

-На правах рукописи

Семущина

СЕМУШИНА ЮЛИЯ ПЕТРОВНА

**СОРЕБЦИЯ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ ОКСИГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА (III),
ХРОМА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV)**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук



Апатиты
2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

- Научный руководитель** доктор химических наук, профессор
С.И. Печенюк
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор
А.Г. Рябухин
- доктор химических наук, доцент
А.Г. Тюрин.
- Ведущая организация** ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет – УПИ имени
первого президента России Б.Н. Ельци-
на»

Защита состоится 14.09.09, в 14⁰⁰ часов, на заседании дис-
сертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государствен-
ном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина,
76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-
Уральского государственного университета.

Автореферат разослан «12» августа 2009

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., проф.



А.В. Рошин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Оксигидроксиды (ОГ) железа (II), хрома (III) и циркония (IV), преимущественно их кристаллические разновидности, являются объектом многочисленных сорбционных исследований. Это объясняется распространенностью ОГ в природе и важной ролью, которую они играют в процессах миграции элементов в окружающей среде. Однако известно, что аморфные ОГ обладают гораздо большей удельной поверхностью и запасом поверхностной энергии, чем кристаллические, что делает их значительно более реакционноспособными. В настоящее время отсутствуют систематические данные о химизме и механизме сорбции анионов аморфными ОГ, что ограничивает практическое использование уникальных свойств этих соединений. Установление новых закономерностей физико-химических взаимодействий в системах с аморфными ОГ открывает возможности их более эффективного применения в технологических процессах, в создании новых материалов и решении актуальных экологических проблем, например, сорбционная очистка может быть использована как дополнение к уже имеющейся на предприятиях реагентной схеме очистки стоков с целью повышения ее эффективности. Эта работа направлена на получение фундаментальных данных о сорбции на аморфных ОГ и на поиск оптимальных параметров сорбции.

Целью работы является исследование закономерностей сорбции анионов аморфными ОГ путем сравнительного изучения сорбции фосфат- и арсенат-ионов и комплексных гексаацианоферрат (II, III) – ионов из водных растворов аморфными гидро- и ксерогелями железа (II), хрома (III) и циркония (IV). В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи исследования:

- исследование сорбции в статических условиях в указанных сорбционных системах в зависимости от концентрации сорбата и сорбента и pH осаждения ОГ в отсутствие постороннего ионного фона и в присутствии NaCl и Na_2SO_4 ;
- изучение влияния сорбированных ионов на кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей ОГ методом точки нулевого заряда.

Научная новизна

- Впервые проведено систематическое исследование сорбции простых и высоко устойчивых комплексных анионов свежесаждаемыми гидрогелями ОГ железа (II), хрома (III) и циркония (IV) в зависимости от температуры, времени, концентрации компонентов, наличия и природы ионного фона и кислотно-основных свойств поверхности сорбента.
- Установлено, что анионы, способные изменять заряд (за счет протолитизации) в зависимости от кислотности среды и поверхности, сорбируются в значительных количествах во всем интервале pH, в котором данный гид-

рогель ОГ может существовать без растворения. Анионы же, состав которых не зависит от pH, и которые не подвергаются гетерогенному гидролизу, а именно гексацианоферрат (II, III)-ионы, сорбируются только на положительно заряженной поверхности.

- Найдено, что сорбция комплексных гексацианоферрат (II, III)-ионов хорошо описывается уравнением Ленгмюра, тогда как при сорбции фосфат- и арсенат-ионов наблюдаются S-образные изотермы сорбции, первая ступень которых удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра.
- Найдено, что скорость и механизм сорбции анионов определяется подвижностью молекул воды в поверхностном слое оксигидроксида, причем поведение оксигидроксида железа (III) и циркония (IV) вполне аналогично, тогда как поведение оксигидроксида хрома (III) резко отличаются, поскольку поверхностная вода у оксигидроксида хрома (III) очень инертна.
- Установлен химизм сорбции. Предложены механизмы сорбции фосфат- и арсенат-ионов и комплексных гексацианоферрат (II, III)-ионов, в соответствии с которыми первые внедряются в слой Гельмгольца двойного электрического слоя (ДЭС) и образуются внутрисферные сорбционные комплексы, а вторые остаются на его внешней границе и образуют внешнесферные сорбционные комплексы, которые удерживаются на поверхности за счет электростатических сил.

Практическая ценность работы заключается в определении условий и разработки методик (1) получения сорбентов с заданными свойствами (2) извлечения изученных анионов из различных солевых сред. Это позволяет либо добиться максимального извлечения, либо избежать сорбции с целью предотвратить загрязнение ОГ, предназначенного для использования в чистом виде. На основании полученных данных, можно, например, определить условия получения ОГ с максимально развитой поверхностью и с максимальной сорбционной способностью по отношению к тем или иным ионам. Таким образом, использование представленных данных, позволяет сразу же без каких-либо предварительных исследований, определить условия и создать регламент технологических испытаний при наличии необходимых сведений об объекте.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные данные по исследованию статике сорбции фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов на гелеобразных ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV);
2. Особенности сорбционного поведения ОГ хрома (III);
3. Созданные в ходе работы базовые данные о степени извлечения и емкости для изученных сорбентов в широких пределах концентраций сорбента, сорбата и ионного фона;

4. Принципы выбора условий извлечения фосфат-, арсенат- и гексацаноферрат (II, III)-ионов из различных сред.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- VIII Всероссийский Симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (15–19 октября 2001 г., Москва).
- Научная конференция ИХТРЭМС КНЦ РАН (апрель 2003 г., Апатиты).
- Международный форум «Аналитика и Аналитики» (июнь 2003 г., Воронеж).
- II Всероссийская конференция молодых ученых (3–6 ноября 2003 г., Томск).
- Topical Meeting of the European Ceramic Society «Nanoparticles, nanostructures & nanocomposites» (5–7 July 2004, Saint-Petersburg, Russia).
- X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (18–22 апреля, 2005 г., Москва–Клязьма).
- X международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (апрель 2006 г., Москва–Клязьма).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 119 наименований, содержит 179 страниц общего текста, включая 37 рисунков, 29 таблиц и 10 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность работы и ее значимость.

В первой главе представлен обзор литературных данных за период 1980–2008 г., касающихся сорбции анионов оксигидроксидными сорбентами, как кристаллическими, так и аморфными. Рассмотрены основные концептуальные модели сорбции гидратированных неорганических ионов на поверхности оксидов металлов. Делается вывод о том, что количество литературных сведений относительно сорбции анионов аморфными гелеобразными ОГ металлов довольно ограничено. В работах зарубежных авторов в качестве сорбентов чаще всего выступает гетит, реже другие кристаллические оксиды железа, еще реже – рутил и анатаз, и уже совсем редко – ОГ других металлов, в том числе – гелеобразные. В качестве механизмов сорбции специфически сорбируемых анионов предлагаются лигандный обмен или механизм с образованием сорбционных комплексов с центральным ионом ОГ металлов. Специфически сорбируемые анионы сорбируются как на положительно, так и на отрицательно заря-

женной поверхности. Сорбционные комплексы подразделяются на внешне- и внутрисферные. Наблюдаются противоречия в вопросе о влиянии ионной силы: одни авторы утверждают, что влияние ионной силы не имеет значения для сильно сорбируемых анионов, таких как фосфат-, селенит- и арсенат-ионы, другие утверждают, что сорбция фосфат-ионов возрастает с увеличением ионной силы. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и экспериментальные результаты.

В разделе 2.1 дано описание методик и условий экспериментов, методик анализа и описание оборудования. Сорбенты – гидрогели ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) – получали методом быстрого щелочного гидролиза с последующей трехкратной отмывкой дистиллированной водой. Интервал pH_{∞} составлял от 4 до 13 для ферро- и цирконогелей и 6–12 – для хромогелей. Концентрации сорбента в большинстве экспериментов были 4 г/л. Для приготовления растворов сорбата брали аликвоты из исходных растворов Na_2HPO_4 , Na_2HAsO_4 и растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$; если эксперименты проводили в присутствии ионного фона, то к раствору сорбата добавляли аликвоту фоновое электролита. Область концентраций сорбата $(1\div 60)\cdot 10^{-3}$ моль/л – для фосфата, $(1\div 100)\cdot 10^{-3}$ моль/л – для арсената и $(1\div 10)\cdot 10^{-3}$ моль/л – для ферроцианидов. Большинство экспериментов проводили при комнатной температуре $20\pm 2^{\circ}C$ в статических условиях при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Исходную и остаточную концентрацию сорбата анализировали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-26ЛОМО или СФ-101 «Аквилон». Определение $pH_{ТНЗ}$ гидрогелей ОГ проводили по методу Паркса на иономере И-160М.

В разделе 2.2 представлены полученные данные в виде изотерм сорбции и сорбционных фронтов для фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов на гидро(ксеро)феррогелях. Изотермы сорбции фосфат-ионов на гидроферрогелях имеют ступенчатый характер, первая ступень которой удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра. В присутствии ионного фона $NaCl$ и Na_2SO_4 тенденция к образованию второй ступени изотермы почти исчезает. Такой же ступенчатый вид изотерм сохранялся и для сорбции фосфат- и арсенат-ионов на ксероферрогелях. Изотермы сорбции на гидроферрогелях были получены также и для гексацианоферрат (II, III)-ионов. Для них характерны изотермы сорбции, которые принадлежат к типу 2Н по классификации Джайлса и, в отличие от фосфат- и арсенат-ионов, хорошо описываются уравнением Ленгмюра во всем диапазоне равновесных концентраций сорбата.

Показано, что присутствие фоновое электролита $NaCl$ и Na_2SO_4 практически не оказывает влияния на величину сорбции фосфат- и арсе-

нат-ионов на гидроферрогелях. В присутствии 0,5 М NaCl величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов уменьшается приблизительно в 1,5 раза, а в присутствии 0,167 М Na_2SO_4 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионы вообще не сорбируются на гидроферрогелях. Величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на гидроферрогелях несколько выше, чем величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов. Величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на фоне 0,5 М NaCl и 0,167 М Na_2SO_4 выше, чем без фона.

В разделе 2.2 также представлены полученные зависимости сорбции фосфат- и ферроцианид-ионов от pH_{∞} гидроферрогеля. С увеличением pH_{∞} во всех случаях величина сорбции фосфат-ионов монотонно, но слабо уменьшается. Для гексацианоферрат (II, III)-ионов эти зависимости представляют собой типичные сорбционные фронты, которые характерны для сорбции анионов, а именно, величина сорбции снижается по мере роста pH_{∞} почти до 0. Представлены данные зависимости сорбции фосфат-ионов от pH_{∞} и концентрации феррогеля, которые обсуждаются в главе 3. Приведены данные по десорбции фосфат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов с поверхности феррогелей растворами электролитов, которые были получены с целью установления степени обратимости сорбции и уточнения влияния $\text{pH}_{\text{суп}}$ и влияния ионного фона. Фосфат-ионы не десорбируются растворами NaCl и Na_2SO_4 . Однако даже разбавленный раствор щелочи способствует некоторой десорбции фосфат-ионов (приблизительно на 12 %). Чем выше концентрация щелочи, тем выше степень десорбции фосфат-ионов с поверхности гидроферрогелей. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионы больше чем на 50 % десорбируются раствором NaCl и практически на 90 % десорбируются раствором Na_2SO_4 , что согласуется с данными сорбции. Все это указывает на разный механизм сорбции фосфат-ионов и комплексных анионов.

В разделе 2.3 представлены изотермы сорбции и сорбционные фронты для фосфат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов на гидро(ксеро)цирконогелях. Изотермы сорбции, как и в случае сорбции фосфат-ионов на гидроферрогелях, на гидро(ксеро)цирконогелях имеют ступенчатый характер и описываются уравнением Ленгмюра в ограниченных пределах $C_{\text{равн}}$. Изотермы сорбции гексацианоферрат (II, III)-ионов на гидро(ксеро)цирконогелях, как и на гидроферрогелях, принадлежат к 2H типу и хорошо описываются уравнением Ленгмюра во всем диапазоне $C_{\text{равн}}$. Численно величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на гидроцирконогелях выше, чем величина сорбции на гидроферрогелях. Как и в случае сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на феррогелях, присутствии ионного фона NaCl снижает сорбцию $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов, но для цирконогелей еще в большей степени, чем для феррогелей, а в присутствии Na_2SO_4 сорбция также отсутствует. Для сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на цирконогелях характерно уменьшение величины сорбции в присутствии фоновых электролитов, особенно в присутствии сульфатного фона ~ в 2 раза, тогда как для

сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на феррогелях было характерно некоторое увеличение сорбции в присутствии фоновых электролитов.

Зависимость сорбции фосфат-ионов от pH_{∞} цирконогеля весьма незначительна, в отличие от наблюдаемой для феррогелей. При высоких исходных концентрациях сорбата зависимость сорбции от pH_{∞} практически отсутствует. Оба комплексных аниона способны сорбироваться на цирконогелях только в области положительного заряда поверхности. В отличие от феррогелей, сорбция $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на цирконогелях из хлоридного растворов падает практически до нуля уже при $\text{pH}_{\infty} = 7-8$.

В разделе 2.4 представлены полученные данные в виде изотерм сорбции фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (III)-ионов на гидро(ксеро)хромогелях. Для фосфат-, гексацианоферрат (III)-ионов на хромогеле характерно медленное протекание процесса сорбции: сорбционное псевдоравновесие достигается спустя несколько суток, тогда как для этих же анионов на ферро- и цирконогелях псевдоравновесие достигается приблизительно за 10 мин и 2 часа, соответственно. В связи с этим в этом разделе особое внимание уделено кинетике сорбции фосфат-ионов на хромогеле. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс сорбции фосфат-ионов на гидрохромогелях при низких исходных концентрациях сорбата имеет характер реакции первого порядка по концентрации сорбата. Величины констант скорости реакции и энергий активации приведены в таблице 1.

Найденные величины энергии активации позволяют отнести процесс к химическим реакциям, по крайней мере, при $\text{pH}_{\infty} 9$. Величины констант скорости сорбции фосфат-ионов зависят от температуры и увеличиваются с её ростом.

Таблица 1 – Величины констант скорости и энергии активации сорбции фосфат-ионов на гидрохромогелях

pH осаждения хромогеля	$C_{\text{исх}} \cdot 10^3$, моль/л	Температура, °C	$K \cdot 10^3$, с^{-1}	E_a , кДж/моль
9	4,13	50	$0,14 \pm 0,03$	73,4
		65	$0,47 \pm 0,12$	
		80	$1,46 \pm 0,38$	
11		18±2	$0,0025 \pm 0,001$	43,3
		50	$0,26 \pm 0,15$	
		65	$0,67 \pm 0,15$	
		80	$1,02 \pm 0,16$	

Для фосфат-ионов, для которых сорбция на хромогелях протекает медленно (время установления равновесия достигает 7÷10 суток в зависимости от $C_{\text{исх}}$ сорбата), были получены изотермы при 50 °C. Изотермы сорбции фосфат-ионов на хромогелях с $\text{pH}_{\infty} 12$ удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра во всем диапазоне $C_{\text{равн}}$ и не имеют сту-

пенчатого характера в отличие от изотерм сорбции фосфат-ионов на ферро- и цирконогелях. Величина сорбции фосфат-ионов в присутствие фоновых электролитов несколько увеличивается, т.е. ионный фон способствует сорбции фосфат-ионов на гидрохромогелях. Для сорбции арсенат-ионов на хромогеле получено следующее: сорбционное псевдоравновесие устанавливается за 60 минут, изотермы имеют практически линейный вид и не описываются уравнением Ленгмюра, присутствие фонового электролита способствует сорбции арсенат-ионов, как и для ферро- и цирконогелей.

Также представлены изотермы сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на хромогелях. Величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на гидрохромогелях приблизительно в 1,5–2 раза выше, чем на гидроферрогелях. Величина сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на гидрохромогелях в присутствие 0,5 М NaCl также примерно в 1,5–2 раза выше величины сорбции на ферро- и цирконогелях в тех же условиях. В отличие от сорбции на ферро- и цирконогелях, где $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионы вообще не сорбируются в присутствие Na_2SO_4 , на хромогелях имеет место заметная сорбция в присутствие 0,167 М Na_2SO_4 .

В разделе 2.5 Известно, что по изменению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ можно судить об изменениях кислотно-основных свойств поверхности оксидгидроксида, поэтому в этом разделе изучено влияние сорбированных анионов HPO_4^{2-} и H_2AsO_4^- на кислотно-основные свойства поверхности ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) с pH_{oc} 9. Титрование для определения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ во всех случаях проводили при двух концентрациях ионного фона (0,5 М и 1,0 М NaCl). Данные представлены в виде таблиц со значениями $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ и графиков, и обсуждаются в главе 3.

Таблица 2 – Тип изотерм сорбции фосфат- и ферроцианид-ионов на гидрорегелях ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) по классификации Джайлса и Смита

Катион ОГ	Среда		
	без фона	0,5 М NaCl	0,167 М Na_2SO_4
Фосфат-ионы			
Fe^{3+}	3Н	3Н	3Н
Zr^{4+}	3Н	3Н	3Н
Cr^{3+}	2L	2Н	2Н
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$			
Fe^{3+}	2Н	2L	нет сорбции
Zr^{4+}	2Н	2L	нет сорбции
Cr^{3+}	2Н	2Н	2L
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$			
Fe^{3+}	2Н	2Н	2L
Zr^{4+}	2Н	2Н	2L

В разделе 2.6 Приведены данные о плотности и пористости ряда ксерогелей из вышеупомянутой серии, рассчитано распределение свобод-

ного пространства в этих ксерогелях. Полученные данные использовали для объяснения сорбционных свойств изученных ксерогелей.

В третьей главе представлено обсуждение всех полученных данных. В таблице 2 систематизированы изотермы в соответствие с классификацией Джэйлса и Смита.

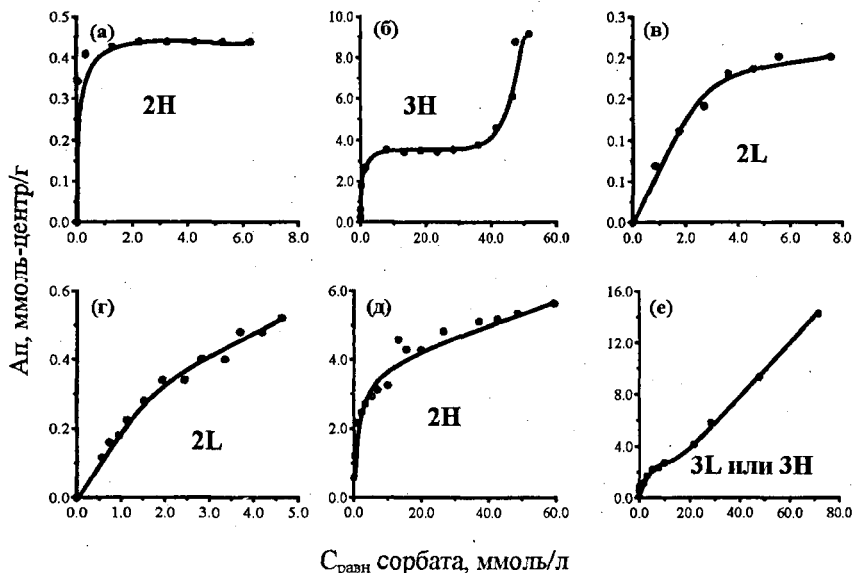


Рисунок 1 – Примеры изотерм сорбции: (а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Fe-гелях, pH_{oc} 7, б/ф; (б) фосфат-ионов на Fe-гелях, pH_{oc} 4, б/ф; (в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Zr-гелях, pH_{oc} 6, 0,5 M NaCl; (г) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на Zr-гелях, pH_{oc} 6, 0,167 M Na_2SO_4 ; (д) фосфат-ионов на Sr-гелях, pH_{oc} 11, 0,5 M NaCl; (е) арсенат-ионов на Fe-гелях, pH_{oc} 9, б/ф

На рисунке 1 приведены примеры изотерм сорбции. Изотермы сорбции фосфат-ионов, а также $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов, в тех случаях, когда это было возможно, обрабатывали с использованием уравнения Ленгмюра. Параметры уравнения Ленгмюра были получены из линейной регрессии с коэффициентом $R^2 = 0,97 \pm 0,99$. Ранее было установлено, что изучаемые сорбенты-гидрогели ОГ металлов имеют состав $\text{Э}_x\text{O}_y(\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и катионы Э не участвуют в процессах сорбции, т.е. не переходят в раствор. Общепринятое представление о природе сорбционных центров (СЦ) оксигидроксидов состоит в том, что эти центры представляют собой группы $-\text{OH}_2^+$, $-\text{OH}_2^0$ и $-\text{OH}^-$, связанные с поверхностными ионами металла, которые создают заряд поверхности и подвергаются взаимопревращениям при изменении pH среды. При образовании сорбционных комплексов эти группы могут быть связаны с различными количествами ионов сорбата. Предполагается, что однозарядный ион занимает

один сорбционный центр, двухзарядный – два и т.д. Предположение о том, что для образования из сорбата на поверхности оксигидроксида одной молекулы Э(ОН)₂ используется две поверхностных ОН-группы, а Э(ОН)₃ – три, ранее было положено в основу способа обработки данных по гетерогенному гидролизу.

Поскольку анионы обладают разными зарядами, они должны занимать разное количество СЦ, поэтому в большинстве случаев для удобства сравнения величины A_{\max} в таблицах и на рисунках выражены в моль-центрах г⁻¹ (1 моль-центр – количество монодентатных СЦ, равное числу Авогадро). Для того, чтобы экспериментально полученные величины сорбции выразить в моль-центрах г⁻¹, нужно величину сорбции A умножить на усредненный заряд иона, рассчитанный, исходя из ступенчатых K_d фосфорной кислоты и величины $pH_{\text{суп}}$. Было принято, что ионный состав сорбата в фазе сорбента соответствует ионному составу сорбата в равновесном растворе. Основываясь на этих допущениях, рассчитали величины сорбции в моль-центр г⁻¹, которые обозначили как A_d . Поскольку $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ являются солями сильных комплексных кислот и не склонны к гидролизу, а также не подвергаются гетерогенному гидролизу в процессе сорбции, они сорбируются в форме $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, и каждый анион занимает на поверхности сорбента три или четыре СЦ, соответственно. Полученные величины предельной сорбции в первом сорбционном слое (A_{\max}) и константы уравнения Ленгмюра (K) приведены в таблицах 3–5. Из таблице 3 видно, что величины A_{\max} и K

Таблица 3 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ железа (III), циркония (IV) и хрома (III). Размерность: A_{\max} = [моль-центров/г] – для ОГ железа (III), циркония (IV) и A_{\max} = [моль/г] – для ОГ хрома (III); K = [л/моль]

Катион ОГ	pH	Без фона		NaCl		Na ₂ SO ₄	
		$A_{\max} \cdot 10^3$	K	$A_{\max} \cdot 10^3$	K	$A_{\max} \cdot 10^3$	K
Fe ³⁺	4	3,53	4 965	5,15	2 337	3,73	1 775
	9	2,05	2 435	3,80	822	2,77	1 362
	13	0,92	1 743	2,92	707	2,05	4 468
Zr ⁴⁺	4	3,20	>10 ⁴	4,41	>10 ⁴	6,02	3 952
	9	4,10	756	4,33	4 358	4,10	1 488
	13	3,18	1 027	4,22	1 896	4,65	516
Cr ³⁺	12	2,58	69	2,86	237	2,46	271

уравнения Ленгмюра, рассчитанные для первой ступени изотерм сорбции фосфат-ионов на ОГ железа (III) и циркония (IV), относительно закономерно уменьшаются с увеличением pH_{oc} ОГ как в отсутствии фонового электролита, так и в его присутствии. Судя по величинам K , фосфат-ионы обладают значительно более высоким сродством к цирконогелям, чем к феррогелям. Для хромогелей наблюдаются многочисленные особенности,

связанные с природой собственно ОГ, и изотермы сорбции на хромогелях обсуждаются отдельно.

Таблица 4 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на гидрогелях ОГ железа (III), циркония (IV) и хрома (III). Размерность: $A_{\text{max}} = [\text{моль-центров/г}]$ – для ОГ железа (III), циркония (IV) и $A_{\text{max}} = [\text{моль/г}]$ – для ОГ хрома (III); $K = [\text{л/моль}]$

Катион ОГ	pH _{ос}	среда					
		без фона		0,5 M NaCl		0,167 M Na ₂ SO ₄	
		$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K
Fe ³⁺	4	1,63	≈10 ⁴	0,88	1 380	не сорбируется	
	5	1,23		0,77	1 590		
	6	0,71		0,42	2 950		
	7	0,44		0,28	—		
	8	0,34		—	—		
Zr ⁴⁺	4	2,34	>10 ⁴	0,88	1 380	не сорбируется	
	5	1,96		0,49	910		
	6	1,54		0,23	780		
	7	0,99		0,03	—		
	8	0,22		—	—		
Cr ³⁺	6	0,41	>10 ⁴	0,37	8 355	0,29	819
	7	0,36		0,31	7 920	0,27	1 093
	8	0,24		0,40	6 797	0,34	2 023

Таблица 5 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на гидрогелях ОГ железа (III), циркония (IV). Размерность: $A_{\text{max}} = [\text{моль-центров/г}]$; $K = [\text{л/моль}]$

Катион ОГ	pH _{ос}	среда						
		без фона		0,5 M NaCl		0,167 M Na ₂ SO ₄		
		$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	
Fe ³⁺	4	1,93	>10 ⁴	2,56	>10 ⁴	1,59	>10 ⁴	
	5	1,60		1,68	>10 ⁴	1,33		
	6	1,06	8 770	1,38	8 750	1,08	8 391	
	7	1,26	1 164	1,36	5 721	0,89	7 212	
	8	0,66	1 426	—	—	—	—	
Zr ⁴⁺	4	1,86	>10 ⁴	2,87	>10 ⁴	1,04	1 040	
	5	1,59		2,27		1,05	945	
	6	1,18		1,63		0,70	481	
	7	0,91		1,22		6 089	0,46	460
	8	0,83		5 956		—	—	—

Данные по сорбции арсенат-ионов показывают, что величины A для арсенат-ионов на феррогелях значительно выше, чем фосфат-ионов в тех же условиях. Особенно хорошо арсенат-ионы сорбируются из растворов с щелочной реакцией среды. Для разных значений pH_{ос} (4, 6, 9 и 11) при равных $C_{\text{исх}}$ наблюдается: $A_4 \leq A_6 < A_9 \leq A_{11}$, что совершенно проти-

воположно полученному для фосфат-ионов. Как и в случае фосфат-ионов, присутствие большого избытка хлорид- и сульфат-ионов не влияет на величину сорбции арсената. Видно, природа сорбируемых анионов оказывает большое влияние на механизм сорбции. Фосфат- и арсенат-ионы представляют собой анионы трехосновных кислот фосфорной и мышьяковой, соответственно, и являются аналогами. Несмотря на то, что заряд аниона и его склонность к протонированию в обоих случаях почти одинаковы, все же наблюдалась заметная разница в поведении этих двух анионов при сорбции на ОГ. Вероятно, причиной такой разницы является значительно большая поляризуемость арсенат-ионов. Эти два аналога способны сорбироваться во всем изученном диапазоне pH_{∞} .

В отличие от фосфат- и арсенат-ионов, анионы цианидных комплексов железа сорбируются на гидрогелях ОГ только в области положительного заряда их поверхности. Они образуют, предположительно, внешнесферные сорбционные комплексы (ВШСК), поскольку стерические факторы не могут допустить непосредственного приближения таких больших гидратированных ионов к поверхности. Поведение $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов в процессе сорбции сильно различается, особенно в отношении к ионному фону. Различия в поведении анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ объясняется, исходя из величины их зарядов и радиусов.

Из экспериментального материала следует, что не только анионы ведут себя по-разному в процессе сорбции, но и ОГ по-разному относятся к ним. В этой главе уделено особое внимание поведению изученных гидрогелей ОГ в процессе сорбции. Все сорбенты были исследованы в одинаковых условиях, приведенных выше. ОГ железа (III) и циркония (IV) ведут себя вполне аналогично по отношению к фосфат- и арсенат-ионам, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионам в системах без фона и в хлоридных системах, а поведение ОГ хрома (III) резко отличается от поведения двух других по отношению ко всем анионам. Ранее уже отмечалось, что хромогель как сорбент имеет значительные отличия от ферро- и цирконогелей. Прежде всего, это касается скорости установления сорбционного псевдоравновесия. На хромогелях скорость установления сорбционного псевдоравновесия на порядок величины ниже, чем на ферро- и цирконогелях, хотя удельная поверхность хромогеля значительно выше: 930 м²/г против 585 и 420 для ферро- и цирконогелей. Время установления псевдоравновесия сорбции фосфат-ионов на гидроферро- и гидроцирконогелях составляет 5÷10 минут при 20±2°C, а на хромогелях достигает 24 часов в присутствии фоновых электролитов при температуре 50°C. В то же время для арсенат-иона, хоть он и является аналогом фосфата, не наблюдается разницы в скорости установления псевдоравновесия для всех трех ОГ, τ_p составляет 5÷10 мин при 20±2°C. Скорость установления сорбционного равновесия для ферроцианид-ионов значительно меньше, чем для фосфат-

и арсенат-ионов даже на ферро- и цирконогелях. Для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов τ_p на ферро- и цирконогелях повышается до 2 часов при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Присутствие ионного фона увеличивает τ_p для сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на хромогелях до 96 часов, а на феррогелях – до 24 часов; для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов – до 3÷4 дней при $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Изотермы сорбции при 50°C , где A выражена в моль/г, принадлежат к 2L или 2H типу (таблица 2) и удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. В отличие от ферро- и цирконогелей, признаков образования второго сорбционного слоя не наблюдается. Из таблицы 3 видно, что при близких величинах pH_{oc} (12 и 13) величины A_{max} для фосфат-ионов на хромогеле выше, а K значительно ниже, чем для цирконо- и особенно феррогеля, т.е. фосфат-ионы как-будто обладают меньшим сродством к хромогелям, чем к ферро- и цирконогелям. Для иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ наблюдается обратная картина (таблица 4): значения A_{max} и K для сорбции на гидрохромогелях значительно выше, чем для сорбции данного аниона на ферро- и цирконогелях при тех же pH_{oc} . Разная скорость и характер сорбции анионов на гелях ОГ объясняется не столько разной величиной доступной для сорбции $S_{\text{уд}}$, сколько химическими свойствами этой поверхности.

Таким образом, хромгель может быть назван значительно более сорбционно активным по отношению к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: сорбция на хромогеле с pH_{oc} 6 соответствует сорбции на ферро- и цирконогелях с pH_{oc} 4. Особенности поведения ферро-, цирконо- и хромогелей в процессах сорбции анионов объясняются с точки зрения лабильности (инертности) поверхностных аквакомплексов образующих ОГ металлов, скорости установления сорбционного равновесия и природы СК.

Обсуждаются данные, которые показывают, как взаимосвязаны число занятых сорбатом СЦ, концентрация сорбата и концентрация сорбента. При постоянных $C_{\text{исх}}$ сорбата (фосфат-ионов) величина A следующим образом зависит от pH_{oc} и исходной концентрации сорбента ($C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$): увеличение $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ приводит к повышению извлечения сорбата, но при этом величина A , как в ммоль/г, так и в ммоль-центр/г, существенно не возрастает, так как сорбат распределяется на все большем количестве сорбента. Увеличение $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ расширяет пределы полного извлечения. Увеличение $C_{\text{исх}}$ сорбата при постоянной $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$, во всех случаях приводит к некоторому повышению величины A при всех pH_{oc} и $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$, что является проявлением ЗДМ. Однако число СЦ на поверхности феррогеля ограничено и не превышает 3,7 ммоль-центр/г (в условиях отсутствия ионного фона). С увеличением pH_{oc} ($\text{pH}_{\text{суп}}$) величина A , выраженная в ммоль/г сильно уменьшается, тогда как A , выраженная в ммоль-центр/г уменьшается менее значительно, так как фосфат-ионы по мере увеличения pH за-

нимают все большее количество СЦ. В области pH_{∞} 6–10 величина A является приблизительно постоянной или наблюдается слабо выраженный максимум.

Поведение ксерогелей ОГ железа (III) и циркония (IV) в процессах сорбции фосфат- и арсенат-ионов подобно поведению соответствующих гидрогелей. Формы изотерм и зависимости сорбции от pH_{∞} остаются подобными соответствующим гидрогелям, а различаются только величины сорбции, которые приблизительно в 1,5 раза ниже, чем у гидрогелей. С ксерохромогелем дело обстоит иначе: различаются не только формы изотерм, поскольку появляются признаки образования 2-го слоя, но также изменяется время установления сорбционного псевдоравновесия: оно сокращается с 7 до 2 суток при $20 \pm 2^\circ C$. Величина сорбции, как и в случае ксероферро- и ксероцирконогелей, уменьшается в 1,5 раза. Сравнение свойств ксерогелей показывает, что у хромоксерогелей плотность ρ на 20–30 % ниже, чем у ферроксерогелей, суммарный объем пор $V_{\Sigma} \sim$ в 3 раза, а объем микропор $V_m \sim$ в 2 раза превышают те же значения для ферроксерогелей. $V_{\Sigma} + V_m$ у хромоксерогелей достигает $1,9 \text{ см}^3/\text{г}$. Возможно, такая высокая пористость способствует ускорению процесса сорбции.

Как выше было отмечено, по изменению $pH_{ТНЗ}$ можно судить об изменениях кислотно-основных свойств поверхности оксигидроксида. Сорбция гидрофосфат-ионов приводит в случае всех трех гелей к существенному повышению $pH_{ТНЗ}$ в среде 0,5 М NaCl и к относительно небольшим изменениям в среде 1,0 М NaCl, а сорбция дигидроарсенат-ионов, напротив, к существенному снижению $pH_{ТНЗ}$. Несмотря на то, что фосфат- и арсенат-ионы являются очень близкими аналогами, они по-разному влияют на свойства поверхности. Вероятно, имеет большое значение то, что мы имели дело с дважды протонированным арсенатом, но с монопротонированным фосфатом. Дигидроарсенат вносит на поверхность значительно меньший отрицательный заряд, и сам менее склонен присоединять протоны, чем гидрофосфат, и, возможно, склонен диссоциировать с отщеплением протонов ($K_a = 10^{-7}$), в результате чего сорбированный дигидроарсенат подкисляет поверхность. Выдержка в среде электролита при нагревании приводит для гелей с сорбированным гидрофосфат-ионом к незначительному снижению $pH_{ТНЗ}$ при обеих концентрациях фонового электролита. Для гелей с сорбированным дигидроарсенат-ионом аналогичная выдержка в подавляющем большинстве случаев приводит к некоторому повышению $pH_{ТНЗ}$. Хромгель во всех случаях с сорбированными анионами или без них реагирует на обработку электролитами слабо. Это согласуется с ранее полученными данными о том, что хромгель, при обработке растворами электролитов сохраняет состав $Cr(OH)_3$, и кислотно-основные свойства его почти не изменяются. Было показано, что сорбиро-

ванные дигидроарсенат- и гидрофосфат-ионы стабилизируют кислотно-основные свойства поверхности.

В заключение главы 3 дается обобщение всех полученных данных и закономерностей сорбции исследуемых анионов на гидрогелях ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV). Используя данные об удельных поверхностях и величинах предельной сорбции, полученные в данной работе по фосфат-, и арсенат-ионам для гидрогелей ОГ железа (III), циркония (IV) и хрома (III) рассчитали удельное содержание СЦ. Удельное содержание СЦ, способных сорбировать фосфат, составляет для феррогеля – 3,60; для цирконогеля – 5,00; для хромогеля – 3,37 nm^{-2} .

Цианидные комплексы железа сорбируются только на положительно заряженной поверхности, что говорит о доминирующей роли электростатического фактора в сорбции устойчивых анионов. При этом сорбция обоих анионов, по-видимому, не является ионным обменом на ОН-группах, т.к. изменение рН при сорбции не соответствует тому, которое должно быть при ионном обмене. В связи с этим мы предлагаем простую схему электростатической сорбции цианокомплексов железа в диффузной части ДЭС на границе слоев Гельмгольца и Гуи, или, во втором или третьем слое ДЭС согласно 4-х слойной модели. Поскольку цианокомплексы железа способны сорбироваться только на положительно заряженной поверхности, следовательно, они неспособны использовать те СЦ, которые используют фосфат- или арсенат-ионы. Число СЦ, используемое комплексным анионам $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ для феррогелей в системах без фона составляет $(0,3 \div 1,6) \cdot 10^{-3}$, в зависимости от pH_{oc} ; для цирконогелей в тех же условиях $(0,2 \div 2,3) \cdot 10^{-3}$; для хромогелей – $(0,7 \div 1,2) \cdot 10^{-3}$. Число СЦ для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на феррогеле составляет $(0,6 \div 1,9) \cdot 10^{-3}$; для цирконогелей – $(0,8 \div 1,9) \cdot 10^{-3}$.

Проведенное исследование позволило сформулировать принципы подхода к выбору условий извлечения изученных анионов и условий, при которых можно избежать их сорбции:

1. Глубокое сорбционное извлечение фосфат- и арсенат-ионов (со степенью извлечения $\geq 99\%$) возможно в области концентраций этих анионов от 2 до 7 ммоль/л в зависимости от условий приготовления сорбента или наличия ионной среды, при таком соотношении концентраций сорбата и сорбента, когда величина сорбции аниона не будет превышать 1 ммоль/г.
2. Наиболее эффективное извлечение фосфат- и арсенат-ионов гидрогелями достигается, если pH_{oc} гидрогеля находится в области 4-6; продолжительность операции извлечения не превышает 60 мин.
3. Присутствие солевого фона, содержащего катионы щелочных металлов, хлорид- и сульфат-ионы не препятствуют извлечению.

4. Практически полное извлечение гексацианоферрат (II, III)-ионов из водных растворов достигается при концентрации ионов, не превышающей 1 ммоль/л.
5. Наиболее эффективное извлечение гексацианоферрат (II, III)-ионов достигается, если pH_{oc} гидрогеля находится в области 4-6.
6. Сульфатный фон препятствует сорбции $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов.
7. Если целью является избежание сорбции вышеуказанных ионов, то следует заметить, что полностью избежать сорбции фосфат- и арсенат-ионов, по-видимому, не возможно; уменьшить сорбцию можно сильным повышением pH среды. Сорбция гексацианоферрат (II, III)-ионов полностью прекращается при pH среды больше 9.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована и описана статика сорбции фосфат- и арсенат-ионов и комплексных гексацианоферрат (II, III)-ионов из водных растворов аморфными гидрогелями железа (III), хрома (III) и циркония (IV) в зависимости от условий получения сорбента и характеристик раствора сорбата.
2. Установлено, что сорбционная емкость гидрогелей аморфных ОГ на 1-3 порядка превышает емкость соответствующих кристаллических сорбентов, а скорость установления сорбционного псевдоравновесия для аморфных ОГ железа (III) и циркония (IV) значительно выше, чем для кристаллических ОГ.
3. Установлено, что изотермы сорбции изученных ионов на гидратированных аморфных ОГ описываются уравнением Ленгмюра; рассчитаны величины максимальной сорбции и константы K уравнения Ленгмюра.
4. Получены экспериментальные доказательства того, что фосфат- и арсенат-ионы образуют внутрисферные сорбционные комплексы, гексацианоферрат (II, III)-ионы, напротив, внешнесферные сорбционные комплексы, а именно: сорбция фосфат- и арсенат-ионов не препятствует присутствию Cl^- и SO_4^{2-} -ионов, они сорбируются во всем изученном интервале pH и не десорбируются с поверхности растворами электролитов, тогда как гексацианоферрат (II, III)-ионы сорбируются только в области положительного заряда поверхности, величины их сорбции резко снижены в присутствии Cl^- и SO_4^{2-} -ионов, и они практически полностью десорбируются с поверхности растворами электролитов.
5. Сформулированы принципы подхода к выбору условий извлечения изученных анионов, которые заключаются в том, что найдены оптимальные условия глубокого извлечения в отношении концентраций сорбата, сорбента, ионного фона и pH среды.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Печенюк, С.И. Адсорбция фосфат-ионов на поверхности феррогелей / С.И. Печенюк, Ю.П. Исаева // Жур. физ. химии. – 2002. – Т. 76, – №9, – С. 1652–1656.
2. Печенюк, С.И. Оценка удельного содержания и природы сорбционных центров оксигидроксидов железа (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // Изв. РАН. Серия хим. 2005. – №8. – С. 1736–1741.
3. Печенюк, С.И. Сравнительные данные о свойствах гидро- и ксерогелей оксигидроксидов железа (III) и хрома (III) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Ю.В. Иванов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – Вып. 3(24). – С. 62–66.
4. Печенюк, С.И. Пористость некоторых ксерогелей оксигидроксидов железа (III), хрома (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Ю.В. Иванов // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51. – №2. – С. 233–236.
5. Печенюк, С.И. Сорбция ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ из водных растворов на поверхности оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // Жур. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – №10 – С. 1902–1907.
6. Семушина, Ю.П. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов железа (III), циркония (IV) и хрома (III) / Ю.П. Семушина, С.И. Печенюк // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – №7(62). – С. 244–247.
7. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe (III), Zr (IV) и Cr (III) из водных растворов электролитов / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // Жур. физ. химии. – 2007. – Т. 81. – №8. – С. 1473–1478.
8. Печенюк, С.И., О природе сорбционных центров гидрогелей оксигидроксидов Fe (III) и Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // II Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии»: сб. науч. тр. – Томск, 2003. – С. 62–66.
9. Печенюк, С.И. Новые направления исследования гелей (2001-2005 гг.) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, В.В. Семушин, В.Н. Наконечный, Л.Ф. Кузьмич // Наука и развитие техносферы Заполярья: сб. науч. тр. – Апатиты, 2005. – С. 118–121.
10. Печенюк, С.И. Адсорбция фосфат-ионов на поверхности феррогелей / С.И. Печенюк, Ю.П. Исаева // VIII Всероссийского Симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу: тез. докладов. – Москва, – 2001. – С. 91.
11. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов оксигидроксидами железа (III) из водно-солевых сред / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // Научная конференция ИХТРЭМС КНЦ РАН: тез. докладов. – Апатиты, – 2003. – С. 138–139.

12. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов оксигидроксидами железа (III) из водно-солевых сред / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // I Международный форум «Аналитика и Аналитики»: тез. докладов. – Воронеж, – 2003. – С. 110.
13. Pechenyuk, S.I. Iron (III), chromium (III) and zirconium (IV) xerogels as porous solids / S.I. Pechenyuk, Yu.P. Semushina // The European Ceramic Society «Nanoparticles, nanostructures & nanocomposites»: Topical Meeting – Saint-Petersburg, Russia, – 2004. – P. 64.
14. Печенюк, С.И. Сорбция ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докладов. – Москва, – 2005. – С. 77.
15. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат- и арсенат-ионов из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докладов. – Москва, – 2005. – С. 76.
16. Печенюк, С.И. Изучение сорбции на гидрогелях оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV), Ti (III), Al (III) и In (III) / С.И. Печенюк, Семушина Ю.П. // X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докладов. – Москва, – 2005. – С. 75.
17. Печенюк, С.И. Сорбция анионов свежесаженными оксигидроксидами Fe (III), Zr (IV) и Cr (III) / С.И. Печенюк, Семушина Ю.П. // X международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии»: тез. докладов. – Москва, – 2006. – С. 146.

Отпечатано в типографии ООО «КазМ», г. Апатиты,
ул. Ферсмана, 17а, тел. (81555) 7-73-29
www.km-print.ru

Заказ № 4062. Тираж 100 экз.