text{дис}} = pH - n \lg ([HA]/[A^-]), \quad (1.2.5)$$

в котором $n = m + 1$ или

$$pK_{\text{дис}} = pH - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (1.2.6)$$

где α — степень нейтрализации ионита.

Этим уравнением широко пользуются для вычисления констант ионизации многих ионитов. В большинстве случаев для этой цели определяют pH при $\alpha = 0.5$. При этом согласно уравнениям (1.2.3) и (1.2.6) pH внешнего раствора соответствует pK ионизации функциональных групп. Таким образом оценивают среднюю кажущуюся $K_{\text{дис}}$ ионита. Расчет $pK_{\text{дис}}$ для разных точек кривой титрования дает зависимость рассматриваемой величины от степени заполнения. При этом $K_{\text{дис}}$ может изменяться примерно на порядок (см., например, [216, 217]).

Более строгий анализ приведенной зависимости (см., например, [4, 5]) показывает, что в общем случае pH внешнего раствора даже в точке полунейтрализации не соответствует pH внутри ионита. Кро-

ме того, для определения истинных констант ионизации необходим еще учет электростатического потенциала поверхности полиэлектролита и другие поправки. Хотя разработаны методы учета этих факторов, но сравнительно легко такие поправки вносятся лишь для линейных полиэлектролитов или слабосшитых гелей [4, 5].

Еще сложнее задача вычисления констант ионизации полифункциональных катионитов. Помимо изменения величины $K_{\text{дис}}$ с ростом степени заполнения здесь при разных равновесных pH должны наблюдаться различные значения констант, относящиеся к диссоциации отдельных типов функциональных групп. Естественно, что для полифункционального ионита нет смысла оценивать среднюю константу ионизации в точке, соответствующей половине его общей емкости, а надо знать точки, в которых $\alpha = 0.5$ для отдельных типов групп. Если таких типов два-три и они значительно отличаются по способности к диссоциации (например, у сульфифенольных катионитов), и на кривых титрования имеются соответствующие перегибы, то можно использовать те же приемы, что и для монофункциональных ионитов. Если же типов групп несколько и они близки по способности к ионизации, то кривые титрования обычно не имеют перегибов и представляют собой более или менее плавные линии.

Таким образом, точное вычисление даже кажущихся констант диссоциации полифункциональных ионитов представляет собой весьма трудную задачу, особенно если неизвестно, сколько типов групп с разной способностью к диссоциации существует в ионите. Однако это можно сделать с большим или меньшим приближением, если условно разделить кривые титрования на ряд участков и определить средние константы ионизации каждого из них по методу Гриссбаха [5], считая, что $pH = pK$ в точке, соответствующей 50%-ной нейтрализации типа групп, представляемого данным участком.

Поскольку ранее было установлено, что на поверхности окисленных углей имеется несколько типов функциональных групп и кривая титрования этого полифункционального катионита обычно не имеет четких перегибов [107, 108], можно было ожидать, что именно такой, предложенный в [91], способ позволит наиболее правильно оценить диапазон изменений кислотных свойств окисленных углей и определить величины кажущихся констант диссоциации их протоногенных групп¹.

В работах [137, 148, 85, 219 и др.] тоже определяли кривые титрования окисленных углей. Однако, например, в работе [85] такие опыты ставились неверно: угли приводили в контакт только с растворами щелочей в отсутствие нейтральной соли. При этом, во-первых, сильно менялась ионная сила раствора и, во-вторых, исключалась возможность определения ионообменных свойств в нейтральных и слабокислых средах. В [107, 108] на основе анализа кривой титрования было показано, что катионный обмен на ОУ опреде-

¹ Естественно, способ этот тоже приближенный, так как разбивка кривых на участки ведется в какой-то мере произвольно; однако применение более точных приближений для окисленных углей пока еще не представляется возможным.

ляется карбоксильными и фенольными группами, а также весьма легко отщепляемыми (соответствующими сильноокислотным группам) ионами водорода и высказано предположение о существовании внутри каждого типа групп различий в способности их к диссоциации.

В [219] определены кривые титрования окисленных и метилированных окисленных углей и сделан вывод о том, что карбоксиль-

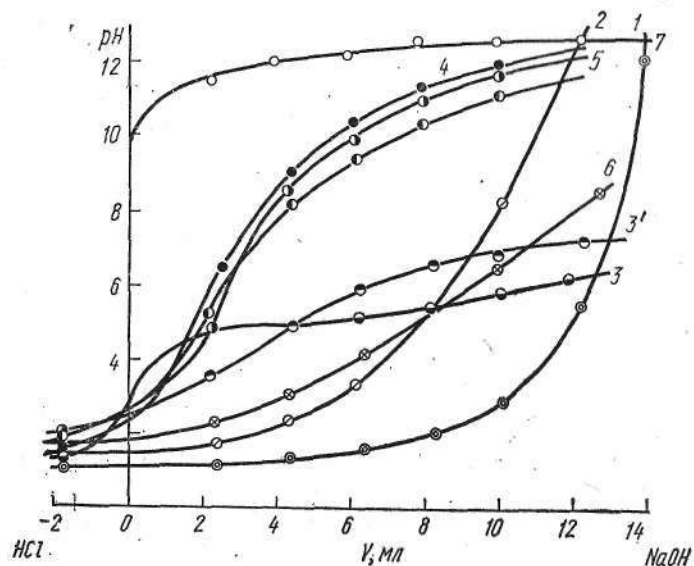


Рис. 10. Данные pH-потенциометрического титрования: 1 — КУ-2-4; 2 — СДВ-3; 3, 3' — КБ-4П-2; 4 — ФОВ_{вод}; 5, 5' — БАУ_{о.вод}; 6 — БАУ_{о.вод}; 7 — холостой опыт.

ные группы функционируют в интервале pH 1—8, а фенольные — при pH 8—10.

В [220, 221] вычислены средние кажущиеся константы диссоциации функциональных групп углей, окисленных азотной кислотой, по уравнению Хендерсона — Хассельбаха — $4,2 \cdot 10^{-5}$ для карбоксильных групп и $4,7 \cdot 10^{-10}$ — для фенольных. Однако такие значения далеко не полно отражают способность поверхностных групп ОУ к диссоциации.

На рис. 10 приведены кривые титрования растворами HCl и NaOH в 1-н. растворе NaCl образцов окисленных углей¹, а также

¹ В таблицах, на рисунках и в дальнейшем тексте приняты следующие обозначения углей. Символами ФАУ или ФОВ обозначены угли из фенолальдегидной смолы (ФАУ — активированные, ФОВ — окисленные). Для углей известных технических марок (БАУ, СКТ и др.) окисление указывается в индексе, например, БАУ_о (БАУ, окисленный). В индексе же обычно указывается и окислитель (например, ФОВ_{вод} или БАУ_{оHNO₃} — фенолальдегидный уголь, окисленный водородом, или БАУ, окисленный азотной кислотой).

слабоокислотного катионита КБ-4П-2 и сильноокислотных смол КУ-2—4 и СДВ-3. Как следует из этого рисунка, кривые титрования отдельных образцов окисленных углей и кривые зависимости их емкости от pH (рис. 10), имеют ли они совершенно плавный характер или содержат более или менее заметные перегибы, существенно отличаются от соответствующих кривых монофункциональных смоляных ионитов широким диапазоном изменения кислотных свойств. Действительно, на сильноокислотном катионите КУ-2 (аналогично на СДВ-3) практически используется вся его обменная

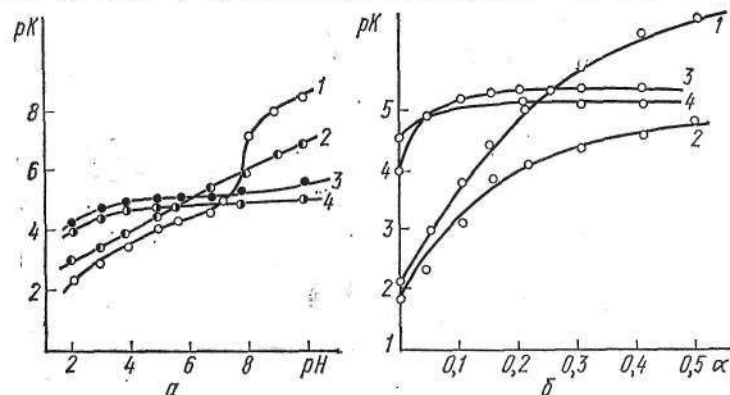


Рис. 11. pK диссоциации протоногенных групп катионитов: 1 — ФОВ_{вод}; 2 — БАУ_{о.вод}; 3 — КБ-4П-2; 4 — СГ-1; а — при различных значениях pH; б — при разных степенях нейтрализации α.

емкость при любом значении pH в исследованном интервале (pH 1—11). Начало ионного обмена на слабоокислотном катионите КБ-4 соответствует pH 3—4, т. е. pH начала диссоциации обычных карбоксильных групп (~4,8). На окисленных углях обмен начинается при pK около 2 и даже ниже, как показано в [108, 222, 223]; по мере увеличения pH в процесс обмена непрерывно вступают все более слабоокислотные группы.

При расчете кажущихся констант диссоциации (K_d) кислотных групп этих углей по способу [91] было показано (рис. 11, а), что исследованные сорбенты содержат на своей поверхности протоногенные группы с весьма различными константами диссоциации (от 10^{-2} до 10^{-9}). Константы диссоциации существенно меняются при изменении pH (рис. 11, а) и степени нейтрализации окисленного угля (рис. 11, б). Такие изменения, как можно видеть из рис. 10 и 11, характерны именно для полифункционального катионита — окисленного угля, на монофункциональных карбоксильных смолах КБ-4 и СГ-1 они выражены значительно слабее.

Полученные потенциометрические данные были сопоставлены с результатами химического анализа поверхностных групп углей, проведенного по известной методике [40, 60, 57] обработкой углей эфирным раствором диазометана с последующим омылением кислотой

а также с результатами титрования углей основаниями различной силы по [57]. Как следует из табл. 2, имеется достаточно хорошее соответствие между количествами сильно и слабокислотных карбоксильных, а также и фенольных групп определенных различными методами. Это прежде всего свидетельствует о том, что все использованные методы вполне правомочны для суждения об относительном количестве различных кислотных групп¹ и об определяемых ими катионообменных свойствах. Учитывая методическую про-

Таблица 2. Кислотные группы различных окисленных углей, определенные разными методами

Номер образца угля ¹	СОЕ по NaOH, мг-экв/г	Общее количество функциональных групп, реагирующих с диазотетрамом, мг-экв/г	Количество неметоксильруемых кислотных групп, мг-экв/г	Количество сильнокислотных групп, определенное по [57], мг-экв/г	Количество слабокислотных карбоксильных групп, мг-экв/г			Количество фенольных групп, мг-экв/г		
					по данным химического анализа	по [57]	по кривым титрования	по данным химического анализа	по [57]	по кривым титрования ²
1	2,10	1,80	0,28	0,35	0,92	0,85	0,9	0,88	0,90	0,9
2	2,40	1,47	0,93	0,77	0,57	0,60	0,5	0,90	1,03	1,0
3	2,80	2,35	0,50	0,55	1,25	1,20	1,3	1,10	1,05	1,0
4	3,02	2,60	0,42	0,61	1,96	1,90	2,0	0,64	1,51	1,5
5	3,65	2,12	1,53	1,73	0,65	0,60	0,7	1,47	1,37	1,6

¹ В этой таблице приведены данные для углей из фенолальдегидной смолы № 1 — ФОВ_{возд}, № 2 — ФОВ_{H₂O₂}, № 3 — ФОВ_{возд}, № 4 — ФОВ_{возд}, № 5 — ФОВ_{HNO₃}.

² К слабокислотным карбоксильным относятся группы с константами ионизации 10^{-4} — 10^{-6} , к фенольным с — $K_{\text{иониз}} = 10^{-6}$ — 10^{-10} .

стоту и доступность метода Бема [57], можно рекомендовать его для быстрой и достаточно достоверной оценки ионообменных свойств ОУ.

Обращает на себя внимание и то, что общая обменная емкость по щелочи обычно значительно выше, чем количество метоксильруемых функциональных групп, и эта разность близка к емкости углей по бикарбонату натрия, т. е. по [57] к количеству наиболее сильнокислотных групп.

Что касается природы этих сильнокислотных центров, то еще в работах [108, 223] было высказано предположение, что у отрицательно заряженной поверхности окисленного угля может находиться определенное количество относительно свободных ионов водорода (из воды), образующих наружную обкладку двойного электрического слоя (как у отрицательно заряженной поверхности водородного угля). Кроме этого, в работах Д. Н. Стражеско [223, 224, 109] неоднократно проводилась мысль о том, что вследствие особых элек-

¹ В ряде случаев (например, для углей, обозначенных в табл. 2 № 3 и 4) такое же соответствие было найдено и при определении количества карбоксильных групп кальций-ацетатным методом по [17].

трофизических свойств угля, а именно, наличия в его структуре практически делокализованных электронов, легко перемещающихся по цепи сопряженных связей и сообщающих ему высокую проводимость, свойства функциональных групп должны быть иными, чем у таких же по составу групп, прикрепленных к непроводящей основе (как, например, у синтетических смол). При этом значительное усиление реальных протоногенных групп (скажем, карбоксильных) может происходить в результате накопления отрицательных зарядов вблизи поверхности окисленного угля (аналогично, например, усилению карбоновых кислот при введении в них электропритягивающих заместителей (скажем, галогенов) или за счет взаимного влияния близко расположенных функциональных групп по типу «орто-эффекта» [223, 109].

Таким образом, на основании экспериментальных данных, полученных самыми различными химическими и физическими методами, можно сделать вывод о том, что на поверхности окисленных углей существуют разнообразные кислородсодержащие функциональные группы. Та часть этих групп, которая обладает кислотными свойствами, тоже имеет разную химическую природу и весьма различную способность к ионизации в водных растворах. Вследствие этого окисленные угли являются полифункциональными катионообменниками с широким диапазоном изменения кислотных свойств, ответственных за способность к ионному обмену протоногенных групп ($pK \approx 2$ —10).

1.3. Ионообменные свойства окисленных углей и их особенности

Как было отмечено (разд. 1.2), уже в ранних работах по изучению ОУ отмечалось [81—84, 97], что вследствие наличия на его поверхности кислотных групп возможно замещение ионов водорода этих групп катионами металлов. Об этом судили обычно косвенным путем — либо по уменьшению концентрации гидроксильных ионов в опытах с основаниями, либо по подкислению растворов нейтральных солей после контакта с ОУ [84, 97]. Свойства ОУ как катионообменника до работ [67, 107, 108] специально не изучались.

В работе [67] впервые радиометрическим методом было установлено, что сорбция солей типа RbCl и CaCl₂ окисленным углем представляет собой обратимый обмен катионов растворенного электролита на водородные ионы поверхностных групп (или внешней обкладки двойного электрического слоя) окисленного угля, осложненный частичным поглощением образующейся в растворе кислоты неокисленными участками поверхности ОУ. Было показано, что в разбавленных растворах $a_{\text{Me}^{+}} = i_{\text{H}^{+}} + a_{\text{A}^{-}}$.

Здесь a — величина адсорбции, $i_{\text{H}^{+}}$ — количество выделяющихся в раствор в результате обмена ионов. Эти величины выражены в эквивалентах.

Если сорбцию анионов свести к минимуму, например, добавкой органических растворителей — спирта, ацетона и др. (аналогично [66, 100]), то количество поглощенных ионов становится эквивалентным величине i_{H^+} (рис. 12).

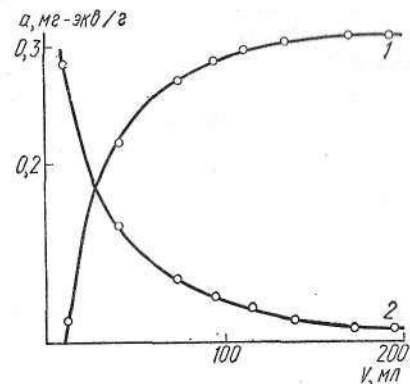


Рис. 12. Выходные кривые поглощения катионов кальция ОУ (1) и выделения ионов водорода (2) [108].

форм, например MeA^{z-1} , или с другими причинами.

При исследовании ионообменного поглощения ОУ широкого круга катионов различной природы и валентности было найдено [108, 222, 226, 227], что величины сорбции отдельных ионов из водных растворов существенно различны. Об этом можно судить, например, по взаимному расположению изотерм сорбции ионов (рис. 13), определенных в статических условиях обычными методами

Таблица 3. Изотермы сорбции ионов цезия, магния и кадмия на $\text{FOU}_{\text{возд}}$ из растворов их солей

Me^{z+}			H^+		Me^{z+}			H^+	
c_0 мг-экв/л	c_p мг-экв/л	a мг-экв/г	i_{H^+} мг-экв/г	$i_{H^+} + a_{R^+}$ мг-экв/г	c_0 мг-экв/л	c_p мг-экв/л	a мг-экв/г	i_{H^+} мг-экв/г	$i_{H^+} + a_{R^+}$ мг-экв/г
Cs⁺					Mg²⁺				
2,24	1,40	0,042	0,032	0,043	2,12	1,20	0,046	0,034	0,045
4,94	3,72	0,061	0,047	0,060	6,80	5,30	0,075	0,056	0,073
8,50	6,88	0,081	0,066	0,084	12,17	9,73	0,122	0,104	0,125
11,84	9,80	0,102	0,083	0,104	22,36	19,50	0,143	0,110	0,135
Cd²⁺					Cd²⁺				
52,64	49,80	0,142	0,107	0,132	2,18	1,40	0,039	0,028	0,041
72,28	69,52	0,138	0,086	0,118	5,22	3,96	0,063	0,048	0,065
98,20	95,20	0,150	0,090	0,125	8,08	6,52	0,078	0,059	0,077
					11,66	9,96	0,085	0,061	0,081

[108, 227]. Действительно, величины сорбции ионов щелочных металлов близки между собой, но многозарядные катионы щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов поглощаются ОУ намного сильнее.

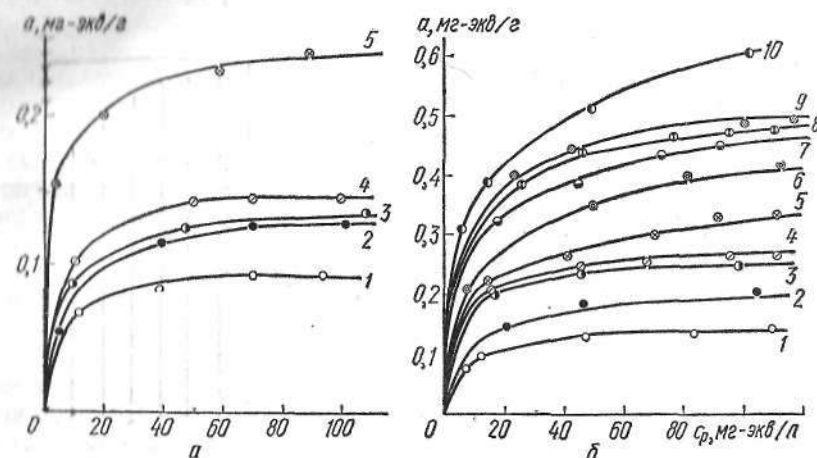


Рис. 13. Изотермы сорбции катионов $\text{FOU}_{\text{возд}}$ из растворов их солей: а — аммония (1), калия (2), натрия (3), цезия (4) и стронция (5) из растворов их солей ($\text{FOU}_{\text{возд}}$) и б — катионов натрия (1), магния (2), кадмия (3), марганца (4), кальция (5), никеля (6), алюминия (7), иттрия (8), бериллия (9) и меди (10).

Аналогичные явления наблюдаются и в динамических условиях (табл. 4).

Согласно [228], если для определения динамической обменной емкости (ДОЕ) ионита через колонки с сорбентом пропускать рас-

Таблица 4. Динамическая обменная емкость (ДОЕ) окисленного угля по различным катионам при сорбции из 0,01-н. водных растворов их солей

Катион	ДОЕ, мг-экв/г	Катион	ДОЕ, мг-экв/г	Катион	ДОЕ, мг-экв/г	Катион	ДОЕ, мг-экв/г
NH_4^+	0,16	Ca^{2+}	0,29	Al^{3+}	0,31	Mo^V	0,53
Na^+	0,16	Sr^{2+}	0,27	Y^{3+}	0,32	Mn^{2+}	0,26
Rb^+	0,19	Ba^{2+}	0,31	La^{3+}	0,36	Fe^{2+}	0,29
Cs^+	0,21	Zn^{2+}	0,29	Sc^{3+}	0,40	Fe^{3+}	0,86
Cu^{2+}	0,56	Cd^{2+}	0,26	Pb^{2+}	0,36	Co^{2+}	0,29
Be^{2+}	0,36	Hg^{2+}	0,78	VO_2^+	0,31	Ni^{2+}	0,31
Mg^{2+}	0,23			Cr^{3+}	0,36		

творы солей до достижения равновесия, то величины ДОЕ в принципе не должны зависеть от условий опыта и природы катиона, а определяются главным образом количеством способных к замещению при данном значении рН функциональных групп. Опыты,

проведенные с ОУ, показали, что ДОЕ этого сорбента, определенная в таких условиях (при пропускании через колонки с 1 г $\text{FOU}_{\text{возд}}$ растворов азотнокислых или хлористых солей до наступления равновесия), существенно зависит от природы поглощаемого катиона (табл. 4). Существенные различия в сорбируемости отдельных ионов сохраняются в широком интервале pH (рис. 14).

Наблюдаемые факты свидетельствуют о значительных различиях в прочности связи отдельных катионов с ОУ, об его избирательности как катионообменника, что связано с описанными выше особенностями строения поверхности ОУ.

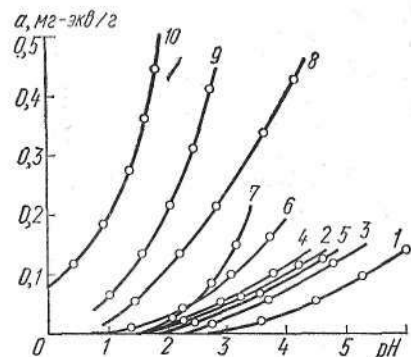
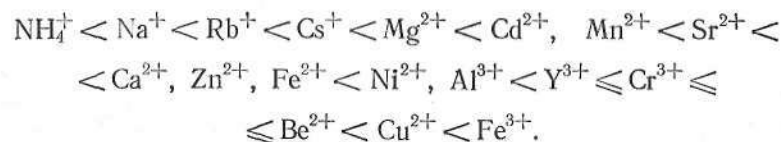


Рис. 14. Зависимость сорбции катионов натрия (1), стронция (2), кальция (3), кадмия (4), цинка (5), никеля (6), алюминия (7), лантана (8), меди (9), железа (10), углем $\text{FOU}_{\text{возд}}$ от pH [222].

Действительно, наличие на поверхности ОУ большого числа различных кислотных группировок, содержащих координационно-ненасыщенные атомы кислорода, легкость перемещения электронов по цепи сопряженных связей создают предпосылки к тому, что при взаимодействии углей с отдельными катионами металлов будет происходить не просто обмен ионов водорода на соответствующие катионы, но и образование более или менее прочных поверхностных комплексов, в которых функциональные группы углей выступают в качестве лигандов. Эти обстоя-

тельства и обуславливают ряд особенностей, отличающих обмен катионов на ОУ от обмена на других ионитах.

По способности поглощаться ОУ исследованные катионы можно расположить в такой ряд, составленный по данным как статических, так и динамических опытов:



Следует отметить, что различия в сорбируемости отдельных ионов, конечно, наблюдаются и при сорбции на других ионообменниках. Во многих работах (например [213, 4, 218]) приводятся ряды адсорбируемости, «ряды по силе сорбции» [5] и пр., характеризующие последовательность вытеснения одних ионов другими на разных ионитах, прочность связи ионов с ионитами.

Сравнение сорбируемости ионов по литературным данным проводить затруднительно, так как величины сорбции сильно зависят от условий измерения — концентрации растворов, степени запол-

нения, pH, кинетических параметров и т. п., а эти условия не всегда четко оговорены в публикуемых работах.

Наиболее близкими к ОУ среди ионообменных смол следует считать, конечно, карбоксильные иониты. Особенности обмена на этих катионитах обсуждаются в ряде работ [213, 229, 298]. В частности, авторы [229] пытались связать сорбируемость и способность к удерживанию ионов карбоксильными смолами с характеристиками по-

Таблица 5. Величины сорбируемости и вымываемости различных ионов на карбоксильном катионите КБ-2¹ и $\text{FOU}_{\text{возд}}$

Ион	Ионный потенциал	pH _{п.о} гидроксидной	Электроотрицательность	КБ-2		$\text{FOU}_{\text{возд}}$	
				сорбируемость	вымываемость ²	сорбируемость	вымываемость
La^{3+}	2,5	8,3	1,39	1,5	1	0,36	30
Mg^{2+}	2,6	10,5	0,98	2,6	100	0,23	85
Al^{3+}	5,3	4,1	1,23	3,9	40	0,31	48
Be^{2+}	5,9	5,7	1,19	12,2	12	0,36	22
Mn^{2+}	2,2	7,9	2,32	0,7	100	0,26	45
Co^{2+}	2,4	7,9	2,44	0,7	100	0,29	40
Ni^{2+}	2,6	6,7	2,54	0,5	100	0,31	39
Cu^{2+}	2,8	5,3	2,10	1,7	70	0,56	7
Fe^{3+}	4,5	2,0	2,28	4,7	1	0,86	2
Cr^{3+}	4,6	5,3	2,26	4,2	8	0,36	25
Cd^{2+}	1,9	8,0	—	1,5	99	0,26	36
Zn^{2+}	2,4	6,8	2,03	1,6	95	0,29	39
Pb^{2+}	3,3	3,7	—	0,8	95	0,36	41

¹ Данные для карбоксильного катионита (для сравнения) взяты из работы [229].

² Сорбируемость (мг-экв/г) для КБ-2 характеризуется поглощением ионов из 0,1-н. сульфатных растворов, для $\text{FOU}_{\text{возд}}$ — поглощением из 0,1-н. нитратов, вымываемость (%) для обоих катионитов определяется по количеству катионов, десорбированных после пропускания 200 мл 1-н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

глощаемых ионов — их электронной структурой, величинами ионных потенциалов $\varphi = z/r^1$, склонностью к гидролизу, характеризующей рН_{п.о} соответствующих гидроксидов. При этом установлено, что на этих ионитах, так же как и на некоторых других, наблюдается повышенная способность к сорбции ионов, легко образующих многоядерные гидроксокомплексы, например $\text{Fe}[(\text{OH})_2\text{Fe}]_n^{3+n}$, $\text{Be}[(\text{OH})_2\text{Be}]_n^{2+n}$. Кроме этого, для ионов с близкими структурами электронных слоев наблюдалась также явная зависимость сорбируемости от величины ионного потенциала, и в какой-то мере характеризующей способности ионов к комплексообразованию. Некоторые катионы, например бериллия, меди и хрома, не полностью десорбировались из ионита растворами сульфата аммония.

¹ z — заряд иона, r — его радиус.

Сопоставление этих данных (табл. 5) с полученными для ОУ показывает, что обмен на ОУ существенно отличается от таких же процессов на карбоксильных ионитах. Во-первых, на ОУ наблюдается в общем иная последовательность сорбции (прочности связи ионов с ионитом). На ОУ не обнаруживается четкой связи между сорбируемостью и способностью ионов к гидролизу или их способностью образовывать сложные гидроксокомплексы. Например, соли бериллия и алюминия более склонны к образованию гидроокисей

Таблица 6. Динамическая сорбция смесей катионов окисленным углем ($m = 1$ г; $c_{01} = 10,0$ мг-экв/л; $c_{02} = 10,0$ мг-экв/л) [222]

Состав смеси	Эквивалентная доля катиона в угле после установления равновесия, мг-экв/г		Состав смеси	Эквивалентная доля катиона в угле после установления равновесия, мг-экв/г	
	Me ₁	Me ₂		Me ₁	Me ₂
Ca ²⁺ — NH ₄ ⁺	0,98	0,02	Cu ²⁺ — Ca ²⁺	1,00	0,00
Ca ²⁺ — Rb ⁺	0,96	0,04	Cu ²⁺ — Zn ²⁺	0,99	0,01
Ca ²⁺ — Mg ²⁺	0,67	0,33	Cu ²⁺ — Pb ²⁺	0,93	0,07
Be ²⁺ — Mg ²⁺	0,97	0,03	Cu ²⁺ — Ni ²⁺	0,98	0,02
Be ²⁺ — Ca ²⁺	0,98	0,02	Cu ²⁺ — Al ³⁺	0,92	0,08
Be ²⁺ — Al ³⁺	0,70	0,30	Cu ²⁺ — La ³⁺	0,85	0,15
Be ²⁺ — Ni ²⁺	0,88	0,12	Al ³⁺ — Mg ²⁺	1,00	0,00
Ni ²⁺ — Ca ²⁺	0,86	0,14	Fe ³⁺ — Mn ²⁺	1,00	0,00
Cu ²⁺ — Be ²⁺	0,76	0,24	Fe ³⁺ — Ni ²⁺	1,00	0,00
Cu ²⁺ — Mg ²⁺	1,00	0,00	Fe ³⁺ — Cu ²⁺	1,00	0,00

и гидроксокомплексов, чем ионы меди, между тем к катионам меди ОУ намного более селективен, чем к ионам бериллия или алюминия, что особенно четко видно при сорбции компонентов из смесей соответствующих ионов (табл. 6).

Рассмотрение полученных данных показывает, что при обмене ионов металлов на водород различия в сорбируемости (СОЕ или ДОЕ) на ОУ, в общем, не очень велики, они во всяком случае меньше, чем, например, на КБ-2 (табл. 5). Однако при сорбции ионов из смесей, а также при вытеснении одних ионов другими такие различия проявляются намного резче. На ОУ во многих случаях при поглощении из смесей сорбция сильнее поглощаемых ионов практически проходит так, как будто менее сорбируемый ион в смеси просто отсутствует.

Если через колонки с ОУ пропускать растворы, содержащие, например, смеси ионов в разных концентрациях (табл. 6, [222]), то после наступления равновесия эквивалентные доли сильнее поглощаемых компонентов в угле во многих случаях близки к 1.

Такое явление наблюдается не только при равных или соизмеримых концентрациях обменивающихся ионов, но зачастую и тогда,

когда содержание одного из компонентов превышает количество другого (примеси) на несколько порядков. Из приведенных в табл. 7 и 8 данных видно, что селективное поглощение микрокомпонентов наблюдается в очень многих системах — при сорбции примесей щелочноземельных, переходных и других многозарядных ионов из растворов солей и гидроокисей щелочных металлов и аммония, следовых количеств бериллия, меди, железа из растворов солей щелочноземельных металлов, примесей меди и железа из растворов солей алюминия, цинка, кадмия и др. [230—233, 222].

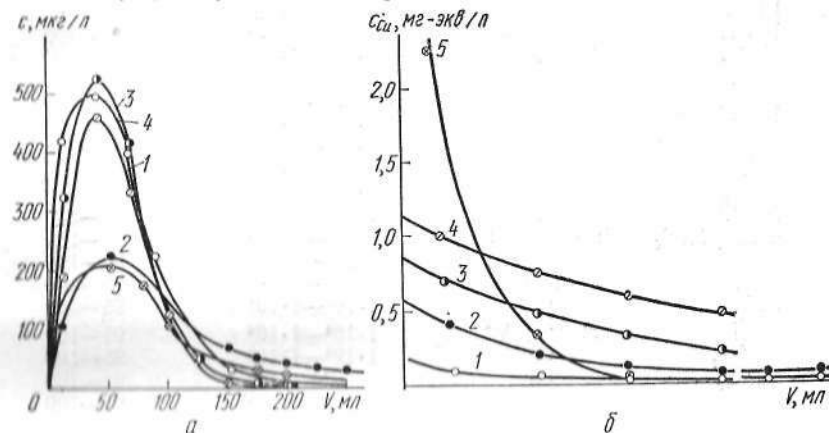


Рис. 15. Десорбция поглощенных окисленным углем ионов: а — 1-н. раствором HCl (1 — кальция, 3 — железа (III), 4 — кобальта) и 1-н. раствором NaCl (2 — кальция и 5 — кобальта); б — десорбция поглощенных ОУ ионов меди различными растворами — 0,1-н. NaCl (1), 0,1-н. CaCl₂ (2), 0,1-н. NiCl₂ (3), 0,1-н. La(NO₃)₃ (4) и 0,1-н. HCl (5).

Подобные эффекты на сульфид- и карбоксильных ионитах не наблюдаются. Наличие конкурирующих ионов сразу снижает сорбцию многих ионов даже тогда, когда разделяемые ионы сильно различались по поглотительной способности при сорбции из индивидуальных растворов (табл. 5) [229, 213, 216].

Различия в прочности связи отдельных ионов с ОУ настолько велики, что удается проводить количественное извлечение микрокомпонентов при огромном избытке одноименно заряженных ионов, что обусловило широкое применение ОУ для глубокой очистки различных реактивов от микропримесей и других тонких химических разделений [230—233 и др.].

О неодинаковой прочности связи сорбированных ионов с ОУ свидетельствуют и данные по десорбции поглощенных ионов (табл. 9, рис. 15 [222]). Очень многие сорбированные катионы могут быть легко и полностью элюированы с поверхности ОУ растворами сильных минеральных кислот. Это обусловлено тем, что ОУ как главным образом слабокислотный катионит имеет высокое сродство к ионам водорода. Однако растворы солей, даже концентрированные, далеко не всегда могут удалить с поверхности поглощенные ионы.

Таблица 7. Сорбция микроколичеств ионов окисленным углем из растворов солей и гидроокисей щелочных металлов и аммония ($m = 2$ г; $V = 200$ мл)

Вещество	Примесь	Соотношение концентраций основного вещества и примеси	% сорбции примеси
NH ₄ OH	Ca	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$	100
NH ₄ OH	Sr	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^{10}$	95—100
LiOH	Ca	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$	95—100
LiOH	Al	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$	80—90
NaOH	Ca	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$	95—100
NaOH	Sr	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^{10}$	95—100
NaOH	Ba	$1 - 5 \cdot 10^4$	95—100
NaOH	Fe	$1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	95—100
KOH	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
KOH	Sr	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^8$	95—100
KOH	Fe	$1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	90—100
NH ₄ Cl	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
NH ₄ Cl	Sr	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^{10}$	95—100
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Mn + Cu + Fe	$1 - 2 \cdot 10^5$	95—100
NaCl	Mg + Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	90—100
NaCl	Cu + Fe	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$	95—100
NaCl	Cr	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
NaCl	Mo ^{VI} + V ^V	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$	95—100
Na ₂ SO ₄	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
NaNO ₃	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
KCl	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
KCl	Sr	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$	95—100
K ₂ CrO ₄	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
K ₂ CrO ₄	Cu	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$	98—100
RbCl	Ca	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	90—100
RbCl	Sr	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$	90—100
CsNO ₃	Ca	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$	85—95
CsNO ₃	Sr	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$	85—95
CsNO ₃	Y	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$	95—100

Таблица 8. Сорбция микроколичеств ионов окисленным углем из растворов солей ($m = 2$ г; $V = 200$ мл)

Вещество	Примесь	Соотношение концентраций основного вещества и примеси	% сорбции примеси
CaCl ₂	Be	$1 \cdot 10^4$	95
CaCl ₂	Cu + Fe	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
Sr(NO ₃) ₂	Be	$1 \cdot 10^4$	95
Sr(NO ₃) ₂	Cu + Fe	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	95—100
Al ₂ (SO ₄) ₃	Cu	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	98—100
Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	98—100
ZnSO ₄	Fe	$1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$	95—100
CdCl ₂	Cu + Fe	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$	95—100
CoCl ₂	Cu + Fe	$1 - 2 \cdot 10^5$	95—100
NiCl ₂	Cu + Fe	$1 - 2 \cdot 10^5$	95—100
Pb(CH ₃ COO) ₂	Cu + Fe	$1 - 3 \cdot 10^5$	95—100
La(NO ₃) ₃	Fe	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$	95—100

Таблица 9. Десорбция (%) поглощенных окисленным углем ионов растворами различных электролитов [222]

Сорбируемые ионы	Электролит	Десорбция после пропускания раствора, %		
		150 мл	500 мл	1000 мл
NH ₄ ⁺	0,01-н. CaCl ₂	100	—	—
Rb ⁺	0,1-н. NaCl	58	79	100
Rb ⁺	0,01-н. CaCl ₂	100	—	—
Ca ²⁺	0,01-н. NH ₄ Cl	27	32	33
Ca ²⁺	0,1-н. NaCl	38	60	93
Ca ²⁺	0,01-н. BaCl ₂	97	100	—
Ca ²⁺	0,01-н. AlCl ₃	99	100	—
Ni ²⁺	0,1-н. HCl	100	—	—
Ni ²⁺	0,1-н. CaCl ₂	41	52	59
Ni ²⁺	0,1-н. CaCl ₂	98	100	—
Ni ²⁺	0,1-н. La(NO ₃) ₃	99	—	—
Cu ²⁺	0,1-н. HCl	100	—	—
Cu ²⁺	0,1-н. NaCl	2	5	6
Cu ²⁺	1,0-н. NaCl	3	6	7
Cu ²⁺	0,1-н. CaCl ₂	5	8	10
Cu ²⁺	1,0-н. CaCl ₂	15	27	31
Cu ²⁺	0,1-н. NiCl ₂	10	22	29
Cu ²⁺	1,0-н. NiCl ₂	28	48	52
Cu ²⁺	0,1-н. La(NO ₃) ₃	26	42	45

При этом наблюдается явная зависимость способности к вытеснению от относительного положения катионов в ряду адсорбируемости.

Сравнение с данными по вымываемости поглощенных катионов из карбоксильных смол (см. табл. 5) показывает, что ОУ удерживает сорбированные ионы намного прочнее.

Следствием широкой полифункциональности окисленного угля является то, что ионы одного и того же сорта имеют различную прочность связи с отдельными протоногенными группами ОУ. Действительно, некоторая часть, в общем, прочно удерживаемых окисленным углем ионов меди может быть быстро удалена даже промывкой растворами NaCl. По всей видимости, это та часть, которая связана с наиболее сильноокислотными центрами. Однако дальнейшая, даже весьма длительная, промывка ОУ этим раствором не затрагивает оставшихся, связанных значительно прочнее ионов. Растворы солей кальция могут вытеснить с поверхности угля уже большее количество ионов меди, по-видимому, с тех центров, на которых прочность связи ионов Cu²⁺ и Ca²⁺ соизмерима, но не реагируют с теми группировками, где прочность связи ионов меди с ОУ намного выше, чем у ионов кальция и т. д.

Тот факт, что поглощенные окисленным углем катионы имеют различную прочность связи с поверхностью ОУ независимым путем установлен в серии работ Л. С. Ивановой с сотр. [161—164 и др.], изучавших изотопный обмен сорбированных окисленным углем катионов с одноименными ионами в растворах в состоянии адсорбционного равновесия уголь — электролит. Авторы исходили из положения о том, что скорость изотопного обмена в состоянии такого равновесия определяется природой и прочностью связи поглощенных катионов с поверхностью углей. При этом ионы, удерживаемые у поверхности чисто электростатическими силами, должны обмениваться практически мгновенно, а связанные, например, в поверхностные комплексы ковалентными или другими связями, — более или менее замедленно. Эти предпосылки были подтверждены опытами. Так, оказалось, что катионы щелочных металлов (Na^+ , Rb^+), связанные с ОУ электростатически, обмениваются с такими же ионами, мечеными радиоизотопами, почти мгновенно, но соответствующий обмен у щелочноземельных катионов идет значительно медленнее. Еще более затруднен изотопный обмен у образующих более прочные связи с ОУ катионов редкоземельных элементов и железа (III).

При этом было найдено также, что ряды прочности связи, определенные по сорбционным данным и по скорости замедленного изотопного обмена, практически совпадают [164, 109].

Показано также, что ионы одного и того же сорта удерживаются у поверхности ОУ по-разному и даже у весьма прочно связываемых ОУ ионов имеется какая-то небольшая часть, которая обменивается очень быстро [164].

Интересно, что, как показано в работах [161, 163, 109], на прочность связей катион — ОУ и обусловленную этой прочностью скорость изотопного обмена можно влиять и чисто электрохимическим путем, изменяя величину отрицательного заряда поверхности угля. Например, отрицательный заряд поверхности ОУ можно сильно увеличить изменением (повышением) рН, сорбцией поверхностно-активных анионов, ориентированной адсорбцией молекул некоторых органических веществ, создающих положительный адсорбционный скачок потенциала, смещающий точку нулевого заряда угля. Увеличение отрицательного заряда поверхности ведет к упрочнению связи катион — уголь, что выражается в замедлении обмена. Согласно [109], возникающие при таких воздействиях электроны притягиваются по цепи полисопряжения электроноакцепторными атомами кислорода поверхностных функциональных групп, что и служит причиной упрочнения связи сорбированных катионов с этими группами.

Таким образом, на основании описанных выше исследований видно, что обмен катионов на окисленных углях характеризуется рядом особенностей, из которых наиболее важной является исключительно высокая селективность такого обмена, проявляющаяся во множестве систем.

Высокая избирательность при ионном обмене на ОУ была описана также в работах школы И. А. Кузина [235, 175, 80, 232, 236]. В этих исследованиях использовали угли, окисленные в жидкой фазе (главным образом азотной кислотой). В качестве исходных материалов чаще всего использовались обеззоленные технические угли марки СКТ, БАУ и др. Еще в работе [76] И. А. Кузин и сотрудники указывали, что ОУ обладают преимущественной сорбцией ионов тория, железа, церия, уранила, бария по сравнению с ионами натрия и др. В дальнейшем найдено, что угли, окисленные азотной кислотой, тоже содержат на своей поверхности разнообразные кислотные группы [235, 79] и обладают высокой селективностью при поглощении многозарядных ионов. Была подробно изучена избирательная сорбция различных ионов тяжелых металлов из растворов галогенидов щелочных металлов и аммония [220, 237—240], дигидроортофосфатов щелочных металлов [241], разделение различных систем с радиоизотопами [242, 243] и др.

Избирательность ОУ как катионообменника отмечалась в работах [244, 245] при исследовании поглощения различных ионов из морской воды и аналогичных солевых растворов, при селективном извлечении ионов таллия [246] и в других случаях. Показано также, что угли с подобными селективными катионообменными свойствами могут быть получены обработкой различными окислителями — азотной [235, 233, 79, 80, 236], фосфорной [166, 247] и серной [172] кислотами, перекисью водорода на основе лабораторных и промышленных активных углей [232, 318, 236 и др.], лигнинового карбонизата [248, 249] и др. Избирательность при ионном обмене найдена у окисленного графита [250].

Катионный обмен на окисленном угле изучали не только в водных растворах, но и в водно-органических смесях и в органических растворителях [66, 67, 251—255, 240]. При этом показано, что некоторые разделения лучше идут в неводных средах [252—255].

Окисленный разными способами [226, 256, 257, 230] уголь был использован для очистки многих неорганических препаратов и технологических растворов [246, 258, 233, 222, 232, 259, 237, 260—263, 238, 264, 265, 252, 236, 266], аналитического концентрирования

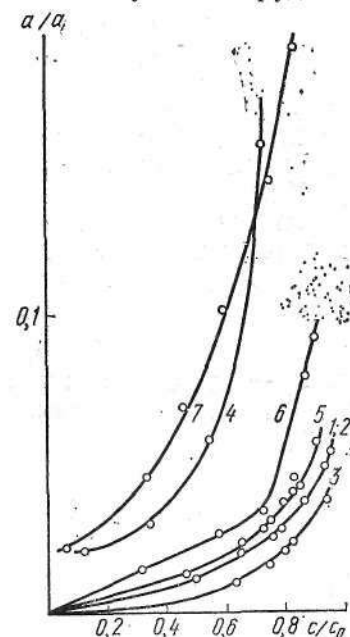


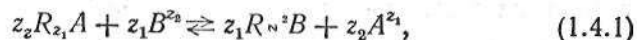
Рис. 16. Изотермы сорбции различных ионов [227]:
1 — Ca^{2+} ; 2 — Zn^{2+} ; 3 — Cd^{2+} ;
4 — La^{3+} ; 5 — Co^{2+} ; 6 — Ni^{2+} ;
7 — Cu^{2+} .

микропримесей [244, 245, 267, 268], выделения и разделения изотопов [242, 243], в адсорбционно-опреснительных установках [269] и др. Все эти разнообразные применения окисленных углей основаны на избирательном ионном обмене, обусловленном резко различной прочностью связи отдельных сорбируемых ионов с поверхностью ОУ.

1.4. Количественная характеристика ионообменных равновесий на окисленном угле

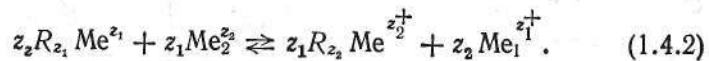
Для описания равновесий ионного обмена применяют различные подходы и модели как общие, так и зависящие от строения и свойств конкретных ионообменников [270, 271, 213, 272—274, 4, 5, 218].

Наиболее распространен (и очевидно, наиболее пригоден для описания ионного обмена на твердотельных ионитах) подход к ионному обмену как к гетерогенной химической реакции двойного обмена



где R_z — функциональные группы ионита, A и B — обмениваемые ионы, z_1 и z_2 — их заряды.

Для обмена катионов $Me_1^{z_1+}$ и $Me_2^{z_2+}$



Уравнение изотермы обмена $a = f(c)$, согласно закону действующих масс, может быть записано

$$\frac{\bar{f}_{Me_1^{z_1/z_2}}}{\bar{f}_{Me_2^{z_2/z_1}}} = K_f' \frac{f_{Me_1^{z_1/z_2}}}{f_{Me_2^{z_2/z_1}}}. \quad (1.4.3)$$

Здесь \bar{f}_{Me_1} и \bar{f}_{Me_2} — активности обмениваемых ионов в фазе ионита, а f_{Me_1} и f_{Me_2} — активности этих же ионов в растворе.

Константа обмена K_f' , определяемая этим уравнением, — это истинная термодинамическая постоянная, зависящая только от температуры. Однако на практике этой величиной обычно не пользуются, так как K_f' не дает сведений о положении равновесия при определенных условиях опыта [4]. Кроме того, ее экспериментальное определение осложняется тем, что K_f' выражается через активности ионов — величины, точное измерение которых, особенно в твердой фазе, затруднительно.

Если в выражении (1.4.3) заменить активности концентрациями, то получается уравнение

$$\frac{\bar{a}_1^{z_1/z_2}}{\bar{a}_2^{z_2/z_1}} = K_{обм}^1 \frac{c_1^{z_1/z_2}}{c_2^{z_2/z_1}}, \quad (1.4.4)$$

из которого с помощью обычных химико-аналитических методов может быть определена концентрационная константа обмена. Здесь \bar{a}_1

и \bar{a}_2 — количества сорбированных ионов в ионите, c_1 и c_2 — концентрации этих же ионов в растворе.

Для удобства расчетов, чтобы в каждом члене уравнения содержались только индексы, относящиеся к данному иону, обычно пользуются [273] уравнением изотермы в виде

$$\frac{\bar{a}_1^{1/z_2}}{\bar{a}_2^{1/z_1}} = K_{обм} \frac{c_1^{1/z_2}}{c_2^{1/z_1}}, \quad (1.4.5)$$

где $K_{обм}^1 = K_{обм} \frac{1}{c_1^{z_1/z_2}}$.

Следует отметить, что рассмотрение ионного обмена как простой химической реакции двойного обмена (1.4.1), даже на монофункциональных смоляных ионитах, в отсутствие многих осложняющих факторов, характерных для твердых тел типа АУ, является в значительной мере упрощенным подходом. Это связано не только с различиями между концентрациями и активностями¹, но и с тем, что в реальных условиях простая реакция (1.4.1) может осложняться изменением гидратации ионов при переходе в фазу ионита, комплексобразованием с противоположно заряженными ионами электролита, возможностью использования при обмене многозарядных ионов не всех ионообменных центров и др. Поэтому обычно определяемые на опыте $K_{обм}$ часто обнаруживают больший или меньший «ход» [275, 273, 276]. Все же, хотя концентрационные константы обмена не остаются постоянными при изменении соотношения концентраций обменивающихся ионов, они (как показано, например, в [273]) достаточно правильно описывают процесс обмена и, помимо характеристики сродства обмениваемых ионов к иониту, позволяют не только определить направление этого процесса, но и с достаточной точностью рассчитывать статику и динамику обмена смесей ионов на ионитах [273, 277, 278].

Кроме $K_{обм}$ равновесие и избирательность ионного обмена часто характеризуют и другими величинами — коэффициентами распределения (K_p), коэффициентом избирательности (K_u), коэффициентами разделения, равновесия и др. [274, 4, 5, 218]. K_p — это величина, аналогичная K_p для жидкой фазы, и отражает соотношение между концентрацией одного из ионов в растворе и в ионите. Величиной K_p чаще всего пользуются при описании обмена микроколичеств ионов в присутствии микрокомпонента [279, 280] и выражают как

$$K_p = \frac{a}{c_p} \cdot 1000, \quad (1.4.6)$$

¹ Впервые уравнение, в котором при вычислении констант ионного обмена учитывались активности ионов, предложил еще в работе [270] Б. П. Никольский.

Такое уравнение $\frac{\Gamma_1^{1/z_1}}{\Gamma_2^{1/z_2}} = K \frac{f_1^{1/z_1}}{f_2^{1/z_2}}$, где Γ_1 и Γ_2 — количества сорбированных ионов, а f_1 и f_2 — активности этих ионов в растворе, широко известно в литературе под названием «уравнение Никольского».

Таблица 10. Коэффициенты распределения K_p и коэффициенты избирательности K_{ii} при сорбции окисленным углем катионов из некоторых смесей

Состав смеси	K_p	K_{ii}	Состав смеси	K_p	K_{ii}
$\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$	$2 \cdot 10^4$	0,98	$\text{Ni}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$	44	0,86
$\text{Sr}^{2+} - \text{Na}^+$	$2 \cdot 10^4$	1,00	$\text{Cu}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$	2500	1,00
$\text{Ni}^{2+} - \text{Na}^+$	$5 \cdot 10^4$	1,00	$\text{Fe}^{3+} - \text{Ca}^{2+}$	$2 \cdot 10^4$	1,00
$\text{Co}^{2+} - \text{Na}^+$	$4 \cdot 10^4$	1,00	$\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$	2300	1,00
$\text{Cu}^{2+} - \text{Na}^+$	$7 \cdot 10^4$	1,00	$\text{Cu}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	150	0,98
$\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	35	0,67	$\text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$	530	1,00
$\text{Ni}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	48	0,85	$\text{Cu}^{2+} - \text{La}^{3+}$	320	0,85
$\text{Cu}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	2700	1,00	$\text{Fe}^{3+} - \text{La}^{3+}$	180	0,95
$\text{Al}^{3+} - \text{Mg}^{2+}$	890	1,00			

где a и c_p — концентрации распределяющегося иона в ионите (величина сорбции) и в растворе (равновесная концентрация).

Коэффициент разделения по [4] — частное от деления количеств противоионов в ионите и в растворе, а коэффициент равновесия — величина, близкая к концентрационной константе обмена [4].

В работе [272] отношение величины сорбции одного (более сорбируемого) иона в ионите к общей величине поглощения обоих обменивающихся ионов автор называет «коэффициентом избирательности». В такой формулировке при отсутствии «предпочтения» (селективности) ионита к какому-либо иону $K_{ii} = 0,5$, при высокой селективности $K_{ii} \rightarrow 1$.

В табл. 10 приведены коэффициенты распределения ряда ионов между раствором и ОУ, а также K_{ii} по [272]. Эти данные показывают, что даже в системах с близкими по природе ионами наблюдается высокая селективность при поглощении окисленным углем. Аналогичные величины K_p при обмене многозарядных ионов на ионы натрия на ОУ были найдены в работе [245] (табл. 11).

Таблица 11. Коэффициенты распределения катионов между окисленными

Концентрация NaCl, %	БАУ					СКТ	
	Cr^{3+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	In^{3+}	VO_2^{3+}	Fe^{3+}	
0 (вода)	114	430	780	2220	1600	600	
1	93	328	352	1020	1100	440	
2	75	350	260	—	—	432	
3	66	248	152	608	—	400	
5	52	180	101	407	900	360	
10	44	36	58	204	—	340	
20	31	32	42	103	650	301	
25	22	—	—	43	54	260	

Все же, по-видимому, для характеристики селективности предпочтительнее определять концентрационные константы обмена, так как эти величины гораздо полнее и точнее характеризуют равновесие ионного обмена в конкретных условиях опытов и могут служить основой для более глубокого количественного описания процессов.

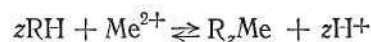
Принципиальная трудность определения констант обмена на окисленном угле состоит в том, что он представляет собой полифункциональный катионит и содержит на своей поверхности большое число разнообразных групп с весьма различными константами диссоциации. Поэтому естественно, что обмен катионов на угле в системе $\text{Me}^{2+} - \text{H}^+$ не может характеризоваться только одной константой равновесия. Сравнимые значения констант обмена могут быть получены, очевидно, только для близких по свойствам протонных групп, т. е. в узком интервале рН. В связи с тем, что диссоциация поверхностных групп даже одного сорта зависит и от соседних групп, на ионообменное равновесие должна влиять и степень заполнения сорбента поглощаемыми ионами [216—218, 276].

Известно много способов определения $K_{\text{обм}}$, применяемых для описания обмена на синтетических ионитах. Наиболее прямой способ состоит в использовании уравнения изотермы в виде (1.4.5). При этом после установления равновесия, достигаемого в статических или в динамических условиях [228, 273, 274, 281], экспериментально определяют концентрации обменивающихся ионов в растворе и в ионите (величины сорбции, обменную емкость). Часто ограничиваются даже определением изменения концентрации только одного (сорбируемого) иона, а остальные величины, необходимые для вычисления констант, находят по расчету, исходя из положения об эквивалентности обмена.

Концентрационные константы обмена щелочных и щелочноземельных металлов на водород для слабокислотных катионитов могут быть вычислены по кривым потенциометрического титрования катионита [282, 283]. При этом экспериментально определяют рН внешнего раствора после установления равновесия, а остальные величины находят по расчету. Действительно, при обмене

углями БАУ, СКТ и АГ-3 в Na-форме и растворами NaCl [245]

				АГ-3			
Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
2780	3740	2540	2430	320	300	1350	740
880	1230	712	398	100	144	226	260
320	580	644	302	88	108	204	185
240	460	644	242	74	94	144	166
170	320	486	200	66	78	136	131
100	171	408	158	26	63	78	94
60	151	346	107	24	44	56	65
40	33	274	86	14	34	45	47



$$K_{\text{обм}} = \frac{[\text{RMe}]^{1/2} [\text{H}^+]}{[\text{RH}] [\text{Me}^{z+}]^{1/2}}.$$

В этом выражении $[\text{Me}^{z+}]$ можно приравнять исходной концентрации ионов металла, так как в растворе имеется большой избыток нейтральной соли (см. выше) с ионом Me^{z+} и изменение $[\text{Me}^{z+}]$ в результате ионного обмена незначительно. Величину $[\text{RMe}]$ можно определять экспериментально — например, по десорбции поглощенных ионов металла или по разности между ПОЕ (полной обменной емкостью) ионита и $[\text{RMe}]$, найденной, скажем, дополнительным титрованием ионита после установления равновесия, и по расчету — приравнивая $[\text{RMe}]$ количеству прибавленной щелочи. При этом при равновесных рН от 4 до 10 такие экспериментально определенные величины хорошо совпадают с расчетными [282, 283]. $[\text{RH}]$ представляет собой разницу между ПОЕ ионита и $[\text{RMe}]$.

В работах М. М. Сенявина и сотрудников [273, 284, 285] был предложен хроматографический способ определения концентрационных $K_{\text{обм}}$, основанный на пропорциональности $K_{\text{обм}}$ скорости движения максимума концентрации сорбированного иона при промывании его соответствующим элюентом. Методически хроматографический метод весьма прост, чем выгодно отличается от «классических» методов (по статическому или динамическому равновесию). Способ заключается в следующем. Если нужно определить константу обмена ионов B на ионы A , то в колонку с ионитом, насыщенным ионами B , вводят небольшое количество ($\sim 1\%$ от ПОЕ) ионов A и промывают раствором, содержащим ионы B , точно известной концентрации. Раствор за слоем ионита собирают порциями и анализируют на содержание ионов A ; затем строят выходную кривую и находят объем, соответствующий максимальной концентрации ионов A . $K_{\text{обм}}$ рассчитывают по формуле¹

$$K_{\text{обм}} = \frac{V_{\text{max}} \cdot [\text{Me}^{z+}]^2}{E^z \cdot V_{\text{ионита}}}, \quad (1.4.7)$$

где $[\text{Me}^{z+}]$ — концентрация иона-вытеснителя, мг-экв/мл, E — ПОЕ ионита, мг-экв/мл, $V_{\text{ионита}}$ — объем ионита в колонке, мл; V_{max} — объем раствора, прошедшего через колонку, до максимума концентрации вытесняемого иона (B) на выходной кривой, мл; z — соотношение зарядов обменивающихся ионов.

Привлекательность описанного метода для окисленного угля и вообще для полифункциональных ионитов заключается еще и в том, что даже если на ионите имеется несколько типов функциональных групп, характеризующихся разными константами, зона сорбированного иона все равно должна двигаться только с одной какой-то

¹ Вывод и теоретическое обоснование этой формулы даны в [273, 284].

реальной скоростью, пропорциональной усредненной константе обмена. Это обстоятельство затрудняет сравнение абсолютных величин хроматографических констант с величинами $K_{\text{обм}}$, определенными в других условиях.

Для характеристики обмена на ОУ определяли концентрационные $K_{\text{обм}}$ для большого числа катионов различной природы и валентности как при обмене их на ионы водорода функциональных групп ОУ, так и в системах $\text{Me}_1^{z_1+} - \text{Me}_2^{z_2+}$. Для этого использовали

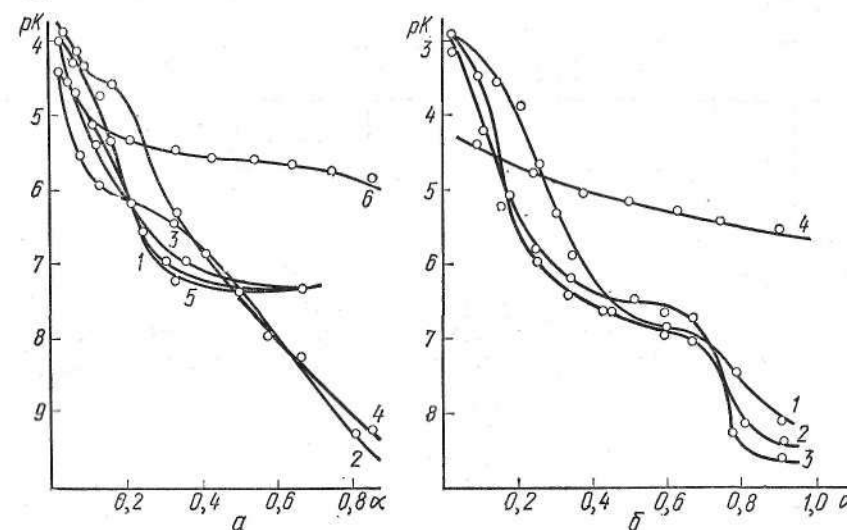


Рис. 17. Значения констант обмена на водород при различных степенях заполнения:

a — ионов лития (1), натрия (2), калия (3), рубидия (4) и цезия (5) на $\text{BAУ}_{\text{о.возд}}$ и ионов натрия на смоле KB-4П-2 (6); $б$ — ионов кальция (1), стронция (2), бария (3) на $\text{BAУ}_{\text{о.возд}}$ и ионов стронция на смоле KB-4П-2 (4) (по потенциометрическим данным).

описанные выше способы — потенциометрический, сорбционный и хроматографический [108, 220, 165, 221, 227]. Определение $K_{\text{обм}}$ проводили как при близких концентрациях обменивающихся ионов, так и тогда, когда содержание одного из компонентов (макро-) превышало количество другого (микро-) на несколько порядков.

В [165] для характеристики обмена на ОУ ионов щелочных и щелочноземельных металлов в широком интервале рН был использован потенциометрический метод определения $K_{\text{обм}}$. Как следует из рис. 17, $pK_{\text{обм}}$ имеют значения 3—10 в зависимости от рН и степени заполнения сорбента, т. е. представляют собой величины одного порядка со значениями $pK_{\text{дис}}$ протоногенных групп ОУ [227].

Константы обмена ионов на ОУ в отдельных системах определяли и с использованием «классических» методов, т. е. по уравнению Никольского. Достижение равновесия осуществляли в динамических [108] или в статических [227] условиях. При этом уже в

первых исследованиях по этому вопросу было показано, что $K_{обм}$ двухзарядных ионов на однозарядные могут достигать высоких значений $2 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^3$ [108]. В дальнейшем это было подтверждено и в других работах [220, 221, 227] (табл. 12).

Правда, применение такого классического метода к ОУ представляет специфические трудности, связанные с тем, что, как уже упоминалось, в большом числе систем после достижения равновесия эквивалентные доли менее сорбируемых компонентов в угле близки к нулю.

Таблица 12. Концентрационные константы обмена некоторых ионов на окисленном БАУ в 1-мол. растворе NaCl [221]

Me^{2+}	$pH_{равн}$	Интервал равновесных концентраций Me^{2+} , мг-экв/л	Среднее значение кажущихся констант обмена		
			$Me^{2+} - Na^+$	$Me^{2+} - H^+$	$Na^+ - H^+$
Ni^{2+}	3,5	$(1,02-6,42) \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
	4,0	$(8,50 \cdot 10^{-3}) - (5,35 \cdot 10^{-2})$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	4,5	$(6,92 \cdot 10^{-3}) - (4,30 \cdot 10^{-2})$	$1,6 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
	5,0	$(5,12 \cdot 10^{-3}) - (3,25 \cdot 10^{-2})$	$1,5 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Zn^{2+}	4,0	$(1,42-3,05) \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	—
	4,5	$(1,13-2,59) \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	—
	5,0	$(8,30 \cdot 10^{-3}) - (1,95 \cdot 10^{-2})$	$1,4 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	—

Определение констант обмена различных ионов на водород по изотермам сорбции проводили в работе [91] для оценки условий применимости уравнения (1.4.5) для характеристики равновесий ионного обмена. Это имеет принципиальное значение для расчета статических и динамических разделений ионов в заданных условиях опыта.

Как следует из данных табл. 13, значение равновесного pH оказывает существенное влияние на величины $K_{обм}$: с увеличением pH $K_{Me^{2+}-H^+}$ константы заметно уменьшались. Если же обмен идет на группах с одинаковыми или близкими константами ионизации (в узком интервале pH) и при степенях заполнения 2—10% (табл. 14), наблюдается вполне удовлетворительное постоянство величин $K_{обм}$.

Таким образом, в этих условиях ионный обмен на ОУ удовлетворительно описывается уравнением (1.4.5).

Величины $K_{обм}$ ионов металлов на водород всегда значительно меньше 1, но для отдельных ионов значительно отличаются друг от друга, что характеризует различную прочность связи сорбированных катионов с ОУ, а, следовательно, и его селективность. О высокой избирательности при поглощении различных ионов ОУ

Таблица 13. Константы обмена $Me^{2+} - H^+$ при различных значениях pH на ФОУ_{возд}

$Me^{2+} - H^+$	$pH_{равн}$	$K_{обм}$	$Me^{2+} - H^+$	$pH_{равн}$	$K_{обм}$
$Na^+ - H^+$	2,7	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$Cd^{2+} - H^+$	2,5	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	3,7	$3,2 \cdot 10^{-4}$		3,3	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	4,3	$1,6 \cdot 10^{-4}$		4,3	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	6,0	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$Ni^{2+} - H^+$	3,1	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$Ca^{2+} - H^+$	7,5	$3,8 \cdot 10^{-7}$		3,7	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	2,7	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$Al^{3+} - H^+$	4,8	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	3,4	$2,5 \cdot 10^{-4}$		1,9	$9,2 \cdot 10^{-3}$
	4,2	$4,5 \cdot 10^{-5}$		2,1	$8,8 \cdot 10^{-3}$
$Sr^{2+} - H^+$	5,3	$4,5 \cdot 10^{-6}$		2,4	$5,0 \cdot 10^{-3}$
	3,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$		2,8	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	4,3	$3,7 \cdot 10^{-5}$		3,5	$6,1 \cdot 10^{-4}$
$Zn^{2+} - H^+$	5,2	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$La^{3+} - H^+$	3,7	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	2,7	$2,1 \cdot 10^{-3}$		1,9	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	3,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$		2,2	$9,9 \cdot 10^{-3}$
	4,0	$6,8 \cdot 10^{-5}$		2,4	$6,4 \cdot 10^{-3}$
	4,3	$4,1 \cdot 10^{-5}$		3,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	4,8	$1,4 \cdot 10^{-5}$		4,6	$1,4 \cdot 10^{-4}$
				5,3	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Таблица 14. Константы обмена $Me^{2+} - H^+$ на ФОУ_{возд} при различных степенях заполнения (α)

$Me^{2+} - H^+$	$\alpha, \%$	$K_{обм}$	$Me^{2+} - H^+$	$\alpha, \%$	$K_{обм}$
$Ca^{2+} - H^+$	2,2	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$Ni^{2+} - H^+$	1,6	$4,3 \cdot 10^{-3}$
	2,7	$2,9 \cdot 10^{-3}$		2,7	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	4,1	$3,4 \cdot 10^{-3}$		3,4	$4,1 \cdot 10^{-3}$
	4,9	$3,0 \cdot 10^{-3}$		5,1	$4,2 \cdot 10^{-3}$
	5,3	$2,7 \cdot 10^{-3}$		9,2	$4,7 \cdot 10^{-3}$
$Zn^{2+} - H^+$	2,4	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$Co^{2+} - H^+$	2,4	$3,4 \cdot 10^{-3}$
	2,5	$2,9 \cdot 10^{-3}$		2,8	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	2,8	$2,8 \cdot 10^{-3}$		3,0	$3,4 \cdot 10^{-3}$
	4,2	$3,5 \cdot 10^{-3}$		4,4	$3,9 \cdot 10^{-3}$
	5,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$		5,9	$3,9 \cdot 10^{-3}$
$Cd^{2+} - H^+$	1,7	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$Cu^{2+} - H^+$	2,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	2,2	$1,9 \cdot 10^{-3}$		4,4	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	2,3	$2,2 \cdot 10^{-3}$		6,9	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	2,4	$1,5 \cdot 10^{-3}$		10,3	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	3,9	$2,0 \cdot 10^{-3}$			

свидетельствуют и величины взаимных констант обмена $Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$ как определенные экспериментально, так и вычисленные из констант обмена соответствующих ионов на водород [91, 227].

Константы обмена многих ионов на водород определяли и хроматографическим методом [91, 227]. При этом брали ОУ в водородной форме и элюировали поглощенные ионы металла кислотой. Определив V_{max} , величину $K_{обм}$ вычисляли по формуле (1.4.7). Опыты показали (табл. 15), что величины $K_{Me^{z+}-H+}$ на монофункциональ-

Таблица 15. Константы обмена $Me^{z+} - H^+$ на различных катионитах, определенные хроматографическим способом

Ионит	Состав смеси	pH элюента	$K_{обм}$	Ионит	Состав смеси	pH элюента	$K_{обм}$
КУ-2	$Na^+ - H^+$	2	0,9	ОУ	$Na^+ - H^+$	3	$< 10^{-4}$
КУ-2	$Cs^+ - H^+$	2	1,0	ОУ	$Mg^{2+} - H^+$	2	$0,9 \cdot 10^{-2}$
КУ-2	$Ca^{2+} - H^+$	2	1,8	ОУ	$Ca^{2+} - H^+$	2	$1,9 \cdot 10^{-2}$
КУ-2	$Ca^{2+} - H^+$	2	1,8	ОУ	$Ba^{2+} - H^+$	2	$2,1 \cdot 10^{-2}$
КУ-2	$La^{3+} - H^+$	2	2,1	ОУ	$Ni^{2+} - H^+$	2	$3,4 \cdot 10^{-2}$
КВ-4	$Na^+ - H^+$	2	$1,4 \cdot 10^{-3}$	ОУ	$Cu^{2+} - H^+$	1	$3,4 \cdot 10^{-1}$
КВ-4	$Cs^+ - H^+$	2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	ОУ	$VO_2^+ - H^+$	2	$8,0 \cdot 10^{-2}$
КВ-4	$Ca^{2+} - H^+$	2	$4,1 \cdot 10^{-3}$	ОУ	$MoO_2^{2+} - H^+$	2	$9,5 \cdot 10^{-2}$
КВ-4	$La^{3+} - H^+$	2	$4,5 \cdot 10^{-3}$	ОУ	$Fe^{3+} - H^+$	1	$9,0 \cdot 10^{-1}$

ных смоляных катионитах близки, а на ОУ для отдельных катионов значительно различаются между собой. Величины V_{max} для катионов щелочных металлов определить с достаточной точностью не удалось, так как максимальное вымывание наблюдалось в первой же пробе, даже при элюции 0,001-н. растворами кислоты. Это свидетельствует о том, что $K_{Me^{z+}-H+}$ для щелочных металлов меньше, чем 10^{-4} . Для ионов щелочноземельных металлов и таких как Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} значение $K_{Me^{z+}-H+}$ составляет 10^{-2} , для ионов редкоземельных элементов и железа (III) величины порядка 10^{-1} . Последовательность величин $K_{обм}$ хорошо согласуется с рядами адсорбируемости катионов, определенными другими методами.

Ряд адсорбируемости катионов Me^{z+} на ОУ по динамическим выходным кривым $Na^+ < Sr^{2+} < Cd^{2+}$, $Mn^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Al^{3+} < La^{3+} < Cu^{2+} < Fe^{3+}$

Ряд констант обмена $Me^{z+} - H^+$, определенных по изотермам сорбции $Na^+ < Cd^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Al^{3+} < La^{3+} < Cu^{2+} < Fe^{3+}$

Ряд констант обмена $Me^{z+} - H^+$, определенных хроматографическим способом $Na^+ < Sr^{2+} < Cd^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Al^{3+} < La^{3+} < Cu^{2+} < Fe^{3+}$.

Эти ряды весьма близки к ряду относительной прочности связи катионов с ОУ, найденному по скорости изотопного обмена в состоянии адсорбционного равновесия [109].

Хроматографическим способом можно найти и константы обмена $Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$. Для этого ионит переводят в солевую форму ($Me_2^{z_2+}$), сорбируют ион $Me_1^{z_1+}$, а элюируют его раствором соли $Me_2^{z_2+}$. Применимость такого способа к ОУ была проверена при определении констант изотопного обмена $Na^+ - Na^+$, $Cs^+ - Cs^+$, $Y^{3+} - Y^{3+}$,

Таблица 16. Константы обмена $Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$ на различных катионитах

Ионит	Состав смеси	pH	$K_{обм}$ определенная		Ионит	Состав смеси	pH	$K_{обм}$ определенная	
			экспериментально	по расчету				экспериментально	по расчету
КУ-2	$Na^+ - Cs^+$	6	0,90	—	ОУ	$Fe^{3+} - Fe^{3+}$	1,5	1,0	1,0
КУ-2	$Cs^+ - Cs^+$	6	1,0	1,0	ОУ	$Na^+ - Cs^+$	6	1,5	1,4
КУ-2	$Ca^{2+} - Na^+$	6	2,1	—	ОУ	$Ca^{2+} - NH_4^+$	5	580	600
КУ-2	$Sr^{2+} - Na^+$	6	2,0	—	ОУ	$Ca^{2+} - Na^+$	6	—	785
КВ-4	$Na^+ - Cs^+$	6	1,4	—	ОУ	$Ni^{2+} - Na^+$	4	910	830
КВ-4	$Ca^{2+} - Na^+$	6	4,1	—	ОУ	$VO_2^+ - Na^+$	2	350	345
ОУ	$Na^+ - Na^+$	6	1,0	1,0	ОУ	$Fe^{3+} - Na^+$	2	—	26 780
ОУ	$Cs^+ - Cs^+$	6	1,1	1,0	ОУ	$Fe^{3+} - Ca^{2+}$	2	—	34
ОУ	$Y^{3+} - Y^{3+}$	4	1,0	1,0					

$Fe^{3+} - Fe^{3+}$ [91]. Естественно, что при заполнениях до 1% такой обмен может протекать только с константой, равной 1 (табл. 16).

При экспериментальном определении $K_{обм}$ в других системах также были получены значения, отвечающие относительному положению катионов в ряду адсорбируемости на ОУ. Тем не менее непосредственное определение констант обмена $Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$ на ОУ хроматографическим методом связано с рядом осложнений. Во-первых, окисленный уголь, так же как и другие слабокислотные катиониты [216], весьма трудно получить, например, в чисто натриевой или другой солевой форме вследствие легкости гидролиза поверхностных солей в водных растворах. Кроме того, из-за большого различия в прочности связи отдельных катионов с поверхностью ОУ максимум выходной кривой нередко довольно сильно размыт и приходится на большие объемы элюента. Поскольку, таким образом, прямой метод вычисления констант обмена $Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$ оказывается неудобным и точность такого определения невысока, для характеристики различий в прочности связи отдельных катионов

с ОУ эти величины находили и расчетным путем из $K_{обм} Me^{z+} - H^+$. Как видно из табл. 16, $K_{обм} Me_1^{z+} - Me_2^{z+}$ во многих случаях значительно превышают 1, что свидетельствует о больших различиях в прочности связи соответствующих катионов с ОУ и вытекающей отсюда высокой избирательности поглощения ионов из данных смесей.

Необходимо отметить, что $K_{обм}$ одних и тех же ионов, вычисленные, например, по изотермам сорбции, значительно отличаются от соответствующих констант, полученных хроматографическим методом, хотя ряды, характеризующие относительную прочность связи сорбированных ионов с ОУ, весьма сходны (см. выше). Такой факт — различие величин концентрационных $K_{обм}$, определенных в статических и динамических условиях, наблюдался и ранее (см., например, [273, 276] и др.) для обычных ионитов и связан с тем, что измерения ведутся все же не в идентичных условиях — при неодинаковых равновесных рН и степенях заполнения. Кроме того, хроматографический метод, как уже упоминалось, у полифункционального катионита характеризует некоторую усредненную величину $K_{обм}$.

Вместе с тем определенные в тех или иных условиях концентрационные $K_{обм}$ все же правильно и количественно характеризуют катионный обмен на ОУ. Они вполне достоверно отражают различия в прочности связи поглощенных катионов с ОУ, дают возможность объяснить и предвидеть многие особенности сорбционного поведения этих катионитов, с их помощью можно рассчитывать ход ионообменных процессов на этих сорбентах.

1.5. Влияние природы и концентрации макрокомпонента на сорбцию микропримесей окисленным углем

Ионообменные и сорбционные методы находят все большее применение в химической практике для очистки различных веществ от микропримесей. Для выбора рациональных методик очистки (разделения) компонентов важное значение имеет знание особенностей ионного обмена микроколичеств при высоких концентрациях основного вещества. Хотя отдельных работ, посвященных этой проблеме, много [279, 280, 286, 287, 218], но они относятся главным образом к ионитам на основе смол, да и для них данные не всегда систематизированы.

В работах [231, 288] на основании анализа изотерм сорбции отдельных микропримесей в присутствии больших количеств различных солей изучали закономерности сорбции следовых количеств ионов на ОУ, выясняли влияние на эти процессы состояния ионов в растворе, условий ионообменной сорбции, роль взаимодействия ионов с ионитом и др.

Было найдено, что при сорбции на ОУ, так же как и на синтетических ионитах, изотермы сорбции в координатах $c_p - a$ в на-

чальных участках при концентрациях 10^{-9} — 10^{-7} линейны. В широком интервале концентраций изотермы обычно строят в логарифмических координатах. В большинстве случаев такие изотермы представляют собой прямые линии (рис. 18). Однако иногда, даже в отсутствие посторонних ионов, обмен микроколичеств происходит иначе, чем тех же ионов в макроконцентрациях. При этом на изотермах появляются заметные перегибы. Такое явление может быть связано с изменением состояния ионов при возрастании концентрации. Например, при поглощении ОУ ионов молибдена (VI) точки

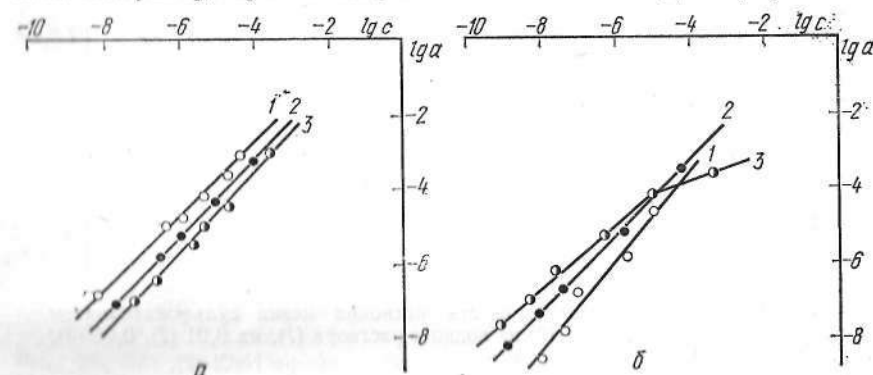


Рис. 18. Изотермы сорбции катионов цезия (а) и стронция (б) из водных растворов их хлористых солей на катионитах КУ-2-4 (1), КУ-2-20 (2) и БАУ_{о.вод.} (3).

перегиба на изотермах находятся вблизи той области концентраций, где, по [289], наблюдается переход от простых ионов молибдена к полимеризованным.

Изменение закономерностей обмена при переходе от микро- к макроконцентрациям, приводящее в некоторых случаях даже к обращению рядов адсорбируемости, может быть обусловлено кроме изменения состояния ионов еще и избирательным поглощением одной из ионных форм, а если возможно существование нескольких таких форм, изменением степени гидратации обменивающихся ионов, их коэффициентов активности и др.

Если ионит не проявляет избирательности по отношению к ионам примеси и нет комплексобразования в растворе между микро- и макрокомпонентом, влияние больших количеств конкурирующих ионов приводит к более или менее сильному подавлению сорбции микрокомпонента [279, 280, 290, 218]. Это хорошо видно и из представленных на рис. 19 серий¹ изотерм сорбции микрокомпонентов, определенных в присутствии различных концентраций NaCl. Правда, понижение сорбции в отдельных случаях неодинаково. Так, поглощение ионов цезия ОУ падает практически до нуля уже в

¹ Аналогичные серии изотерм, сдвигающихся практически параллельно при увеличении концентрации макрокомпонента, получены и для сорбции ионов стронция катионитом КУ-2-20 и ОУ [288].

0,5-мол. растворе NaCl, тогда как на сульфокатионитах микроколичества цезия заметно сорбируются и из 2-мол. раствора NaCl. Зато микроколичества стронция и иттрия значительно лучше сорбировались ОУ и величина сорбции их уменьшалась намного менее резко, чем на сульфосмолах.

Наблюдаемое явление — уменьшение сорбции микропримеси с ростом содержания макрокомпонента — вытекает из закона действующих масс, выражающегося для обмена микроколичеств ионов

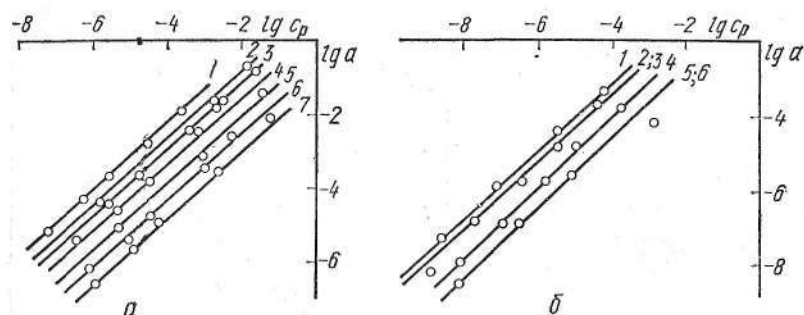


Рис. 19. Сорбция микроколичеств катионов цезия сульфокатионитом КУ-2-20 (а) и БАУ о.возд (б) из водного раствора (1), их 0,01 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), 1 (6) и из 2-мол. раствора NaCl (7).

в концентрированных растворах электролитов уравнением [279, 287]:

$$\lg K_p = \lg B_0 - n \lg c_p, \quad (1.5.1)$$

где K_p — коэффициент распределения; c_p — концентрация макрокомпонента; n и B_0 — константы. Согласно (1.5.1) коэффициенты распределения микропримесей должны линейно уменьшаться с ростом концентрации макрокомпонента. В «идеальных» системах коэффициент « n » — тангенс угла наклона прямых — численно равен соотношению зарядов микро- и макрокомпонента. В [218], однако, описаны случаи значительных положительных и отрицательных отклонений от закона действующих масс, выражающиеся в изменении углов наклона экспериментальных прямых. Эти отклонения связаны обычно с теми же причинами, которые обуславливают селективность ионного обмена, т. е. с природой и прочностью связей обменивающихся ионов с ионитом и ионами раствора, разной склонностью к гидратации ионов микро- и макрокомпонента и др.

При исследовании применимости (1.5.1) для описания обмена микроколичеств различных ионов — Cs^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} и др. на ОУ и сульфокатионитах было показано (рис. 20), что обмен на смоле КУ-2-20 проходит в строгом соответствии с (1.5.1): величины K_p соответствующих ионов линейно уменьшаются с ростом концентрации макрокомпонента, а тангенсы углов наклона прямых для ионов цезия, стронция и иттрия равны соответственно 1, 2, и 3.

При обмене на ОУ зависимость тоже была линейной, но наклон прямых не соответствовал заряду иона-микрокомпонента. Так, в частности, угловой коэффициент прямой $\lg K_p - c_p$ при обмене $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ на ОУ был равен 1,3, а при обмене ионов Sr^{2+} и Y^{3+} наблюдались значительные положительные отклонения от закона действующих масс (1.5.1).

Несмотря на отклонения от «идеальности», полученные данные позволяют все же приблизительно судить о характере обмена ионов

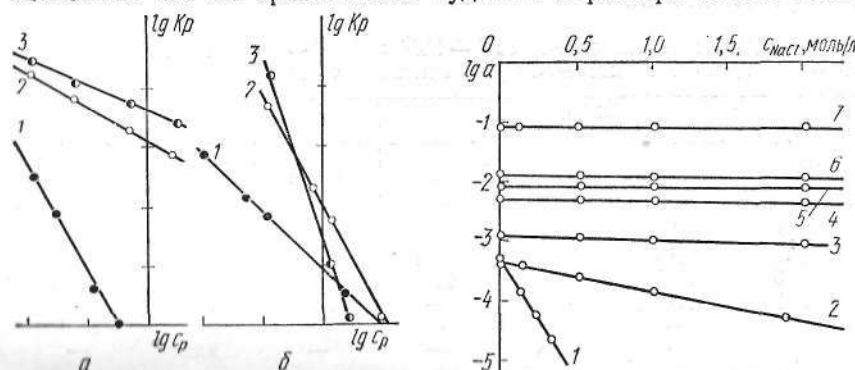


Рис. 20. Зависимость коэффициентов распределения микрокомпонентов цезия (1), стронция (2), иттрия (3) от концентрации NaCl на БАУ о.возд (а) и сульфокатионите КУ-2-20 (б).

Рис. 21. Зависимость сорбции микроколичеств ионов цезия (1), стронция при pH 4 (2) и при pH 9 (3), железа (4), молибдена (5), ванадия (6) и ртути (7) от концентрации макрокомпонента (NaCl).

микропримесей и пригодности тех или иных сорбентов для их выделения. Например, по графикам (рис. 20) можно оценить концентрацию макрокомпонента, при которой происходит полное подавление сорбции примеси: ей соответствует точка пересечения прямой $\lg K_p - \lg c_p$ с осью абсцисс (точка «нулевого обмена»). Из полученных данных видно, что для выделения примесей щелочных металлов из раствора NaCl окисленный уголь мало пригоден, так как уже в 0,5-н. растворе макрокомпонента $K_p = 1$. Для этой цели более пригодны сульфокатиониты, извлекающие микропримесь цезия при большом содержании макрокомпонента. Напротив, поглощение микроколичеств ионов стронция и иттрия лучше идет на ОУ; здесь сорбция должна быть значительной, как следует из рис. 20, при любых концентрациях данного макрокомпонента. Практическое отсутствие зависимости сорбции от концентрации макрокомпонента (NaCl, NaNO_3) наблюдалось при сорбции других сильнопоглощаемых (образующих прочные связи с ОУ) микрокомпонентов — железа (III), молибдена (VI), ванадия (V), ртути (II) и др. (рис. 21).

Было найдено [288], что $K_{\text{обм}}$ микроколичеств в присутствии макрокомпонента далеко не всегда сохраняют постоянство даже при обмене на сульфокатионитах. Из табл. 17 следует, что только

при обмене $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ на КУ-2 — 4 константы обмена были одинаковы при любых соотношениях концентраций микро- и макрокомпонента. В остальных случаях наблюдался явственный рост $K_{\text{обм}}$ с повышением концентрации основного вещества. Как и можно было ожидать, величины $K_{\text{обм}}$ в системе $\text{Sr}^{2+} - \text{Na}^{2+}$ всегда намного выше, чем соответствующие константы при обмене однозарядных ионов. $K_{\text{Sr}^{2+} - \text{Na}^+}$ на ОУ существенно больше, чем на сульфокатионитах.

Таблица 17. Константы обмена $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ и $\text{Sr}^{2+} - \text{Na}^+$ на сульфокатионитах КУ-2-4 и КУ-2-20 и окисленном угле при разных концентрациях NaCl

c_{NaCl} г-экв/л	$K_{\text{Cs}^+ - \text{Na}^+}$			$K_{\text{Sr}^{2+} - \text{Na}^+}$		
	КУ-2-4	КУ-2-20	ОУ	КУ-2-4	КУ-2-20	ОУ
0,01	1,22	0,99	0,81	1,78	1,06	1,45
0,05	1,18	1,30	0,83	3,61	1,13	3,68
0,10	1,20	1,87	0,75	4,69	1,72	5,51
0,50	1,25	2,08	—	7,01	1,86	27,8
1,0	—	2,46	—	—	2,67	35,6
2,0	—	2,40	—	—	2,80	—

Описанные выше свойства — резко различная прочность связи разных ионов и как следствие этого — практическая независимость в ряде случаев сорбции микропримеси от концентрации макрокомпонента является основой способности ОУ извлекать ультрамикроколичества примесей из концентрированных растворов электролитов. При сравнительно небольшой обменной емкости ОУ эффективен для извлечения примесей именно потому, что сорбция следов подавляется здесь гораздо меньше, чем в случае малонабирательных синтетических ионитов.

Существенное влияние на сорбцию примесей оказывает природа макрокомпонента. При этом уместно отметить, что согласно известным представлениям (см., например, [218]) избирательная сорбция тех или иных ионов ионитом рассматривается как результат конкурентной борьбы противоионов раствора, фиксированных групп ионита и молекул растворителя (воды) за сольватацию обменивающихся ионов. Термином «сольватация» здесь авторы [218] обозначают все явления, приводящие к рассеиванию заряда ионов и снижению их свободной энергии. Из этого следует, что селективность и направление обмена должны зависеть главным образом (если исключить ситовые эффекты, влияние размеров ионов и т. п.) от соотношения сил взаимодействия обменивающихся ионов с функциональными группами ионита, молекулами растворителя (воды) и противоположно заряженными ионами раствора.

Известно, что все катионы, будучи заряженными частицами, имеют тенденцию притягивать и ориентировать находящиеся вокруг них дипольные молекулы воды. Степень проявления этой тен-

денции зависит от размеров, заряда и электронной конфигурации иона. Такого рода гидратация может рассматриваться как распространение заряда иона на больший объем, приводящее к понижению электростатической свободной энергии иона. При этом относительно небольшие и многозарядные ионы, обладающие высокой поверхностной плотностью заряда, приобретают столь прочную оболочку из молекул воды, что образующаяся группировка представляет собой комплексный ион.

При взаимодействии с ионитом ионы могут входить в фазу ионита (смолы) или в поверхностный слой (твердого тела) либо без разрушения гидратной оболочки (аквокомплекса), либо после ее полного или частичного распада.

Если функциональные группы ионита не образуют прочных связей с обменивающимися катионами, то способность к обмену часто определяется гидратацией ионов, размерами и прочностью их гидратных оболочек. При этом в разбавленных растворах в отсутствие осложняющих факторов изменение свободной энергии обмена бывает почти точно равным разнице свободных энергий гидратации соответствующих ионов [218].

В тех случаях, когда микрокомпонент может образовывать с ионами основного вещества комплексные соединения вообще могут наблюдаться самые различные варианты изменения ионообменного поведения по сравнению с водными растворами и смесями с невзаимодействующими компонентами. При обмене на малоселективных ионитах в большинстве случаев эти изменения можно предвидеть, если учитывать изменение состояния комплексных ионов в различных условиях. Можно и наоборот — по ионообменному поведению судить о состоянии ионов микрокомпонентов в растворе [279, 273, 274, 218].

Если же обмен сопровождается образованием прочных связей Me^{z+} — ионит, то гидратация ионов и взаимодействие катионов и анионов могут уже играть подчиненную роль.

При исследовании сорбции различных примесей — микроколичеств кальция, стронция, железа, кобальта, никеля, меди из растворов нитратов, сульфатов, галогенидов, карбонатов, фосфатов, молибдатов на ОУ [231, 222, 233, 265] было найдено, что в большинстве случаев возможность сорбции микропримесей зависит от относительного положения катионов примеси и микрокомпонента в ряду адсорбируемости на ОУ, т. е. от прочности связи Me^{z+} — уголь. Этот ряд, определенный, как указано выше, для относительно разбавленных водных растворов, сохраняется (в основном) и при сорбции микропримесей из растворов хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов и др.

Сравнение поглотительной способности по отдельным элементам из растворов солей щелочных металлов с различными анионами показывает, однако, что природа аниона все же может существенно влиять на эффективность поглощения микропримесей. Действительно, в одинаковых условиях примеси никеля, кобальта, меди и

Таблица 18. Концентрационные константы обмена $Me^{2+} - Me^+$ на ОУ в различных системах

Определение	Константы обмена в системе				
	$\begin{matrix} + \\ Me^+ \\ - \\ Ca^{2+} \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ Me^+ \\ - \\ Mn^{2+} \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ Me^+ \\ - \\ Co^{2+} \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ Me^+ \\ - \\ Ni^{2+} \end{matrix}$	$\begin{matrix} + \\ Me^+ \\ - \\ Cu^{2+} \end{matrix}$
Хроматографическое					
в среде NaCl	—	680	930		
в среде NaH_2PO_4	—	1,1	1,5	1,6	4,7
По изотермам сорбции					
в среде NaCl	68	—	126	175	590
в среде $NaNO_3$	—	—	120	138	580
в среде Na_2SO_4	—	105	115	127	510
в среде NaH_2PO_4	—	1,1	1,1	0,9	2,7
в среде $(NH_4)_2SO_4 + NH_4OH$	13	—	18,2	24,3	46,0
По динамическим выходным кривым в среде $(NH_4)_2SO_4 + NH_4OH$	37	—	—	18	10

других веществ из растворов NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 поглощаются намного лучше, чем, например, из раствора дигидрофосфата натрия. Об этом же свидетельствуют и величины $K_{обм}$ при pH 4, характерном для раствора NaH_2PO_4 (табл. 18). Это явление, очевидно, связано с образованием в растворе комплексов Me^{2+} — анион, которые близки по прочности к комплексам Me^{2+} — ОУ.

Таблица 19. Сорбция микропримесей из смесей, в которых микрокомпонент образует с ионами основного вещества комплексные соединения

Микрокомпонент	Вещество	Сорбция ¹ , %	Микрокомпонент	Вещество	Сорбция ¹ , %
Fe^{III}	$NaNO_3$	100	Co^{II}	$(NH_4)_2SO_4$	55
Fe^{III}	NaCl	98	Co^{II}	$Na_2C_2O_4$	65
Fe^{III}	Na_2SO_4	95	Cu^{II}	NaCl	100
Fe^{III}	NaH_2PO_4	40	Cu^{II}	Na_2SO_4	100
Co^{II}	NaCl	95	Cu^{II}	NaH_2PO_4	80
Co^{II}	NaH_2PO_4	36	Cu^{II}	$(NH_4)_2SO_4$	80

¹ В отсутствие макрокомпонента сорбция примеси составляла 100%.

Присутствие анионов, способных образовывать комплексы с ионами микрокомпонента, и в других случаях снижало величины сорбции примесей (табл. 19). Однако относительное сродство отдельных примесей к углю обычно не менялось. Эффективная сорбция катионов металлов в присутствии комплексообразующих веществ стано-

вилась возможной только тогда, когда существенно увеличивалась прочность связей Me^{2+} — ОУ, например при повышении pH.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что, хотя общие закономерности поглощения микрокомпонентов ОУ во многом сходны с установленными для обычных смоляных ионитов, все же сорбция следовых количеств ОУ имеет ряд особенностей, связанных, главным образом, с высокой и различной для отдельных ионов прочностью связи ионов металлов с углем. Учет различий в прочности связи отдельных ионов с углем и состояния ионов-микрокомпонентов в растворе позволяет выбирать наиболее благоприятные условия для разделения конкретных смесей ионов.

1.6. Расчет динамического и хроматографического разделения ионов на окисленном угле

Выше показано, что обмен катионов на ОУ обладает рядом особенностей, важнейшей из которых является исключительно высокая избирательность их обменного действия, проявляющаяся во множестве систем. Это свойство ОУ, обусловленное резко различной прочностью связи сорбируемых катионов с их поверхностными функциональными группами привело к широкому применению названных сорбентов для выделения микроколичеств примесей при получении и анализе высокочистых веществ, извлечении радиоизотопов и др. [230, 232, 263, 236, 243, 266 и др.].

Следует, однако, отметить, что, несмотря на многообразие таких применений ОУ, подбор условий разделения на нем часто проводится только опытным путем. Естественно, что для более эффективного и направленного использования этих сорбентов первостепенное значение имеет возможность предвидения и расчета таких процессов.

Выше (разд. 1.4 и 1.5) описаны основные закономерности, определяющие обмен ионов на ОУ в статических условиях и определены границы применимости уравнений изотермы сорбции (1.4.5) и (1.5.1) для описания обмена в присутствии и в отсутствие макрокомпонента. Поскольку, однако, разделение и очистку веществ на ОУ, как, впрочем, и на других ионитах целесообразнее осуществлять в динамических условиях, наибольший интерес представляет расчет динамики ионного обмена.

Задача теории динамики сорбции в общем виде [273, 291, 278, 292] состоит в нахождении распределения по колонке сорбируемых веществ и в расчете выходной кривой, отражающей изменение концентрации поглощаемого вещества в растворе за слоем сорбента. Математически задача динамики сорбции (ионного обмена) описывается следующей системой уравнений [278, 292], состоящей из уравнения баланса (1.6.1), отражающего закон сохранения вещества, уравнения кинетики (1.6.2) и уравнения изотермы сорбции

(1.6.3):

$$v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} + \kappa \frac{\partial a}{\partial t} = 0; \quad (1.6.1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = f(c, v, r, R, D); \quad (1.6.2)$$

$$\bar{a} = f(c) \quad (1.6.3)$$

где v — скорость течения раствора, t — время, c — концентрация в жидкой фазе, \bar{a} — концентрация в твердой фазе, R — радиус зерна сорбента, r — переменная координата по радиусу зерна, κ — доля свободного объема в слое сорбента. Уравнения (1.6.2) и (1.6.3) принимают ту или иную форму в зависимости от особенностей и механизма конкретного исследуемого процесса.

Динамика ионного обмена является частным случаем общей динамики сорбции. Уравнение изотермы при этом — это обычное уравнение закона действующих масс в виде (1.4.5).

Необходимые для решения задачи граничные условия в простейшем случае, когда на колонку подается раствор постоянной концентрации и колонка не содержит исследуемого иона, следующие [278, 292]:

$$\bar{a}(x, 0) = 0; \quad c(0, t) = c_0. \quad (1.6.4)$$

Вид уравнения кинетики зависит от кинетического механизма процесса. Если стадией, определяющей скорость обмена, является внешняя диффузия, то уравнение кинетики записывается по [278, 292]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - c_0), \quad (1.6.5)$$

если внутренняя, то
$$\frac{\partial a}{\partial t} = D \frac{\partial^2 a}{\partial r^2}, \quad (1.6.6)$$

если смешанная, то
$$\frac{\partial}{\partial t}(c_s r) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2}(c_s r). \quad (1.6.7)$$

При этом граничные условия на поверхности раздела фаз следующие [292]:

$$D \frac{\partial c_s}{\partial r}(R, t, x) = h \left[c(x, t) - \frac{(1-\kappa)}{K_p} c_s(R, t, x) \right], \quad h = \frac{\beta R}{3(1-\kappa)}. \quad (1.6.8)$$

Здесь D — коэффициент внутренней диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, β — внешнедиффузионный коэффициент, с^{-1} , c_s — локальная концентрация в твердой фазе, K_p — коэффициент распределения.

Решение приведенной сложной системы уравнений в частных производных наталкивается на значительные математические трудности и в общем виде пока еще, видимо, невозможно. М. М. Сенявин и его сотрудники с помощью ЭЦВМ получили приближенные решения этой системы уравнений в виде семейства безразмерных теоретических выходных кривых (ТВК) в координатах c/c_0 (относитель-

ная концентрация) и T (безразмерное время) [278]. Каждая из этих кривых характеризуется значениями безразмерного параметра X . Такие решения имеются для процессов, определяемых внутренней внешней или смешанной диффузией, для разных видов изотерм — выпуклой (прямоугольной), линейной, вогнутой, разных констант обмена, для одно-, двух- и трехкомпонентных систем [278, 292].

Полученные с помощью ЭЦВМ решения представляют собой графики — семейства теоретических выходных кривых (ТВК) в координатах $c/c_0 - T$.

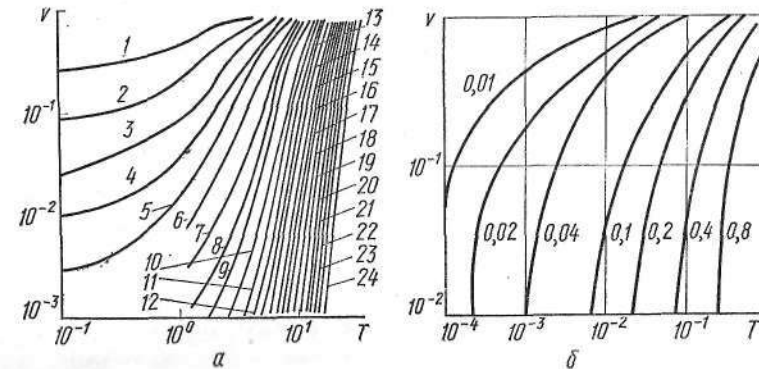


Рис. 22. Теоретические выходные кривые (ТВК) по [292] для: а — внешнедиффузионных процессов с $K_{обм} = 2$ и б — внутреннедиффузионных процессов с $K_{обм} = 1$ и линейной изотермы. У кривых даны значения X .

Связь между безразмерными и размерными переменными отражается следующими формулами [292]:

для случая внешней диффузии

$$X = \frac{\beta L}{v}, \quad (1.6.9a), \quad T = \frac{\beta c_0 t}{a_0} \quad (1.6.9b)$$

и для внутренней

$$X = \frac{K_p D L}{v R_2}, \quad (1.6.10a), \quad T = \frac{D t}{R^2} \quad (1.6.10b),$$

где X — безразмерная длина, L — длина слоя сорбента в колонке, см ; T — безразмерное время, t — размерное время, с ; v — линейная скорость потока, $\text{см}/\text{с}$.

Как видно из этих уравнений, параметр X связан со всеми основными характеристиками ионообменного опыта — коэффициентом распределения, скоростью, длиной слоя и т. п.

Рис. 22 иллюстрирует такие решения для случаев, характеризующихся внешней диффузией и константой обмена 2, а также внутренней диффузией и линейной изотермой и $K_{обм} = 1$.

Полученные зависимости позволяют решать два типа задач. Во-первых, если известны кинетическое уравнение и кинетические

коэффициенты, тип изотермы и другие данные, позволяющие правильно выбрать систему ТВК, можно рассчитывать динамический ионообменный процесс при различных условиях опыта — заданных количествах ионита, скорости протекания раствора, зернении ионита и находить при этом оптимальные условия. Для этого по формулам (1.6.9а) или (1.6.10б) рассчитывают величины параметра X и на соответствующем графике находят выходную кривую, характеризующуюся этим значением X , которая и является искомым выходом кривой в безразмерных координатах. После этого по формулам (1.6.9б) или (1.6.10б) можно рассчитать размерное время для различных соотношений c/c_0 . Найденная таким образом и представленная графически зависимость $c/c_0 - T$ и есть искомая кривая.

С другой стороны, имея несколько экспериментальных выходных кривых при различных условиях опыта, можно сопоставлением их с графиками ТВК установить стадию, определяющую скорость обмена, вычислить кинетические коэффициенты и получить другую информацию о характере данного процесса.

Плодотворность описанного подхода к решению задач динамики сорбции была многократно подтверждена в работах М. М. Сенявина и его сотрудников на различных примерах разделения на синтетических ионитах и особенно подробно для обессоливания воды [293, 294, 278].

В работах [292, 295] исследовалась возможность использования изложенного метода для описания и расчета ионного обмена на окисленном угле. Исследования проводили на примерах динамической сорбции микроколичеств ионов никеля и меди из растворов нитрата и сульфата натрия и аммония, дигидрофосфата натрия, сорбции ионов стронция, иттрия и церия из раствора CaCl_2 .

Для выбора системы ТВК для расчета в этих работах был определен тип изотермы сорбции ионов в исследуемых смесях (линейная, выпуклая или вогнутая), а также установлено, какая стадия ионообменного процесса — внешняя или внутренняя диффузия или скорость самой реакции — определяет общую скорость процесса.

Исследования показали, что при поглощении ионов никеля и меди из концентрированных растворов нитратов, сульфатов и фосфатов щелочных металлов и в других системах стадией, определяющей скорость ионного обмена на ОУ, является диффузия внутрь зерна. Вместе с тем при сорбции, например, иттрия и церия в более разбавленных растворах в кислой среде существенную роль играет и внешняя диффузия, а в целом процесс протекает по смешаннодиффузионному механизму.

Полученные данные по статике и кинетике ионного обмена на ОУ позволили выбрать систему ТВК для расчета динамики процесса в заданных условиях опыта. Чтобы убедиться, что расчетная система ТВК для каждого конкретного случая была выбрана правильно, определяли одну (или несколько) экспериментальных выходных кривых (ЭВК) в координатах $c/c_0 - T$. Затем кальку с ЭВК накладывали на график ТВК так, чтобы линии $c/c_0 = 1$ на обоих листах

совпадали, передвигали кальку вдоль оси абсцисс до тех пор, пока опытная кривая наилучшим образом не совпадала с теоретической. Для данного времени t на графике ТВК находили значения безразмерного времени T и безразмерной длины X , а затем по формуле

$$D = \frac{T}{t} R^2$$

находили значения соответствующих кинетических коэффициентов, характеризующих данный процесс и сравнивали их с экспериментально определенными величинами D . Как правило, наблюдалось хорошее совпадение этих величин.

Чтобы рассчитать выходную кривую для заданных условий опыта — скорости потока раствора, зернения ионита, длины слоя — определяли значение параметра X по формуле (1.6.10а) и находили на графике ТВК соответствующую ему кривую. Как следует из рис. 23 и 24, на которых приведены экспериментальные и расчетные выходные кривые сорбции микроколичеств никеля и меди из растворов нитрата и дигидрофосфата натрия и сульфата аммония, проведенные расчеты хорошо совпадают с экспериментом. Вполне удовлетворительное совпадение с опытом дал и расчет динамики сорбции микроколичеств

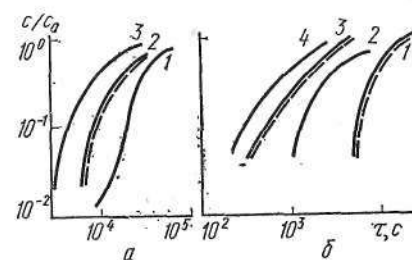


Рис. 23. Расчетные (---) и экспериментальные (—) выходные кривые сорбции ионов меди [295]:

а — из 1,3 н. раствора NaCl на $\text{BAU}_{0.1}$ возд (1 — $m = 2,0$ г; $v = 0,82$ мл/мин; 2 — $m = 2,0$ г; $v = 1,64$ мл/мин; 3 — $m = 2,0$ г; $v = 2,46$ мл/мин); б — из 3,1 н. раствора сернокислого аммония на $\text{BAU}_{0.1}$ HNO_3 (1 — $m = 2,0$ г; $v = 0,41$ мл/мин; 2 — $m = 2,0$ г; $v = 0,84$ мл/мин; 3 — $m = 2,0$ г; $v = 1,64$ мл/мин; 4 — $m = 2,0$ г; $v = 2,46$ мл/мин).

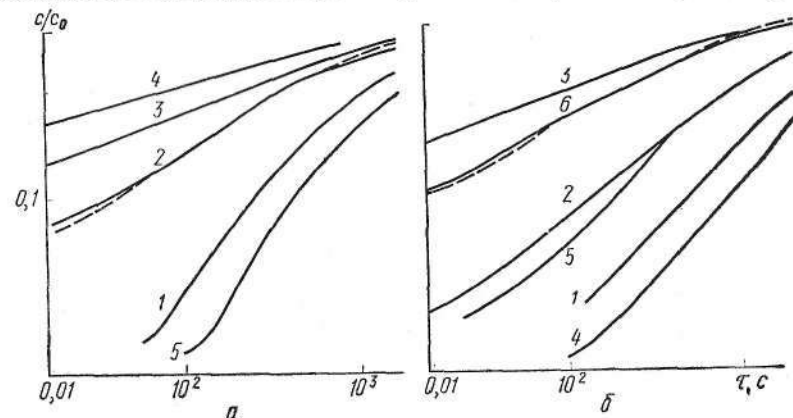


Рис. 24. Динамические выходные кривые сорбции $\text{BAU}_{0.1}$ возд [295]:

а — микроколичество Se^{144} (без носителя) из 0,005-н. раствора CaCl_2 (1 — $m = 0,5$ г, $v = 5$ мл/мин; 2 — $m = 0,5$ г, $v = 10$ мл/мин; 3 — $m = 0,5$ г, $v = 20$ мл/мин; 4 — $m = 1,0$ г, $v = 10$ мл/мин; 5 — $m = 1,0$ г, $v = 20$ мл/мин); б — микроколичество ионов иттрия (1 — $m = 0,5$ г, $v = 5,8$ мл/мин; 2 — $m = 0,5$ г, $v = 10,3$ мл/мин; 3 — $m = 0,5$ г, $v = 12,6$ мл/мин; 4 — $m = 0,5$ г, $v = 19,2$ мл/мин; 5 — $m = 1,0$ г, $v = 8,5$ мл/мин).

ионов цезия из растворов KCl, а также ионов иттрия и цезия из растворов CaCl₂ [292, 295], обмен которых характеризуется смешанно-диффузионной кинетикой.

Таким образом, результаты проведенных исследований дают все основания полагать, что описанный метод можно широко использовать для расчета выходных кривых сорбции ОУ различных ионов в зависимости от всех параметров динамического опыта и тем самым расчетным путем находить оптимальные условия сорбционного

процесса.

Широко распространенным методом разделения близких по своей природе ионов является ионообменная хроматография [273, 296]. Хроматографическое разделение протекает тем эффективнее, чем больше разница в сорбируемости у разделяемых ионов. Кроме этого, на ход разделения влияют также и такие факторы, обуславливающие многократность элементарных актов сорбция — десорбция, как общая емкость и объем используемого ионообменника [273, 284, 286].

При хроматографическом разделении на обычных малоселективных ионитах разница в сорбируемости отдельных ионов в большинстве случаев

Таблица 20. Значения V_{\max} при разделении некоторых пар ионов			
$Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$	Концент- рация кислоты (HCl), г-экв/л	V_{\max} , мл	
		$Me_1^{z_1+}$	$Me_2^{z_2+}$
$m = 1$ г			
$Sr^{2+} - Ca^{2+}$	0,01	14	26
$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	0,01	19	31
$Co^{2+} - Ni^{2+}$	0,01	36	73
$Sr^{2+} - La^{3+}$	0,01	14	15 570
	0,01	—	
$Sr^{2+} - La^{3+}$	0,10	—	20
$La^{3+} - Sc^{3+}$	0,10	16	1260
$La^{3+} - Sc^{3+}$	0,40	—	20
$m = 5$ г			
$Sr^{2+} - Ca^{2+}$	0,01	70	130
$Cd^{2+} - Zn^{2+}$	0,01	95	135
$Co^{2+} - Ni^{2+}$	0,01	180	365

невелика и для четкого разделения необходимы либо большие слои сорбента, либо избирательное вытеснение с помощью комплексообразующих элюентов.

Если для хроматографического разделения катионов на катионитах использовать простое вытеснение кислотой (без применения комплексообразователей), величина максимума выходной кривой v_{\max} элюируемого иона, характеризующая эффективность разделения, определяется уравнением (1.4.7) [273, 284], из которого следует, что при прочих равных условиях эффективность разделения будет тем выше, чем больше различаются константы обмена разделяемых ионов на ионы водорода. Поскольку для ОУ как раз и характерны значительные различия $K_{\text{обм}}$ для отдельных ионов, хроматографическое разделение катионов на ОУ проходит весьма эффективно [234, 227].

Расчет значений V_{\max} для ряда бинарных систем по $K_{\text{обм}}$ показал (табл. 20), что при использовании простого вытеснения кислотой на ОУ может быть достигнута значительная разница в поло-

жении максимумов выходных кривых, отвечающих наибольшему выделению данного компонента, даже для смесей весьма близких по своей природе ионов — $Ca^{2+} - Sr^{2+}$, $Cd^{2+} - Zn^{2+}$, $Co^{2+} - Ni^{2+}$ и др. Конечно, на небольшом слое угля (в колонке диаметром 7 мм высота слоя 1 г угля ФОУ_{возд} составляла 8 см) для таких систем возможно некоторое перекрывание выходных кривых, но эффективность разделения может быть повышена увеличением количества сорбента.

Если же $K_{\text{обм}}$ $Me^{z+} - H^+$ компонентов смеси сильно различаются, например, как в системах $Sr^{2+} - La^{3+}$ и $La^{3+} - Sc^{3+}$, должна наблюдаться, как следует из расчетов, значительная разница в положении максимумов (пиков) выходных кривых даже и на небольшом слое ОУ. Расчеты показывают, что в таких случаях использовать для элюции кислоту одной концентрации нецелесообразно, так как появления второго компонента можно ожидать лишь после пропускания весьма большого объема раствора. Поэтому здесь после полного вымывания первого компонента следует увеличить концентрацию кислоты.

Расчетные данные табл. 20 хорошо подтверждаются экспериментом (рис. 25) [227]. Приведенные в качестве примера на рис. 25 выходные кривые показывают, что смеси этих ионов количественно разделяются на колонке с 1 г ОУ. Полученные кривые имеют четкие пики, «хвосты» кривых не перекрываются, положение максимумов на экспериментальных кривых совпадало с расчетным с точностью до 2 мл.

Таким образом, расчеты и опыты показывают, что, вследствие большого различия в прочности связей отдельных ионов с ОУ и вытекающей из этого значительной разницы в скорости продвижения сорбированных ионов по слою сорбента, хроматографическое разделение близких по своей природе ионов может быть осуществлено на весьма небольших слоях сорбента и без применения в качестве элюентов комплексообразующих реагентов.

Характерной особенностью элюции сорбированных ионов с поверхности ОУ является возможность полностью вымыть менее сорбируемые ионы, практически не затрагивая более прочно связанные. Оказалось, что такое явление наблюдается не только при элюции примерно одинаковых количеств ионов, как в описанных выше

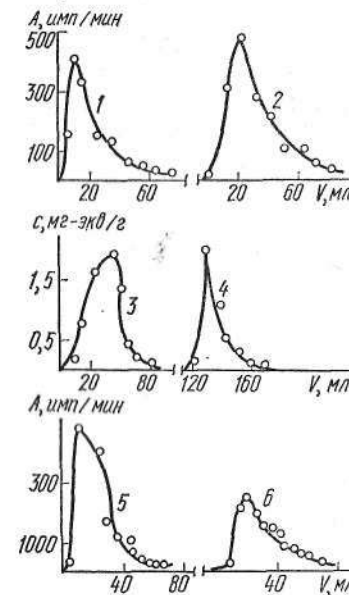


Рис. 25. Хроматографическое разделение на ФОУ_{возд} смесей ионов лантана (1) и скандия (2); рубидия (3) и кальция (4); стронция (5) и лантана (6).

случаях, но и тогда, когда на ОУ сорбированы ионы в соотношениях 1 : 10, 1 : 100 и т. д. Вследствие резко различной скорости движения ионов по слою сорбента, зависящей от относительного сродства поглощенных ионов и ионов элюента к ОУ, нетрудно, очевидно, подобрать условия, в которых происходила бы только, скажем, десорбция макрокомпонента, а ионы микропримеси оставались бы на угле. Это обстоятельство имеет важное значение для химико-аналитических разделений.

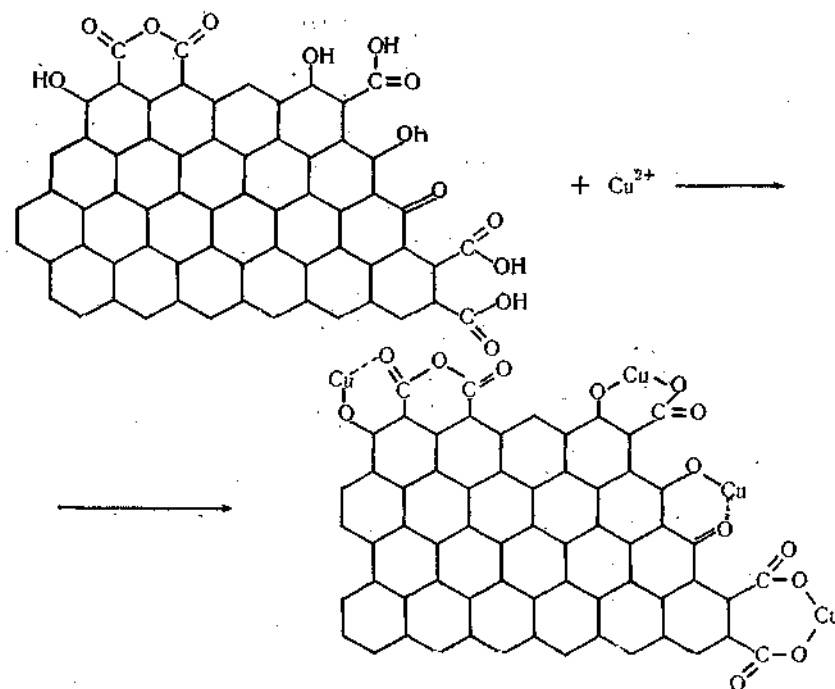
Таким образом, к настоящему времени установлены многие интересные и необычные свойства окисленных углей, из которых самым важным является их высокая селективность, обусловленная различной прочностью связи обмениваемых ионов с поверхностью ОУ. Найденные закономерности ионного обмена на ОУ позволяют не только прогнозировать возможность ионообменных разделений в конкретных системах, но и расчетным путем определять условия их осуществления.

ГЛАВА 2

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ДРУГИЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

2.1. Образование поверхностных комплексов Me^{2+} — ОУ и их устойчивость

Строение поверхности окисленных углей приводит к тому, что отдельные катионы металлов взаимодействуют с поверхностью ОУ по-разному. При этом связи ОУ (фиксированный анион) — катион металла имеют в зависимости от природы катионов различный характер. Так, скажем, катионы натрия (или других щелочных металлов), очевидно, связываются с поверхностью угля по чисто ионному типу, но при замене их другими металлами и такая связь может в значительной мере утратить свою гетерополярность и стать ковалентной. Таким образом, при замещении ионов водорода одной, двух, а возможно даже и трех близко расположенных карбоксильных или карбоксильных и фенольных групп могут образоваться малодиссоциированные соединения — поверхностные комплексы типа хелатов



Весьма возможно, что в образовании поверхностных комплексов могут участвовать и другие атомы кислорода на поверхности, в том числе и не входящие в состав протоногенных групп.

В работах [297, 298] развивалась мысль о том, что легко деформируемые, склонные к поляризации ионы, могут образовывать комплексы донорно-акцепторного типа, в которых π -электроны решетки угля смещены на вакантные орбитали металлов. Такие комплексы, вероятно, более характерны для неокисленной поверхности углей, так как наличие функциональных групп затрудняет непосредственное взаимодействие ионов с решеткой угля.

Что касается окисленных углей, то наличие на их поверхности разнообразных кислородсодержащих группировок приводит к тому, что образующиеся при сорбции металлов поверхностные комплексы могут, очевидно, подобно аналогичным соединениям в растворах со связью $Me-O-C$, обладать большой и весьма различной для отдельных катионов прочностью.

Необходимо отметить, что идея об использовании комплексообразования сорбированных ионов с ионитом для создания высоко-селективных ионообменников возникла давно [4, 5]. С тех пор как еще в 1939 г. Гриссах выдвинул основные положения о синтезе на базе комплексообразующих веществ ионитов, селективных по отношению к тем или иным ионам металлов, а Скогсайд в 1945 г. получил избирательный к ионам калия ионит — аналог дипикриламида, синтезированы сотни различных комплексообразующих ионообменников, обладающих как индивидуальной, так и групповой селективностью. Состояние исследований в этой области отражено в ряде обзорных статей и монографий [298—303].

Например, А. С. Смирнов и М. М. Блувштейн обнаружили высокую селективность к ионам висмута, свинца и ртути пирогаллолформальдегидной конденсационной смолы [304]. В. А. Клячко [305, 272] конденсацией фенола и фенолсульфокислоты с формальдегидом с включением в матрицу ионита ЭДТА-кислоты, диметилглиоксима или хромотроповой кислоты синтезировал смолы, избирательные по отношению к кальцию, никелю и титану. Другие авторы использовали аналогичный прием — введение в структуру смолы при синтезе комплексообразующих группировок — антрапиловой кислоты и пара-аминофенола, винной, лимонной или салициловой кислоты 3-оксифенилмочевины и многих других веществ — для получения ионитов, селективных к тем или иным ионам [306—309]. Описаны иониты, избирательные по отношению к ионам калия [310], щелочноземельных металлов [311], меди [312], никеля [313], цинка [312], циркония и гафния [314, 315], германия [316], к поливалентным катионам [300—302] и др. Синтезированы смолы, селективно поглощающие фенолы [317], сахара [318], галогенированные органические соединения и соединения с группами SH [319], а также сорбенты с оптически активными группами [320], способные к селективному поглощению составляющих рацемических смесей. Неоднократно исследовались селективные ионообменники на основе

модифицированной целлюлозы [321, 322], полиакриловой и альгиновой кислот [214, 323], хелатные сорбенты на основе сшитых декстранов («сефадексов») [324]. Широкое распространение получили так называемые хелоновые смолы — иониты на основе N -уксусных кислот [303], известны аминокислотные полистирольные иониты [301] и мн. др.

В последнее время большое внимание уделялось также изучению комплексообразующих свойств обычных ионитов — карбоксильных [326—334], фосфорнокислых [335—338] смол, анионитов с различными основными азотсодержащими группами [338—342] и даже в общем универсальных сульфокатионитов [341—343].

Как видно из изложенного, основным принципом синтеза комплексообразующих смол была аналогия между комплексообразующей способностью функциональных групп, присоединенных к матрице, и соответствующими низкомолекулярными веществами. Часто такие смолы рассматривались как материалы, где на инертной матрице зафиксированы хелатообразователи, а свойства хелатных смол — как идентичные свойствам низкомолекулярных аналогов. Однако такой подход надо считать весьма упрощенным, так как обычно существует взаимодействие между хелатообразующими функциональными группами и матрицей ионита, а также и с соседними группировками. В работах Р. Херинга, обобщенных в [303], показано, что только вполне однородные строго монофункциональные хелоновые или иные подобные смолы (и то лишь в определенных условиях) обладают свойствами, подобными их низкомолекулярным аналогам.

Характерной чертой хелатообразующих смол является то, что при образовании комплексов с ионами металлов каркас полимера способен деформироваться, принимая конфигурацию, энергетически выгодную для данного комплекса¹. При этом, по [303], необходимая энергия деформации должна быть или меньше или равна энергии, освобождающейся при комплексообразовании. О способности матриц смол деформироваться при взаимодействии с катионами металлов упоминается и в работах [300, 301].

Как и для других сорбентов, для изучения ионообменных смол применяли различные физические методы — спектроскопию в видимой и инфракрасной областях [335, 337, 338, 340, 344—346], методы ЭПР [343, 347], ЯМР и ПМР [348, 349], γ -резонансную спектроскопию [350, 351] и др. Правда, зачастую эти методы использовали для характеристики функциональных групп смол, их гидратации, а также изменений, происходящих с ними при термическом воздействии, облучении, но много работ посвящено и исследованию различных взаимодействий поглощенных ионов с ионогенными группами смол, в том числе и образующихся при этом комплексов [335, 351, 337, 330, 333, 338, 344—346].

¹ Известно ведь, что в комплексах должны строго соблюдаться геометрия расположения лигандов, сохраняться определенные валентные углы и расстояния между атомами и группами, принимающими участие в координации.

Показано [344—346], что в ИК-спектрах, например карбоксильных смол, в Н-форме обнаруживаются те же характеристические частоты, что и у различных карбоновых кислот [352—354]. Полимерный характер смол обуславливает ряд особенностей их спектров.

Например, наблюдаются более широкие, чем в мономерных соединениях полосы валентных колебаний карбониллов, что относят [345] за счет энергетической неоднородности карбоксильных групп. Наличие широких полос в области, характерной для колебаний ОН димеризованных карбоксилов, интерпретируется [345] как результат существования водородных связей различной силы. Многие полосы, характерные для матрицы смолы, вообще не проявляются на спектрах. Но, в общем, наблюдаемые ИК-спектры подтверждают предполагаемую структуру смол [344—346].

При замещении ионов водорода в карбоксильных группах металлами характеристическая полоса колебаний карбонила карбоксильных групп ($\nu = 1700 \text{ см}^{-1}$) обычно исчезает или ослабляется, но в спектрах появляются полосы, соответствующие симметричным ($\nu = 1400—1300 \text{ см}^{-1}$) и антисимметричным ($1610—1550 \text{ см}^{-1}$) колебаниям карбоксил-иона. По наличию или отсутствию такого эффекта, а также по расщеплению (или отсутствию такового) антисимметричных колебаний судят о характере связи металла с карбоксильной группой, о равноценности или неравноценности связей Me—O и др.

Согласно [353, 354], при образовании комплексов металлов с карбоновыми кислотами в ИК-спектрах растворов или кристаллов наблюдаются изменения частот симметричного и антисимметричного валентных колебаний COOH -группы, при этом частота последнего наиболее чувствительна к изменению природы металла. В работах [355, 356] отмечалась зависимость изменения этой частоты от радиуса иона, его электроотрицательности и других характеристик. В [344] предложено, в частности, рассматривать разность частот симметричных и антисимметричных колебаний ионизированного карбоксила как меру ковалентности связи металл — кислород. Взаимодействие карбоновых кислот с ионами металлов вызывает, конечно, изменения положения и интенсивности и других характеристических полос соответствующих ИК-спектров. При исследовании комплексообразования на полимерных смолах авторы широко пользуются аналогиями с растворимыми комплексами.

Так, в работах [330, 332, 345] найдено, что ИК-спектры карбоксильных смол, замещенных ионами меди, кобальта, никеля, уранила, ртуты и др., значительно отличаются от спектров этих же смол в Н- или Na-формах. При исследовании Cu -замещенных смол обнаружено, в частности, появление в области валентных антисимметричных колебаний карбоксила двух полос, указывающих на два типа связи ионов меди с функциональными группами. При этом полоса 1625 см^{-1} отнесена [345] к более ковалентной связи, а полоса с $\nu = 1570 \text{ см}^{-1}$ — к более ионной. Аналогичные явления обнаружены в спектрах смол, замещенных ионами уранила, индия и др.

[330, 332]. Частоты и интенсивности новых полос были неодинаковыми для отдельных ионов металлов и разных степеней заполнения ионогенных групп смолы. На основании анализа экспериментальных спектров авторы [340, 330, 332, 345] делали выводы о типах и структуре образующихся комплексов. Рассмотрение ИК-спектров подтвердило, в частности, и то, что при комплексообразовании происходят деформации скелета смолы, например связей $—\text{CH}_2—\text{CH}_2—$ [344].

Метод ИК-спектроскопии был использован для изучения образования комплексов при поглощении многозарядных ионов фосфорнокислыми смолами [335, 337, 338], аннионитами [340] и др. В этих и других работах спектральные данные, как правило, обсуждались вместе с результатами, полученными при использовании других методов, и служили в большинстве случаев подтверждением сорбционных и ионообменных данных. Однако, например, в [340] проводились и расчеты моделей комплексов ионов со смолой и показано их соответствие экспериментальным ИК-спектрам.

Прочность комплексов поглощенных ионов со смолой может быть весьма высокой. Например, $K_{\text{обм}}$ некоторых катионов на ионы натрия на комплексообразующих смолах могут достигать 10 в степени нескольких единиц [300, 301]. Логарифмы констант устойчивости комплексов кобальта, никеля, цинка, меди со смолой дауэкс-1 составляют, по [325], величины порядка 7,2—10,5, соответственно, ионов меди, цинка, уранила с карбоксильными смолами типа СГ-1, КБ-4 2—3 [329, 331] и др.

Комплексообразующие смолы, особенно с узкой направленной селективностью, используют для избирательного выделения и разделения компонентов, способность к которым определяется различиями в устойчивости соответствующих комплексов с отдельными ионами металлов. К недостаткам комплексообразующих смол можно отнести сложность их синтеза и вытекающую из этого высокую стоимость, возможность загрязнения разделяемых смесей органическими примесями (мономерами), трудность регенерации. Лишь некоторые из многих десятков описанных в литературе высокоселективных смол выпускаются промышленностью (например, дауэкс-1).

Сложное строение углеродной подложки, наличие на поверхности разнообразных функциональных групп¹, способность к легкому перемещению электронов по цепи полисопряжения и другие свойства обуславливают своеобразие адсорбционного и ионообменного поведения ОУ, но, естественно, весьма затрудняют количественную трактовку поверхностных реакций комплексообразования.

От растворимых комплексообразующих веществ и специально синтезированных комплексообразующих смол окисленный уголь отличается тем, что из-за жесткости структуры здесь маловероятны

¹ Даже вполне идентичные по химическому составу и строению группы могут проявлять различную способность к кислотной диссоциации, зависящую от их взаимного расположения, местонахождения в разных по величине, а следовательно и отличающихся по величинам адсорбционных потенциалов, порах.

сколько-нибудь значительные деформации поверхностной системы конденсированных ароматических колец и изменения геометрического расположения функциональных групп. Еще одним фактором, обуславливающим своеобразие поверхностного комплексообразования на ОУ, может быть то, что среди полидисперсной пористой структуры этого сорбента могут найтись поры, по своим размерам наилучшим образом соответствующие размерам поглощаемых ионов (особо активные центры). Это создает возможность дополнительного выигрыша энергии при соответствующих взаимодействиях (аналогично [357]).

О существовании на поверхности ОУ комплексов с различной прочностью связи металл — функциональная группа угля свидетельствуют приведенные выше сорбционные и ионообменные данные. Качественным подтверждением этого могут служить также данные ИК-спектроскопических измерений. На рис. 26 приведены участки ИК-спектров $\text{FOU}_{\text{возд}}$ и его Na-, Ca- и Cu-замещенных форм в области 1800—1300, 1100—900 и 800—500 см^{-1} . Как упоминалось выше, в спектрах комплексов с участием карбоксильных групп (в том числе и на карбоксильных смолах) наиболее характерные изменения частот, связанные с ионизацией COOH -групп и замещением ионов водорода металлами, наблюдаются в области валентных колебаний карбоксил-иона. При этом даже в сложных комплексах с полидентатными лигандами оказывается возможным различить ионизированные и неионизированные группы. Согласно [354], если для растворенных комплексов полоса валентных колебаний неионизированной и некоординированной группы COOH лежит в области 1750—1700 см^{-1} , то для координированной — она смещается в область 1650—1590 см^{-1} , а для свободной ионизированной — еще в более низкочастотную — 1630—1575 см^{-1} . При этом положение соответствующих полос существенно зависит от природы металла.

В ИК-спектрах ОУ, ионы водорода карбоксильных и других протоногенных групп которого замещены катионами металлов, тоже наблюдается изменение положения и интенсивности полос, однако оно не столь четко выражено, как в карбоксильных смолах (см. выше), не говоря уже о спектрах растворимых или кристаллических комплексов.

По всей видимости, это связано, с одной стороны, со сложным характером поверхности окисленных углей, наличием на них разнообразных углерод — углеродных, углерод — водородных и кислород — углеродных группировок (что может вызывать наложение полос колебаний), а также с большим поглощением инфракрасного излучения углеродным скелетом.

Как следует из рис. 26, полоса валентных колебаний карбоксильных групп катионзамещенных образцов смещается в более низкочастотную область, что свидетельствует об ионизации карбоксильных групп.

В спектре исходной (Н-) формы ОУ имеется широкая полоса с максимумом при 1580 см^{-1} , обусловленная, как уже упоминалось колебаниями связанных карбонил-групп [173]. В этой же области следовало

ожидать появления полосы антисимметричного колебания ионизированного или координационно связанного карбоксила [344, 354]. Однако из-за большой интенсивности полосы 1580 см^{-1} , обусловленной группировками, очевидно, присутствующими и в Н- и в Ме-формах ОУ, появление новых колебаний в Ме-формах приводит лишь к небольшому смещению полосы в Na-форме, более сильному смещению в спектрах Ca-формы и к расщеплению в спектрах Cu-формы (рис. 26).

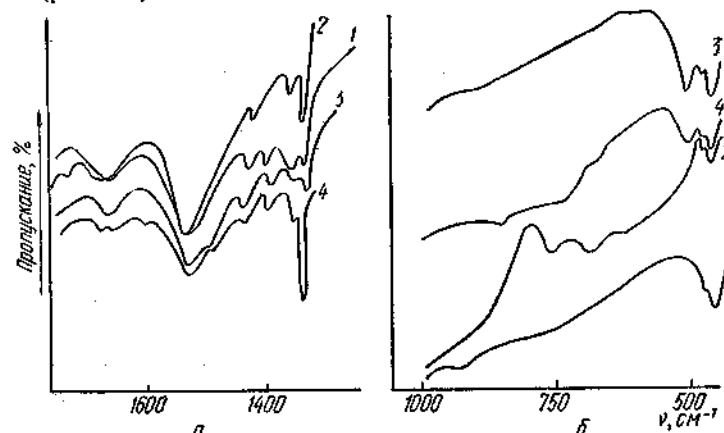


Рис. 26. ИК-спектры окисленного угля ($\text{FOU}_{\text{возд}}$) в Н- (1), Na- (2), Ca- (3) и Cu-формах (4).

По всей видимости, такие изменения в спектрах Cu-формы обусловлены координационным связыванием Cu^{2+} -ионов с карбоксильными группами. Вероятно, полосу с $\nu = 1700 \text{ см}^{-1}$ можно отнести, аналогично [344, 345], к более ковалентной связи, а с $\nu = 1570 \text{ см}^{-1}$ — к более ионной.

Неодинаково положение полос в спектрах Н- и Ме-замещенных форм и в области частот 1500—1400 см^{-1} , а также при 1300—1100 см^{-1} (области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилах и деформационных колебаний OH в тех же группах [354]). Сильно зависят от природы замещающих ионов также колебания в области 800—500 см^{-1} . Согласно [354], колебания при $\nu = 900\text{—}800 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, около 800 см^{-1} часто лежат также и полосы связей $\text{Me}=\text{O}$ (валентные колебания) в комплексах с дикарбоновыми кислотами, полосы при $\nu = 440\text{—}520 \text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями карбоксил-групп в циклах в таких же комплексах [354].

Как видно из полученных данных, по ИК-спектрам окисленных углей и их катионзамещенных форм можно, хотя и качественно, но с достаточными основаниями, судить о том, что отдельные ионы координационно связываются с функциональными группами ОУ, и эти связи существенно зависят от природы замещающего металла.

Однако каких-либо количественных закономерностей из таких спектральных данных выводить, по-видимому, и не следует из-за сложности строения поверхности рассматриваемых сорбентов, возможности влияния на вид и интенсивность спектральных характеристик различных факторов, в том числе и условий измерения.

Описан ряд способов исследования устойчивости комплексов ионов с ионитами. Для оценки относительной прочности связей

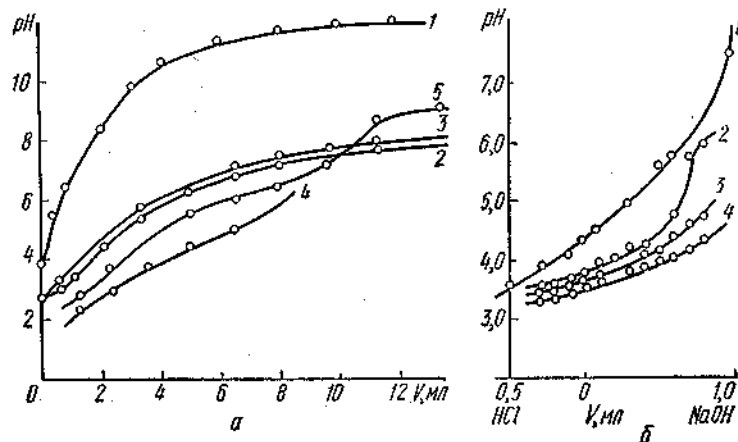


Рис. 27. Кривые титрования окисленного угля ФОУ вод:

а — растворами NaOH (1), Ca(OH)₂ (2), Ba(OH)₂ (3) и в присутствии ионов никеля (4) и цинка (5) и б — в отсутствие ионов меди (1) и в присутствии 0,013 (2), 0,025 (3) и 0,050 г-ион/л ионов меди (4) [352].

Me²⁺ — ионит Херинг [303] предлагает определять рН-потенциометрические кривые титрования (как это делается для обычных растворимых мономерных комплексов). С этой целью находят величины рН после установления равновесия при контакте ионита с раствором щелочи в отсутствие и в присутствии ионов-комплексобразователей. Относительное положение этих кривых дает возможность судить о прочности связи изучаемых ионов с ионитом. Это сравнение можно проводить только в кислой среде, так как для большинства металлов вследствие образования нерастворимых гидроокисей таким способом можно определять только части кривых титрования.

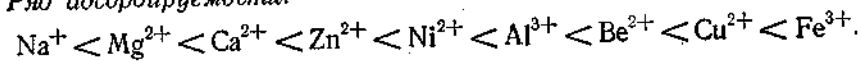
рН-Потенциометрическое титрование применяли для характеристики прочности комплексов ион — ионит и во многих других работах. При этом по потенциометрическим и сорбционным данным с применением тех или иных допущений оценивали константы устойчивости комплексов и судили об их составе [335, 329—333 и др.]. Делались попытки оценки ступенчатых констант с использованием модифицированного метода Бьеррума, широко используемого в химии низкомолекулярных комплексов [326, 328].

В [91, 358] была предпринята попытка оценки устойчивости поверхностных комплексов сорбированных металлов с ОУ.

На рис. 27 приведены кривые титрования ОУ растворами гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов, а также NaOH в присутствии комплексообразующих ионов — Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ и др. Как следует из этих данных, кривые нейтрализации в присутствии ионов-комплексобразователей лежат существенно ниже соответствующих кривых для щелочных металлов. Относительное положение кривых соответствует приведенным выше (стр. 52) рядам, характеризующим прочность связи поглощенных ионов с окисленным углем. Интересно отметить и то, что кривые, определенные в присутствии разных количеств ионов меди, не совпадают (рис. 27, б). Это подтверждает высказанное выше положение о том, что ионы одного и того же сорта связываются ОУ по-разному в зависимости от того, с какими именно группами прошло комплексообразование. При повышении степени заполнения увеличивается вероятность вступления в реакцию комплексообразования менее диссоциированных групп и образования более прочных комплексов.

Можно отметить также и то, что, хотя низкомолекулярные комплексы соответствующих ионов с карбоновыми кислотами, оксикислотами и другими соединениями, содержащими связи Me—O—C, могут рассматриваться по указанным выше причинам лишь как довольно отдаленные аналоги комплексов Me²⁺—ОУ, все же имеется хорошее соответствие устойчивости таких комплексов и рядов адсорбируемости (K_{обм}) на окисленном угле.

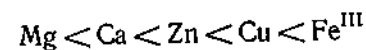
Ряд адсорбируемости:



Ряды устойчивости комплексов, по [359]:
ацетатных



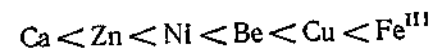
тарtratных



цитратных



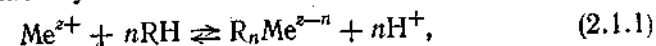
малонатных



салицилатных



При расчете условных констант нестойкости поверхностных комплексов окисленного угля в [91] исходили из следующих соображений. Реакцию комплексообразования катиона металла с Н-формой окисленного угля в общем виде можно записать так:

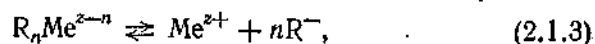


где n — число функциональных групп (лигандов), взаимодействующих с одним ионом металла, а z — заряд иона-комплексобразователя.

Константа равновесия такой реакции

$$K_{\text{равн}} = \frac{[R_n \text{Me}^{z-n}] [H^+]^n}{[Me^{z+}] [RH]^n} \quad (2.1.2)$$

Распад поверхностного комплекса с углем будет идти по реакции¹



а общая константа нестойкости комплекса

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Me^{z+}] [R^-]^n}{[R_n \text{Me}^{z-n}]} \quad (2.1.4)$$

В этих уравнениях $[RH]$ — общая концентрация функциональных групп на поверхности, $[R^-]$ — количество диссоциированных групп, $[R_n \text{Me}^{z-n}]$ — количество закомплексованных, а $[Me^z]$ — незакомплексованных ионов.

На общее положение равновесия, естественно, будет оказывать влияние и диссоциация протоногенных групп, определяемая соответствующей $K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] [R^-]}{[HR]}$. Нетрудно убедиться, что с учетом всех этих процессов для расчета константы нестойкости поверхностного комплекса можно записать

$$K_{\text{нест}} = \frac{K_{\text{дис}}^n}{K_{\text{равн}}} \quad (2.1.5)$$

Для определения константы равновесия поверхностного комплексобразования по уравнению (2.1.5) надо знать среднее число (n) лигандов (функциональных групп), реагирующих с одним ионом металла. Если в качестве первого приближения принять, что поверхностные комплексы на окисленном угле образуются по типу хелатов и с каждым ионом металла взаимодействует z поверхностных кислотных групп, то константу равновесия комплексобразования можно приравнять константе обмена

$$K_{\text{Me}^{z+} \rightarrow \text{H}^+} = \frac{[R_z \text{Me}] [H^+]}{[RH]^z [Me^{z+}]} \quad (2.1.6)$$

Тогда константа нестойкости Me^{z+} —ОУ будет равна

$$K_{\text{нест}} = \frac{K_{\text{дис}}^z}{K_{\text{обм}}} \quad (2.1.7)$$

¹ Фактически на поверхности окисленного угля, как и в растворах, очевидно, идет ступенчатая диссоциация комплекса, однако здесь рассматривается только суммарное равновесие.

Учитывая широкую полифункциональность окисленного угля, можно полагать, что такой способ вычисления $K_{\text{нест}}$ поверхностных комплексов будет достаточно правильным только при условии, если $K_{\text{дис}}$ и $K_{\text{обм}}$ определять при одном и том же значении pH и одинаковых степенях заполнения.

Таблица 21. Константы нестойкости поверхностных комплексов Me^{z+} — уголь [91]

Фенолформальдегидный уголь, окисленный воздухом			Уголь БАН, окисленный воздухом		
Me^{z+}	pH	Константа нестойкости	Me^{z+}	pH	Константа нестойкости
Na^+	2,7	3,2	Na^+	3,5	1,9
Na^+	6,0	4,0	Na^+	5,0	2,1
Ca^{2+}	2,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	Na^+	8,0	2,8
Ca^{2+}	3,4	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Cs^+	3,4	1,0
Ca^{2+}	5,3	$6,7 \cdot 10^{-4}$	Cs^+	5,0	1,2
Sr^{2+}	2,5	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Cs^+	8,0	2,8
Sr^{2+}	4,0	$7,2 \cdot 10^{-4}$	Ca^{2+}	3,5	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Cd^{2+}	3,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Ca^{2+}	5,0	$5,3 \cdot 10^{-6}$
Cd^{2+}	4,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Ca^{2+}	8,0	$1,9 \cdot 10^{-8}$
Ni^{2+}	3,7	$8,2 \cdot 10^{-3}$	Ca^{2+}	10,0	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Ni^{2+}	4,8	$5,9 \cdot 10^{-4}$	Sr^{2+}	4,0	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al^{3+}	2,4	$8,5 \cdot 10^{-4}$	Sr^{2+}	5,0	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Al^{3+}	3,7	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Sr^{2+}	8,0	$1,9 \cdot 10^{-8}$
La^{3+}	1,9	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Sr^{2+}	10,0	$2,5 \cdot 10^{-9}$
La^{3+}	3,2	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Ba^{2+}	4,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$
La^{3+}	5,3	$1,1 \cdot 10^{-9}$	Ba^{2+}	5,0	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Sc^{3+}	2,0	$3,1 \cdot 10^{-6}$	Ba^{2+}	8,0	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Fe^{3+}	2,0	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Ba^{2+}	9,0	$3,1 \cdot 10^{-9}$

Расчет условных констант нестойкости ПК Me^{z+} — ОУ показал (табл. 21), что катионы щелочных металлов, действительно, не образуют при сорбции ОУ недиссоциированных поверхностных соединений; двухзарядные ионы щелочноземельных металлов дают довольно прочные комплексы с константами нестойкости в интервале pH 2—10 от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-9}$. Как и у аналогичных растворимых комплексов со связью $\text{Me}-\text{O}-\text{C}$, устойчивость поверхностных комплексов растет с увеличением pH (табл. 21). Железо (III) и редкоземельные элементы образуют весьма прочные поверхностные комплексы с $K_{\text{нест}} = 10^{-7}$ — 10^{-10} даже в кислой среде.

Обращает на себя внимание тот факт, что $K_{\text{нест}}$ поверхностных комплексов отдельных ионов в одинаковых условиях сильно различаются между собой. Сравнение с аналогичными данными для комплексов ионов с карбоксильными смолами [326, 321] показывает, что устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов

с ОУ выше, а различия между $K_{\text{нест}}$ обычно более значительны. Все это и служит, очевидно, основной причиной высокой селективности окисленных углей. Хорошо известно, что с увеличением pH повышается не только емкость угля по различным катионам (рис. 14), но и способность к извлечению примесей из концентрированных растворов электролитов. Это видно, например, из рис. 28, где приведены выходные кривые и величины сорбции окисленным углем ионов

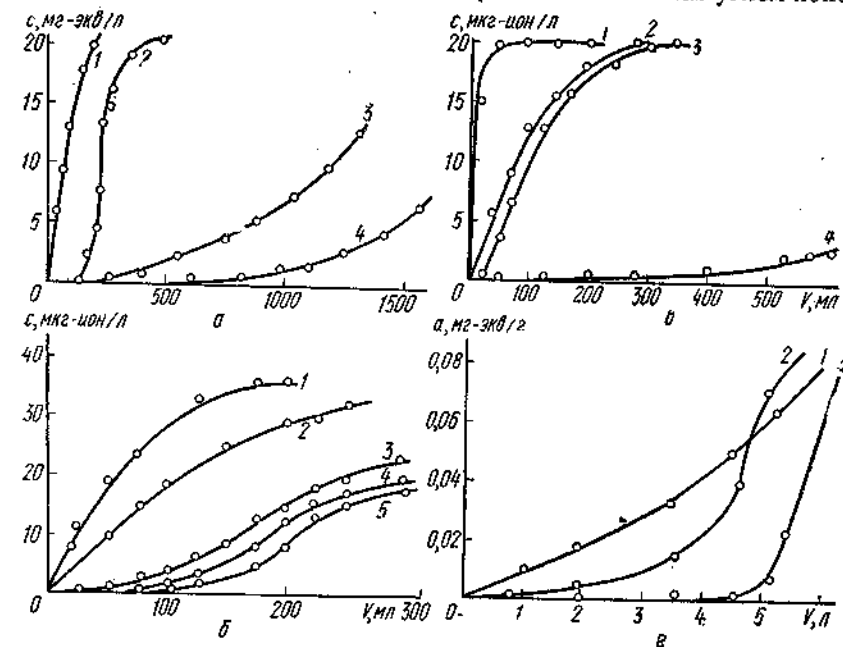


Рис. 28. Выходные кривые сорбции:

а — примесь кальция из раствора NaCl на БАУ_{0.возд} при pH 2 (1), 5 (2), 8,5 (3) и 12 (4); б — никеля и в — кобальта из фосфатных растворов при pH равном 2 (1), 4 (2), 7 (3), 9 (4) и 11 (5); г — железа (III) из растворов молибдата аммония при значениях pH 5 (1), 8 (2), 12 (3), 1 (4).

кальция из раствора NaCl, Co и Ni из NaH_2PO_4 , железа (III) из раствора молибдата аммония при различных значениях pH. Такое явление обусловлено, очевидно, не только увеличением общей обменной емкости окисленного угля с возрастанием pH, но и, главным образом, тем, что с повышением pH увеличивается прочность связи Me^{z+} — ОУ в поверхностных комплексах.

Таким образом, при сорбции микропримесей в щелочной среде может происходить процесс, в какой-то мере аналогичный растворению гидроокисей в присутствии веществ, образующих прочные комплексы с соответствующими катионами металлов, т. е. сорбция примесей обусловлена тем, что связь Me^{z+} — ОУ оказывается более прочной, чем Me^{z+} — анион комплексобразующего вещества или Me^{z+} — гидроксил.

Из изложенного следует, что катионный обмен на окисленных углях сопровождается во многих случаях образованием поверхностных комплексов с функциональными группами ОУ. Оценка прочности таких комплексов показала, что их устойчивость для отдельных катионов высока и весьма различна, что и является основной причиной высокой селективности ОУ и обуславливает особенности их ионообменного поведения.

2.2. Поверхностные реакции при сорбции некоторых ионов окисленными углями

Выше описано ионообменное поглощение катионов окисленным углем. Во многих работах изучалась также сорбция обычным активным углем (АУ) — анионитом ионов металлов различной природы как щелочных и щелочноземельных [62, 63, 105, 360, 361], так и таких как медь [360, 362, 363 и др.], серебро [62, 63, 364—366, 360, 362, 297, 298], золото [62, 63, 66, 365—369], цинк [360, 370—374], кадмий [360, 370—372], ртуть [62, 63, 366, 360, 262], галлий [375], индий [373], церий [376], лантан [377], таллий [378, 379], германий [380—382], олово [383, 384], свинец [371—374, 384, 385], торий [386, 387], висмут [384, 385, 388], ниобий [389], молибден [390—392, 261], уран [387, 393—395, 371, 372], железо [62, 63, 366, 387, 371, 363, 370, 377, 375 и др.], кобальт [360, 363, 370, 372, 377, 396], никель [360, 363, 370, 396], рений [379] и др. Сорбцию исследовали как из растворов простых солей, так и различных комплексных соединений [360, 386, 393, 387, 376, 370 и др.], а также в сложных смесях.

Показано, что при контакте растворов электролитов с углеродными сорбентами — обычным углем (АУ) — анионитом или с окисленным (ОУ) — катионитом обычно происходит обмен ионов [66, 397, 386, 370, 394, 389, 361—363, 371, 262 и др.]. Он наблюдается в растворах как сильных, так и слабых электролитов [397—399, 361], причем не только в воде, но и в водно-органических смесях [66, 387, 252, 254]. Все же, как отмечалось в [66, 398, 399, 361 и др.], чисто ионообменные взаимодействия с углеродной поверхностью характерны лишь для ограниченного круга ионов и в довольно разбавленных растворах. Анализ многих данных показывает, что кроме ионного обмена и часто сопровождающего его комплексобразования с функциональными группами (см. выше) возможны еще и другие взаимодействия ионов с АУ и ОУ. Так, некоторые ионы могут почти одинаково хорошо поглощаться активными углями с различной природой поверхности и, следовательно, противоположными ионообменными функциями, т. е. независимо от знака заряда поверхности и наличия на ней тех или иных функциональных групп. Например, обычный положительно заряженный уголь анионообменник (АУ) может поглощать катионы тяжелых металлов — меди, ртути, серебра, золота из весьма разбавленных растворов, а из более концентрированных (0,05—0,1-н. и выше) — даже катионы

щелочных металлов Rb^+ и Cs^+ [399]. Аналогично некоторые анионы, например Br^- и I^- , поглощаются отрицательно заряженным водородным углем с катионообменными свойствами, а также окисленным в больших, чем это следует из химической неоднородности его поверхности, количествах.

Способность к такой, не зависящей от знака заряда поверхности «специфической»¹ (сверхэквивалентной) [400] сорбции обычно связывают с поляризуемостью [66, 362, 297] или поверхностной активностью [361] поглощаемых ионов. Будучи сорбированы углем, такие ионы притягивают потом из раствора эквивалентное количество ионов противоположного знака, что создает впечатление сорбции целых молекул. Такую сорбцию называют еще «квазимолекулярной».

Истинно молекулярную сорбцию отличает поглощение веществ в виде целых молекул, поэтому она, естественно, характерна для веществ, слабо или вовсе не диссоциирующих на ионы. Молекулярная сорбция обусловлена главным образом ван-дер-ваальсовыми силами, хотя часто при этом могут проявляться и химические взаимодействия, особенно для молекул, склонных к поляризации. Закономерности молекулярной сорбции на активных углях подробно рассмотрены во многих опытах и обобщены в [401].

На поверхности активного угля — анионообменника, не имеющего функциональных групп, поглощение катионов тяжелых металлов, в частности ионов серебра, в работе [297] рассматривается как образование поверхностных комплексов донорно-акцепторного типа, в которых π -электроны поверхностных графитоподобных сеток кристаллитов смещены на вакантные орбитали ионов металла. При этом развивается мысль о том, что вследствие увеличения поверхностной концентрации электроноакцепторных атомов кислорода на окисленных углях взаимодействие π -систем электронов угля с катионами серебра слабее, чем на АУ, но может быть более прочным, чем связь между этими ионами и кислыми функциональными группами ОУ [297].

Таким образом, поглощение электролитов активными углями часто представляет собой сложный процесс. Поскольку пока нет прямых экспериментальных методов, позволяющих судить о состоянии сорбированных веществ непосредственно в поверхностном слое углей, о механизме поглощения обычно судят косвенно — по измене-

¹ Термин «специфическая сорбция» был предложен еще Штерном и употреблялся во многих работах [66, 362, 402, 297 и др.] для описания сорбции на различных границах раздела фаз, например, при поглощении на платине и других металлах. По Штерну, специфической следует называть сорбцию ионов, вызванную неэлектростатическими (ковалентными, ван-дер-ваальсовыми) силами притяжения, действующими в пределах одного молекулярного слоя. В этом же смысле понятие о специфической сорбции будет использоваться и в дальнейшем. Термин этот, правда, неоднозначен. Во-первых, он может характеризовать весьма различные механизмы. Кроме того, в некоторых работах как «специфическую» обозначают селективную сорбцию на специально сформированных — специфических — сорбентах [403].

нием, происходящим в растворе после контакта с углями, а также по характеру десорбции с поверхности.

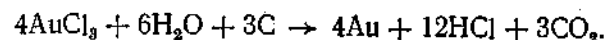
При этом при поглощении ионов из растворов путем обмена с ионами внешней обкладки двойного электрического слоя (на АУ) или поверхностных функциональных групп (на ОУ) в отсутствие побочных процессов обычно наблюдается эквивалентность между сорбцией иона и выделением либо OH^- (АУ), либо H^+ (ОУ) ионов в раствор. Ионообменно сорбированные компоненты не удаляются с поверхности углей при промывке последних неэлектролитами или поверхностно-активными веществами; для их десорбции пригодны только растворы электролитов (кислот, щелочей, солей). Десорбция же специфически (квазимолекулярно) сорбированных электролитов часто легко осуществляется неэлектролитами — водой, водно-органическими смесями, а также растворами кислот.

Для суждения о механизме сорбции отдельных веществ часто сравнивают сорбцию их на углях с разной химической природой поверхности (АУ и ОУ). В работах [81, 404] проводилось сопоставление сорбции в воздухе и в вакууме, в [386, 398, 399, 363, 370] для определения доли ионного обмена при поглощении разнообразных электролитов был успешно применен метод перемены газовой атмосферы при сорбции на платинированном угле.

Как упоминалось, взаимодействие электролитов с активными углями не ограничивается только адсорбцией, а сопровождается различными химическими процессами, приводящими к превращению сорбированных веществ и иногда изменяющими свойства самого угля. Так, в частности, наблюдавшееся многими авторами поглощение АУ катионов металлов и исчезновение из раствора катионов и анионов соответствующих солей в эквивалентных количествах не всегда свидетельствует о специфическом характере сорбции. Такое явление может наблюдаться не только благодаря истинной сорбции, но и за счет побочных процессов — например, из-за образования труднорастворимых основных солей, гидроокисей, карбонатов, оседающих в порах угля, вследствие взаимодействия с переходящими в раствор при поглощении анионов OH^- -ионами двойного слоя или с углекислым газом, всегда присутствующим на поверхности АУ. Такая «сорбция», как показано в работах [66, 362, 363, 370], легко ликвидируется при проведении опытов в кислой среде или на обезгаженном угле.

В присутствии активных углей часто наблюдаются окислительно-восстановительные процессы. Способность активных углей восстанавливать различные вещества и ионы (например, переходных и других металлов) известна давно. Еще Авери [405], Бартелл и Миллер [62, 63, 356], а затем другие авторы [406, 407, 364, 362, 408—413] показали, что ионы золота, серебра, ртути при контакте с активными углями могут восстанавливаться до ионов с низшей валентностью или даже до металлического состояния. В работах [69, 412—414] описано восстановление при сорбции на угле различных неорганических ($NaNO_3$, $NaAsO_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$ и др.) и органических

(фенолы и др.) соединений, кислорода из водных растворов [415]. При этом процесс может происходить по чисто электронному механизму, как, например, по [410], при восстановлении на АУ ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} . В других случаях (при взаимодействии с более сильными окислителями — Au^{3+} , Ag^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- и др.) происходит хемосорбционное окисление угля, уголь окисляется до различных поверхностных окислов или даже до фазовых — CO и CO_2 . В таких случаях восстановление обычно сопровождается значительным подкислением раствора. Процесс проходит, например, по схеме [406, 63, 66, 362]:



Электронообменные свойства углей весьма сильно зависят от химической природы их поверхности. В работах разных авторов [86, 41, 411] электронообменная способность АУ связывается с наличием на их поверхности определенных редокс-групп. Так, в частности, Н. Н. Масютин [411] исследовал окисление-восстановление в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ на различных углях и определял при этом изменение содержания на поверхности АУ альдегидных, хинонных, перекисных и других групп. На основании этих опытов он пришел к выводу, что в реакции восстановления ионов железа (III) принимают участие альдегидные и спиртовые группы, а также поверхностные атомы углерода, а ионы железа (II) окисляются перекисными и хинонными группами.

Е. С. Мацкевич и сотрудники [410] установили четкую связь между функцией угля как кислородного электрода и способностью его восстанавливать находящиеся в растворе ионы-окислители. Эти авторы показали, в частности, что восстановительная способность угля закономерно снижается по мере окисления его поверхности. Это явление связано с возникновением на границе раздела уголь — раствор значительного дипольного скачка потенциала $\text{C}^+ - \text{O}^-$ [96], увеличивающего работу выхода электрона из угля [409, 110]. Согласно [408, 410, 109], величина этого скачка потенциала определяет глубину и направление всех процессов, связанных с переносом электронов от угля к адсорбированному на его поверхности или находящимся в растворе частицам.

Хотя ОУ, согласно описанным представлениям [410, 189], является намного менее энергичным восстановителем, чем АУ, изучение его электронообменных свойств имеет большое значение не только с точки зрения теории, но и потому, что эти сорбенты часто используются для извлечения примесей переходных металлов. Последние часто обладают переменной валентностью и могут изменять свое состояние при контакте с углями, а сорбируемость различных валентных форм обычно неодинакова.

В целом следует подчеркнуть, что чисто ионообменные взаимодействия более характерны для ОУ, благодаря наличию на его поверхности большого количества реальных кислотных функциональ-

ных групп, обеспечивающих высокую катионообменную емкость. Однако и на ОУ помимо простого ионного обмена возможны и другие поверхностные реакции с поглощаемыми ионами — образование поверхностных комплексов (ПК), гидролиз, сверхэквивалентное поглощение катионов, сорбция анионов, окисление — восстановление и др.

Так, в частности, обнаружено [392, 261, 416], что ОУ может селективно поглощать микропримеси некоторых элементов, находя-

Таблица 22. Сорбция молибдена и ванадия из водных растворов и из концентрированных растворов NaCl и NaNO_3 активными углями

Уголь	Исходная смесь (водные растворы)	ДОЕ, мг/л	
		до проскака	до 0,1 исходного содержания
БАУ активированный	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	6,52	12,48
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NaCl}$	2,73	7,12
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_3$	2,60	6,80
	NaVO_3	4,18	5,10
	$\text{NaVO}_3 + \text{NaCl}$	1,93	2,70
	VOCl_3	1,53	1,98
ВАУ о.вод.	$\text{VOCl}_3 + \text{NaCl}$	1,12	1,88
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	6,20	12,5
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NaCl}$	6,20	13,0
	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_3$	6,30	12,8
	$\text{MoCl}_5 + \text{NaCl}$	2,50	4,10
	NaVO_3	3,20	4,90
	$\text{NaVO}_3 + \text{NaCl}$	3,18	4,98
	$\text{NaVO}_3 + \text{NaNO}_3$	3,35	5,12
	VOCl_3	2,80	4,88
	$\text{VOCl}_3 + \text{NaCl}$	2,88	5,15

щихся в растворе в виде анионов. Это явление было найдено при изучении поглощения углями ионов молибдена и ванадия из водных растворов их солей, а также примесей этих элементов из концентрированных растворов NaCl и NaNO_3 .

В работах [390—392] показано, что ионы молибдена (VI) и ванадия (V) из водных растворов хорошо поглощаются анионообменными смолами и АУ — анионообменниками с развитой пористой структурой. Исследования показали, однако, что присутствие конкурирующих ионов (при сорбции из смесей) сильно снижает поглощательную способность АУ и анионообменных смол (табл. 22, [392]). При этом обнаружен и несколько удивительный факт. Оказалось, что если в качестве сорбента использовать ОУ (катионообменник), то поглощение ионов молибдена и ванадия идет одинаково хорошо и в присутствии и в отсутствие макрокомпонента и даже практически не зависит от концентрации основного вещества (рис. 29, [392]); эффективная сорбция наблюдалась и тогда, когда названные

примеси вводились в растворы в катионной форме (Mo^V , VO_2^+ , VO_2^{2+}) и когда в анионной (MoO_4^{2-} , VO_3^-).

В работах [392, 416] подробно изучен механизм сорбции этих ионов как на различных окисленных, так и, для сравнения, на активированных углях и анионообменных смолах. При этом было найдено, что во всех случаях поглощение таких ионов лучше идет в интервале $\text{pH} \sim 2-3$ (рис. 29). В данной области, согласно [417, 418], могут существовать и катионы и анионы молибдена и ванадия.

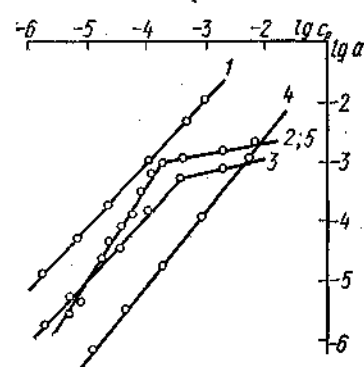
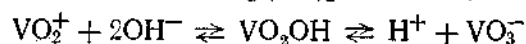
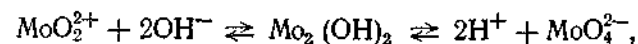


Рис. 29. Изотермы сорбции молибдена (VI) из водного раствора молибдата аммония БАУ_{акт} (1), БАУ_{о.возд} (2), БАУ_{о.ННО₃} и из 26%-ного раствора NaCl БАУ_{акт} (4) и БАУ_{о.возд} (5).

Сопоставление данных показывает, что ОУ лучше других сорбентов могут поглощать ионы молибдена и ванадия и прочнее их удерживают. В результате изучения процессов сорбции и десорбции ионов молибдена и ванадия различными элюентами сделан вывод, что эти элементы поглощаются АУ и ОУ по различным механизмам. При этом АУ сорбируют анионы молибдата и ванадата, а в присутствии ОУ происходит изменение ионного состояния

вследствие сдвига равновесия между катионными и анионными формами, например по схемам:



в сторону образования катионов с последующим избирательным поглощением их ОУ с образованием поверхностных комплексов. Константы ионного обмена, вычисленные в предположении, что молибден (VI) поглощается ОУ преимущественно в виде катионов молибдена MoO_2^{2+} , а ванадий (V) в виде VO_2^+ составляют $K_{\text{MoO}_2^{2+}-\text{H}^+} = 0,1$, $K_{\text{MoO}_2^{2+}-\text{Na}^+} \approx 10^3$, $K_{\text{VO}_2^+-\text{H}^+} = 0,08$, $K_{\text{VO}_2^+-\text{Na}^+} = 340$.

Найдено также, что при взаимодействии ОУ с ионами ванадия (V) в кислой среде значительная часть его восстанавливается до четырехвалентного состояния и поглощается в виде катионов VO^{2+} [416]. С другой стороны, при контакте ОУ с ионами ванадия (IV) последние могут окисляться до V^V .

Показано, что, хотя основная часть поглощенных ионов молибдена может быть относительно легко элюирована с его поверхности (на 60% — водой, на 90—95% растворами кислот и щелочей), но существует определенное небольшое количество, которое удерживается очень прочно. Это явление в [263] связали с полимеризацией

молибдат-ионов в поверхностном слое (в порах). При этом в образующихся полиионов могут участвовать и атомы кислорода поверхностных соединений. При взаимодействии ионов молибдена и ванадия с ОУ кроме ионного обмена может происходить изменение ионного состояния этих элементов за счет сдвига равновесия между различными ионными формами, восстановление до низшей валентности, может наблюдаться также полимеризация в порах сорбента и другие процессы.

Таким образом, на АУ и ОУ при взаимодействии с электролитами могут протекать различные поверхностные реакции — ионный обмен, поверхностное комплексообразование, окисление-восстановление и др. Зная механизмы происходящих явлений, можно управлять практически важными процессами, находить оптимальные условия их протекания.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДНЫХ И КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

3.1. Каталитические свойства углей и природа их поверхности

Развитая пористая структура, химическая и термическая устойчивость, возможность направленного регулирования и изменения химической природы поверхности, высокая электропроводность и другие свойства активных углей обуславливают широкий спектр их каталитического действия и привлекают многочисленных исследователей и практиков.

Первые работы по каталитическому действию углей появились более ста лет назад, когда была показана способность угля каталитически ускорять окисление молекулярным кислородом сероводорода и сернистого газа, спиртов, олефинов и других веществ. С тех пор активированные угли многократно изучались и использовались в качестве катализаторов и носителей катализаторов в разнообразных процессах — окисления, разложения, дегидратации, дегидрирования, гидролиза, этерификации и др. Описанию каталитических свойств углей посвящено много обзоров [419, 420, 41, 15, 109] и оригинальных статей.

Активированные угли могут служить катализаторами реакций как окислительно-восстановительных (электронного типа), так и кислотно-основных, т. е. таких, в механизме которых главную роль играют процессы перехода протонов (ионов) от катализатора к субстрату или наоборот.

Зачастую угли используют в качестве носителей катализаторов разнообразных процессов [421—424].

Необходимо отметить, что более распространенными и изученными являются окислительно-восстановительные процессы, многие из которых уже используются на практике. Наибольшее внимание уделялось исследованию процессов разложения нестойких неорганических кислородных соединений и различных случаев окисления неорганических и органических веществ молекулярным кислородом.

Так, очень большое число работ посвящено исследованию разложения в водных растворах перекиси водорода в присутствии различных углеродных материалов [425—439, 412, 419, 420].

В работах [429, 420] отмечалось также сходство между каталитическим действием угля и специфического фермента каталазы, что

создавало перспективы моделирования ферментативного действия. Кроме этого, уже давно была установлена несомненная связь между каталитической активностью углей в реакции разложения перекиси водорода и их электрохимическим поведением¹ [433, 440, 441], в связи с чем в технике способность разлагать H_2O_2 часто служит критерием оценки применимости тех или иных образцов углей в качестве электродов в химических источниках тока.

В ряде работ [445, 446, 69] изучалось каталитическое разложение на угле тиосульфата натрия и других соединений. В некоторых исследованиях описывалось разложение на угле таких непрочных неорганических соединений, как перманганаты, хроматы, гипохлориты и др. [447, 427, 413, 420, 41, 448]. Однако каталитическое действие угля здесь сомнительно, так как эти соединения — энергичные окислители и взаимодействуют с углем с образованием как поверхностных, так и фазовых окислов углерода — например, CO_2 [420, 414].

Активированные угли ускоряют окисление молекулярным кислородом (воздухом) многих неорганических соединений — солей двухвалентного железа [443, 41], олова [450], желтой кровяной соли [451, 69, 449, 412], аммиака и гидразина [420], окиси азота [453], нитритов [445, 454, 412], соединений четырехвалентной серы (сульфита в сульфат, SO_2 в SO_3) [445, 420, 440, 185, 441] сероводорода [184, 185, 455—461], мышьяковистой кислоты и арсенитов [454, 412, 462—464].

Большое внимание уделялось исследователями и окислению в присутствии активированных углей разнообразных органических соединений [465—475]. Широкую известность получили, в частности, работы Варбурга [465—467], который обнаружил, что многие аминокислоты — глицин, аланин, валин, цистеин, цистин и др. — весьма энергично окисляются кислородом воздуха в присутствии активированного угля, давая те же конечные продукты, которые образуются при протекании аналогичных процессов в живых организмах, т. е. воду, углекислый газ, аммиак и др. При этом были найдены также и ингибиторы процесса, аналогичные ядам, тормозящим окисление продуктов распада в живых организмах (например, цианиды). На основании подробных исследований Варбург рассматривал активные угли в качестве простых и удобных моделей дыхательных ферментов. Вслед за его работами активный уголь использовали для моделирования и различных других ферментов — каталазы [429, 420], пероксидазы [472, 429], уриказы [475] и др.

Много работ посвящено исследованию окисления других органических веществ — многих кислот [465—468, 476, 66, 420], в том числе и биологически важных — аскорбиновой [473] и мочевой кислот и ее солей [471, 475], гидрохинона [412], фенилтиомочевины, камфоры, органических оснований и пр.

¹ Связь между каталитической активностью и электрохимическими свойствами углей отмечалась и при исследовании других реакций (например, [442—444]).

Способность к окислению в присутствии АУ различных органических кислот весьма неодинакова. При этом легко окисляются молекулярным кислородом муравьиная кислота [466, 420], а также такие двухосновные кислоты, как щавелевая [466, 467, 476, 420], малоновая и др. [476]. Однако предельные одноосновные кислоты (кроме муравьиной), а также оксикислоты (молочная, яблочная) устойчивы к действию кислорода [466, 467, 476].

Было найдено также, что в присутствии активных углей происходит окисление молекулярным кислородом углеводов — кумола [477, 478], *о*-ксилола [479] и др. При этом в последнем случае активный уголь проявляет свойства весьма эффективного и селективного катализатора — в результате реакции избирательно (на 60—80%) образуется фталевый ангидрид.

В [480—483] описано каталитическое действие углей в реакциях взаимодействия брома и йода с водородом с образованием соответствующих галогеноводородов. Угольные катализаторы с успехом применяли для каталитического дегидрохлорирования хлорэтанов [484—486], гидрохлорирования ацетилена [487], гидрирования циклопентеновых углеводов [422, 423] и др.

Приведенные примеры наглядно показывают широкий диапазон возможностей использования каталитических свойств активных углей для ускорения самых разнообразных реакций, из чего вытекает и интерес к детальному изучению основных причин и факторов, определяющих каталитическую активность углеродных тел, и механизма их действия. При оценке теоретической и практической важности подобных исследований следует иметь в виду и то, что, как неоднократно подчеркивал в своих работах Д. Н. Стражеско, каталитическое действие углей часто совсем не учитывается при разнообразных широких использованиях активных углей в сорбционных процессах. Между тем окисление или другие превращения веществ на поверхности углей часто сильно затрудняют его использование. Особенно важно учитывать возможность каталитического действия угля в связи с расширившимися в последнее время его биологическими и медицинскими применениями, например для консервирования крови и для непосредственной очистки крови (лимфы, спинномозговой жидкости) в живых организмах — в процессах гемо- (лимфо)сорбции [488, 489].

Для объяснения причин разнообразного каталитического действия углей выдвигались различные предположения. Авторы работ [466, 476, 475] вообще считали, что ускоряющее действие на протекание реакций оказывают не сами угли, а присутствующие в них примеси (например, железа, азота, серы и др.). Во многих (особенно ранних) работах в качестве катализаторов использовали неочищенные или недостаточно очищенные угли, содержащие различные примеси, которые, естественно, могли маскировать свойства угля и служить причиной может быть и интересных, но не всегда воспроизводимых эффектов. Хотя, как показано далее, инородные

центры (примеси) на углеродной поверхности действительно оказывают существенное влияние на каталитические свойства, но и совершенно чистые беззольные угли проявляют в ряде случаев высокую каталитическую активность [429, 464 и др.].

Поскольку активированный уголь известен как высокопористый адсорбент, во многих исследованиях предпринимались попытки связать его каталитическое действие с адсорбционной способностью, величинами удельной поверхности, пористой структурой [420, 451, 412, 426, 464, 490]. При этом оказалось, однако, что, хотя такая связь, естественно, и существует, но она весьма не проста. Так, например, было показано, что нет какого-либо соответствия между размерами общей адсорбирующей поверхности АУ и их способностью катализировать разложение перекиси водорода [426, 429, 420], окисление аминокислот [491], гидрохинона [412], сероводорода [492] и других веществ. Это объясняли тем, что каталитические превращения происходят лишь на небольшой части поверхности активного угля. При этом, например, в работе [492] найдено, что способность различных углей ускорять окисление сероводорода прямо пропорциональна количеству в образцах пор с размерами 35—80 Å (3—8% общей поверхности).

Аналогичные результаты получены и в других работах. Так, Бринкман [420], например, считал, что в катализе разложения перекиси водорода участвует около 1% активных центров углей. Согласно [493], каталитическая реакция дегидратации спиртов происходит на 2% поверхности. Д. Н. Стражеско и др. [490] установили, что при парофазном синтезе бутилацетата в катализе участвует в зависимости от условий 2,4—4,6% общей поверхности угля. На основании анализа собственных и литературных данных эти авторы пришли к выводу о том, что оптимальной для использования углей в качестве катализаторов и носителей катализаторов является структура, содержащая достаточное количество мелких переходных пор с радиусами 20—50 Å.

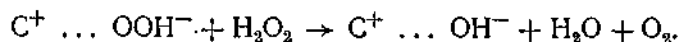
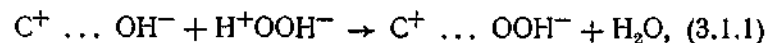
Несмотря на важную роль в катализе состава углей, их пористой структуры или отдельных ее элементов, способности превращающихся веществ адсорбироваться углями, все же разбора этих факторов недостаточно для суждения о причинах эффективного и разнообразного действия угольных катализаторов.

Особую активность углей при окислительно-восстановительных превращениях уже в ранних работах (например, [445, 467, 491]) связывали с состоянием хемосорбированного кислорода. Как было показано (разд. 1.1 и 1.2), на угле имеется большое количество различных форм связанного кислорода, тип и характер которых сильно меняется в зависимости от условий. Во многих работах проводили сравнительное изучение каталитических свойств углей с различной химической природой поверхности — активных (АУ) и окисленных (ОУ). Такие сопоставления проводили при изучении разложения перекиси водорода [413, 420, 432, 433], окисления мышьяковистой [454, 413, 464, 494] и аскорбиновой [451, 464] кислот,

других органических и неорганических кислот и солей [419, 420, 429].

Были получены самые различные результаты. В некоторых случаях, например, при окислении муравьиной кислоты [420] каталитическая способность углей практически не зависела от наличия на поверхности кислотных функциональных групп. Однако, например, окисление гидрохинона, по данным [412], лучше проходило на окисленных углях. В большинстве случаев отмечено, что окисление поверхности угля снижает его способность ускорять химические реакции электронного типа. Это, собственно, вытекает из самой природы окисленного угля, который по сравнению с активированным углем — анионообменником всегда является более электроотрицательным, характеризуется повышенной работой выхода электрона [130, 109], меньшей восстановительной способностью [408, 410, 109], и на его поверхности перенос электронов к субстрату должен проходить труднее, чем в отсутствие кислородсодержащих кислотных групп на активированном угле.

Весьма наглядным примером этого служит реакция разложения перекиси водорода. Такое разложение очень активно идет в присутствии активированных неокисленных углей различного происхождения, саж, графита [420, 431, 432], но окисленные угли распада H_2O_2 не вызывают [413, 420, 432, 433]. В работах Бринкмана [419, 420], посвященных исследованию каталитических свойств активных углей, делается вывод о том, что способность к ускорению разложения H_2O_2 возрастает с увеличением количества основных групп (анионообменной способности), а распад перекиси водорода происходит после обменного поглощения ионов OOH^- активированным углем с выделением в раствор анионов гидроксидов. Анионы OOH^- в поверхностном слое угля обладают повышенным окислительным потенциалом и могут либо саморазрушаться, либо окислять новую молекулу H_2O_2 с образованием кислорода и иона гидроксидов в поверхностном слое, благодаря чему наружная обкладка двойного слоя приобретает свой первоначальный состав. Общая схема процесса, таким образом, следующая:



Такой механизм разложения H_2O_2 на положительно заряженном обычном АУ был затем подтвержден изотопными исследованиями [694], а также в работах [432, 433].

Если же поверхность угля покрыта кислотными группами (ОУ), такой процесс не происходит и распад перекиси водорода не наблюдается.

Аналогичная зависимость — высокая активность положительно заряженного АУ и отсутствие ускоряющего действия (или намного более слабое действие) у ОУ наблюдалась и при окислении кислородом желтой кровяной соли в красную [69], мышьяковистой кис-

лоты в мышьяковую [494] и др., а также при газофазных реакциях окисления. Так, в частности, АУ сильно ускоряет окисление SO_2 в SO_3 , тогда как в присутствии ОУ такая реакция почти не идет [495, 458]. Аналогичные результаты были получены и при изучении каталитического синтеза галогеноводородов HI [483] и HBr [63, 782, 15] из водорода и соответствующих галогенов. В этих реакциях ОУ обладал существенно меньшей активностью, но приобретал способность к катализу после высокотемпературной обработки, при-

Таблица 23. Синтез HI на окисленных и неокисленных угольных катализаторах при различных температурах [109]

Катализатор	S по БЭТ, м ² /г	Превращение HI, %		
		200° C	250° C	300° C
Без катализатора	—	0,3	0,6	1,2
Уголь из сахара				
исходный (22% O)	422	1,5	33,7	74,7
обезгаженный при 750° C		2,0	62,0	85,8
то же при 1000° C		2,6	63,5	89,0
Кокосовый уголь				
исходный (17% O)	319	1,6	35,3	76,5
обезгаженный при 750° C		2,1	64,0	86,1
то же при 1000° C		3,0	65,0	89,2

водившей к разрушению поверхностных окислов (см., например, табл. 23). Авторы считали, что упомянутые реакции осуществляются за счет того, что при адсорбции молекулы галогена на угольном контакте она присоединяет электрон из зоны проводимости угля и переходит из-за этого в более реакционноспособное состояние. Естественно, что на ОУ такой процесс затруднен из-за увеличения работы выхода электрона и экранирования поверхности кислородсодержащими функциональными группами.

Как упоминалось, активированный уголь ускоряет окисление углеводородов молекулярным кислородом (воздухом), например кумола [477, 478], а окисленный уголь даже ингибирует этот процесс [496].

Таким образом, вывод об относительно большей активности в реакциях электронного типа обычных активированных углей (АУ), на которых химически адсорбированный кислород связан слабее, чем на ОУ, очевидно, справедлив, хотя, как упоминалось, имеются случаи, когда такая закономерность и не соблюдается. Правда, это может быть связано и со сложностью механизмов изучавшихся реакций, а также и с учетом некоторых факторов, например наличия в ОУ примесей.

Одной из причин активности ОУ может быть то, что при катализе, скажем, окисления катионов (Fe^{2+} , Sn^{2+}) первая стадия процесса представляет собой катионообменную сорбцию превращающегося иона на ОУ.

Возможность влияния на каталитические свойства примесей, остающихся в углях при их приготовлении или специально внесенных в углеродные материалы, отмечалась давно.

Хотя, как упоминалось, совершенно чистые беззолые АУ обладают специфическим действием во многих реакциях, но в ряде исследований установлено и несомненное влияние примесей (или специальных добавок) на каталитическое действие. Так, еще Варбург [491] предлагал активировать азотсодержащие угольные катализаторы железом.

Райдил и Райт [476] экспериментально показали, что окисление щавелевой кислоты на углях, содержащих железо, происходит в 30 раз активнее, чем на чистых, а при сочетании $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}$ в 800 раз активнее.

По данным [455], при нанесении на уголь металлической меди резко увеличивается (пропорционально количеству нанесенного металла) скорость окисления сульфата натрия кислородом. Авторы связывали этот факт с каталитическим действием ионов меди, переходящих в раствор с поверхности угля.

Угли с нанесенными на них платиной, родием и другими металлами этой группы использовали в качестве катализаторов при различных превращениях циклических углеводородов [497—499, 783]; в сочетаниях платиновые металлы — *d*-элементы — уголь в реакциях жидкофазного гидрирования, восстановления, разложения перекиси водорода [500]. Однако свойства самого угля как катализатора в этих работах не рассматриваются. В [501, 502] установлено, что некоторые слоистые соединения графита CuCl_2 , MnCl_2 , MoCl_5 , FeCl_3 , CdCl_2 весьма активны в газофазных реакциях разложения муравьиной кислоты, этилового, изопропилового и циклогексилового спиртов, при гидрировании бензола, дегидрировании циклогексана, окислении кумола, а также при жидкофазном алкилировании и ацилировании бензола пропиленом, хлористым изопропилом и хлористым бензоилом. При этом о реакции разложения муравьиной кислоты и при дегидрировании спиртов наибольшую активность проявляют слоистые соединения графита с никелем и кобальтом в окисленной и восстановленной формах.

Уже давно отмечалось [491, 429, 503], что угли, содержащие в структуре атомы азота (полученные обугливанием азотсодержащего сырья или обработкой соединениями азота), обладают кроме повышенной анионообменной способности [503, 504] еще и большей каталитической активностью, чем чистые угли. На азотсодержащих углях с большей скоростью разлагается перекись водорода [491, 425, 426, 429], увеличивается сорбция и окисление SO_2 [505] и др.

Большое внимание уделяется в последнее время углям и сажам, модифицированным серой [506, 507]. Показано, что в некоторых случаях адсорбционные и каталитические свойства серосодержащих сорбентов непосредственно связаны с содержанием серы в поверхностном слое [507].

Наличие посторонних соединений (включений, примесей) в углях часто способствует их активации, т. е. выгоранию остатков с образованием пустот (пор) при формировании пористой структуры [66, 508—511].

В присутствии окислов ряда металлов переменной валентности активизируется окисление графита [16].

При введении в угли неорганических добавок — ионов железа, хрома, марганца изменяется характер окисления углей — образования ОУ [511].

Если обычно при взаимодействии с кислородом воздуха при температурах выше 300°C наряду с поверхностным окислением наблюдается образование газообразных окислов CO и CO_2 (обгар угля), то при введении в угли названных добавок значительно снижается температура окисления, образование ОУ идет практически без обгара (образования фазовых окислов).

Как следует из работ [513, 514], при пропитке угля растворами солей железа или меди или обоими вместе значительно увеличивается их катализаторная активность. Такие же результаты были получены также при введении в угли солей серебра и других благородных металлов [515, 516].

Таким образом, накоплено уже значительное число фактов, свидетельствующих о существенном влиянии примесей (иностраных центров) на поверхности на различные процессы, протекающие в присутствии углей. Однако причины и механизм действия различных примесей на каталитические процессы с участием АУ исследовались мало.

При этом правильная интерпретация опытных данных, полученных во многих из цитированных исследований, существенно затрудняется тем, что зачастую не была известна форма, в которой примеси (добавки) находились в угле. Так, в частности, при изучении действия «адсорбционных» катализаторов, полученных пропиткой растворами солей [513—516], обычно не уделялось должного внимания химической природе поверхности исходного угля-носителя и, следовательно, было неясно, находятся ли внесенные каталитически активные ионы на поверхности в форме специфически сорбированных или в виде труднорастворимых гидроокисей, осевших солей и т. п., как на обычных АУ — анионитах (см. выше, а также [66, 363, 370]), или же продуктов взаимодействия с окисленными участками поверхности угля, или же, наконец, во всех этих формах одновременно. Поэтому особое значение имеют работы по изучению каталитического действия примесей, которые вносили на поверхность угля в известном состоянии, например в виде ионов [518—520].

В исследованиях [514, 520—522] отмечалось, что многие каталитически активные вещества (например, природные ферменты и их аналоги, а также вещества, моделирующие активные группы ферментов и др.) могут существенно изменять свою активность при адсорбции их на различных поверхностях, в том числе и на углерод-

ной. При этом направление изменения активности существенно зависит от типа поверхности.

Так, например, при адсорбции гемина на угле его катализная активность увеличивается вдвое, на силикагеле — не изменяется, на метаоловянной кислоте — уменьшается [520]. Подобных примеров известно много. Такие факты авторы часто объясняют, исходя из представлений координационной химии, рассматривая активные группы на поверхности сорбентов как один из лигандов каталитического активного комплекса [520, 514, 521]. Увеличение активности, по мнению авторов, обуславливалось кроме более выгодной ориентации сорбированных молекул, увеличения их эффективной концентрации в поверхностных слоях также взаимным влиянием лигандов (в том числе поверхности) в промежуточном активном комплексе. Аналогичные эффекты могут, естественно, наблюдаться и при сорбции ионов.

Как показано выше, при поглощении многих металлов ОУ образуются более или менее прочные поверхностные комплексы (ПК) с функциональными группами ОУ. Хорошо известно, что связывание ионов металлов в комплексы, а также нанесение таких комплексов на твердые поверхности оказывают сильное влияние на каталитическое действие [523—526, 514], а зачастую его увеличивают.

Роль угольной поверхности при связывании ионов металлов в поверхностный комплекс может быть аналогичной действию комплексообразования в растворах, т. е. каталитическая активность, например, в реакциях электронного типа может повышаться за счет изменения окислительно-восстановительной способности, облегчения быстрой перемены валентности центрального иона или образования активных промежуточных соединений. Как и в растворе, важным фактором усиления каталитического действия должна быть, по-видимому, координационная ненасыщенность комплексов. В этом случае ПК будет выступать как особо активный центр, свободные места в координационной сфере которого может занимать субстрат, и вновь образованный комплекс будет служить зоной, в которой молекулы субстрата подвергаются сильной поляризации, а, возможно, и некоторой принудительной ориентации, что может способствовать протеканию реакции.

На поверхности могут действовать и такие факторы, как «эффект сближения» реагирующих частиц и активного центра, увеличение концентрации вещества в поверхностном слое вследствие адсорбции и др.

В работах [517—519] была изучена каталитическая активность катионзамещенных (солевых) форм окисленных углей в редоксипроцессах, ускоряемых соответствующими катионами в данных растворах.

Необходимо отметить, что установление связи между каталитической активностью ионов, ускоряющих различные реакции, в растворенном и сорбированном состояниях весьма существенно для тео-

рии ионного обмена и катализа, прежде всего, металлокомплексного, для понимания и моделирования действия ферментов, аналитической химии и др.

При обсуждении такой связи целесообразно в первую очередь рассмотреть эти процессы на ионообменниках, поскольку принято считать, да об этом свидетельствуют и многие экспериментальные факты, что химические свойства замещающих ионов весьма похожи на их свойства в растворах [271, 274, 4, 5]. Ионы, поглощенные, скажем, сильнокислотными или сильноосновными ионитами, легко вступают в характерные для замещающих ионов реакции [273, 274] — в фазе смолы могут образоваться труднорастворимые или окрашенные соединения и пр.

Весьма широкое распространение получил поэтому ионообменный катализ разнообразных органических реакций, ускоряемых в растворе ионами водорода и гидроксидов, Н-формами катионитов и, соответственно, ОН-формами анионитов [4, 5, 527].

Казалось бы, можно ожидать, что катиониты, ионы водорода которых замещены катионами каталитически активных металлов — железа, меди, кобальта и т. п. — тоже будут ускорять соответствующие реакции, катализируемые названными ионами. Между тем в весьма обширной, насчитывающей многие сотни работ, литературе по катализу ионообменными смолами практически нет исследований, в которых катализаторами окислительно-восстановительных реакций служили бы солевые формы ионитов, содержащие те или иные каталитически активные ионы (см., например, [527]). В некоторых работах высказывались предположения о существовании такой активности, но они не подкреплялись никакими экспериментальными данными [302].

Не дают оснований для сколько-нибудь четких сопоставлений активности ионов в растворенном и сорбированном состояниях и имеющиеся в литературе данные [528] по ускорению реакций (главным образом, кислотного типа) катионзамещенными формами цеолитов, алюмосиликатов и других неорганических ионитов, так как действие таких контактов, как правило, не сопоставлялось с активностью соответствующих ионов в гомогенных условиях.

При сопоставлении каталитического действия растворенных и сорбированных ионов железа (III) в реакции разложения перекиси водорода оказалось [517], что ионы железа, поглощенные окисленным углем, проявляют значительно большую катализную ак-

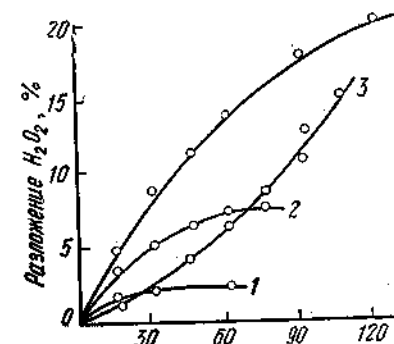


Рис. 30. Кинетика разложения 1%-ного раствора перекиси водорода на Ni-(1), Co-(2), Cu-(3) и Fe-формах (4) ФОУ [519].

тивность, чем такие же количества ионов железа в гомогенных условиях.

Напротив, если ионы железа (III) были поглощены сульфосмолой, их активность снижалась практически до нуля. Более того, в течение смолы в раствор сразу же останавливало процесс распада H_2O_2 , интенсивно протекавший там под действием Fe^{3+} -ионов.

Качественно такой же эффект был обнаружен и при исследовании каталазного действия сорбированных ионов меди, кобальта

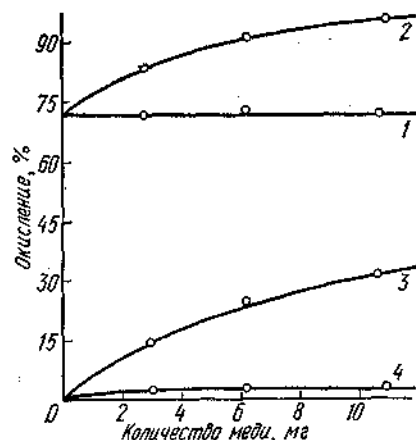


Рис. 31. Кинетика окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха в присутствии окисленного угля (1), его Н—Си-формы (2), ионов меди в растворе (3) и КУ-2-4 (4) [518].

и никеля (рис. 30 [519]), хотя гидратированные ионы названных металлов проявляли здесь, в общем, существенно меньшую активность. По каталитической активности названные ионы располагаются в ряд $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

О том, что найденное явление утраты каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях при сорбции катионов сульфокатионитами имеет, по всей видимости, общий характер, свидетельствует и то, что введение в раствор смолы сразу же останавливало разложение перекиси водорода и тогда, когда оно было вызвано присутствием ионов никеля, кобальта, хрома (III) при pH 6.

Сульфокатионит КУ-2 в Н—Fe-форме не проявлял никакой каталитической активности и в реакции окисления иодид-ионов перекисью водорода, катализируемой микроколичествами железа [517, 519, 529].

Аналогичный эффект был обнаружен и при изучении действия растворенных и сорбированных ионов меди на скорость окисления аскорбиновой кислоты кислородом [518]. Оказалось (рис. 31), несмотря на то что эта реакция чрезвычайно чувствительна к малейшим следам ионов меди [514], последние, будучи сорбированы сульфосмолой, совершенно не ускоряли реакцию. Хотя тот факт, что окисленный уголь сам эффективно катализирует эту реакцию, не дает возможности количественно оценить, активируются ли ионы меди при сорбции их окисленным углем по сравнению с гомогенными условиями, но все же, как следует из рис. 31, суммарное действие окисленного угля в Н—Си-форме намного больше, чем в отсутствие меди.

В [496] были исследованы каталитические свойства катионзамещенных форм окисленного угля в неводной среде — в процессе жидкофазного окисления кумола кислородом.

Показано, что активированный уголь — анионит ускоряет окисление кумола, а окисленный уголь в Н-форме ингибирует процесс. Однако, если на окисленном угле содержатся ионообменно сорбированные ионы металлов (например, ионы Mn^{2+} , Co^{2+} и др.), даже в небольших количествах, ингибирующее действие уменьшается, а в некоторых случаях наблюдается заметное ускорение реакции. Каталитическое действие катионзамещенных форм угля намного увеличивается (табл. 24), если ионы-катализаторы сорбированы на

Таблица 24. Окисление кумола кислородом в присутствии окисленного угля и его солевых форм ($m = 25$ мг; $T = 90^\circ C$) [496]

Катализатор	Количество ионов металла, мг-экв/г	Скорость реакции $\omega \cdot 10^4$, моль/с	Катализатор	Количество ионов металла, мг-экв/г	Скорость реакции $\omega \cdot 10^4$, моль/с
Н—Ме-форма			Na—Ме-форма		
Без катализатора	—	6,1	Na-форма	2,78	1,3
Н-форма	—	0,0	Си-форма	0,40	38,2
Na-форма	2,30	2,0	Си-форма	0,88	58,5
Си-форма	0,35	4,1	Cr-форма	0,31	3,9
Mn-форма	0,30	11,1	Cr-форма	0,85	29,3
Co-форма	0,18	10,2	VO-форма	0,66	41,8
			Ni-форма	0,39	70,4

Na-форме угля (при этом исключается ингибирующее действие кислотных центров). Как следует из данных табл. 24, каталитическая активность катионзамещенных форм зависит от природы и количества замещающих катионов. При этом ряд изменения активности катионных форм Co^{2+} , $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+}$ оказался подобным аналогичному ряду для массивных окисных катализаторов.

Найдено также, что скорость этой реакции в присутствии катионзамещенных (Na-, Cs-, Zn-, Ni-, Cu-, Mn-) форм КУ-2 была весьма незначительной и почти не менялась при увеличении количества катионита и сорбированных на нем катионов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что способность сорбированных ионов ускорять окислительно-восстановительные реакции существенно отличается от их активности в растворах. При этом направление изменения каталитической активности зависит от того, с какой поверхностью и каким образом связаны соответствующие ионы.

Одной из наиболее вероятных причин усиления каталитического действия ионов при сорбции их окисленным углем следует считать то, что они связываются при обмене в поверхностные комплексы с функциональными группами угля. Проведенные модельные опыты (рис. 32) показали, что каталазная активность ионов железа увеличивается и в гомогенных условиях, если эти ионы связать в комплексы с винной, салициловой или другими кислотами, т. е. в соеди-

нения, в какой-то мере подобные тем, которые могут образовываться на поверхности окисленного угля. В [519] показано, что каталазная активность поверхностных комплексов железа с ОУ зависит от устойчивости этих комплексов. Как видно из табл. 25, чем выше стабильность ПК, тем эффективнее такой образец ускоряет разложение H_2O_2 .

При изучении зависимости каталитического действия от концентрации катализатора установлено, что каталитическая актив-

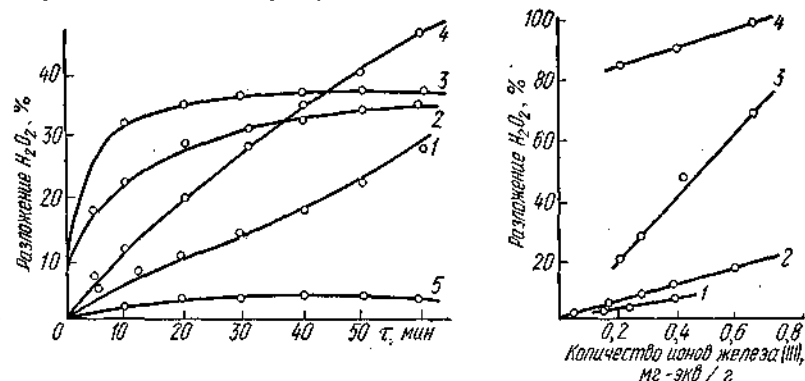


Рис. 32. Кинетика разложения перекиси водорода в присутствии комплексов Fe^{III} с винной (1), лимонной (2), салициловой (3) и фульво-кислотами (4); 5 — действие кислот в отсутствие железа (III) [517].

Рис. 33. Зависимость каталитической активности углей ДОУ-44 (1), ДОУ-62 (3) и БАУ_{о.возд} (4) от количества сорбированных ими ионов железа (III); 2 — разложение H_2O_2 в присутствии ионов железа (III) в растворе [519].

ность прямо пропорциональна количеству железа как в гомогенных условиях при катализе простыми (гидратированными) и комплексными ионами, так и при катализе Fe-формой окисленного угля (рис. 33).

Установлено также, что существенное влияние на увеличение каталитической способности сорбированных ОУ ионов оказывает

Таблица 25. Характеристики угольных катализаторов

Уголь	СОЕ по NaOH, мг-экв/г	Количество отдельных типов функциональных групп, мг-экв/г			α карбоновой кислоты, мм/г	R_i , Ом·см (20° С, пост. ток)
		сильнокислотных	слабокислотных	фенольных		
ФОУ _{возд}	2,0	0,7	0,6	0,7	2,0	30
БАУ _{о.возд}	2,0	0,8	0,4	0,8	1,7	50
ДОУ-62	1,8	1,0	0,0	0,8	1,4	730
ДОУ-44	1,5	0,5	0,3	0,7	0,8	125·10 ⁶

высокая проводимость подложки (каркаса угля). Такой эффект наблюдается только при поглощении ионов проводящим ионитом — ОУ. При этом степень усиления активности зависит от проводимости данного образца угля (рис. 33, табл. 25 [519]). При сорбции ионов на диэлектрике — смоле КУ-2 — каталитическое действие почти прекращается.

Это явление истолковать намного труднее. Согласно общепринятым представлениям, ионы металлов должны свободно перемещаться в фазе смолы. Нет оснований ожидать каких-либо затруднений и для проникновения в смолу молекул субстратов.

Специальные исследования показали [529], что, например, наблюдавшееся замедление реакции разложения H_2O_2 в присутствии смолы в Н—Fe-форме нельзя связать с повышенной кислотностью в фазе ионита, так как образец в Na—H—Fe-форме с рН внутри смолы 1,4 тоже не ускоряет распад H_2O_2 . Недало какого-либо эффекта и введение в систему ионов двухвалентного железа, присутствие которых в [524] считается необходимым для прохождения каталитической реакции.

Установлено (рис. 34), что каталитическое действие ионов железа заметно уменьшается в присутствии веществ, содержащих группировки, подобные функциональным группам КУ-2 (т. е. SO_3H), — сульфата натрия, *n*-толуолсульфокислоты и сульфированного полистирола (растворимого линейного полимера). Таким образом, можно полагать, что SO_3H -группы связывают железо (III) в менее каталитически активные соединения. Более же сильное торможение реакции в присутствии линейного полимера сульфированного полистирола и пространственного — смолы КУ-2, чем, например, при действии *n*-толуолсульфокислоты, можно связать и с другим обстоятельством.

Если рассматривать, как это принято в литературе [218], фазу ионита как гомогенную, представляющую собой тот же раствор, только более концентрированный, чем внешний, то можно предположить, что каталитические реакции, если бы они шли, должны были бы протекать там по тем же механизмам, что и во внешнем (водном) растворе.

Согласно схеме, предложенной и обоснованной Габером и Вейсом [530], разложение H_2O_2 в присутствии ионов железа (III)

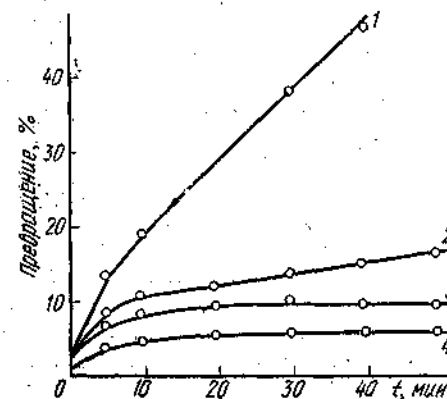
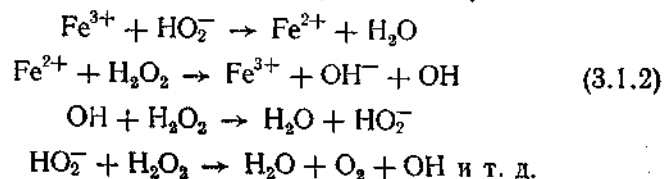


Рис. 34. Кинетика разложения перекиси водорода в присутствии ионов железа (III) в водном растворе (1) и с добавками сульфата натрия (2), *n*-толуолсульфокислоты (3) и сульфированного полистирола (4) [529].

осуществляется по радикально-цепному механизму:



Аналогичным образом ускоряют распад H_2O_2 и ионы меди [514]. Можно представить, что наблюдавшееся замедление этого процесса при поглощении катионов смолой связано с обрывом цепей из-за выведения радикалов из сферы реакции за счет облегчения рекомбинации в фазе ионита или взаимодействия радикалов с его каркасом.

Правда, исследованные в работах [517, 518] реакции, в которых проявляется ингибирующее действие сульфосмолы, протекают по разным механизмам. Так, окисление аскорбиновой кислоты идет, по [523], через образование активного промежуточного комплекса. В фазе смолы, вероятно, может затрудняться как образование самого этого комплекса, так и необходимые для катализа поляризационные взаимодействия.

Разложение H_2O_2 в присутствии тетрааммиаката меди может служить моделью еще одного часто встречающегося типа реакций, где субстрат входит во внутреннюю сферу координационно-ненасыщенного комплекса, а ускорение реакции обуславливается тесным взаимодействием частиц внутри координационной сферы [531]. Можно предположить, что внутри фазы смолы такой комплекс становится уже координационно-ненасыщенным из-за большей, чем в растворе, общей солевой концентрации.

Таким образом, в каждом из исследованных случаев можно высказать более или менее убедительные предположения о механизме снижения каталитической активности поглощенных смолой ионов. В своей совокупности, однако, полученные данные наводят на мысль, что, возможно, существует еще и другая, более общая причина ингибирующего действия сорбции ионов на смоле. Имеются, в частности, основания полагать, что описанный эффект как-то связан со свойствами самого каркаса смолы. По классификации [15], для ускорения реакций электронного типа требуется, чтобы катализатор был полупроводником.

На основании имеющихся данных трудно судить о том, в какой мере описанные довольно неожиданные факты носят общий характер и можно ли их распространить на все случаи катализа окислительно-восстановительных реакций ионами переходных элементов, сорбированными на синтетических ионитах. Далеко не ясен и вопрос о причинах ингибирующего действия сорбции ионов смолами. Однако в сопоставлении с повышением каталитического действия тех же ионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.), сорбированных окисленным углем, найденные явления еще раз подчеркивают значение поверхностного

комплексобразования и особенностей строения углеродных катализаторов в ускорении ими процессов электронного типа.

Полученные данные показывают перспективность углей для приготовления важных для практики катализаторов и, особенно, для моделирования действия ферментов. Действительно, частицу ОУ можно рассматривать как модель высокомолекулярного вещества, на котором расположены активные центры — комплексы биометаллов. В частицах ОУ вполне возможно структурное соответствие пор, в которых расположены активные группы, и превращающихся веществ. При этом частицы ОУ не являются инертными носителями активных групп. Как следует из полученных данных, существенное влияние на катализ оказывает проводимость углей, т. е. возможность относительно легкой передачи электронов по цепи сопряженных связей угольного каркаса.

Повышение каталитической активности некоторых ионов при сорбции их окисленным углем может быть, очевидно, использовано на практике и в других реакциях электронного типа для усиления каталитического действия соответствующих ионов или комплексов. Найденные эффекты перспективны для использования также и в аналитической химии — например, для сочетания избирательного хроматографического выделения ионов с их последующим кинетическим определением непосредственно по действию сорбента¹. Ингибирующее действие ионообменных смол (и других ионитов также возможно использовать, например, для быстрой остановки каталитических процессов или предотвращения мешающих реакций.

3.2. Каталитическое действие окисленного угля в реакциях кислотно-основного типа

Окисленные угли могут служить эффективными катализаторами реакций кислотно-основного типа в жидкой и паровой фазах. Они сохраняют все известные преимущества, которые имеют, например, широко используемые синтетические катиониты [4, 5, 527] перед гомогенными катализаторами — растворимыми кислотами и основаниями, а именно — мягкость и избирательность действия, легкость отделения катализатора от реакционной массы, простоту технологического оформления и др. Вдобавок к этому окисленные угли отличаются намного большей химической и термической устойчивостью и могут потому использоваться в паровой фазе до температур 300—400°С, в то время как смолы разрушаются и теряют свою активность уже при температурах немного выше 100°С. Все это делает угольные катализаторы весьма перспективными для практического использования.

Способность окисленных углей ускорять протолитические реакции была установлена сравнительно недавно в работах Д. Н. Стра-

¹ Как следует из рис. 33, каталитический эффект пропорционален количеству железа в угле.

жеско, З. Д. Скрипник и др. [532, 533, 223, 464] на примерах различных типичных реакций этого типа в растворах — инверсии сахарозы, этерификации, гидролиза эфиров, пинаколиновой перегруппировки и др. Проведенные исследования показали отчетливую связь между каталитическим действием активных углей и природой их поверхности. Как следует из табл. 26, активный уголь — анионит — практически не оказывал влияния на течение исследованных реакций, в то время как в присутствии ОУ наблюдался значительный каталитический эффект.

Таблица 26. Сравнительные данные о гидролизе уксусноэтилового эфира в водном растворе (~0,4 М) в присутствии различных катализаторов [533] ($m = 0,6$ г; $V = 15,6$ мл; $t = 3$ ч; $T = 75^\circ \text{C}$)

Катализаторы	pH раствора после опыта	Процент гидролиза
Гомогенный HCl, г-экв/л		
10^{-4}	3,8	1,2
10^{-3}	3,0	4,4
10^{-2}	1,9	25,7
10^{-1}	1,0	87,2
Гетерогенные		
Катионообменные смолы		
сульфокатионит КУ-2	2,5	81,1
карбоксильный катионит КБ-4П-2	4,0	0,7
Активные угли		
неокисленный	4,2	0,2
окисленный (ОУ)	2,7	30,7

мо с активностью сильноокислотной смолы КУ-2 и гомогенного катализатора (HCl). При этом эффективности ОУ, рассчитанные по Гамметту [534], т. е. отнесенные к одному и тому же количеству активных ионов водорода, по меньшей мере на два порядка превышали таковые для КБ-4П-2 и были близки к соответствующим величинам для сильноокислотных катионитов (табл. 27). Это свидетельствовало о том, что имеющиеся на поверхности ОУ кислородсодержащие протоногенные группировки гораздо легче, чем обычные карбоксильные группы (например, катионита КБ-4П-2) отщепляют H^+ -ионы, присоединяющиеся в ходе катализа к субстрату [464, 109].

На основании того, что при протекании инверсии сахарозы, гидролиза этилацетата и других реакций в присутствии гомогенного катализатора (HCl) и гетерогенного (ОУ) практически полностью совпадают основные кинетические характеристики — порядок реак-

ций, величины энергий и энтропий активации др. (табл. 28) был сделан вывод о совпадении даже тонкого механизма изученных реакций [533, 464, 109].

Близкие по величине и мало отличающиеся от нуля значения энтропии образования активированного комплекса в реакции инверсии сахарозы указывают на то, что и при катализе соляной кислоты, величины энергий и энтропий активации др. (табл. 28) был сделан вывод о совпадении даже тонкого механизма изученных реакций [533, 464, 109].

Таблица 27. Эффективности, по Гамметту, окисленного угля и синтетических катионитов [533]

Реакция	Катализатор		
	ОУ	КУ-2	КБ-4П-2
Инверсия сахарозы	0,260	0,114	0,002
Гидролиз уксусноэтилового эфира	4,56	0,346	0,008

ций, величины энергий и энтропий активации др. (табл. 28) был сделан вывод о совпадении даже тонкого механизма изученных реакций [533, 464, 109].

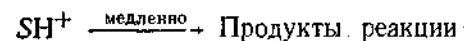
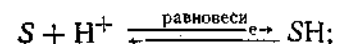
Близкие по величине и мало отличающиеся от нуля значения энтропии образования активированного комплекса в реакции инверсии сахарозы указывают на то, что и при катализе соляной кислоты, величины энергий и энтропий активации др. (табл. 28) был сделан вывод о совпадении даже тонкого механизма изученных реакций [533, 464, 109].

Таблица 28. Кинетические характеристики некоторых катализируемых H^+ -ионами реакций в условиях гомогенного катализа HCl и гетерогенного окисленным углем [109]

Реакция	Катализатор	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , кал/град·моль	Механизм реакции ¹
Инверсия сахарозы	HCl	23,6	+1,4	A-1
	ОУ	23,8	-0,8	A-1
Гидролиз уксусноэтилового эфира	HCl	16,5	-25,4	A-2
	ОУ	15,2	-26,0	A-2
Пинаколиновая перегруппировка	HCl	31,5	—	—
	ОУ	25,5	—	—

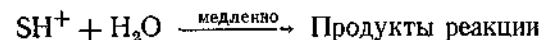
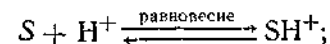
¹ По классификации Ингольда [207].

лотой, и при катализе ОУ данный процесс протекает в стадии, определяющей скорость реакции по мономолекулярному механизму A-1 по классификации Ингольда [207]:



(где S — субстрат, в данном случае сахароза).

С другой стороны, большие отрицательные (и тоже практически совпадающие) величины энтропии активации гидролиза уксусноэтилового эфира служат доказательством того, что этот процесс и в гомогенных и в гетерогенных условиях проходит по бимолекулярному — в лимитирующей стадии — механизму A-2 [207]:



(здесь S — уксусноэтиловый эфир) [464, 223].

Способность к эффективному катализу протолитических реакций ОУ сохраняют и в водно-органических средах с высоким (50—75%-ным) содержанием органических компонентов — изопропилового спирта, ацетона, диоксана [535]. Правда, по сравнению с водными растворами скорость таких реакций, как инверсия сахарозы, гидролиз этилацетата несколько ниже.

Эффективный катализ протолитических реакций синтеза и гидролиза эфиров проходит и тогда, когда прямой контакт с растворителем отсутствует, т. е. в паровой фазе.

Подробный анализ кинетики и механизма паровозной этерификации на примере синтеза уксуснобутилового эфира проведен в работах С. С. Ставицкой, Д. Н. Стражеско и др. [536, 537, 109]. В этих работах показано, что обычный АУ практически не оказывает влияния на скорость этой реакции, но ОУ эффективно ускоряет ее, причем каталитическое действие прямо зависит от количества протонных групп на поверхности ОУ (рис. 35).

Названная реакция была изучена в широком интервале температур и концентраций исходных веществ и продуктов реакции. При этом установлено, что первоначальная высокая активность с течением времени падает¹, но в стационарном состоянии ОУ может работать длительное время без снижения производительности. При этом такая реакция имеет первый порядок как по спирту, так и по кислоте, удовлетворительно описывается кинетическим уравнением бимолекулярной реакции второго порядка обычного Ленгмюровского типа, как и многие реакции этерификации в жидкой фазе на других катализаторах:

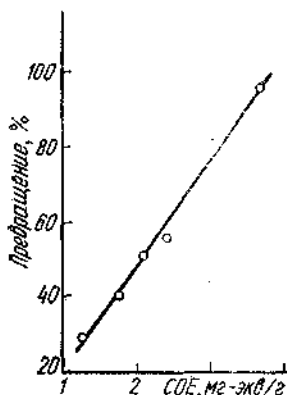


Рис. 35. Каталитическая этерификация уксусной кислоты бутиловым спиртом в присутствии окисленных углей (Н-форма) с разной степенью окисления [537].

Здесь W — удельная производительность угля, K — константа скорости реакции, c_1 , c_2 , c_3 и c_4 — соответственно равновесные концентрации уксусной кислоты, бутилового спирта, уксуснобутилового эфира и воды, a и b — адсорбционные коэффициенты эфира и воды [536, 537].

$$W = K \frac{c_1 \cdot c_2}{1 + ac_3 + bc_4} \quad (3.2.1)$$

Кажущаяся энергия активации паровозного синтеза бутилацетата на ОУ составляет примерно 8 ккал, что близко к значению в аналогичном процессе в присутствии смолы КУ-2. Константы скорости реакции при повышении температуры увеличиваются.

Совпадение порядка реакций, величины ее энергии активации для аналогичной реакции в присутствии растворимых кислот или ионитных катализаторов дает основание считать [537], что механизм протекания паровозного синтеза бутилацетата на ОУ аналогичен известному механизму этерификации, описанному как для гомогенных, так и для гетерогенных процессов в жидкой фазе [527].

ОУ описаны как эффективные катализаторы паровозной дегидратации спиртов [493, 538], изомеризации олефинов [539] и др.

При обсуждении механизма кислотного катализа различных протолитических реакций в литературе неоднократно высказывалась

¹ Уменьшение активности связывали [536] с отравлением активных центров — поверхностных кислотных групп за счет образования при реакции с парами спирта поверхностных эфиров.

мысль о том, что такое же каталитическое действие, как и ионы водорода, могут в той или иной мере оказывать и другие вещества, например катионы металлов (львиновские кислоты), их окислы, соли.

Во многих протолитических реакциях каталитическое действие обусловлено поляризующим действием катализатора на субстрат, которое осуществляется обычно при присоединении катализатора к субстрату с образованием непрочного комплекса, в котором и происходит каталитический акт. В связи с этим наряду с ионами водорода реакции кислотно-основного типа — гидролиза, декарбоксилирования могут ускоряться также и ионами металлов и их комплексами [514, 525]. При этом ионы металлов, очевидно, могут иметь даже преимущества перед протоном, вследствие того, что они обладают большим зарядом, способны связываться с несколькими молекулами субстрата, проявлять специфичность каталитического действия.

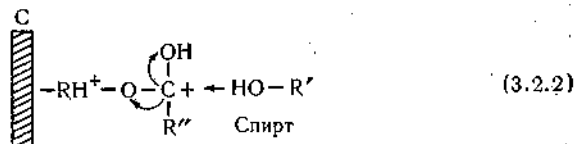
Во многих случаях ионы металлов можно еще и активировать путем присоединения к ним лигандов, способных увеличивать их эффективный заряд [525], а следовательно, и поляризующую способность.

Как было показано в разд. 3.1, ионы металлов в сорбированном состоянии сильно изменяют свою каталитическую активность, причем при поглощении их окисленным углем активность — за счет образования поверхностных комплексов — иногда сильно увеличивается. В связи с этим весьма интересны исследования каталитической активности катионзамещенных форм окисленных углей и в протолитических реакциях [540].

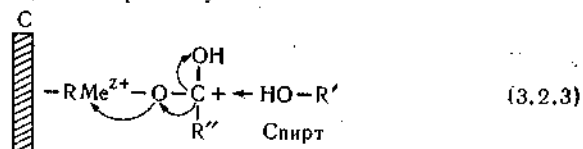
Необходимо отметить при этом, что ранее таких сведений в литературе не было. Довольно часто изучались каталитические свойства различных синтетических и неорганических катионитов, у которых ионы водорода были частично или даже полностью замещены катионами металлов. В отличие от окислительно-восстановительных реакций (см. разд. 3.1), в этом случае каталитическое действие не прекращается. Данные о действии таких катионзамещенных катализаторов весьма неоднозначны. Во многих случаях [541—543] ускоряющая способность катионзамещенных форм просто уменьшалась с ростом степени замещения каталитически активных ионов водорода. Это наблюдалось главным образом тогда, когда в качестве замещающих были ионы щелочных или щелочноземельных металлов. Если же замещающие ионы могли сами участвовать в катализе, образовывать, например, комплексы с субстратом, то каталитическое действие солевых форм было заметно большим, чем у водородных [544, 528, 545]. Например, в работе [545] показано, что при изомеризации бутенов вследствие образования промежуточных комплексов олефин-ион металла каталитическое действие катионзамещенных форм значительно. При этом наблюдалась явная корреляция между активностью катализаторов и электроотрицательностью замещающего иона.

О большом влиянии замещающих катионов на каталитическую активность свидетельствуют и данные работы [528], в которой изучалось действие катионных форм цеолитов или силикагеля. Правда, здесь активность катализаторов обычно не связывалась с природой катионов и их действием в другом (не адсорбированном) состоянии, а определяющую роль в катализе приписывали поверхностной кислотности, возникающей, например, при координационном связывании воды с замещающими катионами.

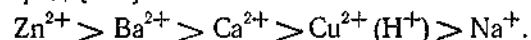
При исследовании этерификации в различных системах растворимыми и полимерными кислотами, например ионитами, было установлено, что превращения в гомогенных и гетерогенных условиях происходят по близким механизмам [540, 527], а именно путем атаки молекулой спирта оксониевого иона промежуточного комплекса, образованного протоном с кислотой. В таком комплексе, где протон обычно присоединяется к неподеленной электронной паре кислорода кислоты, повышается положительный заряд углеродного атома и вследствие поляризации молекулы облегчается ее взаимодействие с молекулой спирта



Такого поляризующего действия можно ожидать и при воздействии других ионов, обладающих способностью присоединяться к молекуле кислоты, поляризуя ее и повышая положительный заряд углеродного атома, атакуемого спиртом. Таким образом, протеканию реакции будет способствовать сорбция кислоты на таком центре, в котором образование поверхностного комплекса типа ацетатного будет вызывать оттяжку электронов от углеродного атома [540]. Очевидно, такое смещение должно быть тем более сильным, чем большей электроотрицательностью обладают ион металла или чем прочнее образующийся промежуточный комплекс.



Анализ данных, полученных при изучении парофазной этерификации уксусной кислоты бутиловым спиртом в присутствии водородных и катионзамещенных форм ОУ, показывает (табл. 29), что катионы по их влиянию на скорость синтеза эфира располагаются в следующий ряд [540]:



Из табл. 29 видно также, что производительность одного активного центра бария или натрия практически не зависит от степени запол-

нения. Для ионов меди эта величина с ростом степени заполнения уменьшается.

Сопоставление полученного ряда каталитической активности катионзамещенных форм с величинами соответствующих атомных электроотрицательностей и ионных потенциалов замещающих катионов, взятыми из [383], показало (табл. 30), что для контактов, содержа-

Таблица 29. Производительность катионзамещенных форм окисленного угля (W), рассчитанная на 1 центр металла [540]

Образец угля	$\alpha_{\text{Me}^{2+}} \times 10^4$, г-экв/м ² катализатора	$N \cdot 10^{17}$	W · 10 ²⁴ (АКА) при 300° С, моль/г	Образец угля	$\alpha_{\text{Me}^{2+}} \times 10^4$, мг-экв/м ² катализатора	$N \cdot 10^{17}$	W · 10 ²⁴ (АКА) при 300° С, моль/г
ФОУ-Zn	0,26	0,78	37,2	ФОУ-Cu	0,80	2,40	—1,3
ФОУ-Ba	0,43	1,29	12,9	ФОУ-Na	1,65	9,90	1,2
ФОУ-Ba	0,63	1,89	11,5	ФОУ-Na	1,85	11,10	1,3
ФОУ-Ca	0,28	0,84	9,9	ФОУ-Na	2,15	12,90	1,6
ФОУ-Cu	0,45	1,35	5,5	ФОУ-H	—	1,20	5,6
ФОУ-Cu	0,58	1,74	2,6				

Примечание: α — содержание сорбированного катиона на единице поверхности угля, N — количество центров на 1 м².

щих ионы Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ и Zn²⁺, увеличение электроотрицательности (аналогично — ионного потенциала) примерно совпадает с ростом способности ускорять синтез эфира. Однако ионы меди (и водорода), имеющие еще более высокую электроотрицательность, обладают на углеродном контакте меньшей каталитической активностью.

Таблица 30. Характеристики замещающих ионов в угольных катализаторах

Атом (ион)	Атомная электроотрицательность [383]	Ионный потенциал [383]	Константа нестойкости		Атомная каталитическая активность W · 10 ²⁴ , моль/г, катионных форм при 300° С
			комплексных ионов MeAo ⁺ [574]	поверхностных комплексов Me ²⁺ — уголь	
Na (Na ⁺)	0,82	1,0	—	4,0	1,3
Ca (Ca ²⁺)	0,98	1,9	0,29	6,7 · 10 ⁻⁴	9,9
Ba (Ba ²⁺)	0,95	1,3	0,40	—	11,5
Zn (Zn ²⁺)	2,03	2,4	2,2 · 10 ⁻²	5,0 · 10 ⁻⁴	37,2
Cu (Cu ²⁺)	2,10	2,8	5,7 · 10 ⁻³	6,0 · 10 ⁻⁶	5,5
H (H ⁺)	2,15	0,65	(1,8 · 10 ⁻⁵)	—	5,6

Аналогичная зависимость наблюдается и при сравнении каталитической активности сорбированных ионов металлов с их способностью образовывать комплексы с субстратом — уксусной кислотой. Из табл. 30 [540] видно, что в ряду Na < Ca < Ba <

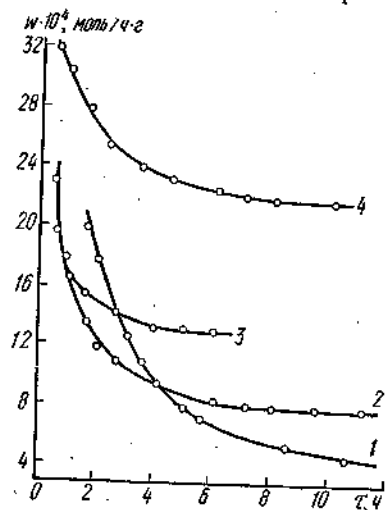
< Zn каталитическое действие соответствующих форм растет по мере увеличения устойчивости ацетатных комплексов. При этом прочность связи Zn^{2+} с уксусной кислотой, по-видимому, оптимальна, поскольку скорость реакции на Cu -форме окисленного угля значительно меньше, хотя константа нестойкости ацетатного комплекса меди ниже, чем у цинка.

Наблюдаемое явление, по всей видимости, связано с тем, что скорость каталитической реакции может зависеть как от скорости образования таких промежуточных соединений, так и от быстроты их распада. При этом более устойчивые комплексы меди, по-видимому, медленнее распадаются, что и обуславливает меньшую каталитическую активность медных форм окисленного угля.

Относительно низкая каталитическая активность Cu -формы окисленного угля может быть обусловлена еще и тем, что ионы меди образуют с функциональными группами окисленного угля весьма устойчивые поверхностные соединения [227] и вследствие этого ее поляризующее действие на субстрат ослабляется.

Прочность связи других исследованных катионов с окисленным углем, по-видимому, либо совсем не изменяет, либо меньше влияет на их способность поляризовать молекулу уксусной кислоты. Уменьшение каталитического действия Cu -форм окисленного угля с ростом

Рис. 36. Зависимость производительности водородной (1) и катионзамещенных форм окисленного угля (2 — Ca -форма, 3 — Na -форма, 4 — Ba -форма) от времени в парафазной реакции образования уксуснобутилового эфира, 250° С.



степени замещения, по всей видимости, связано с тем, что прочность связи при этом увеличивается. Как показано в [165, 91], вначале (при малых степенях заполнения) обмен катионов идет главным образом на более сильноокислотных центрах, а затем в реакции обмена учащаются менее протоногенные карбоксильные и фенольные группы и устойчивость поверхностных комплексов металлов, образованных на таких центрах, повышается. О неравноценности (по прочности) связей катионов одного и того же металла с различными функциональными группами окисленного угля свидетельствуют и данные работ [162, 164].

На каталитическое действие сорбированных катионов существенно влияет природа скелета, к которому они присоединены. Об этом свидетельствуют данные по сравнительному изучению каталитического действия при синтезе бутилацетата катионзамещенных

форм ОУ и силикагеля (силохрома СХ), содержащих примерно одинаковые количества соответствующих катионов — натрия, бария и кальция [540]. Как следует из табл. 31, ряды, в которые располагаются катионы по своему каталитическому действию в этой реакции на ОУ и силикагеле, аналогичны. Однако солевые формы окисленного угля оказались в два—четыре раза активнее, чем соответствующие образцы силикагеля.

Таким образом, замещение ионов водорода протоногенных групп катионами металлов приводит к получению катализаторов, актив-

Таблица 31. Парафазная этерификация уксусной кислоты n -бутиловым спиртом на водородных и катионзамещенных формах ОУ и силикагеля (СГ) [540]

Катализатор	Количество замещающих катионов, мг-экв/г	Производительность $W \cdot 10^4$, моль/ч · г при		
		250° С	300° С	350° С
ФΟΥ ¹ -Ba	0,63	26,9	27,8	28,9
ФΟΥ-Na	0,60	18,0	23,6	30,6
ФΟΥ-Cu	0,58	8,0	10,6	11,8
ФΟΥ-H	—	3,5	6,0	9,4
СГ-Ba	0,80	10,5	12,5	25,0
СГ-Na	0,60	4,3	5,8	8,5
СГ-Cu	0,60	4,5	4,4	5,9
СГ-H	—	5,1	3,5	2,7

¹ ФΟΥ, окисленный воздухом.

ность которых существенно зависит от природы и количества замещающих катионов, определяется прочностью связи катион — субстрат и катион — ОУ. Можно полагать, что эти данные послужат основой для получения образцов углей с регулируемой каталитической активностью. Например, за счет изменения условий опыта, подбора катиона, его количества можно, очевидно, получать контакты с максимальной активностью (Zn -формы) либо подавлять активность поверхностных протоногенных групп (Cu -формы).

Вероятно, некоторые катионные формы смогут найти практическое применение в качестве термостойких катализаторов этерификации и других протолитических процессов.

Необходимо отметить при этом, что большое значение для практики имеет не только увеличение активности — при использовании ОУ в качестве эффективных термически устойчивых катализаторов, но и при «классических» применениях углей для адсорбционного извлечения и очистки различных веществ и смесей, компоненты которых могут претерпевать на поверхности углей каталитические превращения. В таких случаях «защита» поверхностных групп катионами, снижающими активность угля как катализатора, но не изменяющими его пористую структуру, может быть весьма полезной.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ, СОРЕЦИОННЫЕ, ИОНООБМЕННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ, ОКИСЛЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Выше показано, что окисленные угли обладают комплексом ценных свойств. Будучи катионообменниками, ОУ характеризуются исключительно высокой избирательностью, проявляющейся во множестве систем. Это свойство в сочетании с высокой химической, термической и радиационной устойчивостью обеспечивает ряд преимуществ ОУ перед синтетическими катионитами при решении ряда важных практических задач.

Весьма перспективны, как показано в гл. 3, окисленные угли и различные их модификации для практического применения в качестве катализаторов разнообразных процессов как протолитических, так и окислительно-восстановительных.

Окисленные угли, хотя и в меньшей степени, чем активированные, обладают восстановительными свойствами и могут использоваться в качестве электронообменников.

Следует, однако, подчеркнуть, что хотя окисленная модификация активного угля известна еще с 1929—30 г. [42—44, 64], все эти интересные и важные свойства были установлены сравнительно недавно [108, 226, 232, 91] на лабораторных образцах окисленных углей. Промышленностью окисленные угли ни в СССР, ни за рубежом не выпускались. Известны, правда, углеродные материалы с частично окисленной поверхностью — отдельные природные угли, некоторые марки саж, однако в качестве ионообменников или катализаторов с описанными выше регулируемыми свойствами они не использовались и, вероятно, и не должны использоваться, так как по своим физико-механическим свойствам они вряд ли пригодны для работы в условиях ионного обмена и катализа.

Одной из причин, затруднившей организацию промышленного производства окисленных углей, явилась невыясненность вопроса о том, каковы общие закономерности формирования поверхности окисленных углей, каковы основные факторы, ответственные за придание окисленным углям свойств высокоизбирательных комплексообразующих катионообменников и активных катализаторов, какой способ получения окисленных углей является оптимальным.

Как показано выше (разд. 1.2), в литературе имеется очень много работ по окислению углеродных материалов — углей, саж, графита, алмаза [64, 49, 14, 57]. Различные авторы изучали кинетику и тер-

модинамику этих процессов, образование фазовых и поверхностных окислов [69, 14, 111—113]. Однако в большинстве случаев свойства получаемых материалов характеризовались не полностью — обычно только по их способности поглощать щелочь.

В большом числе работ [108, 57, 145, 93 и др.] разнообразными химическими и физическими методами было установлено наличие на поверхности окисленных углеродных материалов различных функциональных групп — карбоксильных, фенольных, спиртовых, гидроксильных, карбонильных, хинонных, перекисных и др., но в них нет сведений ни о том, как влияет присутствие либо преобладание тех или иных групп на свойства окисленного угля как катионообменника или катализатора.

Следует указать, что соотношения между функциональными группами различных типов на поверхности окисленных углеродных материалов определяли, правда, вне связи с другими свойствами Бём [59, 57], Донне [145], И. А. Кузин [79]. При этом Бём в своих обстоятельных исследованиях, обобщенных в [57], установил, что на окисленных углях существуют четыре типа групп (см. выше), а количества отдельных типов таких групп — сильно- и слабокислотных карбоксильных, фенольных, спиртовых находятся между собой в эквивалентных соотношениях, т. е. 1 : 1 : 1 : 1. Таким образом, образование разных типов кислотных групп как бы равномерно. Результаты этих исследований неоднократно цитировались в работах, посвященных изучению химической природы поверхности окисленных углеродных материалов и принимались, в общем, без какой-либо критики или сомнений. Правда, в работе Бёма [57] говорится, что такое соотношение наблюдается только в «полностью окисленных углях», хотя критерия такой «полноты окисления» не приводится. По-видимому, все же указанные эквивалентные соотношения и у автора соблюдались не всегда. В работе Донне и др. [145], исследовавших различные образцы окисленных углей и саж, эквивалентность не соблюдается, а количества разных типов групп относятся как простые целые числа. Каких-либо физических или химических толкований таких соотношений не дается.

Как было описано выше (разд. 1.2), окисленные угли с катионообменными свойствами можно получить при действии на углеродные материалы самых различных, по-видимому, любых окислителей в газовой или жидкой фазе [69—71, 47, 49, 73—76, 233 и др.]. Однако во многих случаях полученные сорбенты характеризовались опять-таки главным образом по их способности поглощать щелочь. Только в работах И. А. Кузина и его сотрудников [79, 235] исследовался качественный состав поверхностных групп углей, окисленных азотной кислотой. При этом найдено, что на таких углях — тоже высокоизбирательных ионообменниках [79, 232, 236] — имеется относительно большее число сильнокислотных группировок по сравнению с углями, окисленными воздухом, причем количество таких сильнокислотных групп возрастало с увеличением степени окисления [79, 235]. Однако и в этих работах функциональный

состав поверхностных групп не связывался определенным образом со свойствами сорбентов.

Сопоставление наличия отдельных типов групп с электрообменной способностью углей проводилось в работах [409, 411]. Так, Н. Н. Масютин [411] показал, что в реакциях восстановления ионов железа (III) принимают участие альдегидные и спиртовые группы, а окисление железа (II) проходит на перекисных и хинонных группах. Наличием гидрохинонных групп объясняли восстановительную способность углей авторы [85], правда Е. С. Мацкевич и др. в [410] показали, что способность к восстановлению с наличием фенольных групп практически не связана.

Чтобы выяснить, одинаковы ли и в какой мере отличаются свойства углей, окисленных разными способами, например до одной и той же емкости, и в чем причина таких различий, как влияют на возможность поверхностного комплексобразования и устойчивость комплексов с отдельными катионами, а также на каталитическую активность углей состав поверхностных протоногенных групп, пористая структура или другие факторы, в работах [547—549] проведено систематическое изучение большого числа образцов углей, полученных из различных исходных материалов и окисленных разными способами. Изучались беззолые угли из фенолформальдегидной смолы, а также на основе обеззоленных технических углей — БАУ, СКТ, АР-3 и др., окисленные воздухом, азотной кислотой и другими окислителями, а также угли, полученные карбонизацией березовой древесины с последующим окислением воздухом (без предварительной активации).

Для этих образцов были исследованы природа и кислотные свойства поверхностных протоногенных групп, способность к поверхностному комплексобразованию и избирательному ионному обмену, пористая структура, каталитические и другие свойства, химическая устойчивость углей и воспроизводимость их свойств

4.1. Природа поверхности различных окисленных углей и их химическая устойчивость

В табл. 32 приведены характеристики кислотных групп некоторых из изученных в работе [547] сорбентов, а на рис. 37 отдельные характерные кривые титрования.

Как следует из данных табл. 32, различные способы окисления в общем мало влияют на химическую природу поверхности угля, так как практически всегда получаются полифункциональные катионообменники с широким набором поверхностных функциональных групп. Константы ионизации этих групп лежат в пределах 10^{-2} — 10^{-10} (рис. 38, табл. 33, см. также [165, 91, 226]).

Оказалось также, что каких-либо закономерных зависимостей между способом окисления углей и распределением функциональных групп по кислотности тоже не наблюдается. Более того из данных, представленных в табл. 33, видно, что даже для углей, по-

лученных на одной и той же основе и окисленных одними и теми же окислителями, наблюдаются существенные различия в характере функциональных групп. Практически всегда получаются полифункциональные образцы, содержащие все указанные группы, правда, в различных и далеко не всегда эквивалентных количествах (табл. 32, ср. также данные работ [547—549, 519]). Предположение о том, что на полностью окисленных углях количества отдельных типов групп относятся между собой, как 1 : 1 : 1 [57], таким образом, не подтверждается. Отмечавшееся в [79] относительное увеличение доли силовых групп на более окисленных углях тоже наблюдается не во всех случаях.

Получить в процессе окисления угли с преобладанием одних каких-то функциональных групп не удается. Поскольку отдельные типы групп обладают неодинаковой термической устойчивостью, оказалось возможным, разрушив при термообработке карбоксильные группы, получить образцы с преимущественным содержанием фенольных группировок (образцы №№ 38, 40, табл. 32).

В [550] была исследована химическая устойчивость окисленных углей и воспроизводимость их свойств при многоцикловой работе. Правда, уже в первых работах, посвященных исследованию окисленных углей, предполагалось, что характерные свойства этих сорбентов обусловлены наличием на их поверхности кислотных групп, неспособных к изолированному существованию вне поверхности углей. Для доказательства этого М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина [49] поставили специальные опыты, показавшие, что

способность окисленных кислородом воздуха углей поглощать щелочь практически не меняется при многократной обработке их водой при комнатной температуре или органическими растворителями — CCl_4 ,

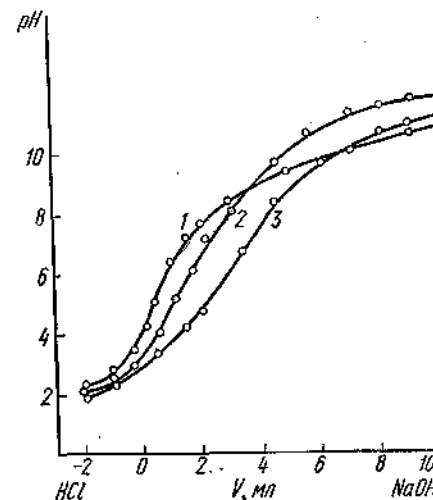


Рис. 37. Кривые титрования окисленных углей:
1 — ФОВ_{возд.}; 2 — БАУ_{о.возд.}; 3 — БАУ_{о. HNO₃}.

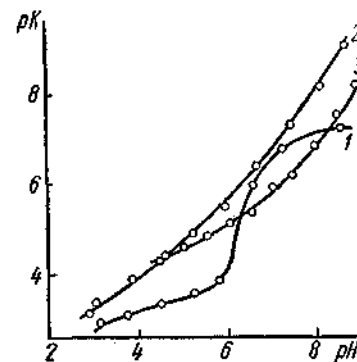


Рис. 38. Константа рК ионизации окисленных углей:
1 — ФОВ_{возд.}; 2 — БАУ_{о.возд.}; 3 — ДОУ-20.

Таблица 32. Физико-химические характеристики некоторых окисленных

Номер образца	Образец угля и его окислитель	СОЕ, мг-экв/г	Содержание протоногенных групп в углях, окисленных различными окислителями, мг-экв/г			$K_{Me^{2+} \rightarrow H^+}$
			сильно-кислотных карбоксильных	слабо-кислотных карбоксильных	фенольных	
1	ФАУ (воздух)	2,0	0,7	0,6	0,7	25
2	БАУ (воздух)	2,0	0,8	0,4	0,8	21
3	ФАУ (HNO ₃)	2,4	1,4	0,4	0,6	15
4	БАУ (HNO ₃)	2,4	1,4	0,4	0,6	41
5	СКТ (HNO ₃)	2,4	1,0	0,8	0,6	24
6	БАУ (NaClO)	1,8	0,8	0,2	0,8	14
7	СКТ (NaClO)	1,8	0,8	0,4	0,6	2
8	БАУ (H ₂ O ₂)	1,6	0,6	0,4	0,6	9
9	СКТ (H ₂ O ₂)	1,6	0,8	0,4	0,4	4
20	ДОУ № 20	3,3	1,3	0,8	1,2	18
27	ДОУ № 27	3,3	1,2	0,6	1,6	13
36	ДОУ № 36	3,4	1,2	1,0	1,2	—
38	ДОУ № 38	2,5	0,7	0,3	1,5	—
40	ДОУ № 40	1,6	0,2	0,2	1,2	0,5
44	ДОУ № 44	1,6	0,5	0,3	0,7	0,7
62	ДОУ № 62	1,8	1,0	0,0	0,8	8

Примечание. ФАУ — уголь из фенолальдегидной смолы; ДОУ — угли, полученные окислением динамической обменной емкостью; W_с — суммарный объем пор; V_{мн} — объем микропор.

спиртом, ацетоном — при кипячении. Было найдено также, что сорбция щелочи практически обратима и величина ее не меняется, если, скажем, уголь после обработки щелочью нейтрализовать кислотой, отмыть водой и повторно сорбировать на нем щелочь. Исследование свойств углей, окисленных другими окислителями, привело к выводу, что они, в общем, подобны окисленному углю Дубинина. Хотя специальных опытов, аналогичных [49], не проводилось, сомнений в том, что ионообменные свойства окисленных углей обусловлены кислотными группами и соединениями не высказывалось.

Было, однако, замечено, что некоторые окисленные угли, особенно полученные обработкой концентрированной азотной кислотой, в сильнощелочных растворах неустойчивы и выделяют в раствор интенсивно окрашенные примеси. При этом чем сильнее окислен уголь, тем менее он устойчив в щелочной среде [551, 236]. По мнению И. А. Кузина и В. М. Мироненко [552], эти окрашенные продукты, названные ими «продуктами окисления», представляют собой фульвокислоты — фракцию гуминовых кислот, растворимую в кислотах и щелочах. Фульвокислоты состоят, как известно, из полимерной сетки бензольных колец, с которыми связаны цепочки линейно полимеризованного углерода с различными функциональными группами. Обратив внимание на сходство основного структурного элемента гуминовых кислот и окисленных углей, авторы [552, 236] пытались путем исследования фульвокислот и их соединений с иона-

углей, их ионообменная избирательность и каталитические свойства

· 10 ⁴		ДОО при сорбции из раствора NaCl, мг/г	Превращение уксусной кислоты при синтезе уксусно-бутилового эфира, %	Структурные характеристики ОУ			
Ni ²⁺	Cu ²⁺			W _с , см ³ /г	V _{мн} , см ³ /г	V _{пер} , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г
32	35	2520	23,2	0,40	0,34	0,06	600
19	73	2560	21,6	0,62	0,49	0,12	775
18	100	1600	20,9	0,31	0,29	0,02	640
39	74	650	23,5	0,45	0,36	0,09	710
80	87	770	36,8	—	—	—	—
28	52	780	36,8	0,37	0,29	0,08	650
33	57	475	81,5	0,40	0,35	0,05	940
16	47	1560	25,2	0,40	0,30	0,10	670
19	64	260	60,8	0,51	0,40	0,11	1000
31	48	—	—	0,35	0,21	0,14	430
12	24	1100	26,8	—	—	—	—
—	—	0	13,6	—	—	—	—
—	—	0	12,6	—	—	—	—
0,5	0,6	0	12,0	—	—	—	—
0,7	0,7	0	10,0	—	—	—	—
6	14	1730	—	—	—	—	—

лением неактивированных карбонизатов березовой древесины воздухом; СОЕ — статическая, V_{пер} — переходных пор; S_{уд} — удельная поверхность.

ми металлов подойти к объяснению свойств окисленных углей. При этом они, в частности, нашли, что обычный активный уголь, на который сорбционным способом были нанесены «продукты окисления» — фульвокислоты, и окисленный уголь такой же емкости обладают достаточно близкой способностью поглощать катионы [553].

В связи с этим можно было думать, что свойства окисленных углей определяются не только поверхностными соединениями, не образующими отдельной фазы, но и экстрагируемыми окрашенными соединениями — фульвокислотами, которые в одних случаях прочно связаны с углем, а в других (например, в щелочной среде) — могут из него вымываться.

В работе [550] выяснялось, являются ли кислотные группы различных окисленных углей, обуславливающих их ионообменные свойства, действительно нефазовыми поверхностными соединениями

Таблица 33. Константы ионизации (рК) поверхностных функциональных групп на углях, окисленных различными окислителями

рН	рК кислотных групп углей ФАУ, окисленных			
	воздухом	HNO ₃	H ₂ O ₂	NaClO
3	—	2,5	—	—
4	3,5	3,3	3,7	3,7
5	4,2	3,8	4,0	4,2
6	5,0	4,2	4,5	5,2
7	6,1	4,7	5,0	6,0
8	6,7	5,2	5,7	6,8
9	7,3	6,3	6,1	6,3
10	8,4	7,3	7,1	—

Таблица 34. Изменение оптической плотности, величины СОЕ и состава функциональных групп до и после четырехкратной попеременной обработки их растворами щелочи и кислоты [550]

Образец угля	До обработки					После обработки				
	D_{21}^1	СОЕ, мг-экв/г	Количество функциональных групп, мг-экв/г			СОЕ, мг-экв/г	Количество функциональных групп, мг-экв/г			
			сильнокислотных карбоксильных	слабокислотных карбоксильных	фенольных		сильнокислотных карбоксильных	слабокислотных карбоксильных	фенольных	
БАУ _{о.возд}	0,01	1,20	0,20	0,42	0,58	1,20	0,20	0,42	0,58	
БАУ _{о.возд}	0,02	1,60	0,60	0,40	0,60	1,60	0,58	0,35	0,57	
БАУ _{о.НNO₃}	1,20	2,40	0,70	0,70	1,00	2,40	0,70	0,75	0,85	
БАУ _{о.Н₂O₂}	0,07	1,60	0,60	0,40	0,60	1,60	0,50	0,40	0,60	
БАУ _{о. NaClO}	0,01	1,80	0,40	0,60	0,80	1,80	0,40	0,60	0,80	
СКТ _{о. NaClO}	0,01	2,10	0,40	0,28	1,42	2,00	0,40	0,28	1,32	
ФОВ _{о.возд}	0,00	2,20	1,00	0,20	1,00	2,20	1,00	0,20	1,00	

¹ D после обработки равнялась нулю.

и играют ли роль (и какую именно) при обмене катионов на окисленные углях выделяющиеся в раствор в щелочной среде окрашенные «продукты окисления».

Для определения химической устойчивости угли кипятили 6 ч с 4%-ным раствором NaOH в соотношении 10 г угля на 1 л раствора. Затем уголь отделяли от раствора, переводили в Н-форму 1-н. рас-

Таблица 35. Адсорбция одноосновных жирных кислот окисленными углями из 0,01-мол. водных растворов ($m = 1,0$ г; $V = 25$ мл; $t = 3$ ч; $T = 20^\circ\text{C}$)

Кислота	Адсорбция, мг-экв/г							
	ФОВ _{возд}		БАУ _{о.возд}		БАУ _{о.Н₂O₂}		БАУ _{о. NaClO}	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Муравьиная	0,250	0,250	0,520	0,520	0,700	0,700	0,625	0,625
Уксусная	0,450	0,450	0,675	0,675	0,080	0,080	0,300	0,475
Пропионовая	0,275	0,275	0,425	0,425	0,060	0,080	0,475	0,525
Масляная	0,625	0,625	0,825	0,825	0,400	0,400	0,850	0,850
Валериановая	1,050	1,125	1,150	1,150	0,400	0,500	0,975	1,100
Капроновая	1,450	1,575	1,775	1,775	0,476	0,550	1,000	1,125

твором HCl, отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, 50%-ным водным раствором ацетона, снова водой и высушивали. Такую обработку повторяли несколько раз. Кроме того, некоторые образцы углей обрабатывали еще и диметилформамидом, который считается лучшим растворителем для гуминовых кислот. После этого определяли характеристики обработанных углей.

Из данных табл. 34, где приведены значения оптической плотности растворов щелочи после их взбалтывания с окисленными углями, следует, что значительные количества окрашенных продуктов выделяются только при обработке угля, окисленного азотной кислотой. Остальные образцы выделяли лишь незначительные количества окрашенных продуктов, которые вымывались после первой же обработки. Многократная попеременная обработка окисленных углей щелочью и кислотой или диметилформамидом не изменяет сколько-нибудь существенно ни величины их статической емкости по щелочи (табл. 34), ни распределения функциональных групп по кислотности (табл. 34), ни даже вида кривых титрования (рис. 39), а также изотерм ионообменной сорбции на них катионов кальция, никеля и меди (рис. 40). Отсюда с очевидностью следует, что важные особенности ионообменного поведения окисленных углей в растворах электролитов обусловлены не легко извлекаемыми при высоких pH продуктами окисления угля — фульвокислотами

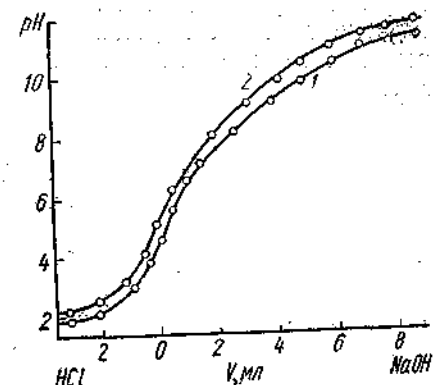


Рис. 39. Кривые титрования феноляльдегидного угля, окисленного воздухом: 1 — до обработки, 2 — после обработки.

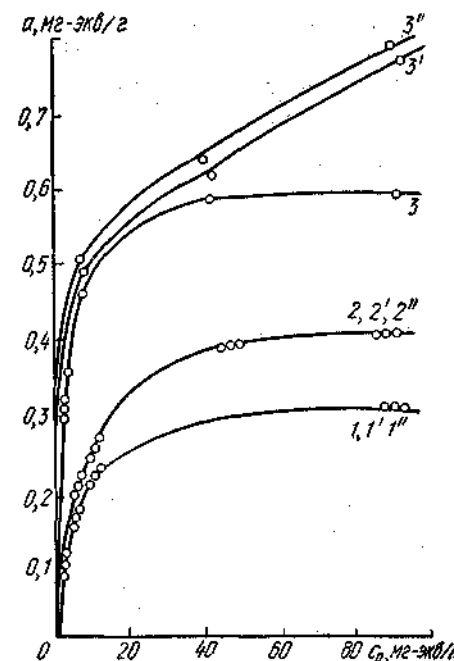


Рис. 40. Изотермы сорбции феноляльдегидным углем, окисленным воздухом: 1 — ионов кальция, 2 — ионов никеля, 3 — ионов меди; 1-3 — до обработки, 1'-3' — после обработки щелочью, 1''-3'' — после обработки диметилформамидом.

которым авторы [552, 553] приписывали столь большое значение, а истинными, достаточно устойчивыми поверхностными (нефазовыми) протоногенными группами, сохраняющимися на угле даже после жесткой обработки его различными реагентами. Количества окрашенных продуктов, появившихся в результате окисления, никак не связаны с ионообменными свойствами окисленных углей.

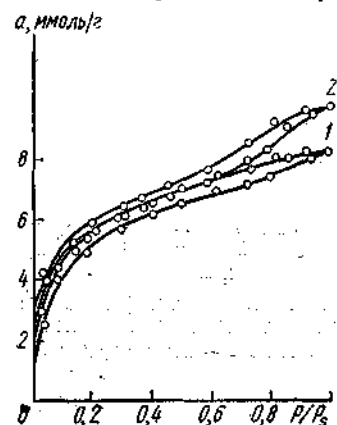


Рис. 41. Изотермы сорбции металла углем БАУ до (1) и после (2) обработки растворами щелочей и кислот.

Как следует из табл. 35 и рис. 41, описанная выше обработка почти не влияет и на пористую структуру исследованных сорбентов. Таким образом, установлено, что окисленные угли весьма устойчивы по отношению к химическим реагентам — кислотам и щелочам. Поскольку регенерация окисленных углей, как и других ионообменников, обычно проводится обработкой растворами кислот и щелочей, полученные результаты указывают на то, что окисленные угли могут с успехом использоваться многократно без сколько-нибудь существенного изменения их свойств. Следует

отметить, однако, что хотя все исследованные окисленные угли — независимо от способа их получения — обладали высокой химической устойчивостью, при практическом применении этих сорбентов, особенно в щелочной среде, все же предпочтительнее пользоваться углями, окисленными воздухом, так как они почти не выделяют в раствор окрашенных примесей.

4.2. Ионообменные свойства окисленных углей, полученных разными способами

Как упоминалось, некоторые особенности ионообменного поведения ОУ, и в частности их полифункциональность и высокая селективность, были впервые обнаружены для углей, окисленных воздухом [108, 226, 91]. Подобные свойства были также найдены для углей, окисленных в жидкой фазе — азотной кислотой [79, 232, 236] и перекисью водорода [76]. Из этого можно было заключить, что такие свойства присущи любым углям с окисленной поверхностью и катионообменными свойствами.

Для различных ионообменных разделений использовались обычно окисленные угли с обменной емкостью примерно 2—3-мг-экв/г. Правда, в работе [554] указывается, что для сорбции многозарядных ионов лучше брать относительно мало окисленные, но хорошо проактивированные образцы. Этот вывод делается на основании определения констант обмена некоторых пар ионов на углях разной сте-

пени окисления и различного обгара (табл. 36, 37). Однако, как упоминалось в разд. 1.4, величины $K_{обм}$ могут сильно изменяться в зависимости от условий опыта, а как раз эти условия в этом исследовании не оговорены. Кроме того, в работе не приведены полные характеристики испытанных углей и поэтому неясно, насколько общее значение может иметь вывод авторов.

Было проведено сопоставление между общей катионообменной емкостью (СОЕ) окисленных углей, количественным и качественным составом кислотных функциональных групп и ионообменной селективностью ОУ [547]. При этом было найдено, что сорбция ионов щелочных и щелочноземельных металлов в основном определяется величиной СОЕ. Однако при сорбции, например, переходных металлов четкой корреляции между величинами сорбции отдельных ионов и общей катионообменной емкостью уже не наблюдается (табл. 38). Действительно, например, СОЕ угля № 27 значительно выше, чем у углей № 8, 10, а величина сорбции катионов никеля и меди на нем меньше, чем на образцах № 6—12 и др.

Ряды адсорбируемости (относительной прочности связи отдельных ионов с поверхностью) обычно не изменяются на различных углях и при разных способах и степенях окисления. Однако разница в сорбируемости ионов для отдельных образцов весьма неодинакова. Об этом можно судить, например, по данным рис. 42, где изображены изотермы сорбции ионов кальция, никеля и меди на углях № 2 и 20, а также (табл. 32) по величинам соответствующих концентрационных констант обмена: чем больше разница между этими константами, тем выше избирательность.

Таблица 36. Константы ионного обмена $Me_1^{z_1+} — Me_2^{z_2+}$ на окисленном угле БАУ [554]

q , мг-экв/г	$K_{обм}$				
	$Rb^+ — Na^+$	$Sr^{2+} — Rb^+$	$Al^{3+} — Mg^{2+}$	$Y^{3+} — Sr^{2+}$	$Fe^{3+} — Ni^{2+}$
2,60	2,45	2,72	12,8	13,9	40,6
1,95	1,92	2,92	13,1	15,3	49,0
1,35	1,61	4,05	14,4	17,5	55,8
1,25	1,55	4,15	18,0	19,1	64,0
1,15	1,51	5,14	19,7	21,0	83,2
0,78	1,43	7,70	21,0	24,5	99,2
0,43	1,32	11,8	27,4	31,8	126,5

Таблица 37. Константы ионного обмена $Me_1^{z_1+} — Me_2^{z_2+}$ на окисленных углях из фенолформальдегидной смолы, активированных до различного обгара [554]

Обгар, %	$K_{обм}$				
	$Rb^+ — Na^+$	$Sr^{2+} — Rb^+$	$Al^{3+} — Mg^{2+}$	$Y^{3+} — Sr^{2+}$	$Fe^{3+} — Ni^{2+}$
2,4	1,47	5,22	20,0	22,1	86,4
9,5	1,23	5,66	23,8	30,3	94,7
29,5	1,09	6,15	28,2	41,1	105,2
51,3	1,07	6,64	31,4	49,8	116,4

Таблица 38. Ионнообменные свойства различных окисленных углей

Номер образца	Исходный материал и способ окисления	COE по NaOH, мг-экв/г	Величина сорбции катионов из 0,01-н. водных растворов солей			$K_{Me^{2+} - H^{+}}$ катионов		
			кальция	никеля	меди	кальция	никеля	меди
6	БАУ _{о.возд}	2,0	0,10	0,16	0,29	21	19	73
7	БАУ _{о.HNO₃}	2,4	0,32	0,30	0,42	41	39	74
8	БАУ _{о.H₂O₂}	1,6	0,10	0,16	0,29	9	16	47
9	БАУ _{о.NaClO}	1,8	0,14	0,21	0,40	14	28	52
11	ФΟΥ _{возд.}	2,0	0,21	0,24	0,47	25	32	65
12	ФΟΥ _{HNO₃}	2,4	0,18	0,34	0,49	15	18	100
14	СКТ _{о.HNO₃}	2,4	0,23	0,28	0,46	24	30	87
15	СКТ _{о.H₂O₂}	1,6	0,06	0,16	0,31	4	19	64
16	СКТ _{о.NaClO}	1,8	0,04	0,23	0,32	2	33	57
20	ДОУ № 20	3,3	0,17	0,25	0,30	18	31	48
27	ДОУ № 27	3,3	0,09	0,08	0,20	13	12	24
38	ДОУ № 38	2,5	0,02	0,01	0,02	0,4	0,6	0,6
40	ДОУ № 40	1,6	0,02	0,01	0,02	0,5	0,5	0,6
44	ДОУ № 44	1,6	0,04	0,04	0,04	0,7	0,7	0,7
62	ДОУ № 62	1,8	0,12	0,10	0,36	8	6	14

Особенно наглядно видна разница при сорбции микропримесей из смесей¹. При этом было показано, что связь между общей емкостью (COE) отдельных ОУ и их избирательностью в общем случае отсутствует. Действительно, некоторые угли, имеющие высокую обменную емкость, например образцы № 35, 36 (табл. 39), практически не извлекали примеси меди из растворов NaCl, тогда как другие с такими же свойствами или намного более низкими величинами COE (№ 6—16 и др.) весьма эффективно очищали эти и другие растворы.

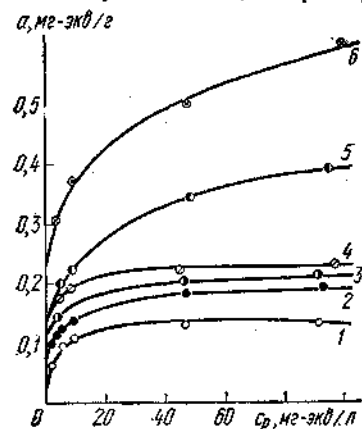


Рис. 42. Изотермы сорбции ионов кальция (1, 4), никеля (2, 5) и меди (3, 6) углями № 20 (1—3) и № 2 (4—6).

Рассмотрение связи между составом поверхностных групп отдельных образцов и их избирательностью показывает, что наличие на поверхности разнообразных функциональных групп — это, безусловно, необходимое, но далеко еще не достаточное условие для придания углям способности к поверхностному комплексообразованию.

¹ В качестве критерия, условно характеризующего катионообменную избирательность, была выбрана величина сорбции ионов меди из концентрированного раствора NaCl.

Таблица 39. Катионообменная емкость и сорбционная избирательность окисленных углей, полученных разными способами

Номер образца угля	Исходный материал и способ окисления	COE по NaOH, мг-экв/г	ДОЕ до проскока, мкг/г, при очистке раствора NaCl от примесей меди	Номер образца угля	Исходный материал и способ окисления	COE по NaOH, мг-экв/г	ДОЕ до проскока, мкг/г, при очистке раствора NaCl от примесей меди
6	БАУ _{о.возд}	2,0	2560	27	ДОУ № 27	3,4	1100
7	БАУ _{о.HNO₃}	2,4	650	31	ДОУ № 31	2,0	0
8	БАУ _{о.H₂O₂}	1,6	1560	35	ДОУ № 35	5,4	0
9	БАУ _{о.NaClO}	1,8	370	36	ДОУ № 36	3,4	0
11	ФΟΥ _{возд.}	2,0	2520	40	ДОУ № 40	1,6	0
12	ФΟΥ _{HNO₃}	2,4	1600	44	ДОУ № 44	1,6	0
14	СКТ _{о.HNO₃}	2,4	770	45	ДОУ № 45	1,9	132
15	СКТ _{о.H₂O₂}	1,6	260	46	ДОУ № 46	3,0	627
16	СКТ _{о.NaClO}	1,8	475	57	ДОУ № 57	3,2	0
20	ДОУ № 20	3,3	2100	62	ДОУ № 62	1,8	1730

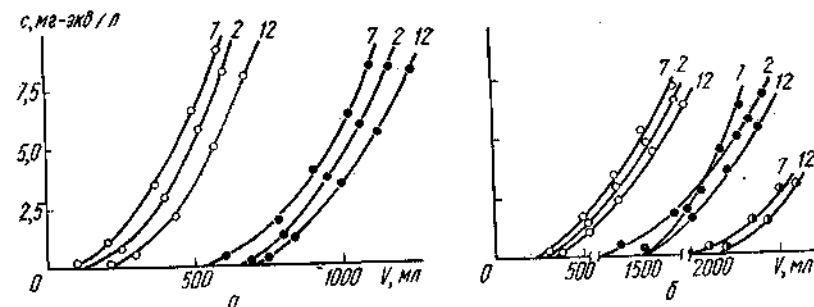


Рис. 43. Выходные кривые сорбции ионов: а — магния (○—○) и кальция (●—●), б — ионов никеля (○—○), меди (●—●) окисленными углями с различной пористой структурой. Номера у кривых соответствуют номерам углей (см. табл. 32), на которых проводилась сорбция

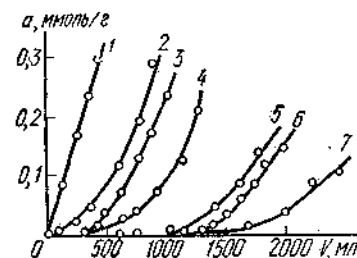


Рис. 44. Выходные кривые сорбции: а — бавандия (V) углями БАУ_{акт} (1—3), БАУ_{о.HNO₃} (4), БАУ_{о.H₂O₂} (5), БАУ_{о.NaClO} (6) и БАУ_{о.возд} (7).

Таблица 40. Характеристика углей

Номер образцов на угля	Марка угля и способ его обработки	NaOH, мг-экв/г	HCl, мг-экв/г	д. капроновой к-ты, ммоль/г	Структурно-сорбционные характеристики				ДОЕ до про-своя по на-данию, мг/г
					B · 10 ⁴	W _{ср} , см ³ /г	V _{кп} , см ³ /г	V _{пер} , см ³ /г	
1	BAУ, обеззоленный	0,05	0,20	0,93	—	—	—	—	0,00
2	BAУ, активированный 6 ч	0,10	0,80	1,55	—	0,620	0,542	0,078	0,50
3	BAУ, активированный 8 ч	0,20	1,20	1,87	1,030	0,667	0,564	0,103	0,63
4	BAУ, окисленный возду- хом	3,31	0,10	1,15	0,809	0,665	0,566	0,099	2,20
5	BAУ, окисленный возду- хом	3,30	0,20	1,45	0,740	0,740	0,610	0,130	5,60
6	BAУ, окисленный возду- хом	2,20	0,30	1,25	0,842	0,428	0,359	0,069	2,30
7	BAУ, окисленный возду- хом	1,80	—	—	0,908	0,647	0,558	0,089	3,80
8	BAУ, окисленный HNO ₃	3,20	0,40	0,40	0,722	0,194	0,144	0,052	0,80
9	BAУ, окисленный HNO ₃	4,21	0,38	0,44	0,800	0,275	0,200	0,075	0,87
10	BAУ, окисленный H ₂ O ₂	1,80	0,20	0,51	—	0,470	0,363	—	1,25
11	BAУ, окисленный NaClO	2,30	0,20	0,65	0,720	0,623	0,400	0,102	1,33
12	BAУ, окисленный NaClO	4,16	0,40	0,75	0,766	0,680	0,581	0,233	1,83
13	BAУ, окисленный NaClO	2,16	0,40	0,88	0,900	0,680	0,581	0,099	2,00
14	BAУ, окисленный NaClO	2,40	0,30	0,92	1,010	0,580	0,480	0,100	2,70
15	BAУ, окисленный NaClO	2,80	0,35	0,94	0,800	0,292	0,233	0,059	0,60
16	BAУ, окисленный NaClO	3,10	0,20	0,93	0,810	0,534	0,415	0,119	2,50
17	СКТ, активированный	0,10	0,40	0,98	—	—	—	—	0,00
18	СКТ, окисленный возду- хом	2,20	—	—	1,090	0,708	0,536	0,172	0,71
19	СКТ, окисленный возду- хом	2,20	—	—	1,270	0,660	0,565	0,095	0,40
20	СКТ, окисленный возду- хом	1,80	—	—	0,800	0,656	0,558	0,098	0,29
21	СКТ, окисленный HNO ₃	3,20	—	—	—	—	—	—	0,00
22	СКТ, окисленный NaClO	2,50	0,32	0,85	1,120	0,574	0,490	0,084	0,30
23	СКТ, окисленный NaClO	3,00	0,40	0,67	1,020	0,646	0,556	0,090	0,50
24	AP-3, окисленный возду- хом	1,90	0,20	0,90	—	—	—	—	2,80
25	AP-3, окисленный HNO ₃	1,35	—	—	—	—	—	—	0,00
26	AG-2-5, окисленный воз- духом	1,20	—	—	0,953	0,440	0,403	0,037	0,18
27	AG-2-5, окисленный воз- духом	1,30	—	—	0,875	0,439	0,393	0,046	0,20
28	AG-3, окисленный возду- хом	1,45	0,20	0,59	—	—	—	—	0,30
29	AG-4M, окисленный воз- духом	1,10 1,40	— —	— —	2,100 1,840	6,497 0,430	0,390 0,340	0,107 0,090	0,29 0,57

Примечание. Для всех образцов угля определяли сорбцию муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и капроновой кислот; для № 1—6, 11—17, 22—24 и 29 соблюдался прямой ряд Граубе; для № 8—10 наблюдалось частичное обращение ряда Граубе.

ванию, обуславливающему селективность. В случаях, когда на ОУ преобладали фенольные группы (№ 38, 40), сорбенты проявляли низкую емкость по отношению к многозарядным катионам и практически не обладали избирательностью — константы обмена были у них примерно на порядок ниже, чем у селективных образцов, и мало различались между собой; микропримесей меди из раствора NaCl такие сорбенты не извлекали. Однако наряду с этим анализ данных табл. 32 и 39 показывает, что избирательность разных образцов различалась при очень близком и даже одинаковом содержании функциональных групп отдельных типов (ср. № 7 и 12, 8 и 15 и др.). Особенно интересным представляется то, что при наличии широкой полифункциональности образцы № 36 и 44 и другие обладали весьма низкой селективностью.

При изучении ионообменных свойств окисленных углей с примерно одинаковым характером поверхности, но различной пористостью¹ было найдено (рис. 43), что на сорбцию ОУ ионов магния, кальция, никеля, меди, железа и некоторых других [263] изменения пористой структуры в результате окисления влияют мало. Действительно, скажем, очистка концентрированного раствора NaCl от названных примесей в одинаковых условиях идет хорошо и на углях, окисленных воздухом, и на образцах, окисленных HNO₃, на основе БАУ, ФАУ и др. Эффективное удаление микропримесей многозарядных ионов из растворов других галогенидов щелочных металлов наблюдали также и авторы [237, 238] при использовании ОУ на основе СКТ, окисленных HNO₃, и других сорбентов.

Заметное влияние пористости на ионный обмен обнаруживается только при сорбции крупных, склонных к гидролизу или полимеризации ионов, например, ионов висмута [388], урана [395], изополимонов молибдена (VI) и ванадия (V) [391, 392, 263].

Как следует из рис. 44, а также табл. 22 и 40, поглощение примесей Mo^{VI} и V^V намного лучше идет на крупнопористых образцах ОУ, окисленных воздухом, чем на углях, окисленных HNO₃, у которых значи-

¹ Необходимо отметить, что получить угли с совершенно идентичными характеристиками весьма трудно, так как наряду с изменением пористой структуры всегда меняются и количества, и относительное расположение поверхностных групп, и наоборот. Поэтому сопоставления одних характеристик с другими носят обычно качественный или в лучшем случае полуквантитативный характер.

тельно уменьшается в результате окисления общий объем пор и объем микропор (табл. 40).

Таким образом, текстура углей, несомненно, оказывает влияние на их ионообменные свойства, но ионообменная селективность зависит еще и от других причин.

4.3. Пористая структура окисленных углей, полученных разными способами

В литературе нет единого мнения по вопросу о влиянии окисления и условий его проведения на пористую структуру получаемых углей. При этом четких данных нет даже для наиболее полно изученных в этом смысле в работах школы И. А. Кузина углей, окисленных азотной кислотой.

Действительно, по [76], окисление HNO_3 практически не влияет на предельный объем сорбционного пространства, хотя и изменяет структуру пористости. Согласно данным [80], объем пор при окислении может увеличиться, по [555], происходит заметное уменьшение объема микропор в зависимости от степени окисления.

Авторы [556] нашли, что по мере прогрессирующего окисления воздухом происходит дополнительная активация угля, в результате чего увеличивается удельная поверхность, растут общий объем сорбционного пространства, объемы микро- и мезопор (табл. 42). Однако в [416, 547] было найдено уменьшение пористости при такой обработке. Изменялась пористость и при окислении углей перекисью водорода [76].

Сопоставление данных, полученных в [547] для большого числа самых разнообразных окисленных углей, показывает (табл. 32, 40), что ОУ могут быть приготовлены с развитой пористостью и высокими

Таблица 41. Характеристика фенол

Угли	Обгар, %	В · 10 ⁶	Объем пор, см ³ /г			
			W ₀	Y _{мн}	Y _п	W _с
Исходные	0	—	—	—	0,007	0,007
	11	0,75	0,141	0,126	0,015	0,141
	20	0,62	0,233	0,230	0,012	0,242
	34	0,99	0,336	0,326	0,028	0,354
	46	1,02	0,353	0,380	0,063	0,443
Окисленные	0	—	—	0,012	0,002	0,014
	1	0,77	0,140	0,138	0,012	0,150
	20	1,06	0,212	0,212	0,027	0,239
	34	0,90	0,233	0,270	0,067	0,337
	46	1,03	0,337	0,334	0,078	0,412

величинами удельной поверхности. Однако способ окисления существенно изменяет и общий объем пор, и соотношение между объемами микро- и переходных пор, и способность к сорбции крупных молекул. Заметно зависит пористость и от исходного материала (рис. 45). Наименьшее влияние, по данным [416, 547], наблюдалось при окислении углей воздухом.

Еще в работе [30] М. М. Дубинин предложил для приближенной характеристики пористой структуры углей пользоваться методом «молекулярных щупов», т. е. судить о наличии или отсутствии пространственных затруднений при сорбции крупных молекул, измеряя, например, поглощение веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду. При этом достаточно крупнопористую структуру углей характеризует закономерное возрастание сорбции таких веществ (например, первых членов гомологического ряда жирных кислот) при увеличении их молекулярного веса — «нормальный ряд Траубе» [30].

Для углей, окисленных воздухом, такой ряд обычно соблюдается, но величины сорбции соответствующих кислот несколько меньшие, чем на исходном неокисленном образце. Снижение сорбции можно частично отнести и за счет природы поверхности (сорбция кислот на «кислой» поверхности должна уменьшаться). Но о некотором уменьшении общей пористости свидетельствуют и данные по сорбции метиленовой сини, паров метанола и бензола.

Окисление другими окислителями — гипохлоритом натрия, перекисью водорода и, особенно, азотной кислотой оказывает еще более сильное влияние на пористую структуру. В этом случае адсорбция капроновой кислоты падает по сравнению с исходным образцом в три-четыре раза, иногда наблюдается частичное обращение ряда Траубе, уменьшаются поглощение метиленовой сини, сорбция паров бензола и метанола и рассчитанный из этих величин общий объем пор.

формальдегидных активных углей [555]

Содержание элементов в углях, мас. %				Емкость по 0,1-н. NaOH, мг-экв/г	Доля кислоты, участвующего в обмене, %
Н	С	О	Σ Н, С, О		
0,55	97,61	1,29	99,45	0,10	—
0,47	98,30	1,64	100,41	0,05	—
0,45	98,72	0,79	99,96	0,10	—
0,00	98,29	1,86	100,15	0,05	—
0,63	97,44	1,83	99,90	0,05	—
1,65	94,43	4,22	100,30	0,20	10,9
0,71	92,31	6,38	99,40	0,90	32,6
0,81	91,64	7,91	100,36	1,42	40,6
0,60	90,28	9,45	99,73	1,90	46,5
0,70	90,80	9,20	100,70	2,10	53,0

Таблица 42. Структурные характеристики образцов активированных углей с различной степенью окисления поверхности [556]

Номер образца угля	Обгар при окислении, %	Удельная поверхность, м ² /г	Объем, см ³ /г		
			микропор	мезопор	сорбционного пространства
1	0	1120	0,320	0,021	0,341
2	4	1220	0,378	0,029	0,407
3	12	1300	0,461	0,029	0,490
4	17	1260	0,444	0,046	0,490
5	27	1500	0,498	0,051	0,549

4.4. Каталитические свойства углей, полученных разными способами

Каталитические свойства углей разного происхождения неодинаковы. Так, в работе [109] указывается, что угли на основе БАУ, окисленные азотной кислотой, имеют относительно более низкую активность в протолитических реакциях, чем, например, на основе ФАУ, окисленные воздухом, несмотря на то что БАУ_{о.ННО} имеют более высокую емкость. В [536] было найдено, что каталитическая активность ОУ прямо зависит от степени его окисления.

В работах [536, 537, 547] на примере модельной реакции синтеза уксуснобутилового эфира выяснялось влияние на каталитическую активность ОУ текстуры углей, их природы поверхности, кислотнос-

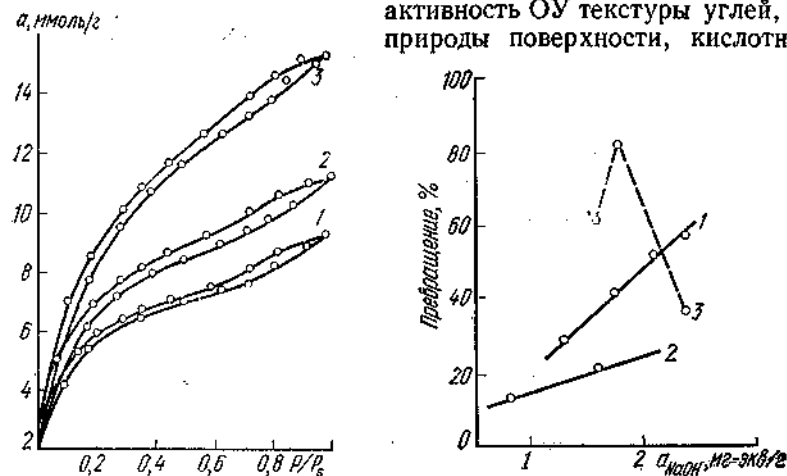


Рис. 45. Изотермы сорбции и десорбции паров метанола углями БАУ_{о.ННО} (1), БАУ_{о.ННО} (2) и БАУ_{о.возд} (3).

Рис. 46. Каталитическая активность в реакции синтеза уксуснобутилового эфира углей ФАУ (1), ДОУ-46 (2), окисленных воздухом до различной емкости, а также углей СКТ (3), окисленных перекисью водорода, гипохлоритом натрия и азотной кислотой [547].

ти функциональных групп и других факторов. Было показано (рис. 46), что пропорциональное повышение активности с ростом количества протоногенных групп в исследованной реакции наблюдалось только для углей из одного и того же материала, окисленных одинаковым способом до различной емкости. При этом атомная каталитическая активность (АКА), т. е. производительность одного активного центра, была одинаковой. При разной же основе или различных способах окисления сколько-нибудь отчетливой зависимости каталитической активности от емкости (количества протоногенных групп) не наблюдается (рис. 46).

Не найдено закономерной связи и между каталитической активностью ОУ как кислотных катализаторов и распределением функциональных групп по кислотности, а также с относительным преобладанием сильнокислотных групп, которые должны быть ответственны за катализ. Действительно, например, образцы № 7, 19 содержат большее количество сильнокислотных групп, чем образцы № 15, 16, но не проявляют заметно большей каталитической активности.

Что касается влияния пористой структуры на каталитическое действие ОУ, то было обнаружено, что угли с высокоразвитой поверхностью и пористостью, например образцы № 15, 16 (табл. 32), обнаруживают при прочих равных условиях более высокую каталитическую активность, чем, № 8, 9, 62 соответственно.

И все же только влиянием пористой структуры нельзя объяснить наблюдаемые существенные различия исследованных углей ни в селективности, ни в каталитической активности.

Таким образом, существуют, очевидно, и другие причины различий ОУ в их избирательности и способности ускорять химические реакции.

4.5. Влияние проводимости на ионообменное и каталитическое поведение окисленных углей. Основные факторы, определяющие свойства окисленных углей

Несмотря на очень большое число работ, посвященных изучению электрофизических свойств активных углей (см. разд. 1.1), электропроводность окисленных углей специально не изучалась. Предполагалось (без экспериментов), что она должна быть столь же высокой, как и у активированных углей [223, 224, 109].

Между тем, согласно работам [223, 224, 109], многие характерные особенности АУ и механизм ряда процессов, происходящих на их поверхности, обусловлены высокой электропроводностью углей. Прямое экспериментальное подтверждение связи между электросопротивлением (ЭС) и катионообменными, электрообменными и каталитическими свойствами ОУ получено в [557] при исследовании окисленных углей, имеющих близкую катионообменную емкость и сходную химическую природу поверхности, но отличаю-

Таблица 43. Характеристики

Образец угля	Электросопротивление, Ом · см	СОЕ по NaOH, мг-экв/г	ДОЕ при сорбции меди из раствора NaCl, мг/г	Образование уксуснобутилового эфира на угле, %
ФОУ _{возд} (№ 11)	30	2,0	25,60	23,2
БАУ _{о.возд} (№ 6)	50	2,0	25,20	21,6
ДОУ № 62	730	1,8	17,30	16,0
ДОУ № 44	25 · 10 ⁶	1,6	0	10,0

щихся способом приготовления и исходным материалом. Исследованные образцы углей (табл. 43) имеют близкую катионообменную емкость, содержат на поверхности разнообразные кислотные группы, но свойства их резко отличаются. Образцы ФОУ_{возд} и БАУ_{о.возд}, имеющие относительно низкие величины ЭС, проявляют свойства высокоизбирательных катионообменников и эффективных катализаторов окислительно-восстановительных и протолитических реакций. Образец ДОУ-62 имеет намного большее ЭС и более низкую избирательность, а также каталитическую активность. Поверхностные комплексы Fe — уголь (Cu — уголь и др.) на его основе характеризуются меньшей устойчивостью, чем образцы ФОУ_{возд} и БАУ_{о.возд}. Еще меньшая избирательность и каталитическая активность наблюдается у малопроводящего образца ДОУ-44 [557, 519].

Восстановительная способность исследованных углей в системе $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ также закономерно уменьшается со снижением электропроводности.

Таким образом, все изученные свойства ОУ, так или иначе связанные с легкостью перемещения электронов по цепи сопряженных связей и с работой выхода электрона, непосредственно зависят от способности ОУ проводить электрический ток.

Полученные данные несомненно свидетельствуют о том, что высокая проводимость является, наряду с наличием широкого набора протоногенных групп и развитой пористой структурой, необходимым условием для придания ОУ свойств высокоизбирательных катионообменников и эффективных катализаторов. Весьма возможно, что часто наблюдающиеся различия в свойствах ОУ с близкой химической природой поверхности, полученных разными способами, связаны с их неодинаковыми электрофизическими характеристиками. Эти факторы нужно учитывать и при промышленном производстве ОУ. Измерение ЭС, по-видимому, может служить дополнительной простой и удобной характеристикой качества технических окисленных углей.

окисленных углей

Разложение H_2O_2 на Fe-форме угля, %	$K_{\text{клет}}$ комплекса Fe^{3+} — уголь	Δf в системе $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	Разложение (%) $ClO^- + ClO_3^-$ за 10 мин в присутствии	
			ОУ — Ni	ОУ — Co
96	—	0,110	97	95
92	$3,1 \cdot 10^{-8}$	0,085	97	95
42	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,062	—	—
8	$0,6 \cdot 10^{-6}$	0,037	62	52

Существенное влияние электропроводности на свойства ОУ можно качественно представить следующим образом. Как известно, проводимость углей как графитовых тел осуществляется главным образом за счет π -электронов вдоль плоскостей гексагональных сеток (по системе сопряженных связей) [20, 21]. Дефекты в структуре могут действовать на ЭС по-разному, но наличие, например, алифатических цепочек, не полностью разложившихся остатков карбонизованного вещества обычно препятствует прохождению тока. Од-

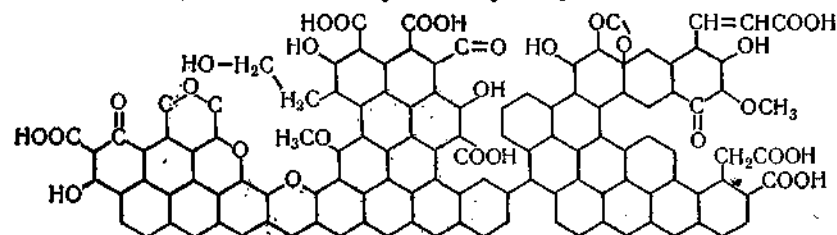


Рис. 47. Схема участка поверхности окисленного угля [547].

нако те или иные свойства ОУ как катионо- и электронообменника, катализатора, должны зависеть от взаимного расположения функциональных групп на поверхности.

На поверхности ОУ функциональные группы могут оказаться присоединенными или непосредственно к решетке кристаллитов (системе конденсированных колец), и в этих случаях на их свойства будет оказывать значительное влияние возможность легкого перемещения π -электронов по цепи сопряженных связей, или к боковым цепям алифатического характера (рис. 47). В последнем случае кислотная диссоциация отдельных функциональных групп может не слишком отличаться, но электронная структура элементарных ячеек и способность к образованию поверхностных комплексов, а также к ускорению реакций будет уже иной, вероятно, более близкой к соответствующим свойствам смоляных ионитов с карбоксильными

или фенольными группами. Такая схема качественно согласуется с зависимостью различных описанных выше свойств ОУ и их способностью проводить электрический ток.

В зависимости от условий обработки и предварительной подготовки образцов относительные количества таких групп могут существенно отличаться, что и будет определять свойства получаемых окисленных углей.

Подтверждением правильности высказанных соображений могут служить найденные в [548, 549, 547] существенные различия в свойствах углей, полученных окислением предварительно активированных образцов и неактивированных карбонизатов.

Окислением неактивированных карбонизатов березовой древесины получают технические окисленные угли — ДОУ [548, 549]. Такой способ был выбран потому, что неактивированные угли должны, как было показано в [45], окисляться легче, чем активированные. Действительно, с кислородом или другими окислителями обычно взаимодействуют валентноненасыщенные краевые атомы углерода, находящиеся, например, на ребрах кристаллитов или на дефектах кристаллической решетки. Чем больше на поверхности дефектов или остатков органических соединений, тем вероятнее, что образование поверхностных окислов будет происходить с более высокой скоростью и меньшим обгаром.

Было найдено, что в определенных условиях из неактивированных карбонизатов получают углеродные катионообменники с большей емкостью даже при низкой температуре окисления — 280—300° С, причем намного быстрее, чем при окислении активированных образцов. Это, по-видимому, обусловлено именно тем, что в неактивированных коксах остается еще много боковых алифатических цепей, которые и окисляются в первую очередь. Значительное число поверхностных протоногенных групп на ДОУ связано не с углеродным каркасом. Об этом свидетельствует тот факт, что термическое разложение таких групп происходит при гораздо более низких температурах, чем на окисленных углях, приготовленных окислением предварительно активированных образцов, а также и то, что при их высокотемпературном разложении выделяется большое количество водорода [549]. Последнее не характерно для активированных углей.

Как следует из приведенных в табл. 32, 39 данных, ДОУ проявляют существенно меньшую катионообменную избирательность и каталитическую активность.

Таким образом, на основании описанных выше данных для большого числа образцов углей, полученных из различных исходных материалов и окисленных разными способами, можно определить основные факторы, сообщающие ОУ свойства высокоизбирательных катионообменников и эффективных катализаторов.

Очевидно, способность к образованию поверхностных комплексов различной прочности с сорбированными ионами металлов и каталитическая активность ОУ определяются не только их катионо-

обменной емкостью и наличием на поверхности широкого набора протоногенных групп, но и пространственным расположением этих групп, местами присоединения их к поверхности угля, электрофизическими свойствами образцов, а также, хотя и в несколько меньшей степени, текстурными характеристиками углей.

Эти исследования позволяют сформулировать также основные качественные показатели, которым должны удовлетворять окисленные угли для использования их как селективных ионообменников и катализаторов.

Такие сорбенты, как и другие активные угли, должны иметь развитую пористую структуру (для обеспечения доступности функциональных групп и приемлемой скорости процессов), обменную емкость до 2—3 мэкв/г, высокую электропроводность, содержать на поверхности разнообразные кислотные группы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

В предыдущих главах были описаны ионообменные, каталитические и другие свойства ОУ и их особенности. Наблюдавшаяся во многих системах ионообменная селективность ОУ, способность ускорять различные реакции в сочетании с их химической, термической и радиационной устойчивостью обусловила широкие и разнообразные применения этих сорбентов в химической практике. Описанию путей и возможностей практического использования ОУ и способов их приготовления посвящена настоящая глава.

5.1. Концентрирование микропримесей на окисленном угле

Проблема определения малых и ультрамалых количеств примесей является одной из наиболее важных задач аналитической химии. Такие анализы нужны при получении и контроле качества высокочистых веществ, необходимых для радиоэлектроники, атомной промышленности, при производстве люминофорных, оптических и других материалов новой техники, в ряде крупнотоннажных отраслей промышленности (например, хлорной), при определении микроэлементов в природных водах, почвах, различных биологических материалах и др. Эта задача во многих случаях осложняется тем, что примеси должны определяться на фоне резко преобладающих количеств основного компонента образца. При этом одно только совершенствование существующих инструментальных методов анализа уже не может удовлетворить химическую практику. В связи с этим особое значение приобретает разработка рациональных методов предварительного концентрирования следов с целью повышения чувствительности анализа.

Многообразные практические задачи концентрирования могут быть сведены к двум типам. В случае анализа весьма разбавленных растворов целью процесса является резкое повышение абсолютной концентрации веществ с тем, чтобы можно было осуществить анализ обычным химическим или физическим методом. Такой процесс называют абсолютным концентрированием. Не менее, а даже, пожалуй, более типичной задачей является определение микропримесей в концентрированных растворах, где требуется увеличение концен-

трации микрокомпонента по отношению к основному веществу, т. е. более или менее полное их разделение. Такой процесс называется относительным концентрированием.

Наибольшее применение в качестве методов концентрирования в аналитической химии нашли методы экстракции, соосаждения, отгонки летучих веществ, ионного обмена. Каждый из упомянутых методов имеет свои преимущества и недостатки, а выбор того или иного способа диктуется условиями конкретной задачи.

Все же, пожалуй, наиболее универсальным методом концентрирования можно считать ионный обмен, так как этим методом при правильно выбранных условиях опыта можно сконцентрировать все примеси катионного характера на катионитах, а анионного на анионитах, а при использовании избирательных сорбентов достичь существенного обогащения (или даже полного разделения) смесей одноименно заряженных ионов.

Существенно заметить, что при аналитическом концентрировании к выделению основного компонента следует прибегать лишь тогда, когда выделение примеси почему-либо невозможно. Это объясняется тем, что извлечение основного компонента требует большого расхода реактивов. Это приводит к увеличению значений холостого опыта.

Многочисленные примеры применения ионного обмена для концентрирования примесей в технологических процессах и в анализе приведены в монографиях [271, 213, 559—562], обзорных [563, 286, 287] и других статьях.

При анализе концентрированных растворов электролитов (в которых примеси находятся в очень небольших количествах и для определения необходимо отделение их от основного вещества) используют либо высокоселективные сорбенты, либо подавляют сорбцию макрокомпонента за счет комплексообразования, амфотерности и др.

Различают статический и динамический способы осуществления ионообменных процессов. Проведение ионообменного концентрирования в статических условиях заключается в одновременном контактировании всей массы ионита со всем объемом раствора (обычно при перемешивании) и извлечении ионитом сорбируемых ионов из раствора. В статических условиях часто наблюдается неполное поглощение ионов, поскольку в растворе может оставаться равновесное с поглощенным количеством вещество. Поэтому для концентрирования чаще используется динамический метод, осуществляемый путем направленного перемещения фаз ионита и раствора, т. е. состоящий в последовательном контактировании раствора со все новыми неотработанными слоями ионита в колонке. При этом обычно достигается полное, в общем случае не зависящее от концентрации исходного раствора, использование обменной емкости ионита за счет непрерывного удаления током раствора продуктов ионообменных реакций и, следовательно, непрерывного сдвига равновесия ионообменной реакции. Следует отметить также, что в динамических

условиях не существует нижнего предела для ионообменной сорбции. Классическим примером этого служит выделение радионуклидов без носителя и, в частности, даже считанных атомов элемента (открытие и выделение менделеевия).

Динамические процессы проводят обычно двумя способами: фронтальным, когда раствор пропускают через слой ионита непрерывно, и хроматографическим, когда разделяемую смесь вводят в колонку в таком количестве, чтобы использовать лишь небольшую часть ее поглотительной способности; дальнейшее пропускание через колонку промывного раствора приводит к продвижению компонентов смеси по слою ионита с различной скоростью, к их разделению.

Фронтальный способ наиболее эффективен для извлечения микропримесей из разбавленных растворов, для количественного разделения смеси ионов разного знака заряда — катионов и анионов или смесей, где сорбируемость отдельных компонентов сильно различается. При разделении смесей ионов одного знака заряда на обычных малоселективных ионитах, даже в тех случаях, когда их концентрации соизмеримы, как правило, удается достигнуть лишь некоторого обогащения, но не разделения. Степень обогащения зависит от свойств ионов, от сродства этих ионов к функциональным группам ионита, т. е. от избирательности ионита по отношению к разделяемым ионам. Избирательность ионита в свою очередь характеризуется константой ионообменного равновесия — константой обмена. Чем больше разница в константах обмена ионов смеси на противоионы ионита или, что то же самое, чем выше константа обмена $Me_1^{z_1+} - Me_2^{z_2+}$, тем более эффективно проходит их разделение. Если взаимная константа обмена намного превышает 1, фронтальное разделение может быть пригодным для аналитических целей, даже при выделении примесей из концентрированных растворов.

Хроматографический способ во многих случаях позволяет проводить количественное разделение даже очень близких по своей природе ионов (щелочных металлов, редкоземельных элементов, актинидов и др.). Однако в этом способе имеются существенные ограничения. Дело в том, что хроматографическое разделение основано на различной скорости продвижения отдельных сортов ионов по колонке, вследствие чего в колонке образуются более или менее четко ограниченные слои разделяемых ионов, которые вымываются в фильтрат отдельно. Чем более четкие эти слои, т. е., чем более обострен фронт разделяемых ионов и чем менее смешивается слой одного иона с другим, тем эффективнее разделение, а следовательно, и концентрирование. Необходимым условием образования резких фронтов является многократность адсорбционно-десорбционных актов, которая может быть достигнута лишь при малых процентах загрузки колонки. Описанные условия эффективного разделения могут соблюдаться тогда, когда концентрации разделяемых ионов соизмеримы. Поэтому в общем случае хроматографическим способом неудобно отделять элемент-примесь от элемента-основы, если кон-

центрация последнего на несколько порядков превышает содержание примеси.

Наиболее приемлемым для ионообменного аналитического концентрирования микропримесей из растворов электролитов является фронтальный динамический метод в том варианте, когда микрокомпонент избирательно поглощается ионитом, а основная масса макрокомпонента проходит в фильтрат. Для осуществления такого процесса необходим ионит, обладающий большим сродством к ионам примесей.

При этом такие ионообменники как окисленные угли должны быть весьма эффективны для аналитического разделения и концентрирования. В самом деле именно ОУ обладают высоким сродством к отдельным ионам и на них возможно избирательное извлечение примесей из смесей с высокой концентрацией основного вещества (разд. 1.3, 1.5). Весьма важным преимуществом ОУ является их химическая устойчивость, возможность относительно легкой десорбции поглощенных ионов и др. Исходя из этого были подробно изучены возможности использования ОУ для аналитического концентрирования микроэлементов в различных системах для последующего анализа.

При разработке методик и нахождении оптимальных условий выделения и концентрирования часто пользовались радиометрическим методом, т. е. подлежащие выделению примеси «метили» соответствующими радиоактивными изотопами и за ходом их сорбции и десорбции судили по радиоактивности растворов (а иногда и угля).

Так, например, была разработана методика определения микроколичеств кальция (весьма распространенная и трудноудаляемая примесь) в соединениях щелочных металлов и аммония. Чувствительность прямых комплексометрических или фотометрических методов определения кальция в таких веществах невысока ($\sim 0,02\%$) и для определения содержания кальция даже на уровне примерно $10^{-4}\%$ микрокомпонент лучше отделять от основного вещества [564]. Весьма чувствительный, удобный и избирательный реагент на кальций — азо-азокси БН [565, 566] до сих пор еще остается довольно редким.

Задача отделения кальция от макрокомпонента и концентрирования весьма просто решается при использовании окисленного угля [256, 230]. Для этого определенный объем 5—20%-ного раствора соли или гидроокиси щелочного металла пропускали со скоростью 2—3 мл/с через колонку с 4—5 г окисленного угля в солевой форме, соответствующей катиону анализируемого соединения. Затем уголь промывали дистиллированной водой, десорбировали ионы кальция 0,1-н. раствором HCl и анализировали элюат комплексометрическим микротитрованием, фотоколориметрически или другим подходящим методом. После регенерации и перевода в соответствующую солевую форму ОУ может быть использован для последующих определений. При этом не отмечалось какого-либо снижения емкости ОУ после многократного использования.

Таблица 44. Определение кальция в соединениях щелочных металлов и аммония с применением концентрирования на окисленном угле

Вещество	Объем раствора, мл	Количество вещества в пробе, г	Введено кальция, мкг	Найдено кальция, мкг	Ошибка, %
LiCl	250	12,5	20	19	-5
	500	25,0	20	21	+5
Li ₂ SO ₄	250	12,5	20	19	-5
	500	25,0	20	19	-5
NaOH	100	20,0	50	52	+4
	100	20,0	20	18	-10
NaCl	500	25,0	30	29	-3
	500	25,0	50	51	+2
Na ₂ SO ₄	500	25,0	30	28	-6
	500	25,0	20	18	-10
Na ₂ B ₄ O ₇	100	4,0	20	20	0
	100	20,0	40	40	0
KOH	100	20,0	20	22	+10
	250	12,5	20	20	0
KCl	500	25,0	20	20	0
	100	5,0	25	25	0
K ₂ Cr ₂ O ₇	500	50,0	50	48	-4
	500	50,0	20	20	0
NH ₄ OH	100	10,0	40	42	+5
	500	25,0	25	19	-5

Таблица 45. Определение примесей щелочноземельных элементов в соединениях магния, щелочных металлов и аммония с применением концентрирования на окисленном угле

($m = 1 - 2$ г; $V = 100$ мл; концентрация основного компонента 100—200 г/л)

Вещество	Примесь	Введено примеси, мкг	Найдено примеси, мкг	Ошибка, %	Вещество	Примесь	Введено примеси, мкг	Найдено примеси, мкг	Ошибка, %
MgSO ₄	Ca	10	9	-10	NH ₄ Cl	Ba	200	205	+3
		20	21	+5			20	21	+5
		30	30	0			200	190	-5
		40	44	+10			20	21	+5
		50	52	+5			200	195	-2
NH ₄ OH	Sr	100	105	+5	KOH	Sr	20	21	+5
		20	18	-10			20	19	-5
		200	185	-7			25	25	0
NH ₄ Cl	Sr	20	19	-5	K ₂ Cr ₂ O ₇	Sr	25	25	0

В табл. 44 приведены результаты определения микроколичеств кальция (до $4 \cdot 10^{-5}$ %) в различных солях и гидроксидах лития, натрия, калия и аммония. Ошибка определения кальция не превышала 10%.

Аналогичные результаты были получены при выделении и концентрировании на ОУ ионов кальция из солей магния, а также ионов других щелочноземельных металлов из соединений щелочных металлов и аммония (табл. 45). Высокие коэффициенты обогащения

наблюдались и при аналитическом концентрировании других элементов [230]. Предварительное концентрирование было использовано для определения микроколичеств железа, хрома, алюминия, марганца, меди, кобальта, никеля, цинка, титана, урана, галлия, индия в морской воде и в рапе лимана [244, 245].

Как упоминалось (разд. 1.6), окисленный уголь вследствие больших различий в скорости движения фронтов компонентов по слою сорбента особенно пригоден для хроматографического разделения. Этим способом были осуществлены такие разделения в системах $\text{Na}^+ - \text{Ba}^{2+}$, $\text{K}^+ - \text{Ba}^{2+}$, $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$, $\text{K}^+ - \text{Ca}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ как предварительная стадия анализа ряда ферритов и сегнетоэлектрических материалов.

В описанных и других случаях условия выбирали таким образом, чтобы концентрируемый элемент поглощался ОУ полностью. Для этого количество концентрируемого элемента, естественно, должно быть намного ниже величины ДОЕ до проскока. Чувствительность определения сконцентрированной примеси обычно оценивали по чувствительности метода, применяемого для окончания определения [256, 230]. Однако она не является предельной.

Считается общепринятым, что иониты могут полностью поглощать сколь угодно малые количества ионов. Для подтверждения такой возможности при сорбции ОУ примесей из концентрированных растворов электролитов были поставлены специальные опыты [566] по проверке полноты выделения на ОУ ультрамалых количеств ионов. Для этого в воду или концентрированные растворы NH_4Cl или NaOH вводили определенные количества (от 10^{-4} до 10^{-8} % по отношению к основному веществу) радиоактивных препаратов, приготовленных из соответствующих изотопов без носителя (для обеспечения высокой удельной активности). Такие опыты были проведены с препаратами стронция-89, иттрия-91, марганца-54.

После проведения динамических опытов определяли радиоактивность проб фильтрата. Поглощенные катионы десорбировали 0,1-н. HCl и измеряли радиоактивность элюата.

Опыты показали (табл. 46), что в динамических условиях ОУ полностью извлекает из воды растворов NaOH и NH_4Cl практически любые малые количества ионов стронция, иттрия¹, марганца. Можно полагать поэтому, что в динамических условиях до проскока, т. е. до достижения конца колонки фронтом сорбирующегося иона, поглощение примесей происходит полностью. Неконтролируемый (за пределами чувствительности используемого метода анализа) проскок маловероятен и, очевидно, может наблюдаться только

¹ Небольшой проскок (примерно 3—4% от исходной радиоактивности), наблюдавшийся при извлечении иттрия, вероятнее всего обусловлен не поглощаемыми углем радиоактивными загрязнениями, так как величина его не зависит от условий опыта (наличия или отсутствия носителя или макрокомпонента), а только от количества введенного радиоактивного раствора.

Таблица 46. Сорбция микроколичеств стронция, иттрия и марганца из воды и 10%-ных растворов NH_4Cl , NaCl и NaOH на окисленных углях

Номер опыта	Вещество	Введено носителя в объем раствора		Радиоактивность 0,1 мл раствора, имп/мин		Сорбировано Sr, Y, Mn на угле, мкр
		мкг	в % по отношению к основному веществу	исходного	фильтрата	
Sr *						
1	NH ₄ Cl	10	1 · 10 ⁻⁴	10 000	4 ± 3	11
2		1	1 · 10 ⁻⁵	10 000	2 ± 3	0,9
3		0,1	1 · 10 ⁻⁶	10 000	0 ± 3	0,1
4		0,01	1 · 10 ⁻⁷	10 000	3 ± 3	0,01
5		—	—	10 000	5 ± 3	—
6	NaOH	10	1 · 10 ⁻⁴	20 000	0 ± 3	10
7		1	1 · 10 ⁻⁵	20 000	5 ± 3	1
8		0,1	1 · 10 ⁻⁶	20 000	10 ± 3	0,1
9		0,01	1 · 10 ⁻⁷	20 000	4 ± 3	0,01
10		—	—	20 000	0 ± 3	—
Y *						
11	NaCl	50	1 · 10 ⁻⁴	5000	25 ± 3	46,5
12		5	1 · 10 ⁻⁵	5000	17 ± 3	4,95
13		5 · 10 ⁻¹	1 · 10 ⁻⁶	5000	15 ± 3	4,85 · 10 ⁻¹
14		5 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁷	5000	26 ± 3	4,90 · 10 ⁻²
15		5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁸	5000	30 ± 3	4,87 · 10 ⁻³
16	Вода	5 · 10 ⁻²	—	5000	25 ± 3	4,95 · 10 ⁻²
17		5 · 10 ⁻³	—	5000	23 ± 3	4,85 · 10 ⁻³
18		—	—	5000	30 ± 3	—
Mn *						
19	NaCl	5	1 · 10 ⁻⁵	15 000	0 ± 3	5
20		5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁸	15 000	10 ± 3	4,95 · 10 ⁻³
21		—	—	15 000	3 ± 3	—
22	Вода	5	—	15 000	2 ± 3	5
23		5 · 10 ⁻³	—	15 000	3 ± 3	5 · 10 ⁻³
24		—	—	15 000	6 ± 3	—

Примечание. В опытах 5, 10, 18, 21 и 24 носитель не вводился.

тогда, если удаляемый (концентрируемый) элемент может существовать в различных ионных формах.

Таким образом, с помощью ОУ можно успешно осуществлять отделение от основы и весьма значительное концентрирование элементов в аналитических целях. В описанных выше вариантах сконцентрированные примеси десорбировали с угля (чаще всего 0,1—0,5-н. HCl) и анализировали элюат с помощью химических или физических методов (объемного, фотоколориметрического, спектрального и др.).

Хотя такой прием обычно применяется и в других случаях (при концентрировании на других ионитах), естественно, намного удобнее определять извлекаемые элементы, не выделяя их из концентрата.

Для количественной десорбции таких элементов как молибден, ванадий, хром нужно затрачивать относительно большие объемы элюата, что ограничивает чувствительность способа и степень концентрирования. При десорбции могут произойти потери элемента или загрязнение элюата. При концентрировании и последующем анализе смеси примесей часто требуется дополнительная операция разделения.

Чтобы исключить стадию элюции при определении микроэлементов, упростить анализ, создать условия для одновременного определения группы элементов, в работах [267, 268] воспользовались тем, что ОУ является углеродным материалом с высокой электропроводностью и его можно точно так же, как и широко используемый в качестве коллектора графитовый порошок, непосредственно сжигать в дуге спектрографа, т. е. применять для окончания анализа прямой спектральный анализ угольного концентрата.

Обычные торговые активированные угли в спектральном анализе не используются, поскольку они содержат значительные количества зольных примесей. Однако известно, что сравнительно несложная предварительная обработка соляной кислотой, смесью соляной и плавиковой кислот, комбинированная обработка соляной кислотой и аммиаком [159, 567, 569] позволяют значительно снизить количество минеральных примесей в углях, причем оставшаяся зола состоит в основном из SiO_2 и не влияет на ионообменные свойства углей. Обеззоленные тем или иным способом окисленные угли по свойствам практически идентичны беззольным углям,

Таблица 47. Результаты прямого спектрального определения микроколичеств примесей в воде с применением концентрирования на окисленном угле

Примесь	Введено, мкг	Найдено, мкг	Примесь	Введено, мкг	Найдено, мкг
ФОУ _{возд}			СКТ _{NaClO}		
Mg	5,0	4,5	Ca	1,0	1,2
Ca	10,0	9,0	Al	1,0	1,2
Cd	5,0	5,0	Cu	1,0	0,8
Al	10,0	12,0	Mn	1,0	0,9
Ga	5,0	4,7	Fe	1,0	1,1
In	5,0	4,7	Cr	1,0	1,0
Tl	5,0	5,0			
Bi	5,0	4,2			
Pb	5,0	4,7			
Cr	5,0	4,1			
Co	5,0	4,2			
Au	0,5	0,5			

* Среднее из 10 определений.

Таблица 48. Сравнительные данные о количестве микропримесей в деионизованной порошка (после выпаривания) и окисленного угля

Вещество	Номер проб	Содержание при					
		Mg		Ca		Al	
		ОУ	графит	ОУ	графит	ОУ	графит
Вода	1	17	11	110	100	17	29
	2	3,0	3,6	0	0	0,28	0,24
	3	0	0	68	72	0,25	0,24
	4	20	19	180	150	0,35	0,44
Изопропиловый спирт	1	3,3	2,3	10	12	2,7	2,3
	2	8	5	—	—	5,2	4,8

получаемым обугливанием предварительно очищенных веществ (сахарозы, фенолальдегидной смолы) [540, 159].

В работах [267, 268] исследована возможность использования ОУ для прямого спектрального определения сконцентрированных примесей в различных системах. Для проверки метода в воду вводили точно известные количества примесей Mg, Ca, Cd, Ga, Al, In, Tl, Pb, Bi, Cr, Co, Au и пропускали полученные растворы через колонки с окисленным углем. После концентрирования уголь промывали, высушивали, отбирали среднюю пробу и анализировали прямым спектральным методом. Как следует из полученных результатов (табл. 47), даже при однократном концентрировании удается одновременно с удовлетворительной точностью определить большое количество различных элементов.

При применении метода концентрирования с последующей элюцией для анализа подобной смеси пришлось бы провести 8—10 опытов, используя различные способы окончания определения.

Таким же способом определяли микрокомпоненты в дистиллированной и деионизованной воде и изопропиловом спирте. Результаты спектрального определения после концентрирования на окисленном угле практически совпадали с данными анализа сухого остатка после выпаривания больших объемов воды (спирта) на графитовом коллекторе (табл. 48). Однако концентрирование на угле намного проще и быстрее.

Существенное значение имеет для практики методика определения примесей молибдена, ванадия и хрома в рассоле, так как до сих пор нет удобных прямых спектральных методов анализа этих элементов в присутствии больших количеств NaCl. В данном случае концентрирование проводили на Н-форме окисленного угля при pH 2,5, т. е. при оптимальных условиях [263] для сорбции примесей молибдена и ванадия. Как видно из табл. 49, по предлагаемой методике можно одновременно определять молибден, ванадий и хром в рассоле с ошибкой 10—20%.

воде и изопропиловом спирте, полученные спектральным анализом графитового (после сорбционного концентрирования)

месей · 10 ³ , мас. %					
Cu		Mn		Fe	
ОУ	графит	ОУ	графит	ОУ	графит
0,06	Не обнаружено	0	0	15	20
0	0	0,8	0,6	0,05	0
0,05	0	0	0	0,8	0,8
0	0,05	0	0	40	40
0	0	22	25	20	18
0	0	4,1	4,5	6	5

Используя различие в адсорбируемости молибдена (VI) и ванадия (V) (микрокомпоненты), цинка и никеля (макрокомпоненты) при различной кислотности среды, авторы [267] разработали методику аналитического концентрирования микропримесей при анализе азотнокислых солей никеля и цинка особой чистоты. При pH 2,5 на окисленном угле количественно концентрировались примеси молибдена и ванадия и поглощались лишь сравнительно небольшие количества ионов цинка и никеля. Для увеличения степени обогащения колонки с углем после сорбции промывали раствором кислоты с pH 2,5. При этом микропримеси не десорбировались, а основное количество поглощенных ионов цинка и никеля переходило в фильтрат; в результате коэффициент обогащения достигал $6 \cdot 10^4$ — 3×10^5 . Для окончания определения также был использован прямой спектральный метод. Результаты анализа приведены в табл. 50.

Таблица 49. Определение микропримесей в насыщенном растворе NaCl [267]

Mo, мкг		V, мкг		Cr, мкг	
Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
1	1	1	1	1	0,8
2	1,5	2	2,2	2	2,1
2,5	3	2,5	2	2,5	2,2
5	5	5	5	5	4
10	11	10	12	10	13
15	12	15	13	15	14
20	22	20	18	20	17
30	32	30	35	30	31
50	55	50	40	50	45
100	90	100	85	100	102

Таким же способом определяли количества примесей в едких щелочах (NaOH и KOH), дигидрофосфате натрия и других солях (табл. 50).

Во всех описанных выше случаях выделение микропримесей проводили в динамическом фронтальном процессе, пропуская анализируемые растворы через колонки с ОУ, как описано выше, в определенных оптимальных условиях.

При этом анализ воды проводили без каких-либо добавок, выделение примесей из растворов едких щелочей — при концентрации макрокомпонента примерно 10%. Извлечение магния, кобальта, железа, меди, никеля из фосфатных растворов проводили при pH 9. Примеси ванадия, хрома, молибдена из рассолов NaCl и KCl, нитратов цинка и никеля сорбировали при pH 2,5. Предпочтительная скорость фильтрования составляла 50 мл/ч, диаметр зерен угля — примерно 0,25 мм. В некоторых случаях параллельно определяли

Таблица 50. Результаты прямого спектрального определения микроколичеств примесей в высококистых препаратах с применением концентрирования на окисленном угле

Реактив	Примесь	Введено, мкг	Найдено ¹	
			мкг	% к основному веществу
NaOH	Ca	10,0	9,0	$9,0 \cdot 10^{-5}$
	Fe	5,90	5,5	$5,5 \cdot 10^{-5}$
	Mn	2,0	2,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$
NaCl	Mg	5,0	4,5	$1,5 \cdot 10^{-7}$
	Co	5,0	4,7	$1,5 \cdot 10^{-7}$
	Fe	5,0	5,1	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	Mo	2,0	1,5	$0,5 \cdot 10^{-7}$
	V	2,0	2,2	$0,7 \cdot 10^{-7}$
	Cr	2,0	2,1	$0,7 \cdot 10^{-7}$
NaH ₂ PO ₄	Co	5,0	4,8	$2,4 \cdot 10^{-7}$
	Ni	5,0	5,2	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	Cu	5,0	5,3	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ni (NO ₃) ₂	Mo	100	105	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	V	100	95	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Zn (NO ₃) ₂	Mo	100	97	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	V	100	90	$6,0 \cdot 10^{-4}$

¹ Среднее из пяти определений.

примеси также и в элюате после десорбции их соответствующими вытеснителями, результаты таких определений удовлетворительно совпадали. Однако метод концентрирования с последующим прямым спектральным анализом намного проще и удобнее. При этом исключаются многие трудоемкие стадии подготовки проб к анализу, достигается существенная экономия времени и реактивов, на два-три порядка повышается чувствительность определения. Средняя квадратичная ошибка составляла $\pm 30\%$.

Недостатком метода в описанном колонном варианте является трудность отбора средней пробы. Вследствие неравномерности распределения примесей в колонке (количество сорбента обычно намного превышало необходимое для поглощения очень малых коли-

чество примесей) даже при тщательном перемешивании результаты анализа отдельных проб часто сильно расходились и для установления истинной величины требовалось проводить много (обычно 10) определений.

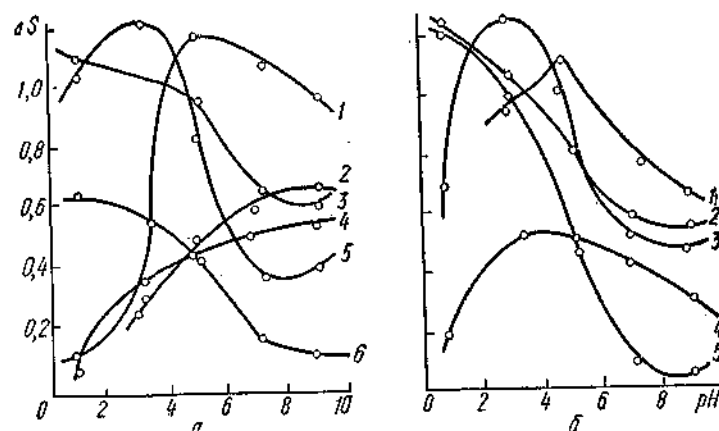


Рис. 48. Зависимость полноты выделения микропримесей металлов: а: 1 — Mn, 2 — Co, 3 — Ag, 4 — Ni, 5 — Cu и 6 — Sn; б: 1 — Bi, 2 — W, 3 — Fe, 4 — Pb, 5 — Ca на ОУ от pH среды. (ΔS — разность почернения фотопластины после прямого спектрального анализа угля).

Вследствие этого была испытана возможность поглощения примесей на одной небольшой навеске угля (25—50 мг), чтобы всю ее можно было поместить в кратер электрода. Такие опыты проводили как в статических условиях, так и при поглощении на микроколонках специальной конструкции.

Были разработаны условия концентрирования (pH среды, концентрация макрокомпонента, время контакта) микропримесей меди, серебра, галлия, олова, свинца, ванадия, висмута, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля из раствора NaCl (рис. 48 и 49).

Найдены электрические параметры дугового разряда при их спектральном определении, а также условия концентрирования ряда примесей при анализе трехокиси вольфрама. На основании этих исследований предложены соответствующие аналитические методики.

По результатам статистической обработки данных анализа, предел обнаружения в описанном методе составил $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}\%$.

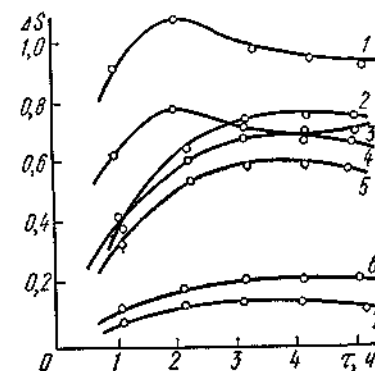


Рис. 49. Кинетика сорбции микропримесей металлов окисленным углем: 1 — Mg, 2 — Fe, 3 — Ag, 4 — Pb, 5 — Cu, 6 — Ni, 7 — Co.

коэффициент вариации $\pm 25-30\%$. Таким образом, оказалось, что разработанные методики просты и удобны, позволяют осуществлять одновременные групповые определения микроэлементов с повышенной чувствительностью ($5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}\%$), достаточной для практических целей точно и с намного меньшими затратами времени и реактивов на анализ, чем в других методах.

Есть все основания полагать, что принцип сочетания концентрирования на окисленном угле с прямым спектральным анализом без выделения примесей из угля может быть использован и во многих других случаях.

Исходя из приведенных выше данных, можно вывести следующие требования к качеству окисленных углей, которые могут использоваться для аналитического концентрирования.

Поскольку примеси находятся в микроколичествах, то нет необходимости в использовании сорбентов с высокой катионообменной емкостью; вполне достаточно общая емкость $\sim 1,5-2,0$ мг-экв/г. Однако необходимым условием является высокая избирательность, способность извлекать микроколичества на фоне большого количества основного компонента.

Важным условием является чистота образца. Однако для разных вариантов применения требуется неодинаковая степень чистоты, а следовательно, и предварительная обработка. Описанным выше способом — обработкой кислотами — удаляются растворимые в этих средах минеральные примеси. При этом в обеззоленных образцах даже после одной-двух обработок остаются лишь ничтожные следы примесей, которые при ионном обмене в растворы не переходят.

Таким образом, если ОУ применяется для концентрирования примесей, которые в дальнейшем будут определяться в элюате после десорбции, такая предварительная очистка достаточна.

Однако проведенные специальные исследования [569] показали, что часть примесей очень трудно удаляется из углей и даже после многократной обработки кислотами не удается получить уголь, совершенно не содержащий примесей. Это объясняется тем, что некоторые примеси образуют соединения включения, располагаются внутри кристаллитов и поэтому не растворяются в кислотах. Как показывают опыты, на ионообменные свойства такие примеси не влияют. Однако, если использовать химико-спектральное определение после концентрирования, существование таких включений сильно увеличивает «фон».

Таким образом, приготовление окисленных углей для спектрального анализа требует более тщательной очистки, обязательных испытаний на чистоту спектральным методом и учета «фона» от неудаленных загрязнений при оценке результатов анализа.

Как следует из приведенных данных, использование окисленных углей в аналитической химии позволяет осуществлять операции разделения и концентрирования намного проще, чем другими методами. Учитывая еще и возможность определения сконцентрирован-

ных примесей без выделения их из сорбента, можно считать применение окисленных углей весьма перспективным для аналитической практики.

5.2. Применение окисленных углей для глубокой очистки веществ

Не менее важное значение, чем концентрирование микропримесей для аналитических целей, имеет очистка препаратов с целью получения веществ особой чистоты. Для получения особо чистых материалов используют многие методы — кристаллизацию, фракционированную перегонку, зонную плавку, экстракцию, соосаждение и др. [560]. Важное значение в процессах глубокой очистки имеют сорбционные и ионообменные методы. Требования к сорбентам для очистки веществ в основном такие же, как и изложенные выше при описании способов концентрирования, т. е. иониты (сорбенты) должны обладать высокой селективностью по отношению к примесям с тем, чтобы в процессе очистки на ионите поглощались примеси, а основное вещество проходило в фильтрат. Дополнительными требованиями является достаточная емкость по отношению к примесям, приемлемая для технологии скорость процесса, а также такая чистота и устойчивость сорбента, чтобы при контакте с ним в очищаемый раствор не переходили вредные примеси. Именно эти требования и ограничивают использование ионообменных смол в технологии особо чистых веществ.

Прежде всего ионообменные смолы часто не обладают достаточной селективностью. Но даже и в тех случаях, когда примеси поглощаются с достаточной скоростью и удовлетворительной емкостью, использование синтетических ионитов не всегда возможно, так как они могут выделять в растворы органические примеси (мономер). Такие примеси могут содержаться в исходных смолах, а также образовываться в них при многократном использовании вследствие химического разрушения.

Высокая ионообменная селективность, способность к извлечению микроэлементов из сложных смесей, химическая устойчивость углей и другие их свойства позволили широко использовать эти сорбенты для глубокой очистки различных препаратов.

Теоретические основы ионообменной избирательности ОУ изложены в предыдущих главах. Здесь можно только еще раз отметить, что возможность и эффективность очистки определяется как химической природой поверхности, текстурой, количеством и качеством функциональных групп, так и состоянием примесей в очищаемых растворах, их способностью к поляризации, образованию комплексов с функциональными группами и с противоположно заряженными ионами раствора и др.

При выборе условий ионообменной очистки, кроме этих факторов, принимают во внимание ряд адсорбируемости катионов, характер зависимости сорбции от pH и др.

В работах [237—239, 252, 265] подробно исследованы условия извлечения различных примесей из растворов галогенидов щелочных металлов. При этом было найдено, что из растворов хлоридов ОУ хорошо поглощают большинство примесей многозарядных катионов, причем повышение pH благоприятствует очистке. В растворах бромидов и иодидов щелочных металлов поглощение примесей еще более увеличивается, по всей видимости, за счет специфического

Таблица 51. Очистка реактивов на окисленных углях¹

Вещество	Примесь	Концентрация основного компонента, г/л	Содержание примеси, мг/л	Объем очищенного раствора ² , л/10 г угля
NaCl	Mg + Ca	300	2	3,6 (по сумме) 4,8 (по Ca)
NaCl	Pb + Cu + Fe	300	20	5,0
NaNO ₃	Ca	200	5	6,0
Na ₂ B ₄ O ₇	Ca	40	2	5,0
KCl	Ca + Sr	200	5	6,0
K ₂ Cr ₂ O ₇	Ca + Sr	50	5	1,8
NH ₄ CH ₃ COO	Ca	100	5	1,2
NH ₄ NO ₃	Ca	100	5	1,1
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Ca	250	100	1,5
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Fe	250	2	4,0
MgSO ₄	Cu	120	10	1,5
MgSO ₄	Cu + Fe	120	6	20
CaCl ₂	Cu + Fe	100	3	15
SrCl ₂	Cu + Fe	100	5	15
CoCl ₂	Cu + Fe	100	5	20
NiCl ₂	Cu + Fe	80	5	20
Pb(CH ₃ COO) ₂	Cu + Fe	100	3	10

¹ Приведенные в этой таблице данные получены из ФОУ_{возд.}, БАУ_{о.возд.} и БАУ_{о.ННО₃}.

² Очистка до отсутствия примесей в пределах чувствительности использованных методов анализа.

поглощения ионов Br⁻ и I⁻ вместе с противоионами [237, 252]. Однако, согласно [252, 241], отрицательно заряженные фторидные, фосфатные и сульфатные комплексы некоторых металлов ОУ не поглощаются. Поэтому для эффективной сорбции примесей из растворов фторидов, фосфатов, сульфатов нужно либо увеличивать селективность ОУ (например, повышением pH), либо проводить комбинированную очистку с использованием неокисленного угля — анионита или других анионообменников. В таком случае получается весьма высокая степень очистки препаратов от многих примесей (табл. 51, 52).

Как отмечалось, ОУ извлекает примеси (образующие прочные комплексы с поверхностными функциональными группами ОУ) меди, железа и других металлов не только из растворов солей щелочных металлов, но из растворов других солей с менее поглощаемыми катионами (табл. 53). На этом основании были разработаны методики очистки на ОУ самых различных препаратов [226, 233, 257—259,

Таблица 52. Очистка растворов солей на окисленном угле БАУ [252]

Очищаемая соль	Концентрация соли, моль/л	Содержание примесей в пересчете на сухую соль, мас. %		Количество очищенной соли, кг/кг угля
		до очистки	после очистки	
NaCl	1,0	Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Fe, Al — (1—8) · 10 ⁻² Pb, Mn — 8 · 10 ⁻⁴	Mg, Ca, Ba < 3 · 10 ⁻⁶ Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Al < 2 · 10 ⁻⁶	100
NaBr	1,0	Mg, Ca, Ba, Pb, Mn, Cu, Fe, Al — (1—7) · 10 ⁻²	Mg, Ca, Ba < 3 · 10 ⁻⁶ Fe, Al < 2 · 10 ⁻⁶ Cu, Pb, Mn < 1 · 10 ⁻⁶	200
NaI	1,0	Mg, Ca, Ba, Pb, Mn, Al, Fe, Cu, Ni — (1—9) · 10 ⁻²	Mg, Ca, Ba < 3 · 10 ⁻⁶ Al, Fe, Cu, Ni, Pb, Mn < 1 · 10 ⁻⁶	180—200
NH ₄ F	1,2	Fe, Cr — (1—4) · 10 ⁻⁴ Mn, Ni, Cu — (4—5) · 10 ⁻⁵	Fe ~ 2 · 10 ⁻⁴ Cr, Mn, Cu, Ni < 4 · 10 ⁻⁶	240
LiH ₂ PO ₄ ¹ (NaH ₂ PO ₄)	1,0	Fe, Cu, Cr, Ni, Mn — (2—5) · 10 ⁻⁴ Co, V, Pb — (1—7) · 10 ⁻²	Cu ~ 3 · 10 ⁻⁶ Fe, Cr, Ni — (2—3) · 10 ⁻³ Mn, Pb, Co, V < 1 · 10 ⁻³	40—50
Mg(H ₂ PO ₄) ₂ ¹	0,25	Fe, Ni — (2—4) · 10 ⁻³ Cu, Mn — (2—5) · 10 ⁻⁴ Pb, Cr, V, Co — (1—5) · 10 ⁻³	Fe, Ni, Mn — (1—6) · 10 ⁻³ Cu, Pb, Co, V < 1 · 10 ⁻⁶	10

¹ Очистку этих солей проводили на окисленном угле БАУ и анионите АВ-17.

Таблица 53. Очистка реактивов от примесей на окисленных углях [266]

Вещество	Концентрация вещества, г/л	Примеси	Концентрация примесей, мг/л	Очищено реактива, г/г угля	
				до отсутствия примесей	всего (до определенного содержания примесей, %)
Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4	160	Fe (III)	1,6	0,0	$4,1 (2 \cdot 10^{-4})$
		Cu (II)	1,6	72,0	$99,0 (5 \cdot 10^{-5})$
		Co^{2+}	1,6	0,0	$7,8 (2 \cdot 10^{-4})$
		Ni^{2+}	1,6	0,0	$4,1 (2 \cdot 10^{-4})$
		Cu (II)	2,2	75,0	$75,0 (1 \cdot 10^{-5})$
Карбонат натрия Na_2CO_3	200	Fe (III)	0,9	20,0	$45,0 (5 \cdot 10^{-5})$
		Ca^{2+}	20,0	10,0	$75,0 (1 \cdot 10^{-3})$
		Cu (II)	20,0	75,0	$80,0 (2 \cdot 10^{-4})$
		Cu (II)	5,0	7,5	$10,0 (1 \cdot 10^{-3})$
		Fe (III)	0,5	0,0	$1,3 (1 \cdot 10^{-4})$
Хромат калия K_2CrO_4 Двойной карбонат бериллия и аммония	200 50	Mn^{2+}	5,0	0,0	$3,8 (5 \cdot 10^{-3})$
		Ca^{2+}	5,0	0,0	$1,0 (1 \cdot 10^{-3})$
		Fe (III)	2,0	72,2	$77,0 (1 \cdot 10^{-4})$
		Ba^{2+}	20,0	0,0	$5,6 (2 \cdot 10^{-3})$
		Fe (III)	1,5	25,0	$30,0 (2 \cdot 10^{-4})$
Хлористый кальций CaCl_2	222				$40,0 (1 \cdot 10^{-4})$
Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	200				

265, 266]. В качестве примера на рис. 50, 51 приведены выходные кривые сорбции примесей меди и железа из растворов солей кальция, стронция, алюминия и др. Данные по эффективности очистки ряда препаратов приведены в табл. 53.

Как следует из этих данных, даже на малых колонках с окисленными углями удается получать значительные количества особо чистых препаратов. Среди них такие продукты как дигидрофосфаты щелочных металлов — исходное сырье для получения метафосфатов «ос. ч.» —, необходимых в производстве специальных стекол; молибдаты и вольфраматы аммония и др.; соли редкоземельных элементов — исходные вещества для получения пьезо- и сегнетоэлектриков; гидрат окиси лития и карбонат натрия — исходные продукты для получения монокристаллов LiF и CaF_2 ; карбонат аммония, хлорид кальция, сульфат цинка, необходимые для производства катодолуминофоров, и др. Ряд названных препаратов для новой техники получен с использованием очистки на ОУ и в промышленном масштабе.

Таким образом, окисленные угли весьма эффективны при извлечении микроколичеств многих примесей из растворов различных препаратов. Вследствие больших различий в прочности связи отдельных ионов с поверхностью ОУ такая очистка наблюдается уже при однократном фильтровании растворов очищаемых веществ через слой ОУ. Эффективность очистки может быть увеличена при использовании батареи последовательно соединенных колонок. После очистки сорбент регенерируется обычно 0,5—1,0-н. раствором HCl (или другой сильной кислоты) и может быть использован многократно.

Описанный метод позволяет значительно упростить технологические схемы получения ряда препаратов, ликвидировать трудоемкие операции перекристаллизации, улучшить качество продуктов, в ряде случаев получить такие препараты квалификации «ос. ч.», приготовление которых другими методами пока не удается.

Важным преимуществом ОУ является то, что растворы, очищенные на этом сорбенте, как правило, не содержат органических загрязнений. Для дополнительной гарантии чистоты по этим примесям на выходе из колонны рекомендуется иметь слой крупнопористого активированного угля.

Окисленный уголь, особенно в сочетании с АУ, может эффективно применяться и для очистки воды и органических растворителей.

Основные закономерности, наблюдавшиеся при очистке водных растворов ОУ, могут быть распространены и на растворы в неводных растворителях с учетом, конечно, специфики обмена в неводных средах (обусловленной различиями в диэлектрической проницаемости), способности к образованию комплексов с донорами или акцепторами (молекулами растворителя), и др.

В работах [252, 254] была изучена сорбция АУ и ОУ различных ионов — меди, никеля, кобальта из растворов в ацетате, уксусной кислоте и диметилформамиде и на основании полученных резуль-

татов предложены условия очистки на углях ряда органических растворителей. При этом, в частности, оказалось, что для очистки уксусной кислоты и диметилформамида лучше применять ОУ, а из ацетоновых растворов примеси эффективнее поглощаются на АУ. Так как во многих случаях в органических средах ионы тяжелых металлов могут образовывать и положительно и отрицательно за-

Таблица 54. Очистка органических растворителей на окисленном и обычном активном углях БАУ [252]

Растворитель	Уголь БАУ	Содержание примесей, мас. %	
		до очистки	после очистки
Диметилформамид	Окисленный	Pb, Fe, Cu, Cr, Co — $1 \cdot 10^{-4}$ Mn, Ni — $3 \cdot 10^{-5}$	Co < $1 \cdot 10^{-4}$ Pb, Cr, Ni < $1 \cdot 10^{-5}$ Cu — $6 \cdot 10^{-5}$, Fe — $3 \cdot 10^{-6}$, Mn < $1 \cdot 10^{-7}$
Уксусная кислота	»	Fe, Ni, Co, Cu — $(4-6) \cdot 10^{-5}$	Fe, Ni, Co, Mn — $(2-8) \cdot 10^{-6}$ Cr, Cu < $1 \cdot 10^{-7}$
Ацетон	Обычный	Mn, Cr — $(5-6) \cdot 10^{-6}$ Mg, Al, Cu, Fe — $(1-5) \cdot 10^{-4}$	Mg — $3 \cdot 10^{-5}$
	Активный	Ni, Mn, Cr, Co — $(1-3) \cdot 10^{-5}$ Pb — $4 \cdot 10^{-6}$	Al, Cu, Fe, Ni, Pb, Mn, Cr, Co — $(1-7) \cdot 10^{-6}$

ряженные ионы, вероятно, и при очистке органических смесей лучше использовать комбинацию ОУ и АУ. Результаты очистки некоторых веществ представлены в табл. 54.

Таким образом, ОУ (иногда в сочетании с обычными АУ или другими сорбентами) весьма эффективны при очистке как водных, так и неводных растворов солей и соответствующих растворителей.

5.3. Применение окисленных и обычных активных углей для очистки растворов хлорного производства, едких щелочей и карбонатов щелочных металлов

Удаление малых количеств примесей из растворов сорбционным методом имеет важное значение не только при получении высококачественных веществ, но и в ряде крупнотоннажных производств.

Так, концентрированные растворы хлористого натрия служат основным сырьем для получения хлора и щелочи электролитическим

способом. При этом рассолы, приготовленные из природной соли, а также промышленные растворы, которые после электролиза возвращаются в производство, необходимо предварительно очищать от примесей [570]. Применяющиеся в действующей технологии химические способы очистки рассола довольно сложны и, главное, не всегда позволяют получать рассолы требуемого качества. Поэтому в производстве хлора и щелочи используются только соли, не содержащие вредных примесей, что существенно ограничивает сырье-

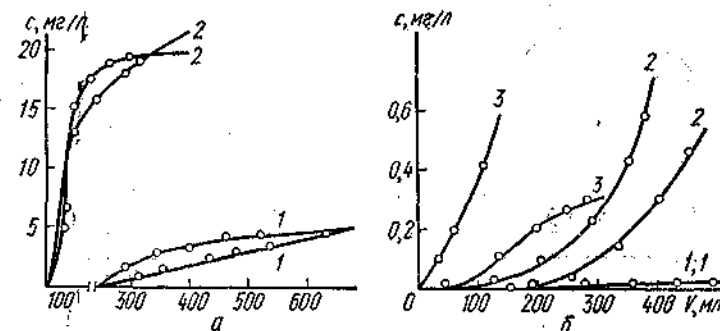


Рис. 50. Выходные кривые сорбции примесей:
а — железа (1, 1') и бария (2, 2') из раствора хлористого кальция на БАУ_{о.вод} (1, 2) и ДОУ-20 (1', 2') и в — меди (1, 1'), железа (2, 2'), кальция (3, 3') из раствора карбоната натрия на БАУ_{о.вод} (1-3) и ДОУ-20 (1'-3').

вую базу, например, ртутного электролиза. Это делает поиски новых, более совершенных методов очистки рассола весьма актуальными для хлорной промышленности [570].

Предпринимавшиеся в некоторых работах попытки применить для очистки рассола ионообменные смолы [571] не дали положительных результатов по ряду причин. Прежде всего, такие смолы не обладают достаточно высокой избирательностью для извлечения микропримесей в присутствии больших количеств конкурирующих ионов. Кроме того, даже в тех случаях, когда смолы обладали в первых циклах работы удовлетворительной емкостью по некоторым примесям [571], они быстро разрушались при многократном использовании. Применение ионообменных смол иногда ограничивается еще и тем, что ряд особенно нежелательных примесей, например, так называемых ядов ртутного электролиза — Mo, V, Cr и др., — присутствие которых в рассоле даже в концентрациях 10^{-5} — 10^{-6} г/л серьезно нарушает технологический процесс [570, 571], может существовать в растворах одновременно в виде катионов и анионов.

В работах [392, 263] была исследована возможность применения для очистки рассола от примесей высокоселективного химически устойчивого катионообменника — окисленного угля, а также активированного угля — анионообменника.

Для нахождения оптимальных условий извлечения примесей из рассола были подробно изучены закономерности и механизм

Таблица 55. Очистка рассола от примесей на обычных

Сорбент	Объем очищенного рассола,				
	MgII ($c_0 = 10$ мг/л, рН = 9)	CaII ($c_0 = 30$ мг/л, рН = 9)	CuII ($c_0 = 5$ мг/л, рН = 6)	HgII ($c_0 = 25$ мг/л, рН = 6)	PbII ($c_0 = 5$ мг/л, рН = 6)
БАУ № 1	—	—	—	3,25	—
БАУ № 2	—	—	—	—	—
БАУ № 3	—	—	—	—	—
БАУ № 4	—	—	—	7,50	—
БАУ № 5	2,05	3,80	30	1,20	5
БАУ № 6	1,80	2,30	30	—	—
БАУ № 7	1,70	2,20	—	—	—
БАУ № 8	2,10	4,10	30	0,25	5
КУ-2—4	0,00	0,01	0,50 ¹	0,00	0,30
КБ-4	0,45	0,50	1,30 ¹	0,00	1,25
АН-2Ф	—	—	—	0,25	—
АВ-17	—	—	—	2,00	—

¹ В этих опытах рН равнялся 5—6.

сорбции активными и окисленными углями микроколичеств магния, кальция, меди, ртути, ванадия, хрома, молибдена, железа в зависимости от рН среды, концентрации макрокомпонента (NaCl), химической природы поверхности, способа получения углей и их пористой структуры [260, 261, 263, 265].

Выше (разд. 1.3—1.5, 4.2) неоднократно приводились данные, свидетельствующие о высокой эффективности сорбционного извлечения разнообразных микропримесей из концентрированных растворов хлористого натрия. На основании этих данных, а также опытов, поставленных с рассолами из природной соли и производственными, были выбраны оптимальные условия поглощения примесей из рассола окисленными углями [263, 265].

Как следует из рис. 52, сорбция примесей магния, кальция, железа, хрома (III) и других катионов лучше идет при рН 8—9 (и выше), а поглощение следовых количеств молибдена (VI), ванадия (V), хрома (VI) при рН 2—3.

В табл. 55 даны некоторые данные по сорбции отдельных микропримесей различными углями, а также катионо- и анионообменными смолами. Из этих результатов следует, что ОУ — наилучшие сорбенты для извлечения примесей из рассола (насыщенного раствора NaCl). При этом, например, молибден и ванадий извлекаются ОУ при любой ионной форме их существования в рассоле [261, 263].

Как указывалось, для очистки от магния, кальция, железа и некоторых других ионов пористая структура особого значения не имеет, тогда как для извлечения «ядов» ртутного электролиза необходимы крупнопористые сорбенты.

Поскольку в реальных производственных рассолах отдельные примеси встречаются в тех или иных сочетаниях и в некоторых

активных и окисленных углей и синтетических ионитах

л/10 г сорбента при поглощении примесей					
VIV ($c_0 = 8$ мг/л, рН = 2,5)	VV ($c_0 = 10$ мг/л, рН = 2,5)	CrIII ($c_0 = 10$ мг/л, рН = 9)	CrVI ($c_0 = 10$ мг/л, рН = 3,5)	MoVI ($c_0 = 10$ мг/л, рН = 2,5)	FeIII ($c_0 = 10$ мг/л, рН = 9)
—	0,01	—	—	—	—
—	0,63	—	—	0,60	—
—	0,90	—	—	—	—
0,10	0,96	0,10	0,30	0,80	—
2,60	5,41	2,77	0,50	5,20	50
1,40	4,40	3,50	0,80	4,10	—
1,35	5,50	—	—	—	—
2,50	1,33	—	—	1,12	50
—	0,00	—	—	—	1,30 *
—	0,00	—	—	—	2,10 *
—	0,67	—	—	0,50	—
—	—	—	—	—	—

случаях приходится извлекать одни примеси, оставляя в рассоле другие, была изучена возможность извлечения примесей при их совместном присутствии. Оказалось (табл. 56), что при рН 2,5 примесь кальция вплоть до содержания 900 мг/л заметно не влияет на поглощение ванадия (V) окисленным углем. Это объясняется тем,

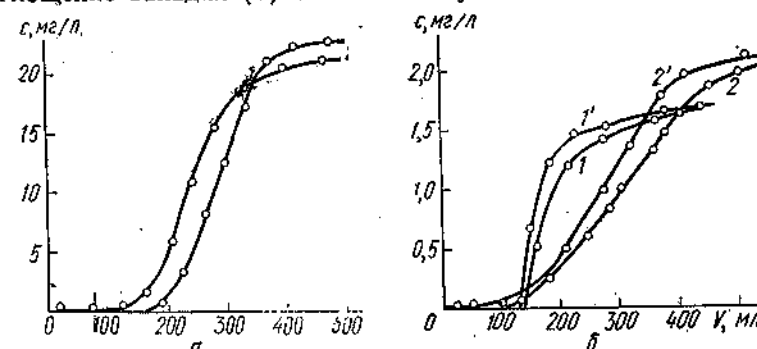


Рис. 51. Выходные кривые сорбции:
а — меди из раствора хлористого кальция на БАУ_{0.вод} (1) и ДОУ-20 (2) и б — железа (1, 1') и меди (2, 2') из раствора сернокислого алюминия на БАУ_{0.вод} (1, 2) и ДОУ-20 (1', 2').

что сорбция ионов Ca^{2+} в кислой среде незначительна. Поглощение ионов ванадия (V) практически не меняется и в тех случаях, когда в рассоле присутствуют растворенная ртуть (II), железо (III) и анионы кислородных кислот хлора (табл. 56). В этих условиях может быть достигнута полная очистка от примесей хлорного анолита (обедненного рассола с концентрацией 260 г/л).

Таблица 56. Сорбция примесей из рассола окисленным углем при их совместном присутствии

Номер опыта	Концентрация примесей, мг/л					рН рассола	СОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/л, до содержания $\leq 10^{-5}$ г/л
	Mg ^{II}	Ca ^{II}	Hg ^{II}	V ^V	Mo ^{VI}			
1	10	0	—	—	—	8,5	—	1,8 (по Mg ^{II})
2	10	30	—	—	—	8,5	—	0,4 (по Mg ^{II})
3	0	300	—	—	—	9,0	—	20,4 (по Ca ^{II})
4	10	300	—	—	—	9,0	—	20,8 (по сумме Mg ^{II} + Ca ^{II})
5	—	0	—	10	—	2,7	3,75 (по V ^V)	12,5 (по V ^V)
6	—	300	—	10	—	2,7	3,00 (по V ^V)	13,5 (по V ^V)
7	—	600	—	10	—	2,7	—	13,0 (по V ^V)
8	—	900	—	10	—	2,7	3,75 (по V ^V)	13,0 (по V ^V)
9	—	316	—	0	—	2,5	0,55 (по Ca ^{II})	—
10	—	316	—	10	—	2,5	0,60 (по Ca ^{II})	—
11	—	296	—	0	—	11,0	—	8,7 (по Ca ^{II})
12	—	296	—	10	—	11,0	—	8,7 (по Ca ^{II})
13	—	—	0	10	—	2,5	—	4,3 (по V ^V)
14	—	—	22	10	—	2,5	—	4,3 (по V ^V)
15 ¹	—	300	22	10	—	2,5	—	4,3 (по V ^V)
16	—	—	50	0	—	2,5	—	2,3 (по Hg ^{II})
17 ¹	—	300	50	10	—	2,5	—	2,4 (по Hg ^{II})
18	—	—	—	0	10	2,6	2,30 (по Mo ^{VI})	—
19	—	—	—	10	10	2,6	1,42 (по Mo ^{VI})	—
20	—	—	—	10	10	2,6	2,30 (по сумме V ^V + Mo ^{VI})	—

¹ В этих опытах сорбцию проводили из хлорного анолита.

На очистку рассола от кальция в щелочной среде наличие примесей «ядов» электролиза тоже не оказывает влияния, так как сорбция углем ионов молибдена, ванадия и хрома (VI) в щелочной среде незначительна (рис. 52).

Естественно, что если производить очистку рассола от примесей одинакового характера, например кальция и магния, то емкость по отдельным примесям зависит от суммарного их содержания (табл. 56). Метод был проверен и в производственных условиях [317, 350] на колоннах, содержащих по 40 кг окисленного угля. В первой серии производственный рассол после содово-известковой очистки с повышенной амальгамной пробой [570] очищали без идентификации увеличивающих выделение водорода примесей. В течение опыта амальгамная проба менялась от 6 до 21 мл за 30 мин при норме 0,3 мг. Как видно из табл. 57, такой рассол эффективно очищается на ОУ: при линейной скорости 7 м/ч на 1 кг угля удавалось пол-

ностью (до нормальной амальгамной пробы) очистить более 1 м рассола.

Поскольку разложение амальгамы натрия может быть вызвано присутствием самых различных примесей, проверялась и эффективность ОУ при очистке рассола, содержащего значительные количества типичных «ядов» ртутного электролиза — молибдена и ванадия.

Таблица 57. Очистка технологических растворов хлорного производства на окисленных углях

Сорбент	Раствор	Амальгамное число, мл H ₂ за 30 мин	Условия очистки			Объем раствора, очищенный до нормальной амальгамной пробы, л
			м, г	в, м/ч	рН	
БАУ о.возд	Рассол на основе NaCl	112	40	2,0	2,5—3,5	50
БАУ о.возд	Хлорный анолит	78	40	2,0	2,5—3,5	45
БАУ о.возд	Рассол на основе KCl	29,4	40	2,0	2,5	70
БАУ о.возд	Конденсат	38,5	4	2,0	2,5—3,5	10
БАУ ОП-1	Рассол на основе NaCl	6,0—21,0	40 000	7,0	2,5—3,5	44 000
БАУ ОП-2	Рассол на основе NaCl	9,0—15,0	40 000	14,0	2,5—3,5	40 000
БАУ ОП-2	Рассол на основе NaCl	79,4	40 000	7,0	2,5—3,5	19 000
БАУ ОП-2	Рассол на основе NaCl с добавками Mo и V	145,8	40 000	7,0	2,5—3,5	5000
БАУ ОП-2		126,0	40 000	3,5	2,5—3,5	10 000
БАУ ОП-2 (после регенерации)		135,2	40 000	3,5	2,5—3,5	10 000

Так как в хлорной промышленности, из-за отсутствия эффективных методов очистки, практически не используется сырье, содержащее эти элементы, их вводили искусственно. Оказалось, что введенные примеси тоже эффективно поглощаются окисленным углем, который может быть многократно использован после регенерации.

Регенерация ОУ осуществляется обычно растворами кислот (HCl), хотя для вымывания молибдена и ванадия можно использовать и щелочные растворы (см. разд. 2.2). ОУ в производственных условиях можно регенерировать растворами абгазной соляной кислоты и подкисленным раствором хлорного анолита.

Опыты показали также, что с помощью ОУ можно эффективно очищать от примесей, завышающих амальгамную пробу, также и рассолы на основе KCl, анолит и заводской конденсат (табл. 57).

Проведенные исследования ОУ для очистки технологических растворов хлорного производства. При этом необходимо отметить, что,

несмотря на высокую эффективность сорбционной очистки от примесей Mg, Ca и т. п., замена существующего, например, содово-известкового или содово-щелочного метода подготовки рассола на сорбционный на крупных производствах с большим потоком рассола вряд ли целесообразна, так как в исходном сырье содержатся большие количества этих элементов, может потребоваться частая регенерация ОУ и т. п. Однако в тех случаях, когда требуется особая высокая степень чистоты рассола по этим примесям, например в схеме электролиза с ионообменными мембранами, применение ОУ после удаления основной массы примесей особенно перспективно, так как здесь можно достигнуть любой степени очистки.

5.4. Очистка концентрированных щелочных растворов на окисленных углях

В производстве едких щелочей ОУ могут использоваться не только для очистки исходных веществ (рассолов), но и для удаления примесей из готового продукта. В настоящее время, как известно,

Таблица 58. Очистка раствора NaOH (200 г/л) от различных примесей на БАУ_{о.возд.} ($m = 3$ г)

Примесь	Содержание примеси, мг/л	Пропущено раствора, мл	Очищено раствора, мл	
			до пробока	до 1/3 исходного содержания примеси
Ca	100	500	300	500
Ca	50	500	500	—
Sr	100	500	400	500
Sr	10	500	500	—
Sr	1	500	500	—
Ba	200	400	50	250
Ba	100	400	300	400
La	100	500	200	400
Y	10	500	500	—
Mn	10	500	400	500
Fe	10	500	500	—
Co	10	500	400	—
Ni	10	500	100	250
Hg	20	500	0	100
V	10	500	0	50
Nb	10	500	0	0

препаратами, так как применение технических продуктов может вместо очистки дополнительно загрязнить щелочь.

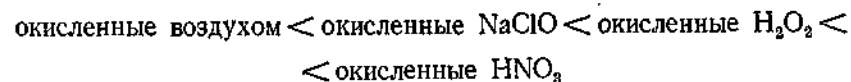
Использование сорбционных методов очистки затрудняется тем,

что очень многие сорбенты — синтетические иониты, силикагели, глины в концентрированных растворах щелочей — разрушаются. Пожалуй, из широко распространенных сорбентов для очистки щелочей могут быть использованы только активные угли.

В работе [257, 264] исследована возможность использования ОУ для удаления различных примесей из растворов гидроокисей щелочных металлов NaOH, KOH и др. Как следует из полученных результатов (табл. 58, рис. 53), с помощью окисленных углей можно эффективно очищать растворы щелочей от примесей щелочноземельных и редкоземельных элементов — до содержания 10^{-5} — $10^{-7}\%$ и ниже, а также от таких примесей как железо, кобальт, марганец.

При приготовлении ОУ, пригодных для очистки щелочей, могут возникнуть трудности, связанные с тем, что такие растворы могут загрязняться выделяющимися из углей окрашенными гуминовыми веществами. При этом чем сильнее окислен уголь, тем интенсивнее окрашивание. Для повышения устойчивости углей к щелочным растворам требуется специальная подготовка — либо термическая обработка в вакууме готового продукта [236], либо предварительная отмывка углей концентрированным раствором NaOH до исчезновения окраски в промывном растворе [265]. При этом термообработка в вакууме примерно на 30—40% снижает катионообменную емкость ОУ [236], тогда как промывка или даже кипячение углей с растворами NaOH практически не изменяет ее [550] (см. также гл. 4).

Было установлено также, что устойчивость углей в щелочных растворах зависит не только от степени, но и от способа окисления. Сравнение оптической плотности 1-н. растворов щелочи, полученных после кипячения с различными углями на основе БАУ, ФАУ с близкой катионообменной емкостью, показало, что по интенсивности их окрашивания исследованные угли располагаются в такой ряд:



При этом угли, окисленные воздухом, обычно быстро отмываются от окрашивающих растворов примесей и в дальнейшем могут быть использованы для очистки концентрированных растворов щелочей без изменения обменной емкости и эффективности очистки. Было показано также, что и специально приготовленные или дополни-

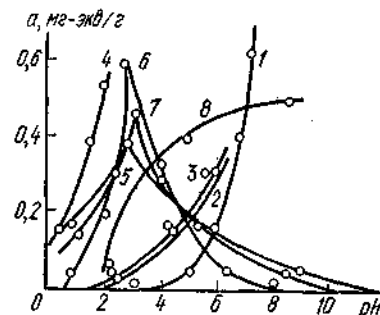


Рис. 52. Зависимость сорбции БАУ_{о.возд.} ионов натрия (1), магния (2), кальция (3), железа (4), ванадия (5), молибдена (6), хрома (VI) и хрома (VII) (8) из раствора NaCl от pH.

тельно очищенные образцы технических углей (ДОУ) могут использоваться для очистки концентрированных щелочных растворов.

Описанные данные имеют существенное значение для улучшения качества едких щелочей реактивной квалификации и получения препаратов особой чистоты.

Была проверена возможность использования активных углей для очистки технической щелочи — 42%-ного NaOH сорта Д, содержащего до 0,3% Fe и 0,8% Al. Оказалось (рис. 54), что такой раствор можно очистить от названных примесей до степени, соответствующей реактивной квалификации. Интересно, что при очистке от больших количеств железа более эффективными, чем окисленные, оказались активированные угли [264], что, очевидно, связано с состоянием примесей в таких растворах.

Как показано в работах А. Н. Томашевской и др. [574], ОУ весьма эффективны при очистке растворов LiOH от примесей магния, кальция и алюминия, при этом в производственных условиях получают препараты квалификации ос. ч. Такой же степени очистки удавалось добиться и при очистке карбонатов щелочных металлов.

5.5. Применение угольных катализаторов для каталитической переработки жировых смесей

Выше (гл. 3) было показано, что окисленные угли эффективно ускоряют такие широко распространенные в органическом синтезе протолитические реакции как этерификация, гидролиз и др. Оказалось также, что катализаторы на основе окисленных углей весьма эффективны в таком важном для практики процессе как каталитическая переработка жировых смесей.

Необходимо отметить, что натуральные жиры (растительные, животные) не всегда удовлетворяют практику не только как пищевые продукты, но и как сырье для фармацевтической, косметической и других отраслей промышленности [575]. Для получения жиров с необходимыми заданными свойствами — кислотностью, температурой плавления, пластичностью — натуральные жиры или их смеси модифицируют [575]. При этом, например, для снижения избыточной кислотности, создаваемой, как правило, ненасыщенными жирными кислотами, проводят этерификацию жиров глицерином. Для снижения температуры плавления или изменения других свойств используют каталитическую перезетерификацию — реакцию обмена структурных элементов жиров. В качестве катализаторов описанных процессов используют различные вещества — гидроксиды щелочных металлов, сами металлы или их сплавы, а также наиболее часто алкоголяты щелочных металлов [575]. Последние эффективны, но неудобны — они дороги, требуют предварительной тщательной очистки смесей, и особенно, их обезвоживания, используются одноразово, дают большое количество вредных стоков и пр.

Естественно, что нахождение катализаторов, свободных от этих недостатков, имеет большое значение для практики.

При использовании угольных катализаторов исходили из того, что на поверхности ОУ существуют разнообразные поверхностные

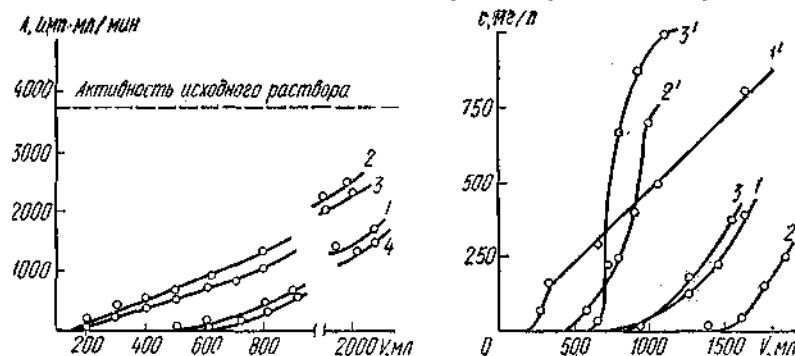


Рис. 53. Выходные кривые сорбции примесей кальция (1, 2) и стронция (3, 4) из 20%-ного (1, 3) и 40%-ного (2, 4) растворов NaOH.

Рис. 54. Выходные кривые сорбции железа (1—3) и алюминия (1'—3') из 10%-ного раствора NaOH углями БАУ (1, 1'), БАУ_{о.возд} (2, 2') и БАУ_{о.ННО} (3, 3').

кислородсодержащие группы, в том числе и гидроксильные и поэтому натриевые (и другие катионзамещенные) формы окисленных углей могут служить моделями алкоголятов, привитых к твердой поверхности.

В случае достаточной активности такие угольные катализаторы намного более удобны для практики, чем соответствующие соединения, так как при этом не требуется предварительная очистка жира и его обезвоживание, значительно упрощается процесс и т. д.

Исследования с модельными смесями триглицеридов с жирными кислотами и с натуральными смесями растительного масла и говяжьего жира показали, что активированные неокисленные угли, а также окисленные угли в Н-форме мало влияют на кислотное число исследуемых смесей.

Намного лучше этерификация жирных кислот глицерином протекает в присутствии катионзамещенных натриевых форм ОУ (табл. 59). Это наблюдалось на углях — на основе БАУ, ФАУ, СКН, ДОУ

Таблица 59. Изменение свойств жировых смесей после каталитической модификации на угольных катализаторах

Образец угля	Ионная форма	Этерификация свободных жирных кислот, %	Температура плавления	
			исходная	конечная
ФОР _{возд}	H	6,6	39,6	35,8
	Na	28,0	40,5	34,1
СКН (акт)	—	0,0	39,6	38,7
СКНО	H	5,0	40,5	38,8
СКНО	Na	21,0	40,5	36,3
БАУ _{о.возд}	H	4,6	39,6	37,6
	Na	27,3	39,6	35,7

и др. Таким образом, было показано, что натриевые формы окисленных углей могут заменить аналогичные по строению активных групп гомогенные катализаторы этерификации жировых смесей — алкоголяты натрия [576].

В присутствии угольных катализаторов эффективно идет также и реакция переэтерификации. В таких процессах можно изменять различные свойства жиров — их температуру плавления, пластичность, стабильность к окислению и др. путем обмена радикалами

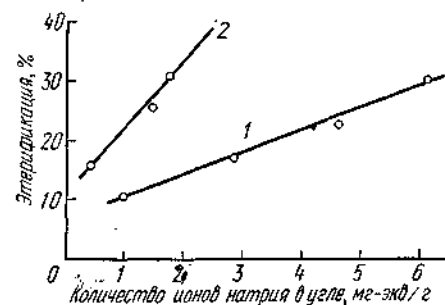


Рис. 55. Зависимость степени этерификации свободных жирных кислот глицерином от количества ионов натрия на поверхности угля ДФУ (1) и ОУ (2).

жирных кислот между молекулами двух разных глицеридов или перемещением радикалов внутри молекулы глицерина, а также при обмене радикалами между глицерином и спиртом или глицерином и кислотой [575, 576]. Катализаторами этих процессов обычно служат те же препараты, что и в случае этерификации. Исследования показали, что и в этом случае активные и окисленные угли и, особенно, их катионзамещенные формы являются эффективными катализаторами переэтерификации (табл. 60).

Было установлено также, что как в модельных, так и в натуральных жировых смесях реакции этерификации — снижение свободной кислотности и переэтерификации — уменьшение температуры плавления в присутствии угольных катализаторов и глицерина протекают одновременно.

Каталитическая активность угольных катализаторов зависит от количества в них ионов натрия (рис. 55), пористой структуры и условий опыта (рис. 56).

5.6. Разработка технологии получения технических окисленных углей

В предыдущих разделах и главах было показано, что окисленные угли могут быть с успехом применены для решения многих важных практических задач. Несмотря, однако, на простоту и эффективность разработанных способов, а также на существенные преимущества, которыми обладают ОУ перед другими сорбентами, в частности, синтетическими ионитами, их широкое внедрение в практику не могло быть осуществлено до сих пор, так как они не производились промышленностью. После нахождения способности ОУ к избирательному ионному обмену и катализу ряда реакций стали предприниматься попытки их укрупненного получения.

Основные теоретические представления о процессе окисления углей, а также факторах, ответственных за придание ОУ свойств

селективных ионообменников и активных катализаторов, изложены в предыдущих главах. Применительно к разработке технологии получения ОУ следует обратить внимание на следующее.

Окисление углей, как упоминалось, может быть в принципе проведено практически любыми окислителями. Однако при обработке активного угля или другого углеродного материала окислителями обычно идет несколько параллельных процессов — каталитическое разложение окислителя, окислительно-восстановительное взаимодействие с углем с образованием поверхностных и фазовых окислов, а также частичное разрушение структуры с образованием веществ гуминового характера, которые в дальнейшем могут смыываться в раствор.

С точки зрения получения углеродных катионообменников (окисленных углей) полезным из этих процессов является только один — образование поверхностных окислов. Действительно, каталитическое разложение окислителя ведет к его непроизводительному расходу. Образование фазовых окислов СО и СО₂ приводит к уменьшению выхода продукта — обгару угля. Этот процесс наиболее характерен для окисления угля воздухом, протекающего при высокой температуре. Разрушение поверхностной структуры с образованием гуминовых веществ в дальнейшем затрудняет использование ОУ, особенно в щелочной среде, где такие продукты выделяются в раствор. Примеси гуминового характера, как показали опыты, образуются при всех способах окисления угля, но более всего при окислении азотной кислотой.

Следует иметь в виду также и то, что на скорость и интенсивность поверхностного окисления большое влияние оказывает структура поверхности. Как упоминалось, наиболее реакционноспособными на поверхности являются дефекты структуры, атомы на углах и гранях кристаллитов и пр. Как показано в [45, 17], неактивированные и малоактивированные карбонизаты окисляются намного лучше, чем активированные угли. При этом в первую очередь идет окисление невыгоревших остатков органических соединений, а затем уже скелета угля. Чем более упорядочена структура поверхности, тем труднее процесс образования поверхностных окислов. Поэтому, например, графит наименее подвержен поверхностному окислению. Под воздействием окислителей он чаще всего превращается в фазовые окислы или в высокомолекулярные органические соединения [116, 111, 112].

Для технологии требуется нахождение таких условий, в которых в наибольшей степени происходило бы поверхностное окисление с возможно меньшим расходом окислителя, обгаром и образованием гуминовых веществ.

Ниже описана применимость для технологии производства окисленных углей способов окисления их воздухом, азотной кислотой, перекисью водорода, гипохлоритом натрия.

5.7. Окисление азотной кислотой

Как указывалось, при обработке углей азотной кислотой получают селективные сорбенты — углеродные катионообменники. Способы окисления азотной кислотой наиболее детально разработаны в исследованиях школы И. А. Кузина [76, 235, 79, 80, 236]. Этими авторами подробно изучены свойства таких сорбентов и показана эффективность их применения для глубокой очистки веществ, выделения и разделения радиоизотопов и др. [232, 235, 237, 236, 252, 254]. В работе [236] описано получение опытной партии особо чистого окисленного угля на основе БАУ, окисленного азотной кислотой, на опытном заводе ВНИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ (ИРЕА).

Основными недостатками этих углей являются структурные характеристики — при окислении HNO_3 часто получают мелкопористые сорбенты (см. разд. 4), а также невысокая химическая устойчивость, большая вероятность образования гуминовых веществ, выделяющихся в растворы в щелочной среде. Для повышения устойчивости, согласно [551, 236], следует проводить обработку окисленных образцов в вакууме при 300—350° С. Как упоминалось, при такой термообработке значительно уменьшается первоначальная катионообменная емкость. Однако, если СОЕ полученных окислением HNO_3 углей не слишком высока (скажем не выше 3—3,5 мг-экв/г), то окрашенные примеси могут быть удалены с поверхности промывкой щелочными растворами — аммиаком, 5—8%-ными растворами NaOH и др. [233]. После этого уголь должен быть снова переведен в Н-форму. Хотя такой способ включает дополнительные операции отмывки и перевода в необходимую ионную форму, он все же, вероятно, предпочтительнее термообработки в вакууме, так как не требует специального оборудования.

5.8. Окисление гипохлоритом натрия

Исследования показали, что при обработке активных углей щелочными растворами гипохлорита натрия могут быть получены окисленные угли с вполне удовлетворительными сорбционными и катионообменными характеристиками (табл. 32—35). При этом после окисления угли получают в Na-форме, поскольку процесс идет в щелочной среде. После отмывки от окрашенных примесей сорбенты должны быть переведены в Н-форму. Процесс технологически несложен, не требует специального оборудования, однако здесь расходуются реактивы — NaCl и вода — на дополнительную отмывку.

Опыты показали также, что образование окрашенных примесей гуминового характера наблюдается при достижении степени окисления выше 1,4—1,5 мг-экв/г, но если конечная СОЕ не выше 2,5—3,0 мг-экв/г, такие примеси легко отмываются щелочными растворами.

В производственных условиях организация получения крупных партий углей, окисленных описанным способом, целесообразна, например, на хлорных заводах, где щелочные растворы, содержащие «активный хлор», являются побочным продуктом, который перед утилизацией или повторным использованием должен подвергаться обесхлорированию. Такие растворы могут послужить основой для приготовления окисляющей смеси с необходимой концентрацией гипохлорита в щелочи.

5.9. Окисление перекисью водорода

Как можно видеть из данных, приведенных выше (табл. 32, см. также [76, 233]), при окислении перекисью водорода можно получить окисленные угли хорошего качества. Здесь, так же как и при других жидкофазных способах окисления, не требуется специальное оборудование. Интересным такой способ окисления является еще и потому, что получаемый сорбент не требует отмывки от окислителя, так как перекись водорода разлагается на кислород и воду. Однако процесс окисления H_2O_2 нестабилен и плохо воспроизводится. Зачастую перекись разлагается, не затрагивая поверхности угля. Действительно (как показано в гл. 3) H_2O_2 разлагается в присутствии углей, и такое разложение может усиливаться различными примесями как в растворе, так и на угле. Очевидно поэтому разработанные и рекомендуемые в литературе (например, в [76, 233]) прописи окисления не всегда позволяют получить воспроизводимые результаты. Часто для достижения требуемой емкости необходимо многократное окисление.

Было замечено, что окисление идет по-разному в зависимости от исходного продукта. При этом более упорядоченные по структуре образцы, а также более механически прочные труднее поддаются поверхностному окислению. Например, высокопрочный сферический уголь СКН энергично разлагает H_2O_2 , но при этом кислотные функциональные группы на его поверхности не образуются.

Таким образом, окисление перекисью водорода можно рекомендовать только для получения небольших партий очень чистого угля в укрупненнолабораторных условиях. Промышленное же производство таким методом нецелесообразно из-за того, что здесь возможен непроизводительный расход окислителя, а также потому, что технологический процесс трудно регулировать.

5.10. Окисление воздухом

«Классический» способ окисления углей воздухом, описанный уже давно во многих работах [42—47, 49, 66 и др.], состоит в том, что через трубку с АУ, помещенную в печь, пропускают воздух при температуре 400—450° С. Процесс длится 20—30 ч. В результате может быть получен сорбент с катионообменной емкостью

2—2,5 мг-экв/г и с выходом примерно 35—50% от исходного. Уменьшение веса (обгар) угля происходит из-за того, что в этом температурном интервале наряду с поверхностными образуются и фазовые окислы (в основном CO_2).

Этим способом были получены крупные опытные партии окисленного угля БАУ и с успехом испытаны при очистке рассола хлорного производства (разд. 5.3). Однако для серийного производства такой способ не очень удобен, так как здесь требуется точно выдерживать соотношение между количеством угля и окисляющих газов (воздух + пары воды). При несоблюдении оптимальных соотношений может происходить возгорание угля. Большое значение имеет также и содержание примесей в исходном угле.

В работах [512] было показано, что для снижения температуры процесса и уменьшения обгара угля окисление можно проводить в присутствии добавок ионов металлов — железа (III), хрома (III) и др. Однако для производства такой способ сложен, так как он должен проводиться в несколько стадий, включающих предварительное окисление, затем сорбцию ионов металла, затем повторное окисление, снова сорбцию уже больших количеств ионов, окисление и т. д. до достижения требуемой емкости.

В работах ЦНИЛХИ было показано существование критических параметров процесса окисления древесного угля (объем угля, температура окисления, концентрация O_2 и др.), при достижении которых происходит самовозгорание угля, имеющее цепной характер. Вместе с тем было показано, что в определенных условиях проходит эффективное поверхностное окисление неактивированных карбонизатов древесины, приводящее к получению избирательных углеродных катионообменников. В [548, 549] было проведено исследование по разработке технологии получения технических окисленных углей на основе карбонизатов березовой древесины (ДОУ) и определению их свойств. При этом проведено сравнение различных свойств ДОУ, полученных в разных условиях, со свойствами лабораторных окисленных углей, изучена их химическая, термическая и радиационная устойчивость, найдены условия пригото-

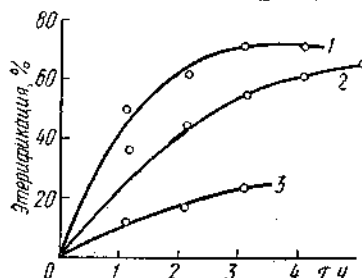


Рис. 56. Кинетика этерификации жирных кислот глицерином в жировых смесях на Na-формах окисленных углей ФОУ (1), СКН-01 (2) и Zn-форме ФОУ (3).

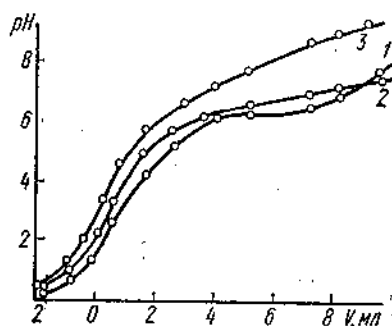


Рис. 57. Кривые титрования: 1 — ДОУ-20, 2 — ДОУ-22, 3 — ДОУ-62.

ления сорбентов с оптимальными свойствами, выяснены возможности практического применения ДОУ.

В результате проведенных исследований оказалось, что отдельные, полученные в оптимальных условиях ДОУ приближаются по своим характеристикам к лабораторным образцам ОУ. Как следует из рис. 57, кривые титрования ДОУ подобны таковым для окисленных образцов БАУ, СКТ и др. (ср. рис. 37). Константы ионизации поверхностных групп ДОУ лежат в пределах 10^{-3} — 10^{-10} (табл. 60). Относительные количества отдельных типов протоногенных групп для ДОУ и других образцов ОУ в большинстве случаев близки. Правда, избирательность ДОУ обычно заметно ниже, чем у предварительно активированных образцов (рис. 42, табл. 38). Однако они вполне пригодны для глубокой очистки различных препаратов (табл. 53).

Таблица 60. Константы ионизации (pK) протоногенных групп ДОУ

pH	pK			
	ДОУ-20	ДОУ-22	ДОУ-46	ДОУ-62
3,0	3,5	—	3,2	3,1
5,0	4,6	4,6	4,2	4,1
7,0	5,8	5,8	5,3	5,2
8,0	6,8	7,0	6,5	6,3
9,0	8,1	8,2	7,9	7,7
10,0	9,7	9,8	9,3	9,2

Образцы технических углей часто содержат большие количества зольных примесей, но могут быть от них очищены обычным кислотным обеззоливанием. Выпускаются и обеззоленные образцы. При необходимости может быть получена высокая степень чистоты (табл. 61).

Таблица 61. Содержание примесей в ДОУ до и после обеззоливания

Примесь	ДОУ-20			ДОУ-22			ДОУ-27	
	до обработки		после обработки ¹	до обработки		после обработки	до обработки	после обработки
	в воде	в HCl	в HCl	в воде	в HCl	в HCl	в HCl	в HCl
Ca	10^{-3}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}	Отсутствует
Ni	Следы	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-4}$	Следы	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-4}
Cu	Следы	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-4}$	Следы	10^{-2}	$1 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-4}
Fe	10^{-3}	10^{-1}	$7 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-1}	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-4}

¹ Отсутствует примесь в ДОУ-20 после обработки в воде.

ДОУ вполне устойчивы по отношению к концентрированным кислотам и щелочам, и ионный обмен на них практически обратим. При этом иногда такая обработка может привести даже к улучшению свойств ДОУ.

Было исследовано влияние термообработки карбонизатов перед окислением и окисленных образцов на свойства конечных продуктов

[548, 549]. Оказалось, что предварительное прокаливание в определенном режиме необходимо для получения углей с достаточной пористостью и избирательностью. При этом повышение температуры и длительности предварительной термообработки приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор и сорбции крупных молекул. Наблюдается также четкая зависимость избирательности (эффективности поглощения примесей) от температуры

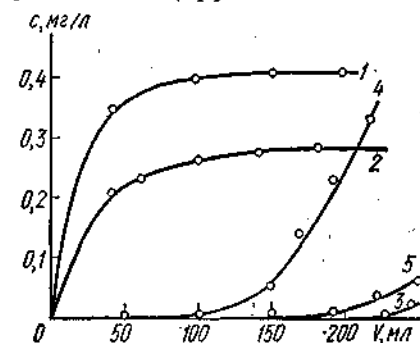


Рис. 58. Выходные кривые сорбции меди из растворов NaCl на ДОУ, подвергнутых перед окислением термообработке при 450° С в течение 5 (1), 60 (2) и 300 мин (3) и при 600° С в течение 5 (4) и 60 мин (5).

и продолжительности прогрева углей перед окислением (рис. 58). Однако при этом необходимо иметь в виду и то, что, хотя при высокотемпературной обработке угля селективность полученных сорбентов и увеличивается, как при активировании, но проходящее при этом упорядочение структуры поверхности ведет к снижению скорости окисления.

Таким образом, при промышленном получении ОУ для обеспечения необходимых заданных свойств получаемых сорбентов необходим выбор оптимальных режимов карбонизации и последующей термообработки.

Нахождение таких условий привело к возможности получения избирательных образцов ДОУ, пригодных для практического использования. Найденные зависимости конечных свойств ДОУ от условий их приготовления позволили разработать технические условия получения таких углей и организовать их производство по заказам предприятий. Получение технических окисленных углеродных ионообменников осуществляется на опытном заводе ЦНИЛХИ. (Министерство целлюлозно-бумажной промышленности). Эти технические образцы ДОУ в основном отвечают требованиям практики, о чем свидетельствуют положительные результаты проведенных опытно-промышленных проверок их пригодности.

Таким образом, имеются все предпосылки для широкого внедрения новых сорбентов (окисленных углей) в практику — в промышленность химических реактивов (для их глубокой очистки и контроля качества), для получения особо чистых препаратов, очистки технологических растворов и сточных вод, для радиохимических разделений, в качестве катализаторов различных практически важных реакций и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. — М. ОНТИ, 1935. — 536 с.
2. Hassler J. W., Goetz J. M. Encyclopedia of chemical technology. 2. The inter-science encyclopedia, New York, 1948, p. 881—899.
3. Bailleul G., Bratzler K., Herbert W., Vollmer U. W. Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung. — Stuttgart: Enke Verlag, 1953. — 143 S.
4. Гельфферих Ф. Иониты. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — 490 с.
5. Грисбах Р. Теория и практика ионного обмена. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 499 с.
6. Ван Кревелен Д. В., Шур Ж. Наука об угле. — М.: Гостортехиздат, 1960. — 150 с.
7. Химия и генезис ископаемых углей: Сб. статей / Под ред. Т. А. Кухаренко. — М.: Гостортехиздат, 1964. — 388 с.
8. Химия и классификация ископаемых углей: Сб. статей / Под ред. Т. А. Кухаренко. — М.: Наука, 1966. — 186 с.
9. Кухаренко Т. А., Яковлева С. А. Новые данные о структуре каменных углей на основании химических методов. — Химия твердого топлива, 1970, № 6, с. 157—159.
10. Алексеев И. Е., Давыдов А. Т., Румянцев З. А. О кинетике обмена разновалентных катионов на угольных сорбентах на основе бурого угля. — Химия твердого топлива, 1972, № 5, с. 111—115.
11. Мезуро Такеши, Тарикаи Нахико, Нихимюра Такео, Курита Акива. Приготовление и свойства адсорбента, изготовленного из австралийского бурого угля обработкой водным раствором гидроксида натрия. — Нихон кагаку кайси, 1977, № 4, с. 518—522. РЖ Химия, 1977, N 24Б1815.
12. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей. — Успехи химии, 1955, 24, № 5, с. 513—526.
13. Дубинин М. М. Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 230 с.
14. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей. — В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1957, с. 9—33.
15. Coughlin R. W. Carbon as adsorbent and catalyst. — Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Develop., 1949, 8, N 1, p. 12—23.
16. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. — М.: Мир, 1969. — 366 с.
17. Hofmann U., Sinkel F. Über die Bildung des elementaren Kohlenstoffs aus Zuckerkohle. — Z. anorg. und allg. Chem., 1940, 245, N 2, S. 85—102.
18. Дубинин М. М. Новое в исследованиях явления адсорбции. — Вестн. АН СССР, 1949, вып. 3, с. 19—36.
19. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Иванова Л. С. и др. Исследование природы микропористой структуры активных углей. 1. Активные угли из фенолформальдегидной смолы. — Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1961, N 1, с. 17—28.

20. Mrozowski S. Semiconductivity and diamagnetism of polycrystalline graphite and condensed ring systems.— *Phys. Rev.*, 1952, 85, N 4, 609—620.
21. Шулепов С. В. Физика углеродистых материалов.— М.: Металлургия, 1972.— 254 с.
22. Кельцев Н. В., Теснер П. А. Сажа (свойства, производство, применение).— М.: Гостоптехиздат, 1952.— 112 с.
23. Киселев А. В., Ковалева Н. В., Холина В. В. Адсорбция циклогексана, бензола, толуола и нафталина из растворов в н-гептане на окисленных сажах и углях, обработанных при высоких температурах.— *Журн. физ. химии*, 1964, 38, № 10, с. 2095—2098.
24. Смирнов Р. Н., Караваев Н. М. Характер систем сопряженных связей в углях.— *Докл. АН СССР*, 1965, 162, № 3, с. 597—599.
25. Hauser O. Über die Graphitierung von Kohlenstoff.— *Z. phys. Chem.*, 1959, 210, H. 3/4, S. 151—165.
26. Mering J., Maire J. Le processus de la graphitisation.— *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1960, 57, N 10, p. 803—814.
27. Pacault A., Marshand A. Propriétés électroniques des carbons pregraphitiques.— *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1960, 57, N 10, p. 873—891.
28. Weiss D. E. The catalytic properties of amorphous carbons.— In: *Proc. 5th Carbon Conf. New York etc.*: Pergamon press, 1962, vol. 1, p. 65—72.
29. Loebner E. E. Thermoelectric power, electrical resistance and crystalline structure of carbons.— *Phys. Rev.*, 1956, 102, N 1, p. 46—57.
30. Дубинин М. М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами.— *Успехи химии*, 1955, 24, вып. 1, с. 3—18.
31. Дубинин М. М. Структура и сорбционные свойства активных углей.— В кн.: Юбилейный сборник АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1947, т. 1, с. 562—581.
32. Дубинин М. М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей.— М.: Воен. акад. хим. защиты, 1965.— 115 с.
33. Дубинин М. М., Онусайтис Б. А. Параметры пористой структуры рационального ассортимента промышленных активных углей.— В кн.: Углеродные сорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1969, ч. 1, с. 3—25.
34. Колышкин Д. А., Михайлова К. К., Активные угли: Справочник.— М.: Химия, 1972.— 57 с.
35. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы.— М.: Химия, 1976.— 190 с.
36. Федоров Г. Г., Зарифьянц Ю. А., Киселев В. Ф. Исследование свойств поверхности свежего раскола графита. III. О температурных границах физической и химической адсорбции кислорода на поверхности свежего раскола.— *Журн. физ. химии*, 1963, 37, № 10, с. 2344—2346.
37. Pari Balwant Rai., Ananand S. C., Sandle N. K. Chemisorption of oxygen by charcoal at different pressures.— *Indian J. Chem.*, 1966, 4, N 7, p. 310—314.
38. Culver R. V., Watts M. The interaction of gases with carbon surfaces.— *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1960, 10, N 2, p. 95—138.
39. Barrer R. M. Sorption processes on diamond and graphite. Reactions of diamond with oxygen, carbon dioxide and carbon monoxide.— *J. Chem. Soc.*, 1936, Part II, p. 1261—1268.
40. Hofmann U., Ohlerich G. Oberflächenchemie des Kohlenstoffs.— *Angew. Chem.*, 1950, 62, N 1, S. 16—21.
41. Garten V. A., Weiss D. E. The ion- and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behaviours as a catalyst and adsorbent.— *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1957, 7, p. 69—118.
42. Dubinin M. Adsorptionserscheinungen in Lösungen. Über die verschiedenen Modifikationen der aktivierten Kohle.— *Z. phys. Chem.*, 1929, 140, N 1/2, S. 81—88.
43. Kruijt H. R., Kadet J. S. de. Die Ladung der Kohle.— *Koll. Z.*, 1929, 47, N 1, S. 44—47.
44. Kruijt H. R., Kadet G. S. de. Über Kolloide Kohle.— *Koll. Beih.*, 1931, 32, N 2, S. 249—303.
45. Брунс Б., Максимов М. Об адсорбционной способности окисленных углей.— *Журн. физ. химии*, 1933, вып. 5, с. 554—561.
46. King A., Lawson C. G. Studies in chemisorption on charcoal: The influence of activation on the sorption of water vapour.— *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, N 11, p. 1094—1103.
47. King A. Studies in chemisorption on charcoal: The influence (of temperature of activation on the sorption) of acids and bases.— *J. Chem. Soc.*, 1937, Part II, p. 1489—1491.
48. Hofmann U. Über die aktive Oberfläche von Kohlenstoff.— *Angew. Chem.*, 1938, 51, S. 171—179.
49. Дубинин М., Заверина Е. Элементарный состав и сорбционные свойства окисленных углей из сахара.— *Журн. физ. химии*, 1938, 12, вып. 4, с. 380—396.
50. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Сорбция и структура активных углей. Исследование сорбции водяных паров.— *Журн. физ. химии*, 1947, 21, вып. 8, с. 1373—1386.
51. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1955.— Т. 1. 252 с.
52. Jodko P. Wplyw temperatury utleniania na charakter powierzchni wegla aktywnego.— *Rozzn. chem.*, 1955, 20, N 2/3, s. 730—745.
53. Китагава Мицун. Структура активного угля и сорбция из раствора. II. Хемосорбированный кислород на активном угле и сорбция из водного раствора.— *Kagaku to kogei. Sci. and Ind.*, 1959, 33, № 3, с. 103—108. РЖ Химия, 1960, № 3, 8503.
54. Кузин И. А., Зарубин О. В., Мусакина В. П., Шустко Н. Р. Сорбция диметилamina из водных растворов окисленными углями.— *Журн. прикл. химии*, 1970, 43, вып. 6, с. 1522—1527.
55. Roszadowski N., Siedlewski J. Wplyw charakteru kwasowozasadowego tlenkow powierzchniowych na zdolnosci sorpcyjne wegla aktywowanych.— *Cher. stow. A*, 1970, 14, N 3, с. 333—338.
56. Кузин И. А., Лоскутов А. И., Палфитов В. Ф., Козмец Л. А. Исследование влияния химической природы поверхности активных углей на сорбцию паров воды, двуокиси углерода и аммиака.— *Журн. прикл. химии*, 1972, 45, вып. 4, с. 760—765.
57. Boehm H. P. Chemical identification of surface groups.— *Adv. Catal. and Relat. Subj.*, 1966, 16, p. 179—274.
58. Давтян О. К. Проблемы непосредственного превращения энергии топлива в электрическую.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.— 143 с.
59. Boehm H. P., Diehl E. Untersuchung an sauren Oberflächenoxyden des Kohlenstoffs.— *Z. Electrochem.*, 1962, 66, N 8/9, S. 642—647.
60. Studebaker M. L., Hoffman E. W. D., Wolfe A. C., Nabors L. G. Oxygen-containing groups on the surface of carbon black.— *Ind. and Eng. Chem.*, 1956, 48, N 1, p. 162—166.
61. Лыгин В. И., Кастарадзе Н. Н., Ковалева Н. В., Киселев А. В. Адсорбционные свойства и инфракрасные спектры окисленных саж.— *Коллоид. журн.*, 1960, 22, вып. 3, с. 334—339.
62. Bartell F. E., Miller E. J. Adsorption by activated sugar charcoal.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, N 9, p. 1866—1880.
63. Bartell F. E., Miller E. J. Adsorption by activated sugar charcoal. III. The mechanism of adsorption.— *J. Phys. Chem.*, 1924, 28, N 4, p. 992—1000.
64. Schilow N., Schatunowskaya H., Tschmutow K. Adsorptionserscheinungen in Lösungen. Über den chemischen Zustand der Oberfläche von aktiver Kohle.— *Z. phys. Chem. A*, 1930, 149, N 1/2, S. 211—222.
65. Steenberg B. Adsorption and exchange of ions on activated charcoal.— *Uppsala: Almqvist and Wiksells*, 1944.— 193 p.
66. Стражеско Д. Н. Адсорбция из растворов на активном угле: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев, 1951.— 48 с.
67. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А., Червяцова Л. Л. Исследование механизма сорбции солей окисленным углем с применением радиоактивных индикаторов.— *Журн. неорг. химии*, 1958, 3, вып. 1, с. 109—114.
68. Заверина Е., Дубинин М. К вопросу об изменении свойств активных углей со временем.— *Журн. физ. химии*, 1938, 12, вып. 2, с. 397—407.

69. Kollhoff J. M. Properties of active charcoal reactivated in oxygen at 400°. — J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, N 12, p. 4473—4480.
70. Брунс Б., Козлова Е., Максимова М. О действии озона на активный уголь. — Журн. физ. химии, 1935, 6, вып. 8, с. 977—984.
71. Брунс Б., Пыжов В. О действии озона на активированный уголь. — Журн. физ. химии, 1932, 2, вып. 2, с. 247—252.
72. Охромович А. Е., Баранов А. В. Влияние различных пропиток на окисляемость активного угля азотом. — Науч. тр. Днепропетр. хим.-техн. ин-та, 1961, вып. 12, ч. 2, с. 189—196.
73. Deitz V. R., Bitner J. L. Interaction of ozone with adsorbent charcoals. — Carbon, 1972, 10, N 2, p. 145—154.
74. Tamari K. Über die Nassoxydation von Kohlenstoff. — Koll. Z., 1953, 133, N 2/3, S. 97—101.
75. Dutta A. B. Active carbon from jute — sticks. Pt. I. Zinc chloride and phosphoric acid as activators. Pt. II. Influence of oxidants on acid and base adsorptive power. — J. and Proc. Inst. Chem. (India), 1956, 28, N 2, p. 145—149.
76. Кузин И. А., Плаченко Т. Г., Таушканов В. П. Исследование углей, окисленных при низких температурах. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959, с. 86—93.
77. Такасима, Хакуси. Окисление углеродистых материалов азотной кислотой. Ч. 2. О скорости мокрого окисления. — Хамэдзи, когэ дайгаку кэнкю хококу, 1958, № 10, с. 41—46. Яп.
78. Puri B. R. Surface oxidation of charcoal at ordinary temperatures. — In: Proc. 5th Conf. Carbon, New York etc., 1962, vol. 1, p. 165—170.
79. Стражеско Д. Н., Кузин И. А. Получение окисленного угля и исследование его ионообменных свойств. — В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968, с. 303—309.
80. Кузин И. А., Стражеско Д. Н., Мироненко В. М., Зарубин О. В. Окисление активных углей азотной кислотой. — В кн.: Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970, с. 178—181.
81. Schilow N., Tschmutow K. Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XIX. Ergänzen Versuche über «gasfreie» Kohle als Adsorbent. — Z. phys. Chem. A, 1930, 148, N 1/2, S. 233—236.
82. Schilow N., Tschmutow K. Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XXI. Studien über Kohleoberflächenoxycide. — Z. phys. Chem. A, 1930, 150, N 1/2, S. 31—36.
83. Лепинь Л. К. Поверхностные окислы угля и адсорбция растворенных веществ. — Журн. физ. химии, 1934, 5, вып. 2, с. 276—283.
84. Лепинь Л. К. Поверхностные соединения и поверхностные химические реакции. — Успехи химии, 1940, 9, вып. 5, с. 533—549.
85. Garten V. A., Weiss D. F. The quinone-hydroquinone character of activated carbon and black. — Austral. J. Chem., 1955, 8, N 1, p. 68—95.
86. Garten V. A., Weiss D. E., Willis J. B. A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons. I. Lactone groups of the ordinary and fluorescein types in carbons. — Austral. J. Chem., 1957, 10, N 2, p. 295—312.
87. Мацкевич Е. С. Исследование строения двойных электрических слоев на активных углях с применением изотопных индикаторов: Автореф. дис., канд. хим. наук. — М., 1966. — 16 с.
88. Voll M., Boehm H. P. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff. II. Stöchiometrie und kinetische der Bildung — reaction; termischer abbau. — Carbon, 1970, 8, N 6, S. 741—752.
89. Boehm H. P., Voll M. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff. I. Adsorption von Säuren. — Carbon, 1970, 8, N 2, S. 227—240.
90. Donnet J. B. Les fonctions chimiques superficielles. — Bull. Soc. chim. France, 1970, N 12, p. 3353—3366.
91. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. Химическая природа поверхности, избирательный ионный обмен и поверхностное комплексобразование на окисленном угле. — Адсорбция и адсорбенты, 1972, вып. 1, с. 7—17.
92. Ван дер Плас Т. Текстура и химия поверхности углеродных тел. — В кн.

- Строение и свойства адсорбентов и катализаторов: Пер. с англ. М., 1973, с. 436—481.
93. Siedlewski J., Smiegel W. Charakterystyka i metody oznaczen grup funkcyjnych występujących na powierzchni węgla aktywowanych. — Wlad. chem., 1975, 29, N 2, s. 241—253.
 94. Фрумкин А. Н. Über die Absorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. — Koll. Z., 1930, 51, N 1/2, S. 123—129.
 95. Фрумкин А. Н. Адсорбция ионов на металлах и угле. — Журн. физ. химии, 1934, 5, № 2/3, с. 240—254.
 96. Кучинский Е., Буриштейн Р., Фрумкин А. Адсорбция электролитов на угле. — Журн. физ. химии, 1940, 14, вып. 4, с. 441—460.
 97. Левина С. Д. Адсорбция электролитов на угле. — Успехи химии, 1940, 9, вып. 2, с. 196—213.
 98. Фрумкин А. Н. Адсорбция и окислительные процессы. — Успехи химии, 1949, 18, вып. 1, с. 9—21.
 99. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. О механизме адсорбции кислот активным углем из неводных растворов. — Докл. АН СССР, 1954, 98, вып. 1, с. 107—110.
 100. Стражеско Д. Н. Электрохимическая адсорбция солей активным углем из неводных растворов. — Докл. АН СССР, 1955, 102, вып. 4, с. 775—778.
 101. Стражеско Д. Н., Мацкевич Е. С. Исследование прочности связи кислорода с поверхностью активных углей с применением тяжелого изотопа кислорода ^{18}O . — Электрохимия, 1968, 1, вып. 2, с. 292—296.
 102. Фрумкин А. Н., Пономаренко Е. А., Буриштейн Р. Х. Хемосорбция кислорода и адсорбция электролитов на активированном угле. — Докл. АН СССР, 1963, 149, № 5, с. 1123—1126.
 103. Буриштейн Р. Х., Фрумкин А. Н. Образование перекиси водорода при адсорбции кислот на активированном угле. — Докл. АН СССР, 1941, 32, № 5, с. 327—329.
 104. Буриштейн Р. Х., Миллер П. Б. Исследование состояния адсорбированного на угле кислорода по его способности образовывать перекись водорода и воду. — Журн. физ. химии, 1949, 23, № 1, с. 43—49.
 105. Bruns B., Frumkin A. Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Absorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. I. — Z. phys. Chem., 1929, 141 A, N 1/2, S. 141—57.
 106. Фрумкин А. Н. О значении электрохимических методов для исследования свойств поверхностных соединений. — В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1957, с. 53—58.
 107. Тарковская И. А. Дослідження природи іонообмінних груп на поверхні окисненого вугілля. — Доп. АН УРСР, 1958, № 3, с. 280—283.
 108. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. Исследование ионообменных свойств окисленного угля. — В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959, с. 61—71.
 109. Стражеско Д. Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, проходящих на их поверхности. — Адсорбция и адсорбенты, 1976, вып. 4, с. 3—14.
 110. March H., O' Hair T., Wynne J. L. The carbog-atomic oxygen reaction. Surface-oxide formation on paracrystalline carbon and graphite. — Carbon, 1962, 7, N 5, p. 555—566.
 111. Tucker B. G., Mulcahy M. F. R. Formation and decomposition of surface oxide in carbon combustion. — Trans. Faraday Soc., 1969, 65, N 1, p. 274—286.
 112. Chadha D. D., Barradas R. G., Digman M. J. Kinetics of the processes occurring at the porous carbon oxygen interface. — J. Colloid Interface Sci., 1973, 44, N 2, p. 195—207.
 113. Blench E. A., Garner W. E. The heat of adsorption of oxygen by charcoal. — J. Chem. Soc., 1924, 125, p. 1288—1295.
 114. Marshall M. J., Bramston-Cook H. E. The heat of adsorption of oxygen by charcoal. — J. Amer. Soc., 1929, 51, N 7, p. 2019—2029.

115. Lendle A. Adsorption von Sauerstoff Kohle. Calorimetric und kinetic der langsamen Adsorption.— Z. phys. Chem., 1935, 147, N 1/2, S. 77—94.
116. Заверина Е., Дубинин М. О влиянии поверхностных окислов на сорбционные свойства активных углей в отношении пареообразных веществ.— Журн. физ. химии, 1939, 13, вып. 2, с. 151—162.
117. Киселев А. В., Платова В. В. Адсорбция смеси толуол — гептан на окисленной и графитированной саже.— Журн. физ. химии, 1956, 30, вып. 11, с. 2610—2611.
118. Puri B. R., Sandle N. K. Adsorption from binary solutions by carbons under the influence of surface oxygen complexes.— Res. Bull. Panjab. Univ., 1962, 13, N 3/4, p. 187—194.
119. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. К вопросу о сорбции водяных паров активными углями.— Докл. АН СССР, 1953, 92, № 1, с. 111—114.
120. Дубинин М. М., Серпинский В. В. К вопросу об уравнении изотермы адсорбции паров воды на активированных углях.— Докл. АН СССР, 1954, 99, № 6, с. 1033—1036.
121. McDermot H. L., Arnell J. C. Charcoal sorption studies. II. The sorption of water by hydrogen-treated charcoals.— J. Phys. Chem., 1954, 58, N 6, p. 492—498.
122. Авуэль Н. Н., Джигит О. М., Киселев А. В. и др. Изотерма и теплота адсорбции паров воды на угле.— Докл. АН СССР, 1955, 101, № 2, с. 285—288.
123. Киселев А. В., Ковалева Н. В. О природе адсорбции паров воды активными углями.— Журн. физ. химии, 1956, 30, вып. 12, с. 2775—2786.
124. Puri B. R., Sharma S. K. Studies in formation and properties of carbon-oxygen surface complexes. Pt III. Effect of the complexes on sorption of water and benzene vapours by charcoals and carbon blacks.— J. Indian Chem. Soc., 1971, 48, N 7, p. 629—638.
125. Karpinski K., Willman G. Badanie wplywu tlenowych grup funkcyjnych powierzchni węgla aktywowanego na adsorpcji pary wodny.— Chem. stosow., 1977, 21, N 2, с. 277—288.
126. Puri B. R., Talwar C., Sandle N. K. Acidoid behaviour of charcoal as a function of its oxygen complexes.— J. Indian Chem. Soc., 1964, 41, N 2, p. 581—585.
127. Puri B. R., Mahajan O. P. Acidoid behaviour of charcoal as a function of its oxygen complexes. Pt VI. Adsorption of ammonia.— J. Indian Chem. Soc., 1964, 41, N 8, p. 586—590.
128. King A. Studies in chemisorption on charcoal, p. 6. The pH of charcoal suspensions.— J. Chem. Soc., 1935, Pt I, p. 389—394.
129. Бах И. А. О зависимости стабильности угольных суспензий от газового заряда.— Журн. физ. химии, 1930, 1, вып. 5, с. 575—581.
130. Фокина Л. А., Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х. Исследование взаимодействия кислорода с активированным углем методом контактной разности потенциалов.— Кинетика и катализ, 1963, 4, вып. 1, с. 143—148.
131. Prasad N. Electrokinetics of coal.— J. Inst. Fuel, 1974, 47, N 1, p. 174—177.
132. Juza R., Landheim R., Hahn H. Zur Bestimmung der Bindungsart in Adsorptionmitteln.— Z. angew. Chem., 1938, 51, N 23, S. 354—357.
133. March H., Foord D. D., Mattson J. S., Thomas J. M., Evans E. L. Surface oxygen complexes on carbons from atomic oxygen: An Infrared (IRS), High-energy photoelectron spectroscopic (XPS), and thermal stability study.— J. Colloid Interface Sci., 1974, 49, N 3, p. 368—382.
134. Мироненко В. М. Исследование процесса сорбции электролитов активными углями: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1970.—16 с.
135. Катаева М., Хаяси К., Вакабаяси Х. Изучение кислородсодержащих групп на поверхности неграфитированного угля.— Кагаку то коге.— Sci. and Ind., 1968, 42, № 8, p. 431—438. РЖ Химия, 1969, 5Б 1486.
136. Halleux A., Delavarenne S., Tschamier H. Determination of hydroxyl groups in model compounds, coal and coal extracts.— Fuel., 1959, 38, N 3, p. 283—290.
137. Villars D. Y. Studies on carbon black. II. Grignard method.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, p. 3655—3660.
138. Масюкин Н. Н. Окислительно-восстановительные свойства активных углей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1970.—19 с.
139. Romoňáková H., Kessler M. F. Karbonylové, metoxylove a «peroxidické» skupiny v uhlí.— Vyzkumný práce / CSAV, 1966 (1967), 5, s. 219—230.
140. Иващенко Л. И. Исследование химической природы поверхности ряда углеродных адсорбентов методом полярографии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Владивосток, 1972.—18 с.
141. Судзуки С., Миядзава К. Определение поверхностных функциональных групп в сажах.— Нихон кагаку дзасси, 1967, 88, № 3, с. 229—304.
142. Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии.— М.; Л.: Госхимиздат, 1948.—340 с.
143. Критичилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях.— М.: Мир, 1963.—215 с.
144. Филалов А. С., Топоров Г. Н., Чеканова В. Д. О возможности регулирования содержания функциональных групп на поверхности углеродистых порошков.— Журн. физ. химии, 1963, 37, № 3, с. 566—569.
145. Donnet J. B., Papirer E., Couders P. Evolution der groupements oxygenes superficiels des charbons et des noirs de carbone soumis a une activation progressive.— Bull. Soc. chim. France, 1968, N 3, p. 929—935.
146. Puri B. R., Muer G. R., Sharma L. R. Studies in surface complexes of charcoal.— Res. Bull. Panjab Univ., 1956, N 88, p. 53—59.
147. Puri B. R., Myer G. R., Sharma L. R. Oxygen complexes of active carbons.— Chem. and Ind., 1956, Apr., p. 1230—1231.
148. Puri B. R., Singh G., Sharma L. R. Acidoid behaviour of charcoal. I. Electrometric and conductometric titration of bases.— J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, N 5, p. 357—363.
149. Puri B. R. Effect of treating charcoal in oxygen at 400° on its surface complexes.— Indian J. Appl. Chem., 1961, 24, N2/3, p. 60—63.
150. Puri B. R., Ahluwalia J. C., Mahajan O. P. Studies in ionexchange reactions of charcoal. II. Charcoal as a cation exchanger.— Indian J. Technol., 1964, 2, N 11, p. 357—360.
151. Puri B. R., Sharma S. K. Formation of carbon-oxygen solid compounds an various oxidation treatments.— Res. Bull. Panjab Univ., 1967, 18, N 1/2, p. 171—181.
152. Puri B. R., Sharma G. K., Sharma S. K. Studies in the formation and properties of carbon-oxygen surface complexes. I. Formation of the complexes on treatment of charcoal with different oxidizing agents.— J. Indian Chem. Soc., 1967, 44, N 1, p. 64—68.
153. Puri B. R., Sharma S. K. Surface acidity of carbons.— Indian J. Chem., 1970, 8, p. 1119—1122.
154. Puri B. R., Singh D. D., Sehgal K. C. Studies in formation and properties of carbon-oxygen surface complexes. IV. Chemisorption kinetics of oxygen on charcoal and nature of the complexes formed.— J. Indian Chem. Soc., 1971, 48, N 6, p. 513—519.
155. Puri B. R., Bhardwaj S. S., Sehgal K. C. Studies in formation and properties of carbon-halogen surface complexes. VIII. Interaction of charcoal and carbon blacks with iodine in vapour and dissolved states.— Indian J. Chem., 1971, 9, N 6, p. 574—577.
156. Puri B. R., Kumari M. S., Kalra K. C. Acidoid behaviour of charcoal as a function of its oxygen complexes. VIII. Strength of charcoal acidoid.— J. Indian Chem. Soc., 1972, 49, N 2, p. 127—134.
157. Авушевич И. В., Караваев Н. М. О хемосорбционных методах определения кислых групп в гуминовых кислотах и углях.— Докл. АН СССР, 1965, 163, вып. 1, с. 161—163.
158. Панасейко С. П. Адсорбционный метод определения меры полярности поверхности углей.— Химия твердого топлива, 1974, № 5, с. 37—42.
159. Modern method of surface analysis by Proc. Symp. Bell Telephone Lab., Murray Hill, New Jersey.— Surface Sci., 1971, 25, N 1, p. 1—223.

160. Мацкевич Е. С., Иванова Л. С., Стражеско Д. Н. II. Обмен катионов на окисленном угле.— *Электрохимия*, 1970, 6, вып. 5, с. 640—643.
162. Мацкевич Е. С., Стражеско Д. Н., Иванова Л. С. Исследование поверхностных соединений окисленного угля изотопным методом.— *Укр. хим. журн.*, 1971, 37, вып. 5, с. 509—511.
163. Иванова Л. С., Грабчак С. Л., Стражеско Д. Н., и др. Радиометрические исследования кинетики обмена катионов на углях, окисленных различными способами.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1972, вып. 1, с. 18—21.
164. Иванова Л. С., Грабчак С. Л., Стражеско Д. Н. и др. Исследование кинетики равновесного обмена катионов на окисленном угле с применением радиоактивных индикаторов.— *Укр. хим. журн.* 1976, 42, вып. 3, с. 235—239.
165. Алексеев В. А., Васильева Н. М., Сенявин М. М. и др. Концентрационные константы обмена катионов щелочных и щелочноземельных металлов на окисленном угле.— *Журн. физ. химии*, 1971, 45, вып. 1, с. 111—115.
166. Ажелин А. Н. Получение активного угля, модифицированного фосфорной кислотой, и исследование его сорбционных свойств: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Воронеж, 1971.— 17 с.
167. Мацкевич Е. С., Горошко Л. В. Влияние металлизации на свойства окисленных углей.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1974, вып. 2, с. 14—16.
168. Таушканов В. П., Блохин А. А., Кузин И. А. Потенциометрическое титрование окисленного угля в аммиачных водно-органических растворителях.— *Журн. прикл. химии*, 1976, 49, вып. 7, с. 1585—1588.
169. Dollimore J., Freedman C. M., Harrison B. H., Quinn D. E. Surface complexes on carbon. I. A preliminary investigation of surface oxygen complex on a non-graphite carbon.— *Carbon*, 1970, 8, N 5, p. 587—596.
170. Austin F. E., Brown J. Y., Freedman C. M., Harrison B. H. The use of partial-pressure mass-spectrometry in the study of the thermal desorption and oxidation of carbon and graphite.— *Analyst*, 1971, 96, N 1139, p. 110—116.
171. Лыгин В. И., Ковалева Н. В., Кавтарадзе Н. Н., Киселев А. В. Адсорбционные свойства и инфракрасные спектры саж.— *Коллоид. журн.*, 1960, 22, № 3, с. 334—339.
172. Кривчик З. А., Ермоленко Н. Ф. Сорбционные и ионообменные свойства сульфированных углей.— *Коллоид. журн.*, 1964, 26, вып. 1, с. 51—54.
173. Киселев А. В., Козлов Г. А., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры и спектры электронного парамагнитного резонанса канальных саж.— *Журн. физ. химии*, 1965, 39, вып. 11, с. 2773—2778.
174. Vecerikova K. V., Kessler M. F. Zur problematische der quantitativen interpretation der ultra rotspektren von Kohle.— *Freibergen Forsch. A*, 1967, N 388, S. 223—238.
175. Кузин И. А., Страшко Б. К. Исследование избирательных свойств окисленного угля.— *Журн. прикл. химии*, 1967, 40, вып. 12, с. 2840—2843.
176. Mattson J. S., Mark H. B., Weber W. J. Surface oxides of activated carbon: Internal reflectance spectroscopic examination of activated sugar carbons.— *J. Colloid and Interface Sci.*, 1970, 33, N 2, p. 284—293.
177. Donnet J. B., Hueber F., Perot N., Jager J. Etude physique de l'action sur le noir de carbone.— *J. Chim. Phys.*, 1963, 60, N 3, s. 426—432.
178. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые углеродные материалы и перспективы использования их в народном хозяйстве.— Минск, 1976.— 60 с. (Обзор. информ.— Сер. химия и хим. пр-во).
179. Austen D. E., Ingram D. J. E. The correlation between adsorption and free radical concentration in activated carbon.— *Chem. and Ind.*, 1956, N 37, p. 981—982.
180. Инграм Д. ЭПР в свободных радикалах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 345 с.
181. Тихомирова Н. Н., Маркин М. И., Николаева Н. В., Воеводский В. В. Исследование взаимодействия молекулярного кислорода со свободными валентностями угля.— *Пробл. кинетики и катализа*, 1960, 10, с. 426—428.

182. Harker H., Jackson C., Wynne-Jones W. F. K. Electron spin resonance in carbons: The effect of surface oxide formation.— *Proc. Roy. Soc. A*, 1961, 262, N 1310, p. 328—339.
183. Киселев А. В., Козлов Г. А., Лыгин В. И. Электронный парамагнитный резонанс модифицированных ухтинских канальных саж.— *Журн. физ. химии*, 1965, 39, № 5, с. 1256—1263.
184. Stedlewski J. Mechanizm katalitycznego utleniania na węgli aktywowanym. III. Udział wolnych rodników węgla w adsorpcji nieodwracalnej H₂S.— *Rozzn. chem.*, 1964, 38, N 9, s. 1355—1360.
185. Stedlewski J. IV. Wpływ wolnych rodników węgla na adsorpcję SO₂.— *Rozzn. chem.*, 1964, 38, N 10, s. 1539—1547; Y. Udział wolnych rodników węgla w procesie utleniania SO₂ do SO₃.— *Rozzn. chem.*, 1965, 39, N 2, s. 263—271.
186. Oyumi X., Suotani M., Soma D. Изучение окисления чистых углей воздухом при комнатной температуре методом ЭПР.— *J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sec.*, 1968, 71, № 8, s. 1191—1195.
187. Кетов А. Н., Шенфельд Б. Е. Исследование процесса низкотемпературного окисления березового активированного угля методом электронного парамагнитного резонанса.— *Химия твердого топлива*, 1968, № 6, с. 175—179.
188. Кетов А. Н., Шенфельд Б. Е. Изучение термообработки березового активированного угля в атмосфере азота и хлора методами ЭПР и хроматографии.— В кн.: Углеродные сорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1969, т. 1, с. 136—145.
189. Кетов А. Н., Шенфельд Б. Е. Электронный парамагнитный резонанс березового активированного угля.— *Журн. физ. химии*, 1968, 42, № 8, с. 2104—2106.
190. Гришина А. Д. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса переноса электрона на поверхности активированного угля.— *Докл. АН СССР*, 1971, 199, вып. 6, с. 1339—1342.
191. Гришина А. Д. Исследование методом ЭПР адсорбции тетрацианохиноди-метана на поверхности активированного угля.— *Электрохимия*, 1973, 9, вып. 7, с. 961—967.
192. Гришина А. Д. Изучение методом ЭПР механизма взаимодействия активированных углей с акцепторами.— *Электрохимия*, 1974, 10, вып. 2, с. 291—294.
193. Гришина А. Д., Бах Н. А. Исследование методом ЭПР электродного поведения активированных углей. II. Взаимодействие парамагнитных центров с заряженными частицами.— *Электрохимия*, 1972, 8, вып. 3, с. 352—359.
194. Petcofsky H. L., Thompson G. R., Raymond R., Friedel R. A. Studies of e. s. r. linewidths in coals and related materials.— *Fuel*, 1975, 54, N 2, p. 126—128.
195. Гришина А. Д. Изучение методом ЭПР механизма образования положительного заряженного активированного угля при взаимодействии с акцепторами.— *Докл. АН СССР*, 1976, 229, вып. 3, с. 651—654.
196. Rion A., Gradsztajn S., Conard J., Donnet J. B. et al. Application de la resonance magnetique nucleaire a l'etude de la texture poreuse des charbons.— *C. r. Acad. sci. C*, 1969, 268, N 4, p. 297—299.
197. Горохова Т. И., Уваров А. В., Ястребов В. В. Изучение взаимодействия органических молекул с поверхностью саж и аэросила методом ядерного магнитного резонанса.— *Журн. физ. химии*, 1973, 47, вып. 10, с. 2717—2718.
198. Dubault M., Legrand A. P., Uebersfeld J. et al. Examen de l'influence d'une activation sur un coke de saccharose lasse temperature par des methodes de resonance magnetique.— *Carbon*, 1973, 11, N 4, p. 363—378.
199. Kini K. A., Murthy J. Binding properties of coal-tar pitches in relation to nuclear magnetic resonance spectra.— *Fuel*, 1974, 53, N 5, p. 204—225.
200. Thomas J. M. Topographical studies of oxidized graphite surfaces: a summary of the present position.— *Carbon*, 1969, 7, N 3, p. 359—364.
201. Быков В. Т., Глуценко В. Ю., Иващенко Л. И. Применение полярографического метода для исследования химии поверхности адсорбентов. I. Полярография угля БАУ.— *Журн. физ. химии*, 1971, 45, вып. 11, с. 2884—2886.

202. Глазченко В. Ю., Иващенко Л. И., Першко А. А. и др. Применение полярно-графического метода для исследования химии поверхности адсорбентов. Полярнография углей КАД и СКТ.— Журн. физ. химии, 1972, 46, вып. 1, с. 187—188.
203. Иващенко Л. И., Глазченко В. Ю. О возможностях полярнографического анализа поверхности углеродных адсорбентов.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 5—7.
204. Иващенко Л. И., Глазченко В. Ю. Полярнографические исследования суспензий активного угля АР-3.— Химия твердого топлива, 1975, № 4, с. 83—85.
205. Marsh H., O'Hair T. S., Reed R. Oxidation of carbons and graphites by atomic oxygen. An electron microscope study of surface changes.— Trans. Faraday Soc., 1965, 61, N 2, p. 285—293.
206. Donnet J. B., Papirer E. Oxydation des noirs de carbone par l'ozone.— Bull. Soc. chim. France, 1965, N 7, p. 1912—1915.
207. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973.— 1050 с.
208. Меньшиков Ф. С., Розманова З. Е. Люминесцентный метод определения степени окисленности ископаемых углей.— Завод. лаб., 1955, 21, с. 1473—1475.
209. Долова И. П., Яшин Л. И. Определение степени окисленности углеродных адсорбентов газохроматографическим методом.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 4—5.
210. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ.— М.: Наука, 1972.— 490 с.
211. Barker M., Evans E. L., Thomas J. M. Oxygen chemisorption on the basal faces of graphite: an XPS study.— Chem. Phys. Lett., 1973, 18, N 3, p. 423—425.
212. Кузин И. А., Таушканов В. П., Мироненко В. М. и др. Ионнообменные свойства активных углей.— В кн.: Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970, с. 182—186.
213. Кузин И. А., Майерс Р. Ионнообменные смолы.— М.: Изд-во иностр. лит., 1952.— 213 с.
214. Gregor H. P., Hamilton M. J., Becker J. et al. Studies of ion exchange resins. XIV. Titration, capacity and swelling of metacrylic acid resins.— J. Phys. Chem., 1955, 59, N 9, p. 874—881.
215. Никольский Б. П. О классификации ионитов в свете современной теории обмена ионов.— В кн.: Хроматография. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1956, с. 5—32.
216. Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов.— М.: Наука, 1968.— 109 с.
217. Назаров П. П., Чуелова Э. А., Чмутаев К. В. Исследование диссоциации карбоксильных смол потенциометрическим методом.— Журн. физ. химии, 1969, 43, № 8, с. 2096—2100.
218. Ионный обмен: Сб. статей / Под ред. Я. Маринского.— М.: Мир, 1968.— 562 с.
219. Мацкевич Е. С., Горошко Л. В. Влияние метилирования на свойства окисленных углей.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 14—16.
220. Миронов А. Н. Применение активных углей для глубокой очистки галогенидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1970.— 14 с.
221. Миронов А. Н., Таушканов В. П. Определение кажущихся констант ионного обмена на окисленном угле БАУ.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 32—34.
222. Тарковская И. А., Емельянов В. Б., Рубаник С. К. и др. Ионный обмен на окисленном угле и его применения.— В кн.: Синтез и свойства ионнообменных материалов. М.: Наука, 1968, с. 248—255.
223. Стражеско Д. Н., Скрипник З. Д., Тарковская И. А. Исследование механизма сорбционных и каталитических процессов на активных углях в связи с их электронной структурой и химической природой поверхности.— В кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1969, ч. 1, с. 110—125.
224. Стражеско Д. Н., Скрипник З. Д., Стрелко В. В. Свойства функциональных групп на поверхности активных углей и высокодисперсных кремнезёмов и электронная структура адсорбентов.— В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1971, с. 101—104.
225. Томашевская А. Н., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. О термодинамике ионного обмена на окисленном угле.— Укр. хим. журн., 1979, 45 N 5, с. 434—437.
226. Тарковская И. А. Избирательная сорбция катионов окисленным углем и возможности ее практического применения.— Укр. хим. журн., 1969, 29, № 5, с. 493—496.
227. Тарковская И. А., Стражеско Д. Н., Томашевская А. Н. и др. Исследование протоногенных групп окисленных углей и прочности связи сорбированных катионов с их поверхностью.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 3, с. 237—243.
228. Матерова Е. А., Парамонова В. И. О физико-химической характеристике ионитов.— В кн.: Теория и практика использования ионообменных материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 5—15.
229. Казанцев Е. И., Сапогов Н. В. О некоторых закономерностях сорбции ионов металлов карбоксильными катионитами в водородной форме.— В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 51—55.
230. Тарковская И. А., Горбенко Ф. П., Емельянов В. Б. и др. Концентрирование микропримесей при помощи окисленного угля.— Тр. Комис. по аналит. химии, 1965, 15, с. 336—345.
231. Тарковская И. А., Шевченко С. И. Сорбция микропримесей с концентрированных растворов электролитов на синтетических ионитах и активированному углю.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1967, № 12, с. 1102—1105.
232. Кузин И. А. Применение активных углей для очистки неорганических соединений.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва Менделеева, 1968, 13, № 5, с. 551—557.
233. Тарковская И. А., Горбенко Ф. П., Шевченко С. И. Очистка реактивов высокоизбирательным катионообменником окисленным углем.— Методы анализа хим. реактивов и препаратов, 1967, вып. 14, с. 28—33.
234. Страшко Б. К., Кузин И. А., Семущин А. М. Хроматографическое разделение щелочных металлов на окисленном угле.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, N 9, с. 2014—2017.
235. Кузин И. А., Страшко Б. К. Получение и исследование свойств окисленного угля.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 3, с. 603—608.
236. Кузин И. А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 10—14.
237. Кузин И. А., Степин Б. Д., Таушканов В. П. и др. Очистка иодидов щелочных металлов активными углями.— Журн. прикл. химии, 1969, 42, № 3, с. 516—522.
238. Таушканов В. П., Кузин И. А., Миронов А. Н. и др. Очистка хлоридов щелочных металлов активными углями.— Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 3, с. 523—528.
239. Кузин И. А., Таушканов В. П., Миронов М. С. и др. Очистка фторидов аммония окисленными углями.— Журн. прикл. химии, 1974, 47, № 6, с. 1397—1399.
240. Таушканов В. П., Блохин А. А., Кузин И. А. К вопросу адсорбции ионов металлов окисленным углем СКТ из растворов щелочногалогенидных солей.— Журн. прикл. химии, 1978, 49, № 7, с. 1513—1517.
241. Кузин И. А., Таушканов В. П., Миронов А. С. и др. Очистка дигидрофосфатов щелочных и щелочноземельных металлов сорбционным методом.— Журн. прикл. химии, 1974, 47, № 7, с. 1531—1534.
242. Кузнецов Н. П., Цветков В. С., Кауфман В. З. Выделение алюминия-26 из магнетиной циклотронной мишени.— В кн.: Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970, с. 267—270.
243. Кузин И. А., Кузнецов Н. П., Бернотас В. И. и др. Выделение Fe-55 из никеля, облученного на циклотроне.— Радиохимия, 1971, 13, № 2, с. 320—322.

244. Олейник Г. М., Морозов А. А., Суранова З. П. Обменная сорбция хрома (III) на окисленном угле и карбоксильном катионите. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1969, 12, № 2, с. 149—151.
245. Суранова З. П., Грабчук О. Д., Томашевская А. Н. О концентрировании некоторых микропримесей на окисленных углях. — Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 55—57.
246. Ковышин В. Г., Пономарев В. Д., Козьмин Ю. А. Сорбция одновалентного таллия с помощью окисленных углей. — Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 6, с. 1230—1235.
247. Амелин А. Н., Карякин Ю. В. Изучение констант обмена ионов металлов на углях, активированных фосфорной кислотой. — Журн. физ. химии, 1971, 45, № 9, с. 2357—2359.
248. Зеерев В. М., Белоцерковский Г. М., Плаченов Т. Г. Получение и свойства окисленных лигнинных углей. — В кн.: Ионный обмен и нониты. М.: Наука, 1970, с. 173—178.
249. Зеерев В. М., Белоцерковский Г. М., Плаченов Т. Г. Ионнообменные свойства сульфированных и окисленных лигнинных углей. — Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 4, с. 771—775.
250. Кирик Н. С., Веселов В. К., Иванченко А. Ф. Исследование механизма адсорбции катионов РЗЭ на электрохимически окисленном графите методом радиоактивных индикаторов. I. Влияние условий электрохимической обработки на адсорбционные свойства окисленного графита. II. Изотермы адсорбции катионов церия (III), тербия (III) и порядок реакций адсорбции по ионам водорода. — Радиохимия, 1975, № 4, с. 482—487; 488—493.
251. Стражеско Д. М., Яковська Г. П. Адсорбція електролітів окисленим вугіллям із неводних розчинів. — Доп. АН УРСР, 1956, № 6, с. 544—547.
252. Таушканов В. П., Кузин И. А., Маркова Т. П. и др. Применение окисленных углей для глубокой очистки солей и органических растворителей. — Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 46—50.
253. Таушканов В. П., Кузин И. А., Блохин А. А. Очистка иодида натрия от примесей калия и рубидия сорбционным методом в метиловом спирте. — Журн. прикл. химии, 1975, 48, № 8, с. 1732—1735.
254. Таушканов В. П., Кузин И. А., Мионов М. С. и др. Поглощение ионов меди и кобальта из водно-диоксидных смесей нонитами и активными углями. — Журн. прикл. химии, 1975, 48, № 7, с. 1736—1740.
255. Таушканов В. П., Блохин А. А., Кузин И. А. Влияние органических растворителей на обмен ионов щелочных металлов на окисленном угле СКТ. — Журн. прикл. химии, 1975, 49, № 12, с. 2779—2780.
256. Горбенко Ф. П., Тарковская И. А., Олевинский М. И. Определение микропримесей кальция в соединениях щелочных металлов и аммония с предварительным концентрированием на окисленном угле. — Укр. хим. журн., 1964, 30, № 6, с. 640—643.
257. Горбенко Ф. П., Тарковская И. А., Олевинский М. И. Очистка щелочей с помощью окисленного угля. — Журн. прикл. химии, 1964, 37, № 12, с. 2145—2147.
258. Горбенко Ф. П., Тарковская И. А., Надежда А. А. Очистка солей и гидроксидов щелочных металлов и аммония реактивной чистоты от микропримесей щелочноземельных и тяжелых металлов с помощью окисленного угля. — Хим. реактивы и препараты, 1966, вып. 29, с. 131—135.
259. Мохосов М. В., Тарковская И. А., Кривобок В. И. и др. Очистка соединений вольфрама, молибдена, кальция и стронция. — Журн. прикл. химии, 1968, 41, № 1, с. 13—18.
260. Тарковская И. А., Черненко А. Н., Конончук Т. И. Очистка рассола для хлорного производства на окисленном угле. — В кн.: Иониты и ионный обмен. Л.: Наука, 1970, с. 217—222.
261. Конончук Т. И., Тарковская И. А., Костюченко П. И. и др. Очистка рассола от «ядов» ртутного электролиза. — В кн.: Иониты и ионный обмен. — Л.: Наука, 1970, с. 222—229.
262. Тарковская И. А., Конончук Т. И., Пестрикова Н. И. Очистка растворов поваренной соли на активных углях. I. Сорбционная очистка рассола и хлор-

- ного анолита от примеси ртути. II. Сорбционная очистка рассола и хлорного анолита от примеси ванадия, ртути и «активного хлора». — Журн. прикл. химии, 1970, 43, № 12, с. 2623—2629; 1971, 44, № 2, с. 217—221.
263. Тарковская И. А., Стражеско Д. Н., Конончук Т. И. и др. Применение окисленных и обычных активных углей для очистки концентрированных растворов хлористого натрия. — Хим. технология, 1971, № 3 (57), с. 3—8.
264. Посторонко А. И., Васильева Н. М., Тарковская И. А. Очистка концентрированных растворов едкого натра от примесей железа и алюминия с помощью активных углей. — Журн. прикл. химии, 1973, 46, № 9, с. 1911—1915.
265. Тарковская И. А., Томашевская А. Н., Гоба В. Е. и др. Применение активных и окисленных углей для очистки растворов хлорного производства, едких щелочей и карбонатов щелочных металлов. — Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 50—54.
266. Тарковская И. А., Граценкова Л. Н., Завьялов А. Н. и др. Сорбционная очистка солей щелочных металлов, кальция, бериллия, аммония от примесей тяжелых металлов. — Укр. хим. журн., 1976, 42, № 7, с. 698—701.
267. Лазебник К. И., Овруцкий М. И., Томашевская А. Н. и др. Аналитическое концентрирование микропримесей на окисленном угле. — Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 57—59.
268. Тарковская И. А., Лазебник К. И., Овруцкий М. И. и др. Химико-спектральное определение микроколичеств примесей с предварительным концентрированием на окисленном угле. — Укр. хим. журн., 1976, 42, № 7, с. 796—800.
269. Борышкевич Л. Д. Использование окисленного угольного электрода в адсорбционно-опреснительных установках. — В кн.: Поверхностные явления в дисперсных системах. Киев: Наук. думка, 1971, с. 82—86.
270. Никольский Б. П., Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. — Успехи химии, 1939, 8, № 10, с. 1534—1567.
271. Ионный обмен: Сб. статей / Под ред. К. В. Чмутова — М.: Изд-во иностр. лит., 1951. — 389 с.
272. Клячко В. А. Об избирательном извлечении катионитами ионов из водных растворов. — Тр. Комис. по аналит. химии, 1955, 6, с. 296—305.
273. Сенявин М. М. Элементы теории ионного обмена и ионообменной хроматографии. — В кн.: Ионный обмен и его применение. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 84—126.
274. Салдадзе К. М., Паиков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. — М.: Госхимиздат, 1960. — 355 с.
275. Lowen W., Stoenner R. W., Argersinger W. J. et al. Studies of cation-exchange equilibrium on a synthetic resin. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 6, p. 2666—2674.
276. Легенченко И. А. Статистическое рассмотрение зависимости констант ионообменного равновесия от заполнения нонита. — Журн. физ. химии, 1971, 45, № 11, с. 2824—2827.
277. Галкина Н. К., Арефьев В. Б., Сенявин М. М. Послойный расчет динамики ионного обмена смесей с применением электронной вычислительной машины. — В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 159—166.
278. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. — М.: Наука, 1972. — 175 с.
279. Никольский Б. П. Ионообменная сорбция радиоэлементов. — Журн. неорганич. химии, 1958, 3, № 1, с. 59—65.
280. Трофимов А. М., Степанова Л. Н. Радиохимическое исследование обмена ионов на набухающих нонитах. — Журн. физ. химии, 1960, 34, № 8, с. 1837—1842.
281. Никольский Б. П., Парамонова В. И., Мосевич А. Н. Определение констант обмена некоторых катионов на активированном угле в атмосфере водорода. — Журн. физ. химии, 1960, 34, № 12, с. 2664—2670.
282. Алексеев В. А., Сенявин М. М. Потенциометрический метод определения констант обмена на слабоосновных нонитах. — Журн. физ. химии, 1967, 41, № 3, с. 590—594.

283. Сенявин М. М., Алексеев В. А. Потенциометрическая методика определения констант обмена.— В кн.: Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968, с. 156—161.
284. Колосова Г. М., Сенявин М. М. Определение констант обмена ионов из данных хроматографического опыта. I. Определение констант обмена цезия на сульфокатионите КУ-2.— Журн. аналит. химии, 1963, 18, № 10, с. 1178—1183.
285. Колосова Г. М., Родионова Н. М. Определение констант обмена ионов из данных хроматографического опыта. IV. Константы обмена ионов РЗЭ на водород на катините КУ-2.— Журн. физ. химии, 1968, 42, № 11, с. 2873—2875.
286. Сенявин М. М. Об основных закономерностях сорбционного концентрирования.— Тр. Комис. по аналит. химии, 1965, 15, с. 311—322.
287. Старобинец Г. Л., Седнев М. П., Дубовик Т. Л. Концентрирование и разделение малых количеств методом элюэнтной хроматографии.— Тр. Комис. по аналит. химии, 1965, 15 с. 323—330.
288. Тарковская И. М., Шевченко С. И., Гращенкова Л. Н. Влияние природы ионита и концентрации макрокомпонента на поглощение микропримесей ионов Cs^+ и St^{2+} концентрированных растворов NaCl.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 5, с. 416—422.
289. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. О состоянии молибденовой кислоты в слабощелочных растворах.— Журн. неорганической химии, 1959, 4, № 4, с. 818—822.
290. Багрецов В. Ф., Николаев В. М., Золотавин В. М. и др. Сорбция микроколичеств стронция и цезия на биотите.— Радиохимия, 1960, 2, № 6, с. 734—738.
291. Рустамов С. Н. Теория динамики ионообменной сорбции разновалентных ионов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук.— Баку, 1970.— 43 с.
292. Никашина В. А., Алексеев В. А., Сенявин М. М. Особенности кинетики и динамики сорбции ионов на окисленных углях.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 23—27.
293. Никашина В. А., Рубинштейн Р. Н. Определение внешнедиффузионного кинетического коэффициента из динамического опыта.— Журн. физ. химии, 1971, 45, № 11, с. 2842—2844.
294. Никашина В. А., Волков Б. И. Изучение кинетики ионообменного концентрирования.— В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 166—170.
295. Алексеев В. А., Никашина В. А., Тарковская И. А. и др. Динамика сорбции микроколичеств ионов переходных (никеля и меди) и редкоземельных (иттрия и церия) металлов из солевых растворов на окисленном угле.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 27—32.
296. Сорочан А. М., Сенявин М. М. Определение условий хроматографического разделения смесей редкоземельных элементов.— В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 170—178.
297. Мацкевич Е. С., Кузнецова Л. В., Кульский Л. А. Влияние смещения электронной плотности в поверхностном слое активных углей на их адсорбционные свойства в растворах электролитов.— Докл. АН СССР, 1970, 194, № 2, с. 363—366.
298. Deuel H., Hutschneker K., Solms J. Selektives Verhalten von Ionenaustauschern.— Z. Elektrochem., 1953, 57, N 3, S. 172—178.
299. Griessbach R. Selektive Wirkungen durch Ionenaustauscher.— Angew. Chem., 1954, 66, N 1, S. 17—27.
300. Бреслер С. Е. Развитие синтеза и применение ионообменных и электронообменных смол.— Успехи химии, 1960, 29, № 8, с. 993—1010.
301. Синяевский В. Г. Селективные иониты.— Киев: Техника, 1967.— 165 с.
302. Салдадзе К. М., Копылова В. Д. Комплексообразующие свойства ионитов и их применение в аналитической химии.— Журн. аналит. химии, 1972, 27, № 5, с. 956—970.
303. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники.— М.: Мир, 1971.— 279 с.
304. Смирнов А. С., Блауштейн М. М. О влиянии степени растворимости сорбционных соединений на величину сорбции катионов.— Докл. АН СССР, 1950, 70, № 3, с. 449—451.

305. Клячко В. А. О природе селективности ионитов.— Докл. АН СССР, 1951, 81, № 2, с. 235—237.
306. Jenchel E., Lillin H. Über die elektrische Leitfähigkeit und die selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers.— Koll. Z., 1956, 146, N1/3, S. 159—176.
307. Hojo N. Selective ion exchange resin. II. Physical chemistry of chelate reaction in resins.— J. Fac. Text. and Sericult. Shinsu Univ., 1958, N 18, p. 1—18.
308. Brannan J. R., Nankollas G. H. A chelating resin.— Chem. and Industry, 1959, N 45, p. 1415—1416.
309. De Geiso R. C., Donaruma L. G., Tomic E. A. Chelation in exchange properties of salicylic acid — formaldehyde polymer.— Analyt. Chem., 1962, 34, N 7, p. 845—847.
310. Woorman D., Bonhoeffer K. F., Helfferich F. Untersuchungen an einem für Kalium-Ionen selektiven kationen austauscher.— Z. phys. Chem., 1956, 8, N 5/6, s. 265—283.
311. Blasius E., Brosio B. Chelatbildende Austauscherharze. II. Erdalkaliselektiver komplexonaustauscher auf Pyridin-2,6-dicarbonsäure Basis.— Z. analyt. Chem., 1963, 192, N 3, S. 364—375.
312. Sykora V., Dubsky F. Selektive Ionenaustauscher auf Basis von Resorcyaldehyd. II. Dynamische Bewertung und analytische Anwendung von Harz aus Resorcyalidenanthranilsäure.— Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1963, 28, N 8, S. 2149—2157.
313. Rahm J., Stamberg J. Synthesa selektivniho kateku na nikel.— Chem. prumysl, 1961, 11, N 4, s. 212—214.
314. Blasius E., Kynast G. Chelatbildende Austauscherharze. V. Zr^{IV}-Spezifischer Chelataustauscher auf Brenzcatechin-0,0-diessigsäure Basis.— Z. analyt. Chem., 1964, 203, N 5, S. 321—332.
315. Lewandowski A., Srczepaniak W. Wymienicze kationow selektywny wzgledem ionow cyrkonu i hafnu.— Chem. analit., 1965, 10, s. 961—964.
316. Seidl J., Stamberg, Hrbkova E. Selective ion-exchanger based on a phenylfluorone derivative.— J. Appl. Chem., 1962, 12, N 11, p. 500—505.
317. Brochard M. Les resines complexantes.— Rev. prod. chim., 1961, 64, N 1281, p. 9—12.
318. Solms J., Deuel H. Ionenaustauschharze mit Borsäuregruppen.— Chimia, 1957, 11, N 10, S. 311—318.
319. Isacescu D. A., Ursu V. Schimbatori si separatori organici de ioni sau molecule. III. Resini mercurifurfurol — fenolice si plumbfurfurolfenolice.— Comun. Acad. RPR, 1957, 7, N 12, S. 1023—1024.
320. Little G. E., O'Sullivan D. J. The partial resolution of all phenylethylamine by means of ion-exchange resins.— S. Afric. J. Sci., 1955, 52, N 6, p. 100—105.
321. Ажигирев Л. П., Каныцкий Ф. Н., Каныцкий В. Е. Избирательность ионообменной сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов монокарбоксицеллюлозой.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 6, с. 1528—1529.
322. Мирошник Л. В., Дубина А. М., Толмачев В. Н. Исследование высокомолекулярных комплексных соединений, образующихся при взаимодействии вольфрама (IV) с привитым сополимером целлюлозы, содержащим функциональные группы гидроксамовой кислоты и альдоксима.— Координац. химия, 1977, 3, № 6, с. 870—875.
323. Кузин И. А., Таушканов В. П. Исследование процесса разделения урана и тория на альгиновой кислоте.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1958, № 2, с. 70—74.
324. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б., Макарова С. Б. Хелатные сорбенты на основе спитых декстранов.— Журн. аналит. химии, 1970, 25, № 10, с. 1859—1863.
325. Eger C., Anspach W. M., Marinsky J. A. The coordination behaviour of Co, Ni, Cu and Zn in a chelating ion-exchange resin.— J. Anorg. Nucl. Chem., 1968, 30, N 7, p. 1911—1924.
326. Ласкорин Б. Н., Тимофеев В. К., Зарубин А. И. Комплексообразование при сорбции кобальта (II) и никеля (II) на карбоксильной смоле СГ.— Журн. физ. химии, 1963, 37, № 12, с. 2694—2697.

327. Казанцев Е. И., Денисов А. Н. Сорбция некоторых элементов карбоксильными катионитами.— Журн. неорг. химии, 1963, 8, № 9, с. 2198—2205.
328. Назаров П. П., Чуелова Э. А., Чматов К. В. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных катионитах. II. Методы расчета констант устойчивости комплексных соединений.— Журн. физ. химии, 1969, 43, № 9, с. 3201—3205.
329. Копылова В. Д., Салдадзе К. М., Карапетян Л. П. О прочности комплексов некоторых переходных металлов с карбоксильным катионитом КБ-4.— Журн. аналит. химии, 1970, 25, № 12, с. 2278—2282.
330. Юфрякова Н. К., Назаров П. П., Чуелова Э. А. и др. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных ионитах. VI. Сорбция ионов меди и никеля на смоле СГ-1.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 3, с. 720—723.
331. Чуелова Э. А., Назаров П. П., Чматов К. В. Сорбция ртути и кальция на смоле СГ-1.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 5, с. 1242—1245.
332. Чуелова Э. А., Юфрякова Н. К., Назаров П. П. и др. Диссоциация карбоксильных групп смолы СГ-1 в присутствии металла комплексобразователя.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 5, с. 1246—1248.
333. Юфрякова Н. К., Чуелова Э. А., Назаров В. Н. и др. Сорбция меди, никеля и кальция на смоле КБ-2.— Журн. физ. химии, 1971, 45, № 9, с. 2306—2310.
334. Auclair B., Charpey B., Guillon M. Determination de la nature des liaisons entre un échangeur d'ions carboxylique et des ions compensateurs divalents.— Bull. Soc. chim. France, 1975, N 9/10, p. 1911—1916.
335. Парамонова В. И., Апопов Г. А., Кочеванова Л. А. Влияние комплексобразования на сорбцию ионов тяжелых металлов фосфорнокислыми сорбентами.— Радиохимия, 1968, № 6, с. 653—662.
336. Чуелова Э. А., Назаров П. П., Чматов К. В. Изучение механизма сорбции ионов металлов на фосфорнокислых катионитах.— Журн. физ. химии, 1971, 45, № 9, с. 2297—2300.
337. Салдадзе К. М., Копылова В. Д., Меховицили Т. В. и др. Исследование сорбции ряда переходных металлов фосфорнокислыми катионитами КФ-I, КФ-II методом инфракрасной спектроскопии.— Журн. физ. химии, 1971, 45, № 5, с. 1200—1204.
338. Чуелова Э. А., Юфрякова Н. К., Назаров П. П. и др. Изучение механизма сорбции ионов металлов на комплексобразующих ионитах.— Журн. физ. химии, 1972, 46, № 5, с. 1147—1150.
339. Салдадзе К. М., Кареман В. Б., Горюнов М. С. и др. Потенциометрические исследования комплексобразования на анионитах винилпиридинового ряда.— В кн.: Химически активные полимеры и их применение. Л.: Химия, 1969, с. 98—105.
340. Кетов А. В., Копылова В. Д., Кареман В. Б. и др. Исследование механизма сорбции металлов комплексобразующими ионитами. III. Интерпретация ИК-спектров монофункциональных анионитов винилпиридинового ряда.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 4, с. 944—949.
341. Жуков А. И., Воробьев В. И., Бураков Ю. И. Образование ионами меди (II) комплексных соединений с сульфокатионитами.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 5, с. 1000—1006.
342. Казанцев Е. И., Курбатова Л. Д. Влияние природы ионов на их сорбируемость монофункциональным сульфокатионитом.— Журн. физ. химии, 1973, 47, N 2, с. 358—362.
343. Вишневская Г. П., Сафиг Р. Ш., Липунов Н. Н. и др. Изучение состояния ионов ванадия в ионообменных смолах КУ-2, КУ-1, КБ-2 методом ЭПР.— Теорет. и эксперим. химия, 1976, 12, № 5, с. 707—713.
344. Ласкорин Б. Н., Федорова Л. А., Логвиненко И. А. и др. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования ионообменных материалов. I. Катионообменные смолы.— В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968, с. 146—150.
345. Юфрякова Н. К., Чуелова Э. А., Назаров П. П. и др. Изучение механизма сорбции ионов металлов на комплексобразующих смолах методом инфракрасной спектроскопии.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 7, с. 1767—1772.
346. Шамирицкая И. П., Мирошниченко З. П., Камбарова Р. Ф. и др. О механизме

- межионного взаимодействия в системе ионит — раствор электролита. I. Инфракрасные спектры карбоксильных катионитов в различных ионных формах.— Теория и практика сорб. процессов. Воронеж, 1972, вып. 7, с. 38—42.
347. Карпушина Т. А., Киселева Е. Д., Чматов К. В. и др. Изучение катионитов методом электронного парамагнитного резонанса.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 4 с. 1003—1007.
348. Greckmore R. W., Reilley C. N. NMR study of ion-exchange resins.— Anal. Chem., 1970, 42, N 6, p. 570—575.
349. Gough T. E., Sharma H. D., Subramanian N. PMR studies of ionic solvation in ion-exchange resins. 1. Sulphonated cation-exchange resins.— Can. J. Chem., 1970, 48, N 6, p. 917—923.
350. Takashima Y., Maeda Y., Unemoto S. The mössbauerspectrum of iron adsorbed on an anion exchange resin.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, 42, N 6, p. 1760—1761.
351. Pfeiffer J., Hennig K., Usmanowa S. Untersuchungen zur Bindung von Fe (III)-Ionen in Starksauren Kationenaustauschern mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie.— Z. phys. Chem. (DDR), 1970, 244, N 1/2, S. 113—116.
352. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 590 с.
353. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе.— М.: Мир, 1964.— 287 с.
354. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
355. Kagarize R. F. Spectroscopic studies of the soaps of phenylstearic acid. I. Infrared absorption spectra and the hydrolysis of soap films.— J. Phys. Chem., 1955, 59, N 3, p. 271—277.
356. Ellis B., Pyszora H. Effect of the metallic ion on the infrared spectra of salts of carboxylic acids.— Nature, 1958, 181, N 4603, p. 181—182.
357. Стрелко В. В., Карасева Т. А. О причинах специфической сорбции ионов на неорганических ионитах типа фосфата циркония.— Адсорбция и адсорбенты, 1977, вып. 5, с. 71—77.
358. Томашевская А. Н., Тарковская И. А., Гоба В. Е. и др. О некоторых особенностях сорбции катионов металлов избирательным катионитом-окисленным углем.— Журн. физ. химии, 1972, 46, № 8, с. 2126—2127.
359. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Госхимиздат, 1959.— 206 с.
360. Стражеско Д. Н. К вопросу об адсорбции электролитов из неводных растворов.— Журн. физ. химии, 1940, 14, № 7, с. 964—980.
361. Иванова Л. С., Стражеско Д. Н. Исследование механизма адсорбции солей активным углем из водных растворов.— Адсорбция и адсорбенты, 1972, вып. 1, с. 21—23.
362. Стражеско Д. Н., Бронштейн В. Н. К вопросу о специфической адсорбции катионов тяжелых металлов.— Укр. хим. журн., 1949, 15, № 1, с. 53—65.
363. Емельянов В. Б., Тарковская И. А., Рубаник С. К. Обмінна сорбція катіонів важких металів активованим вугіллям.— Доп. АН УРСР, Сер. Б, 1965, вып. 2, с. 214—217.
364. Bolam T. R., Philipps W. A. The action of charcoal on aqueous solution of silver nitrate.— Trans. Far. Soc., 1935, 31, N 10, p. 1443—1452.
365. Грабовский А. И., Иванова Л. С., Мацкевич Е. С. и др. Исследование процесса сорбции золота и серебра из цианистых растворов на активированных углях.— Журн. физ. химии, 1978, 51, № 7, с. 1515—1518.
366. Miller E. J. Adsorption from solution by ash-free adsorbent charcoal. III. Comparison of results obtained with ash-free and impure charcoal.— J. Phys. Chem., 1927, 31, N 8, p. 1197—1211.
367. Кузьминых В. М., Турин Н. Г. Влияние кислотности цианистого раствора на адсорбцию золота древесным углем.— Изв. вузов. Цв. металлургия, 1968, № 4, с. 65—70.
368. Лодейщиков В. В., Панченко А. Ф. Сорбция золота из кислых растворов тиомочевинными активированными углями.— Цв. металлы, 1968, № 4, с. 25—27.

369. Boubertova-Kosinova L. Beitrag zur Theorie der Platin-, Palladium- und Goldadsorption an Aktivkohle.— Collect. Czech. Chem. Commun., 1970, 35, N 5, S. 1464—1472.
370. Емельянов В. Б., Тарковская И. М., Рубаник С. К. Обменная сорбция комплексных ионов тяжелых металлов активным углем.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 8, с. 778—782.
371. Таушканов В. П., Кузин И. А., Остапенко Н. В. Сорбция металлов из растворов соляной кислоты активированным углем СКТ.— Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 5, с. 1048—1053.
372. Кузин И. А., Таушканов В. П., Леонов Б. М. и др. Сорбция металлов активированным углем СКТ из ацетатных растворов.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 2, с. 359—362.
373. Таушканов В. П., Кузин И. А., Гуцол В. И. Сорбция индия из растворов соляной кислоты и роданида аммония активированным углем СКТ.— Журн. прикл. химии, 1967, 40, № 7, с. 1459—1464.
374. Кузин И. А., Таушканов В. П., Миронов А. Н. и др. Очистка растворов никеля на угле СКТ.— Журн. прикл. химии, 1969, 42, № 9, с. 2015—2020.
375. Миронов А. Н., Таушканов В. П., Кузин И. А. Сорбция галлия углем СКТ из растворов соляной кислоты и роданида аммония.— Журн. прикл. химии, 1970, 43, № 2, с. 252—258.
376. Кузин И. А., Таушканов В. П., Бошина Б. Сорбция металлов активированным углем СКТ из ацетатных растворов.— Журн. прикл. химии, 1963, 36, № 3, с. 604—608.
377. Плющева С. В., Сенявин М. М. Статика сорбции ионов металлов модифицированными сорбентами.— Журн. физ. химии, 1969, 43, № 8, с. 2150—2151.
378. Ковырищ В. Г., Пономарев В. Д., Неверова Г. А. Сорбция таллия из раствора активированными углями и сульфоидами.— Журн. прикл. химии, 1962, 35, № 12, с. 2629—2640.
379. Лебедев К. Б., Тюреходжаева Т. Ш. Выбор адсорбента и среды раствора для извлечения рения и таллия из бедных растворов.— Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 1963, 6, с. 148—155.
380. Евдокимов Д. Я., Костюк А. П. Адсорбция соединений германия активированным углем из растворов.— Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 4, с. 751—754.
381. Евдокимов Д. Я., Коган О. А., Шейнина З. П. Динамическая сорбция германия взвешенным слоем активированного угля.— Укр. хим. журн., 1969, 35, № 11, с. 1167—1171.
382. Азаркова Г. А., Борзенкова Л. А. Обменный характер адсорбции германия углем БАУ.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1972, 15, № 3, с. 371—374.
383. Таушканов В. П., Кузин И. А., Похитонов Ю. А. и др. Сорбция соединений олова (IV) активным углем из хлоридных растворов.— Журн. прикл. химии, 1973, 46, № 8, с. 1795—1798.
384. Таушканов В. П., Кузин И. А., Леонов Б. М. и др. Сорбция соединений висмута, свинца, олова (IV) из хлоридных растворов платинированным углем.— Журн. прикл. химии, 1973, 46, № 10, с. 2315—2317.
385. Таушканов В. П., Кузин И. А., Назаров Ю. М. и др. Сорбция Вi активным углем СКТ из растворов соляной кислоты.— Изв. вузов, 1968, 11, N 1, с. 30—34.
386. Парамонова В. И., Мосевич А. Н., Горянин Н. В. Адсорбция микроколичеств беззольным активированным платинированным углем.— Радиохимия, 1959, 1, № 4, с. 475—481.
387. Цзен Сянь-фу, Кузин И. А., Таушканов В. П. Очистка урана от тяжелых металлов на активированном угле.— Журн. прикл. химии, 1963, 36, № 4, с. 703—707.
388. Таушканов В. П., Кузин И. А., Леонов Б. М. Влияние пористой структуры на сорбцию соединений висмута из хлоридных растворов.— Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 8, с. 1841—1844.
389. Никольский Б. Я., Андреев В. И., Мосевич А. Н. и др. Адсорбция микроколичеств ниобия из водных растворов на беззольном активированном платинированном угле.— Радиохимия, 1969, 11, № 1, с. 54—61.

390. Кузин И. А., Плаченов Т. Г., Таушканов В. П. Сорбция молибдена активированными углями и аннионитами.— Журн. прикл. химии, 1961, 34, № 11, с. 2426—2430.
391. Кузин И. А., Андронов Е. А. Влияние структуры пористости активированных углей на сорбцию молибдена.— Журн. прикл. химии, 1963, 36, № 12, с. 2600—2604.
392. Тарковская И. А., Шевченко С. И., Черненко А. Н. О механизме сорбции микроколичеств молибдена (VI) активными углями.— Укр. хим. журн., 1969, 35, № 11, с. 1160—1166.
393. Кузин И. А., Таушканов В. П., Алешечкин В. С. Сорбция урана активированными углями из растворов роданида натрия.— Радиохимия, 1962, 4, № 6, с. 732—737.
394. Кузин И. А., Андронов Е. А., Таушканов В. П. Сорбция урана платинированным углем.— Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 10, с. 2332—2334.
395. Кузин И. А., Плаченов Т. Г., Александрова Н. С. и др. Влияние пористой структуры лигниновых углей на сорбцию урана.— Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 9, с. 2026—2032.
396. Таушканов В. П., Богат Я. Разделение кобальта и никеля на активированном угле СКТ.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1966, 9, № 2, с. 195—199.
397. Стражеско Д. Н., Луменок В. А., Червяцова Л. Л. О применении электростатической ионной адсорбции на угле для разделения и очистки радиоактивных элементов.— В кн.: Применение меченых атомов в аналитической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 107—117.
398. Иванова Л. С., Свинцова Л. Г. Исследование механизма сорбции электролитов активными углями. Механизм адсорбции кислот из водных растворов.— Укр. хим. журн., 1960, 26, № 1, с. 58—65.
399. Иванова Л. С., Стражеско Д. М. Дослідження механізму сорбції основ з водних розчинів активним вугіллям.— Доп. АН УРСР, 1959, № 8, с. 869—873.
400. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорова Н. В. Сверхквивалентная адсорбция катионов на отрицательно заряженной поверхности ртути.— Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, с. 751—754.
401. Когановский А. М. Адсорбция растворенных веществ.— Киев: Наук. думка, 1977.— 223 с.
402. Дамаскин Б. Б. Дифференциальная емкость и строение двойного электрического слоя на границе ртуть-электролит.— Успехи химии, 1961, 30, № 2, с. 220—242.
403. Каниболоцкий В. А., Стрелко В. В. Влияние природы и количества вещества-формователя на структурно-сорбционные свойства специфических силикагелей.— Адсорбция и адсорбенты, 1972, вып. 1, с. 107—111.
404. Lepin L. Über die adsorption von aliphatischen Säuren an «gasfreier» Kohle.— Z. phys. Chem. A, 1931, 155, N 2, S. 109—115.
405. Avery D. M. Sc. The reduction of gold chloride by charcoal.— J. Soc. Chem. Ind., 1908, 27, N 6, p. 255—270.
406. Heymann E., Salomon K., Kieffer R. Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1930, 187, S. 97—111.
407. Heymann E. Über die Einwirkung von Kohle auf gelöste Schwermetalle, insbesondere auf Platin-chlorid.— Z. anorg. allgem. Chem., 1932, 207, S. 251—256.
408. Мацкевич Е. С., Гоба В. Е., Иванова Л. С. Про зв'язок між іонообмінними властивостями вугілля і його відновною здатністю у кислих розчинах солей важких металів.— Доп. АН УРСР, Сер. Б, 1970, № 8, с. 714—715.
409. Кузин И. А., Масютин Н. Н. Исследование окислительно-восстановительных свойств угля СКТ.— Журн. прикл. химии, 1971, 44, № 1, с. 214—217.
410. Мацкевич Е. С., Стражеско Д. Н., Гоба В. Е. Окислительно-восстановительные свойства углей в растворах электролитов.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 36—39.
411. Масютин Н. Н., Кузин И. А., Блохин А. А. и др. Изучение окислительно-восстановительных свойств активных углей.— Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 39—41.

412. King A. Studies in chemisorption on charcoal. VIII. The influence of temperature of activation of charcoal on a) catalytic oxidation of salts, b) catalytic decomposition of hydrogen peroxide.— J. Chem. Soc., 1936, p. 1688—1692.
413. Ramat A. Note sur reduction par les charbons actifs de composés minéraux oxydants en solution.— Bull. Soc. chim. France, 1940, 7, N 21, p. 227—229.
414. Бондаренко Н. В., Конончук Т. И., Тарковская И. А. и др. Исследование механизма разложения кислородных соединений хлора активированным углем в воде и концентрированном растворе хлористого натрия.— Журн. прикл. химии, 1975, 48, № 5, с. 966—969.
415. Кузин И. А., Таушканов В. П., Миронов М. С. и др. Поглощение O_2 и органических веществ из воды активными углями.— Журн. прикл. химии, 1975, 48, № 4, с. 829—832.
416. Костюченко П. И., Тарковская И. А., Конончук Т. И. и др. О механизме избирательной сорбции микроколичеств ионов ванадия активными углями.— Адсорбция и адсорбенты, 1972, вып. 1, с. 24—32.
417. Бабко А. К., Набиванец Б. И. Изучение состояния молибдатов в растворе. I. Движение ионов при электролизе. Растворимость молибденового ангидрида. II. Поглощение молибдена нитратами.— Журн. неорг. химии, 1957, 2, № 9, с. 2085—2101.
418. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— М.: Мир, 1969.— Ч. 3, 677 с.
419. Brinkmann G. Chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von Aktivkohle.— Angew. Chem., 1948, 60, N 1, S. 60—65.
420. Brinkmann G. Katalytische Wirkungen von Aktivkohle.— Kol. Z., 1951, 123, N 2/3, S. 116—129.
421. Силинг М. И., Гельбштейн А. И. О роли угля как носителя в некоторых случаях катализа.— Журн. физ. химии, 1965, 39, № 8, с. 2042—2045.
422. Казанский Б. А., Буланова Т. Ф. Каталитическое гидрирование циклопентановых углеводородов с расщеплением цикла. Гидрирование циклопентана в присутствии платинированного угля.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1947, № 1, с. 29—40.
423. Казанский Б. А., Румянцев З. А., Батыев М. И. Гидрирование 1,1-диметилциклопентана в присутствии платинированного угля.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1947, № 5, с. 483—493.
424. Сарасаки Т., Акиеси М., Морозуми М., Фуруя И. Получение катионообменного угля в качестве носителя катализатора.— Когэ кагаку даэсси, А, 1969, 72, (A626), № 5, с. 1200—1201.
425. Firth J. B., Watson F. S. The behaviour of activated sugar carbon in contact with hydrogen peroxide solution.— J. Chem. Soc., 1923, 123, Pt II, p. 1750—1755.
426. Firth J. B., Watson F. S. The sorption of iodine and catalytic decomposition of hydrogen peroxide solution by norit charcoals. A comparison of the sorption and catalytic activities.— J. Phys. Chem., 1925, 29, N 8, p. 987—994.
427. Behrman A. S., Gustafson H. Behaviour of oxidizing agents with activated carbon.— Ind. Eng. Chem., 1935, 27, N 4, p. 426—429.
428. Fowler D., Walton J. H. The effect of salts and gelatin on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by activated sugar charcoal.— Rec. trav. chim., 1935, 54, N 16, p. 476—480.
429. Keegel G. F., Suruda W. A., Schwob A. C. The catalytic properties of charcoal.— J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, N 10, p. 2483—2486.
430. Перекись водорода и перекисные соединения (Под ред. М. Е. Позина.— М.; Л.: Госхимиздат, 1951.— 475 с.
431. Шамб У., Семтерфилд Ч., Вентаарс Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 578 с.
432. Ганц В. И. Разложение перекиси водорода в присутствии активированного угля.— Тр. Ленингр. технол. ин-та, 1957, вып. 37, с. 69—78.
433. Ганц В. И., Смирнова Е. Н., Сысоева В. В. и др. О соотношении между каталитической и электрохимической активностью угля.— Журн. прикл. химии, 1969, 42, № 11, с. 2489—2493.
434. Фоменко А. М., Ганкина И. П., Абрамова Т. М. Изучение механизма разложения перекиси водорода на активированном угле изотопным методом.— Кинетика и катализ, 1961, 2, № 5, с. 732—736.
435. Smith R., Nelson D., Miles A. J. et al. Carbon catalyzed decomposition of hydrogen peroxide.— Trans. Faraday Soc., 1966, 62, N 9, p. 2553—2565.
436. Puri B. R., Kalra K. C. Studies of catalytic reactions of carbons. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide.— Indian J. Chem., 1969, 7, N 2, p. 149—152.
437. Василенко И. И. Каталитическое разложение перекиси водорода на угле в растворах серной кислоты с добавлением некоторых анионов.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, 19, № 11, с. 1721—1724.
438. Василенко И. И. Каталитическая активность окисленного активированного угля.— Кинетика и катализ, 1977, 18, № 5, с. 1342—1345.
439. Василенко И. И. Влияние окислителей на каталитические свойства и электродные потенциалы активированного угля в растворах перекиси водорода.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, 20, № 6, с. 866—869.
440. Cyrankowska M. Elektrochemiczna metoda oceny własności katalitycznych węgla aktywnych.— Chem. anal. (PRL), 1976, 21, N 5, S. 1079—1088.
441. Колесникова И. П. Об электрохимической и каталитической активности саж.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 2, с. 376—380.
442. Колесникова И. П., Ткач Ю. А., Кузина Р. И. Измерение каталитической и электрохимической активности углей из бакелита в зависимости от условий активации.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1972, 5, № 5, с. 705—707.
443. Колесникова И. П., Ткач Ю. А. Изучение каталитической и электрохимической активности окисленного и промотированного графита.— Журн. прикл. химии, 1973, 46, № 9, с. 2004—2008.
444. Волошин А. Г., Колесникова И. П., Короленко С. Д. Изучение влияния анодного окисления активного угля на его каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 8, с. 1801—1803.
445. Feigl F. Über die Oxydationwirkung von Kohlen-suspensionen.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1921, 119, S. 305—309.
446. Kolthoff I. M. The influence of charcoal upon the velocity of the reaction between iodide-iodate and hydrogen-ions, the decomposition of thi sulphuric acid and the reaction between phenol and bromine.— Rec. trav. chim., 1929, 48, N 10, p. 298—309.
447. Kolthoff I. M. The decomposition of an aqueous bromine and bromic acid solution by charcoal.— Rec. trav. chim., 1929, 48, N 10, p. 291—297.
448. Janic S. Adsorpcyjno-katalityczne właściwości węgla aktywnego w procesie adsorpcji dynamicznej niektórych substancji organicznych i mineralnych z roztworów wodnych.— Rosz. chem., 1971, 46, N 6, s. 1169—1111.
449. Posner A. M. The kinetics of autooxidation of ferrous ions in concentrated HCl solutions: The kinetics of the charcoal autooxidation of Fe^{2+} ion in dilute HCl solutions.— Trans. Faraday Soc., 1953, 49, N 364, p. 382—388; 389—395.
450. Haring R. C., Walton J. H. Oxidation of inorganic salts by charcoal.— J. Phys. Chem., 1933, 37, N 2, p. 375—381.
451. Kutzelnigg A. Zur Kenntniss der sauerstoff — übertragenden Wirkung von Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche.— Berichte, 1930, 63, N 262, S. 1753—1758.
452. Courthy C., Rougeot L. Sur l'oxydation de l'ammoniac fixe sur le charbon active.— C. r. Acad. sci. C, 1946, 223, N 30, p. 624—625.
453. Боресков Г. К., Шогам С. М. Кинетика окисления окиси азота на активированном угле.— Журн. физ. химии, 1936, 8, № 2, с. 306—325.
454. Reinders W., Vies S. L. Reaction velocity of oxygen with solutions of some inorganic salts. II. The catalytic oxidation of arsenites.— Rec. trav. chim., 1925, 44, N 6, p. 29—46.
455. Волков К., Стражеско Д. Каталитична окисація натрій-сульфату в присутності омідненого вугілля.— Наук. зап. Київ. ун-ту, 1935, 1, с. 95—99.

456. Овчинникова Е. Н., Давитян О. К. Об окислении сернистого ангидрида на активном угле жидкостно-контактным методом. — Журн. физ. химии, 1956, 30, № 8, с. 1735—1738.
457. Siedlewski J. Mechanizm katalitycznego utleniania na węglu aktywowanym: Udział wolnych rodników węgla w procesie utleniania SO_2 do SO_3 . — Rosz. chem., 1965, 39, N 2, s. 263—271.
458. Siedlewski J. Wpływ temperatury i czasu desorpcji węgla na adsorpcję i utlenianie H_2S i SO_2 . — Rosz. chem., 1964, 38, N 7/8, s. 1151—1160.
459. Siedlewski J. Badania utleniania H_2S . — Rosz. chem., 1966, 40, N 1, s. 87—100.
460. Белозовский А. Б., Кетов А. Н., Федоров А. А. Исследование поглощения H_2S активными углями и катализаторами на основе их термографическим методом. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1970, 13, № 7, с. 979—982.
461. Puri B. R., Kumari B., Kalra K. C. Studies in catalytic reactions of carbon. IV. Oxidation of hydrogen sulphide. — Indian J. Chem., 1971, 9, N 9, p. 970—972.
462. Delga J., Nagondeaux R. de Sur la fixation de l'anhydride arsénieux par les charbons actifs. — Bull. Soc. chim. France, 1942, 9, p. 222—225.
463. Евдокимов Д. Я. Об окислении мышьяковистокислого натрия в водных растворах. — Укр. хим. журн., 1951, 17, № 2, с. 181—190.
464. Скрипник З. Д. Катализ реакций в растворах активными углями и химическая природа их поверхности: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1969. — 32 с.
465. Warburg O., Negelein E. Über die Oxydation des Cystins und anderer Aminosäuren an Blaukohle. — Biochem. Z., 1921, 113, S. 257—284.
466. Warburg O. Physikalische Chemie der Zellatmung. — Biochem. Z., 1921, 119, S. 114—196.
467. Warburg O. Über die antikatalytische Wirkung der Blausäure. — Biochem. Z., 1923, 136, S. 266—277.
468. Meyerhof und Weber H. Beiträge zu den oxydationsvorgängen am Kohlenmoelle. — Biochem. Z., 1923, 135, S. 558—575.
469. Wundert K. Über die Hydrolyse der Aminosäuren durch Kohle. — Z. phys. Chem., 1924, 112, N 3/4, S. 175—198.
470. Freundlich H., Fischer A. H. Über die Kinetik der Oxydation des Thioharnstoffes an Kohle. — Z. phys. Chem., 1925, 114, N 5/6, S. 413—429.
471. Frerejaque U. Sur un catalyseur d'autooxydation de l'acide urique. — C. r. Acad. sci. C., 1930, 191, N 17, p. 949—951.
472. O'Brien J. F., Tkac W., Schwob C. The catalytic properties of charcoal. Further studies on indophenol reaction. — J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, N 10, p. 2180—2183.
473. Скрипник З. Д. Каталітичне окислення аскорбінової кислоти в присутності активного вугілля. — Доп. АН УРСР, 1964, № 5, с. 609—612.
474. Bertman D. Zur strahlenkatalytischen Oxydation der Ameisensäure an Kohlekatalysatoren. — Z. phys. Chem. (DDR), 1964, 225, N 5/6, S. 389—395.
475. Zylbertal S. Über Harnsäurezersetzung durch verschiedene Kohlenpräparate. — Biochem. Z., 1931, 236, S. 131—137.
476. Rideal E. K., Wright W. M. Low temperature oxidation at charcoal surfaces. II. The behaviour of charcoal in the presence of promoters. — J. Chem. Soc., 1926, p. 1813—1821.
477. Андрианова Т. И. Некоторые закономерности окисления кумола на активном березовом угле БАУ. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 2, с. 302—308.
478. Маркова З. А., Андрианова Т. И., Багоцкий В. С. О механизме окисления кумола на угле БАУ. — Кинетика и катализ, 1972, 13, № 2, с. 399—403.
479. Пятницкий Ю. И. Исследование кинетики, механизма и закономерностей подбора катализаторов реакций окисления ароматических углеводородов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Киев, 1978. — 36 с.
480. Данильченко П. Т., Равич М. И. Превращение иода и воды в HI в присутствии угля. — Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, 1929, 61, № 1, с. 123—130.
481. Bruns B., Zarubina O. Über die katalytische Aktivität der Kohle in Bezug auf die Bindung von Brom mit Wasserstoff. — Acta physicochim., 1938, 8, N 6, S. 787—794.
482. Stumpp F. Katalytische Untersuchungen an Metallchlorid. Graphiteinlagerungsverbindungen. Untersuchungen über die Adsorption von Brom an Graphit und an Metallchlorid — Graphitverbindungen. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1965, 337, N 5/6, S. 285—291.
483. Puri B. R., Kalra K. C. Studies in catalytic reaction on carbon. Catalytic combination of hydrogen and bromine. — Indian J. Chem., 1967, 5, N 12, p. 638—640.
484. Okamoto K., Tanaka N., Adachi K. et al. The catalytic dehydrochlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon in the presence of some hydrocarbons. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, 39, N 7, p. 1522—1524.
485. Czarny Z., Malinowska B., Banah-Tabkowska J. Rozkład 1,2-dwuchloroetanu w obecności katalizatora węgla aktywowanego BaCl_2 . I. Wpływ temperatury. II. Wpływ szybkości objętościowej na kinetykę rozkładu 1,2-dwuchloroetanu. — Roczn. chem., 1967, 41, N 9, s. 1583—1588; 1968, 42, N 6, S. 1057—1061.
486. Голева А. А., Антонов В. Н., Флид Р. М. Исследование каталитического дегидрохлорирования ацетилена. — Журн. физ. химии, 1970, 44, № 1, с. 249—252.
487. Мальцева В. А., Панфилов А. А., Виноградова И. А. О влиянии электронодонорной способности поверхности активных углей на свойства катализатора гидрохлорирования ацетилена. — Журн. прикл. химии, 1977, 50, № 8, с. 1901—1903.
488. Николаев В. Г., Стражеско Д. Н., Стрелко В. В. и др. Критерии комплексной оценки углеродных гемосорбентов. — Адсорбция и адсорбенты, 1976, вып. 4, с. 24—29.
489. Николаев В. Г., Стрелко В. В. Гемосорбция на активных углях. — Киев: Наук. думка, 1979. — 286 с.
490. Стражеско Д. Н., Ларина А. А., Ставицкая С. С. Каталитическое действие активных углей и их пористая структура. — Адсорбция и адсорбенты, 1977, вып. 5, с. 11—14.
491. Warburg O., Brefeld W. Über die Aktivierung stickstoffhaltiger Kohlen durch Eisen. — Biochem. Z., 1924, 125, S. 461—480.
492. Swinarski A., Siedlewski J. Wpływ wymiarów porów na własności katalityczne węgla aktywowanego. — Actes Z. Congr. Intern. catalyse, Paris, 1960, 2, s. 2345—2356.
493. Баландин А. А., Леви Т. И., Бродде Е. П. О реакции циклогексанола в контакте с активированным углем. — Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1960, № 4, с. 614—623.
494. Скрипник З. Д., Стражеско Д. Н. О значении адсорбционных явлений при катализе реакций в растворах активными углями. — Адсорбция и адсорбенты, 1976, вып. 4, с. 14—19.
495. Давтян О. К., Ткач Ю. А. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. II. О каталитической способности поверхностных «окислов» на угле. — Журн. физ. химии, 1961, 35, № 5, с. 992—998.
496. Gorohovatsij J. B., Kolotuscha B. I., Tarkowskaja I. A. et al. Catalytic action of cation-substituted forms of oxidized charcoal in the liquid phase oxidation of cumene. — Reac. Kinet. and Catal. Lett., 1976, 4, N 1, p. 49—55.
497. Веденякин А. А., Баленкова Е. С., Храмов С. И. О реакционной способности циклопарафинов со средним размером кольца в реакции гидрогенолиза цикла в присутствии платинированного угля. — Вестн. Моск. ун-та Сер. II, 1969, № 9, с. 123—126.
498. Бразин О. В., Татарникова В. И., Преображенский А. В. и др. Превращение транс-1,7-дихлорциклогексана в присутствии платинированного и активированного угля. — Кинетика и катализ, 1971, 12, № 3, с. 676—687.
499. Бразин О. В., Олферьева Т. Г., Либерман А. Л. Некоторые вопросы кинетики и механизма гидрогенолиза циклогептановых углеводородов на родированном угле. — Кинетика и катализ, 1972, 13, № 2, с. 380—384.
500. Зубович И. А. Катализ в адсорбционных смешанных слоях из d-элементов на основе платиновых металлов с переменным заполнением поверхности. — Журн. физ. химии, 1973, 47, № 5, с. 1081—1094.

501. Слинкин А. А., Новиков Ю. Н., Прибыткова и др. Каталитическая активность слоистых соединений графита с соединениями переходных металлов. — Кинетика и катализ, 1973, 14, № 3, с. 633—638.
502. Новиков Ю. Н., Лапкина Н. Д., Вольпин М. Е. Каталитическая активность слоистых соединений графита с переходными металлами в реакциях разложения спиртов и муравьиной кислоты. — Кинетика и катализ, 1976, 17, № 6, с. 1537—1544.
503. Лоскутов А. И. Получение и исследование свойств азотсодержащих активных углей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1968. — 13 с.
504. Кузин И. А., Лоскутов А. И. Получение и исследование ионообменных свойств азотсодержащего угля. — Журн. прикл. химии, 1966, 39, N 1, с. 100—104.
505. Сано Н., Огава Н. Производство и применение азотсодержащих активных углей. II. Использование для удаления SO_2 из дымовых газов. — Осака когидзюму сикенсё кихо, 1975, 26, № 2, с. 92—96. Яп.
506. Puri B. R., Hazra R. S. Carbon — sulfur surface complexes on charcoal. — Carbon, 1971, 9, N 2, p. 123—124.
507. Янковская Г., Гаевски М., Свионтковски А. и др. О получении и свойствах активных углей и саж с поверхностью, модифицированной серой. — Адсорбция и адсорбенты, 1979, вып. 7, с. 10—15.
508. Berl E., Burkhardt H. Über die Herstellung von aktiven Kohle. — Z. angew. Chem., 1930, 43, N 16, S. 330—333.
509. Алексеевский Е. В., Пиказин Я. С. Влияние некоторых химических и физических факторов на активность угля. 3. Влияние щелочной пропитки на активные свойства угля. 4. Влияние пропитки угля аммонийными солями на его активность. — Журн. общ. химии, 1932, 2, № 4/5, с. 327—340.
510. Алексеевский Е. В., Мусакин А. П. Влияние обработки угля растворами нитратов металлов и солями окислителей на его адсорбционную и каталитическую активность. — Журн. общ. химии, 1934, 4, № 5, с. 669—678.
511. Дубинин М. М., Гордеева В. А., Ефимова Я. И. О влиянии добавок карбоната калия на формирование пористой структуры активных углей. — Журн. прикл. химии, 1970, 43, № 10, с. 2219—2225.
512. Туляков Е. Н., Кузин И. А., Плачев Т. Г. Исследование влияния неорганических добавок на процесс окисления и свойства окисленного угля. — В кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1969, ч. 1, с. 126—135.
513. Николаев Л. А. Принципы моделирования биокатализаторов. — Успехи химии, 1964, 33, № 5, с. 580—601.
514. Николаев Л. А. Биокатализаторы и их модели. — М.: Высш. школа, 1968. — 193 с.
515. Даниель-Бек В. С., Минц М. З., Риттер О. Х. Исследование влияния каталитических добавок на скорость разложения H_2O_2 активированными углями. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам топлива. М.; Л.: Энергия, 1966, с. 168—173.
516. Зубович И. А. Смешанные адсорбционные катализаторы: Катализ перекиси водорода платино-серебряными системами на диамагнитном сахарном угле. — Журн. физ. химии, 1970, 44, № 10, с. 2536—2540.
517. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. Сравнительные исследования каталитической активности ионов железа (III), сорбированных окисленным углем и катионитами КУ-2, в реакции разложения перекиси водорода. — Укр. хим. журн., 1974, 40, № 7, с. 698—702.
518. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Багмет В. Н. и др. О каталитической активности ионов меди, сорбированных окисленным углем и сульфокатионитом КУ-2 в некоторых окислительно-восстановительных реакциях. — Катализ и катализаторы, 1976, вып. 14, с. 49—53.
519. Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Петренко Т. П. Исследование каталитической активности окисленных углей различного происхождения в окислительно-восстановительных реакциях. — Адсорбция и адсорбенты, 1979, вып. 7, с. 3—7.
520. Лангенбек В. Органические катализаторы. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961. — 118 с.

521. Веселова М. Н., Чухрай Е. С., Полтораки О. М. Адсорбция и каталитические свойства гемина на саже и фосфолипидных поверхностях. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия, 1970, 11, № 1, с. 14—17.
522. Дорфман А. Я., Шериев А. В., Полтораки О. М. Каталитические свойства цитохрома С, адсорбированного на графитированной саже и липидных поверхностях. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия, 1971, 12, № 4, с. 410—412.
523. Martell A. F., Calvin M. Chemistry of the metal chelate compounds. — Englewood Cliffs; New York; Prentice-Hall, Inc., 1956. — 613 p.
524. Баксендаль Дж. Каталитическое разложение перекиси водорода в гомогенных водных растворах. — В кн.: Катализ: Исслед. гомог. процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 96—158.
525. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. — М.: Мир, 1975. — 270 с.
526. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы: — Материалы Всесоюз. совещ. «Синтез и катализ. свойства комплексов переход. металлов, закрепл. на поверхности носителей». Новосибирск, 1977. — 237 с.
527. Полянский Н. Г. Катализ ионитами. — М.: Химия, 1973. — 214 с.
528. Миначев Х. М. Катализ цеолитами. — Кинетика и катализ, 1970, 11, 3, с. 413—421.
529. Шпота Г. П., Тарковская И. А., Стражеско Д. Н. О каталитической активности ионов железа (III), сорбированных сульфокатионитом КУ-2, в реакции разложения перекиси водорода. — Укр. хим. журн., 1976, 42, № 6, с. 584—587.
530. Haber F., Weiss J. Über die Katalyse der Hydroperoxides. — Naturwissenschaften, 1932, 20, N 51, S. 948—950.
531. Николаев Л. А. Некоторые современные проблемы гомогенного катализа. — Журн. физ. химии, 1957, 31, № 6, с. 1185—1201.
532. Стражеско Д. Н., Скрипник З. Д., Червяцова Л. Л. и др. Кислотный катализ в растворах в присутствии окисленного угля. — Докл. АН СССР, 1964, 155, № 1, с. 168—170.
533. Скрипник З. Д., Стражеско Д. Н. Ионообменный катализ в растворах в присутствии активных углей и синтетических ионитов. — В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 32—36.
534. Haskell V. S., Hammett L. P. Rates and temperature coefficients in the hydrolysis of some aliphatic esters with a cation exchange resin as the catalyst. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, N 4, p. 1284—1288.
535. Лиферова В. А., Скрипник З. Д., Янковская Г. Ф. Ионообменный катализ на окисленном угле в водно-органических средах. — Адсорбция и адсорбенты, 1974, вып. 2, с. 41—43.
536. Стражеско Д. Н., Товбина З. М., Ставицкая С. С. Парофазный синтез уксуснобутилового эфира на окисленном угле. — Укр. хим. журн., 1974, 40, № 4, с. 354—359.
537. Ставицкая С. С., Стражеско Д. Н. Кинетика парофазного синтеза уксуснобутилового эфира на окисленном угле. — Укр. хим. журн., 1975, 41, N 12, с. 1314—1316.
538. Турундзуми Акиэ. Пористая структура активных углей. Дегидратация спиртов в присутствии активных углей. — J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 1961, 82, № 5, с. 545—549.
539. Mejer J. A., Hill L. W. Carbon black catalyzed olefin isomerisation. I. A heterogeneous site model based on rate dependence on catalyst concentrated. — J. Catal., 1974, 32, N 1, p. 80—87.
540. Ставицкая С. С., Стражеско Д. Н., Тарковская И. Л. и др. Исследование каталитических свойств катионзамещенных форм окисленного угля в парофазном синтезе уксуснобутилового эфира. — Укр. хим. журн., 1977, 43, № 8, с. 828—832.
541. Riesz P., Hammett L. Specific effect in acid catalysis by ionexchange resins. IV. The effect of quaternary ammonium ions on the hydrolysis of esters of related structures. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 4, p. 992—994.
542. Gates B. C., Johanson L. N. The dehydration of methanol and ethanol catalyzed by polystyrene sulfonate resins. — J. Catal., 1969, 14, N 1, p. 69—78.

543. Davini P., Tartarelli R. Esterification of benzoic acid with *n*-butanol catalyzed by a cation exchange resin: Effect of partial replacement of catalytic hydrogen ions with anorganic cations.— *Chim. ind. (Ital.)*, 1971, 53, N 10, p. 1119—1123.
544. Affrosman S., Murray J. P. Hydrolysis with silver resins. Enchangement of hydrolysis rates of olefin esters by sulphonic acid. Resins containing silver ions.— *J. Chem. Soc. Phys. Organ.*, 1966, 10, N 38, p. 1015—1017.
545. Dematsu T., Tshada K., Fujishima M., Hashimola H. The isomerisation of 1-butene over cation-exchanged acidic resin.— *J. Catal.*, 1974, 3, N 3, p. 369—375.
546. Иоффе И. И., Рогинский С. З. Закономерности подбора твердых катализаторов. I. Взаимоотношения между катализаторами гомогенных и гетерогенных реакций кислотно-основного типа.— *Журн. физ. химии*, 1957, 31, № 3, с. 612—625.
547. Тарковская И. А., Стражеско Д. Н., Гоба В. Е. и др. О факторах, влияющих на образование поверхностных комплексов на окисленных углях и на их ионообменные свойства.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1977, вып. 5, с. 3—11.
548. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А., Завьялов А. Н. Исследование сорбционных и ионообменных свойств окисленных углей из древесины.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1975, вып. 3, с. 8—13.
549. Тарковская И. А., Завьялов А. Н., Гоба В. Е. и др. Исследование свойств окисленных углей из древесины.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1976, вып. 4, с. 19—24.
550. Тарковская И. А., Гоба В. Е., Стражеско Д. Н. Кислотные свойства и химическая устойчивость протоногенных групп углей, окисленных различными окислителями.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1975, вып. 3, с. 3—8.
551. Страшко Б. К., Кузин И. А., Лоскутов А. И. Исследование химической и термической стойкости окисленного угля.— *Журн. прикл. химии*, 1966, № 9, с. 2018—2020.
552. Кузин И. А., Мироненко В. М. Исследование продуктов окисления активного угля азотной кислотой.— *Журн. прикл. химии*, 1969, 42, № 2, с. 833—838.
553. Кузин И. А., Мироненко В. М., Спиридонов Ю. А. Сорбция кальция, свинца и меди окисленным углем.— В кн.: *Ионный обмен и иониты*. Л.: Наука, 1970, с. 270—276.
554. Кузнецов Н. П., Миронов А. Н. Выделение микроколичеств рубидия, стронция, алюминия, иттрия и железа (III) из хлоридных растворов окисленным углем.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1974, вып. 2, с. 54—55.
555. Кузин И. А., Лоскутов И. А., Палфитов В. Ф. и др. О взаимосвязи между степенью окисления углеродных адсорбентов азотной кислотой и предельным объемом их сорбционного пространства.— *Журн. прикл. химии*, 1972, 45, № 5, с. 1128—1130.
556. Ларина А. А., Иванова Л. С., Алексеенко Ф. П. и др. Исследование каталитического действия активных углей на разложение сахарозы в сиропах свеклосахарного производства.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1979, вып. 7, с. 7—10.
557. Тарковская И. А., Козуб Г. М., Гоба В. Е. и др. Влияние проводимости на катионообменные и каталитические свойства окисленных углей.— *Укр. хим. журн.*, 1978, 44, № 5, с. 489—493.
558. Анализ следов элементов / Под. ред. Ю. Дж., Г. Коха.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 624 с.
559. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии.— М.; Л.: Химия, 1966.— 416 с.
560. Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. Э. и др. Методы получения особо чистых неорганических материалов.— Л.: Химия, 1969.— 480 с.
561. Шемякин Ф. М., Степин В. В. Ионообменный хроматографический анализ.— М.: Металлургия, 1970.— 392 с.
562. Рижан В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии.— М.: Мир, 1973.— 393 с.

563. Сенявин М. М. Ионный обмен и ионообменная хроматография в аналитической химии и технологии неорганических веществ.— В кн.: *Ионный обмен и его применение*. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 127—222.
564. Горбенко Ф. П. Исследования в области экстракционного концентрирования и разделения щелочноземельных элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев, 1970.— 41 с.
565. Горбенко Ф. П., Сачко В. В. Определение микропримеси кальция в соединениях щелочных металлов с применением экстракции реактивом азо-азоксид БН.— *Журн. аналит. химии*, 1963, 18, № 8, с. 1494—1498.
566. Тарковская И. А. Сорбция ультрамикроколичеств щелочноземельных и тяжелых металлов из концентрированных растворов гидроксида натрия и хлористого аммония на окисленном угле.— *Укр. хим. журн.*, 1967, 33, № 3, с. 414—418.
567. Miller E. J. Adsorption from solution by ash-free adsorbent charcoals. 1. A method for the purification of adsorbent charcoals.— *J. Phys. Chem.*, 1926, 30, N 8, p. 1031—1036.
568. Лоскутов А. И., Кузин И. А. Обеззоливание активированных углей плавиковой кислотой.— *Журн. прикл. химии*, 1965, 38, № 12, с. 2846—2848.
569. Шепарнева Г. П., Сафонова В. И., Серебренникова Г. М. и др. О подготовке активных углей особой чистоты.— *Хим. реактивы и препараты*, 1971, вып. 33, с. 213—228.
570. Фурман А. Н., Шрайбман С. С. Приготовление и очистка рассола.— М.: Химия, 1966.— 230 с.
571. Салдадзе К. М., Шейнина Е. А. К вопросу очистки рассола от примесей катионов.— В кн.: *Хроматография, ее теория и применение*. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 33—37.
572. Кушнир М. М. Соосаждение железа с гидроокисью кальция в растворах едких щелочей.— *Укр. хим. журн.*, 1957, 23, № 2, с. 251—256.
573. Кушнир М. М. Очистка промышленных растворов солей от железа осажденной двуокисью марганца.— *Укр. хим. журн.*, 1958, 24, № 4, с. 526—527.
574. Томашевская А. Н., Гоба В. Е., Викарчук В. М. и др. Очистка окиси лития и карбоната натрия с использованием окисленных углей.— *Хим. технология*, 1979, 16, N 4, с. 210—305.
575. Тютюнянчиков Б. Н. Химия жиров.— М.: Пищ. пром-сть, 1966.— 320 с.
576. Дементий В. А., Гладкая В. Ф., Тарковская И. А., Ставицкая С. С. и др. А. с. N 767085. Оpubл. в Б. И., 1980, N 36.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Химическая природа поверхности и катионообменные свойства окисленных углей	5
1.1. Общая характеристика активных углей. Связь между химической природой поверхности и ионообменными свойствами различных модификаций активного угля	5
1.2. Природа поверхностных функциональных групп окисленных углей и их способность к диссоциации	15
1.3. Ионообменные свойства окисленных углей и их особенности	33
1.4. Количественная характеристика ионообменных равновесий на окисленном угле	44
1.5. Влияние природы и концентрации макрокомпонента на сорбцию микропримесей окисленным углем	54
1.6. Расчет динамического и хроматографического разделения ионов на окисленном угле	61
Глава 2. Комплексообразование и другие реакции на поверхности окисленных углей	69
2.1. Образование поверхностных комплексов Me^{2+} —ОУ и их устойчивость	69
2.2. Поверхностные реакции при сорбции некоторых ионов окисленными углями	81
Глава 3. Каталитические свойства водородных и катионзамещенных форм окисленных углей	88
3.1. Каталитические свойства углей и природа их поверхности	88
3.2. Каталитическое действие окисленного угля в реакциях кислотно-основного типа	103
Глава 4. Химическая природа поверхности, сорбционные, ионообменные и каталитические свойства углей, окисленных разными способами	112
4.1. Природа поверхности различных окисленных углей и их химическая устойчивость	114
4.2. Ионообменные свойства окисленных углей, полученных разными способами	120
4.3. Пористая структура окисленных углей, полученных разными способами	126
4.4. Каталитические свойства углей, полученных разными способами	128
4.5. Влияние проводимости на ионообменное и каталитическое поведение окисленных углей. Основные факторы, определяющие свойства окисленных углей	129

Глава 5. Использование окисленных углей в химической практике	134
5.1. Концентрирование микропримесей на окисленном угле	134
5.2. Применение окисленных углей для глубокой очистки веществ	147
5.3. Применение окисленных и обычных активных углей для очистки растворов хлорного производства, едких щелочей и карбонатов щелочных металлов	152
5.4. Очистка концентрированных щелочных растворов на окисленных углях	158
5.5. Применение угольных катализаторов для каталитической переработки жировых смесей	160
5.6. Разработка технологии получения технических окисленных углей	162
5.7. Окисление азотной кислотой	164
5.8. Окисление гипохлоритом натрия	164
5.9. Окисление перекисью водорода	165
5.10. Окисление воздухом	165

Список литературы	169
-----------------------------	-----

ИРИНА АНАТОЛЬЕВНА ТАРКОВСКАЯ

ОКИСЛЕННЫЙ УГОЛЬ

Утверждено к печати ученым советом
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского
АН УССР

Редактор *Н. А. Ласкавая*
Оформление художника *В. И. Гридковец*
Художественный редактор *В. П. Кузь*
Технические редакторы *А. М. Капустина,*
Б. М. Кричевская
Корректоры *Д. Я. Кашпер,*
П. С. Борожанская

Информ. бланк № 4182.

Сдано в набор 21.04.81. Подп. в печ. 08.12.81. БФ 01714.
Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Вис. печ.
Усл. печ. л. 12,5. Усл. кр.-отт. 12,5. Уч.-изд. л. 13,67. Тираж 1000 экз.
Вак. № 1—915. Цена 2 руб. 30 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601,
Киев. ГСП. Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией. г. Нестеров,
Львовской обл., ул. Горького, 8 с матриц Головного предприятия,
РПО «Полиграфкинига», 252057, Киев-57, Довженко, 3.
Зак. 4543.

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА»
В 1982 г. ВЫЙДУТ В СВЕТ КНИГИ:

НЕЙМАРК И. Е.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АДсорбЕНТЫ И НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ

17 л.— 2 р. 80 к.

В монографии описан синтез однокомпонентных и бинарных соосажденных минеральных адсорбентов и носителей катализаторов с заданной пористой структурой, а также их свойства и области применения. Освещены основные направления геометрического и химического модифицирования минеральных адсорбентов. Особое внимание уделено цеолитсодержащим смешанным системам, применяющимся в нефтеперерабатывающей промышленности в качестве адсорбентов и катализаторов химических реакций. Приведены примеры отклонения от аддитивности структуры и свойств у смешанных систем (эффект синергизма). Описаны независимые методы определения параметров пористой структуры адсорбентов. Показана роль пористости и химической природы поверхности в процессах адсорбции и катализа.

Для научных и инженерно-технических работников химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности.

САРАНЧУК В. И.

ОКИСЛЕНИЕ И САМОВОЗГОРАНИЕ УГЛЯ

12 л.— 1 р. 90 к.

В монографии изложены результаты исследования влияния генетических и геохимических факторов на процессы окисления и самовозгорания углей. Рассмотрено влияние класса углей, типа восстановления, степени углефикации, параметров и условий залегания угольных пластов на опасность самовозгорания угля. Приведены результаты физико-химических исследований окисления угля и отвальной массы угольных предприятий, предложена