

И. В. МЕЛИХОВ, М. Я. БЕЛОУСОВА, В. М. ПЕШКОВА

СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСИ ПРИ СОРБЦИИ ГИДРООКИСЯМИ

(Представлено академиком И. П. Алимариным 20 VII 1970)

Гидроокиси широко используются для очистки, разделения и концентрирования веществ, что важно для решения ряда задач аналитической химии и радиохимии. Поэтому необходимо детально исследовать пока еще мало изученный механизм сорбции такими коллекторами, что даст возможность целенаправленного их выбора и откроет пути увеличения эффективности очистки и концентрирования.

Многолетние исследования (¹, ², ³) показали, что захват примесей гидроокисями можно объяснить адсорбцией или образованием твердых растворов. Однако количественные характеристики поверхностного и объемного захвата примесей не определялись, что обусловлено методическими трудностями изучения высокодисперсных и обводненных сорбентов. Эти трудности были преодолены нами в случае сорбции микрограммовых количеств Co(II) гидроокисью магния. В результате удалось установить, что примесь может в соизмеримых количествах удерживаться поверхностью и объемом кристаллов Mg(OH)_2 . Молекулы примеси, захваченные объемом сорбента, образуют цепи и плоские включения мономолекулярной толщины, форма которых определяется симметрией кристаллической решетки. Включения зарождаются и распространяются около активных участков структурно неоднородного сорбента. Об этом позволяет судить совокупность рентгенографических, электронномикроскопических и дериватографических наблюдений, данные о кинетике и изотерме сорбции, о кинетике изотопного обмена и распределении кобальта по объему сорбента.

При проведении опытов к стабильному осадку Mg(OH)_2 добавляли аммиак и Co(II) и наблюдали за сорбцией. В определенный момент сорбции в систему добавляли раствор ЭДТА, что приводило к прекращению сорбции и к «мгновенному» частичному растворению осадка. Наблюдая за изменением состава и размера кристаллов Mg(OH)_2 при растворении, выявляли распределение кобальта по объему сорбента.

Опыты показали, что сорбент состоит из блочных кристаллических пластин со структурой брусита (рис. 1). Сорбция кобальта, не образующего самостоятельной фазы, характеризуется стадиями со временами релаксации 10^3 и 10^4 сек. Быструю стадию следует отождествить с адсорбцией, так как примесь, захваченная на этой стадии, полностью переходит в жидкую фазу при растворении нескольких приповерхностных монослоев сорбента. Адсорбция кобальта является лэнгмюровской и характеризуется адсорбционным пределом, соответствующим количеству ионов Mg(II) на боковых гранях пластин Mg(OH)_2 , что указывает на ее селективность. Медленная стадия, отражающая переход кобальта в объем кристаллов Mg(OH)_2 , согласуется со следующей моделью. Ионы кобальта быстро распределяются по объему осадка с образованием молекулярного твердого раствора, причем количество растворенного кобальта значительно меньше адсорбированного. На медленной стадии сорбции происходит смещение межфазового равновесия за счет накопления кобальта на границах блоков и в отдельных межплоскостных пространствах в объеме блоков (сегрегация). Механизм сегрегации зависит от концентрации (С)

кобальта и аммиака (C_A) в растворе. При $C < 2,6 \cdot 10^{-5}$ г/см³ и $C_A > 2N$ сегрегация сводится к формированию линейных цепей примесных молекул, зарождающихся у поверхности кристаллов и разрастающихся вдоль тех ребер блоков, которые имеют выход на боковые поверхности пластин (рис. 1). В этом случае при растворении осадка наблюдается наличие периферической расширяющейся зоны сорбента, в которой концентрация Со(II) сохраняется постоянной вплоть до завершения сорбции.

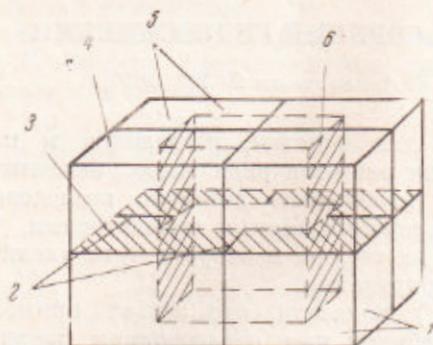


Рис. 1

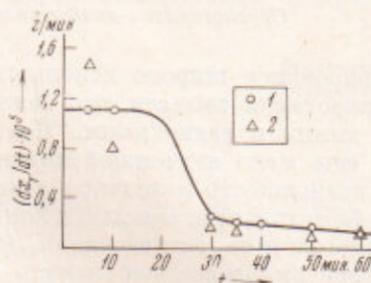


Рис. 2

Рис. 1. Схема строения кристаллов сорбента. 1 — слоистые боковые грани кристалла, 2 — одномерные агрегаты молекул примеси, 3 — плоские включения, разрастающиеся к центру кристалла, 4 — плотноупакованная грань, 5 — область сегрегации, 6 — внутренняя граница области сегрегации

Рис. 2. Данные о кинетике сорбции кобальта. 1 — результаты прямого наблюдения за кинетикой сорбции, 2 — данные расчета по формуле (1)

Кинетика сорбции достаточно хорошо согласуется (рис. 2) со следующим соотношением, отражающим модель образования межблочных цепей при квазиравновесии объема блоков с раствором:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{W(v + sa)}{v + sa + Kv_T} \int_0^{\infty} f\psi(r) \rho dr, \quad (1)$$

где x — количество примеси в осадке в момент t , найденное радиометрическим методом; W — число межблочных ребер, выходящих на боковую поверхность отдельного кристалла, по данным рентгенографии и электронной микроскопии; v и v_T — объемы жидкой и твердой фаз; a и K — коэффициенты адсорбции и распределения с образованием твердого раствора; s и $\psi(r)$ — поверхность осадка и функция распределения кристаллов по длине (r) их проекции, найденные методом тепловой десорбции азота и электронной микроскопии; f — скорость разрастания цепи, измеренная методом растворения; ρ — масса кобальта в цепи единичной длины, определенная с помощью анализа осадка после завершения сорбции.

При $C_A \geq 2N$ и $C > 2,6 \cdot 10^{-5}$ г/см³ в непосредственной близости от цепей, разместившихся на ребрах блоков, происходит зарождение вторичных цепей, заполняющих межблочную плоскость и при $C = 1,2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ приводящих к формированию плоских включений мономолекулярной толщины. Появление вторичных цепей сопровождается, согласно данным об изотопном обмене, снижением энергии активации и удаления элемента цепи от $u > 25$ ккал/моль до $u \sim 20$ ккал/моль, отражая разупорядочивание межблочных границ внедряющейся примесью.

Иные способы сегрегации возможны лишь при $C_A < 2N$, когда плоские включения образуются также в объеме блоков. При достаточном количестве кобальта в осадке это вызывает уширение линий дифрактограмм сорбента без изменения их положения и интенсивности.

Обнаруженная нами сегрегация напоминает декорирование межблочных границ (⁴) и стереодетерминированную полимеризацию (³, ⁶), но отличается от первой мономолекулярной толщиной примесных включений, а от второй — резким изменением свойств цепи при формировании плоских агрегатов. Данный вид сегрегации не описан в литературе и отражает не известные ранее процессы, протекающие в объеме оксигидратных кристаллов. Исследование этой сегрегации может служить моделью ранних стадий выделения новой фазы в легко проницаемой кристаллической матрице на элементарном уровне.

В практическом плане сегрегацию можно использовать для увеличения эффективности концентрирования путем уменьшения размера блоков частиц сорбента.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Курбатов, С. В. Вуд, J. Курбатов, J. Chem. Phys., 56, 698 (1952).
² В. Т. Чуйко, Тр. Комис. по анал. хим. АН СССР, 15, 237 (1965). ³ Ю. В. Егоров, Радиохимия, 9, 289 (1967). ⁴ R. E. Walters, Acta metallurg., 2, 6, 890 (1954).
⁵ F. P. Price, J. Chem. Phys., 35, 5, 1884 (1961). ⁶ А. А. Чернов, УФН, 100, 2, 277 (1970).