

В. В. РАЧИНСКИЙ, Л. А. ЖУКОВА, В. С. ЧИКОВ

К ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОГО СООСАЖДЕНИЯ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 21 IV 1972)

Процессы соосаждения ионов известны давно и в аналитической химии, и в химической технологии, однако теория этих процессов и их практическое применение продолжают оставаться важными и интересными задачами современной химии. Соосаждение в одних случаях является злом (загрязнение и потери ценных веществ), в других случаях соосаждение можно использовать как ценный препаративный, технологический прием концентрирования, очистки и разделения веществ. Как и любой другой процесс гетерогенного распределения, процесс соосаждения можно осуществлять и в статических, и в динамических условиях.

Мы хотим обратить внимание на перспективность динамического соосаждения для концентрирования, очистки и разделения смесей веществ. В сущности, здесь мы имеем дело с еще одной новой разновидностью осадочной хроматографии. Нами начата разработка теории динамического соосаждения на основе общей теории динамики сорбции и хроматографии⁽¹⁾.

Основные предельные закономерности динамического соосаждения могут быть предсказаны на базе равновесной теории динамики сорбции. При этом мы исходим из широкого толкования понятия сорбции как процесса гетерогенного, межфазного распределения компонентов. В простейшем случае соосаждения равновалентных ионов статика соосаждения ионов может быть описана следующим уравнением изотермы соосаждения (по Гендерсону и Кречеку):

$$x / (a - x) = D[y / (b - y)], \quad (1)$$

где a и b — масса микро- и макрокомпонентов в системе соответственно, x и y — масса микро- и макрокомпонентов в осадке (сорбенте) соответственно, D — коэффициент соосаждения, характеризующий избирательность соосаждения (сорбции).

Введем величины распределительных отношений для ионов микро- и макрокомпонентов

$$h_a = (a - x) / x, \quad h_b = (b - y) / y. \quad (2)$$

Тогда уравнение (1) можно записать в виде

$$D = h_b / h_a. \quad (3)$$

Пусть имеется колонка носителя, в которой находится ион-осадитель, и в колонку вводится раствор, содержащий смесь осаждаемого иона-макрокомпонента и соосаждаемого иона-микрокомпонента. Осадок будет выполнять роль сорбента для микрокомпонента. При этом микрокомпонент, согласно изотерме соосаждения (1), будет сорбироваться по типу линейной изотермы сорбции.

В условиях равновесной динамики сорбции (соосаждения) каждый из ионов-компонентов будет распределяться между фазами осадка и раствора в соответствии с их распределительными отношениями h_a и h_b . Скорости движения фронтов сорбции для микро- и макрокомпонентов будут соот-

ветственно (1):

$$v_a = uh_a / (1 + h_a), \quad v_b = uh_b / (1 + h_b), \quad (4)$$

где u — линейная скорость потока раствора внутри колонки.

В зависимости от значения коэффициента соосаждения D могут быть следующие случаи:

$$D > 1, \quad h_b > h_a, \quad v_b > v_a; \quad (5)$$

$$D = 1, \quad h_b = h_a, \quad v_b = v_a; \quad (6)$$

$$D < 1, \quad h_b < h_a, \quad v_b < v_a. \quad (7)$$

Очевидно, что разделение компонентов возможно только при условии, что $v_b \neq v_a$, т. е. при $D \neq 1$.

Случай $D > 1$ и $D = 1$ демонстрируются на рис. 1*. При $D > 1$ микрокомпонент концентрируется на входе в колонку и макрокомпонент частично очищается от микрокомпонента. Чем больше величина D , тем больше степень этой очистки. Для предельного случая равновесной динамики сорбции можно легко рассчитать верхний предел коэффициента очистки

$$\alpha = (v_b - v_a) / v_b = [1 - (1 + h_b) / (1 + h_a) D]. \quad (8)$$

При $h_b \ll 1$ (труднорастворимый осадок), согласно (3), также и $h_a \ll 1$. Тогда

$$\alpha \approx 1 - (1/D). \quad (9)$$

При $D \gg 1$ можно получить высокую степень очистки макрокомпонента от микрокомпонента. При $D = 1$ имеем общий фронт макро- и микрокомпонентов — разделение не происходит.

Несколько сложнее случай $D < 1$. Так как в этом случае $v_a > v_b$, то микрокомпонент должен «проскочить» сквозь зону осадка макрокомпонента. При равновесной динамике сорбции это будет мгновенный проскок с момента начала процесса динамического соосаждения. Но при таком проскоке микрокомпонент попадает в область колонки, где нет осадка и, следовательно, нет сорбции. Это должно привести к мгновенному изменению скорости движения фронта. Должна появиться другая скорость v_a' , которая может быть рассчитана на основе баланса вещества микрокомпонента. Этот баланс вещества схематически показан на рис. 1 (заштрихованная площадь).

Уравнение баланса массы микрокомпонента будет

$$n_a^0 ut = v_b t (n_a^0 + N_a^0) + (v_a' - v_b) t n_a', \quad (10)$$

где n_a^0 и N_a^0 — линейные концентрации микрокомпонента в растворе и в осадке соответственно.

Из уравнения (10) имеем

$$v_a' = u[1 - D / (1 + h_b)]. \quad (11)$$

При образовании труднорастворимых осадков $h_b \ll 1$

$$v_a' \approx u(1 - D). \quad (12)$$

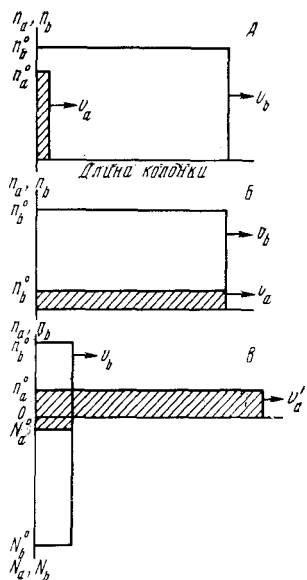


Рис. 1. Схемы хроматографического распределения макро- и микрокомпонентов при динамическом соосаждении. А — при $D > 1$, В — $D = 1$, В — $D < 1$

* x — длина колонки, n_a и n_b — линейные концентрации микро- и макрокомпонент в растворе, N_a и N_b — то же в сорбенте.

II, наконец, при $D \ll 1$ (практическое отсутствие соосаждения)

$$v_a' \approx u. \quad (13)$$

Таким образом, при $D < 1$ можно осуществить очистку микрокомпонента от макрокомпонента.

Верхний предел коэффициента выхода чистого микрокомпонента будет

$$\alpha = \frac{v_a' - v_b}{u} = 1 - \frac{D + h_b}{1 + h_b}. \quad (14)$$

При $h_b \ll 1$ имеем:

$$\alpha \approx 1 - (D + h_b). \quad (15)$$

При $D \ll 1$ и $h_b \ll 1$ коэффициент α близок к 1, т. е. можно получить высокую степень очистки микро- от макрокомпонента.

В реальных условиях процесс динамического соосаждения, конечно, будет иметь неравновесный характер. Однако не представляет труда распространить уже готовые решения неравновесной динамики сорбции на неравновесное динамическое соосаждение. Для неравновесной осадочно-ионной сорбции иона макрокомпонента можно использовать решения, приведенные в работах (², ³). Поскольку ион-микрокомпонент соосаждается по типу линейной изотермы сорбции (распределения), то для расчетов необходимо использовать теорию неравновесной фронтальной динамики сорбции при линейной изотерме сорбции (⁴). Примеры разделения ионов методом динамического соосаждения приведены в работах (⁴, ⁵).

Приведенная схема теоретического анализа динамического соосаждения может быть применена к любым другим аналогичным процессам, когда нужно разделять смеси веществ, находящихся в макро- и микроконцентрациях.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
21 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, «Наука», 1964. ² В. В. Рачинский, А. А. Лурье, Изв. ТСХА, № 4, 198 (1964). ³ А. А. Лурье, В. В. Рачинский, там же, № 4, 179 (1966). ⁴ В. В. Рачинский, В. С. Чиков, там же, № 6, 201 (1971). ⁵ В. С. Чиков, Кандидатская диссертация, ТСХА, 1971.