

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, Ю. А. АФАНАСЬЕВ, А. И. РЯБИННИ,
В. П. ЕРЕМИН, Н. Б. ЗЕРНЯКОВА

**ПРИЛОЖЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
К СОРБЦИОННЫМ ПРОЦЕССАМ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ
 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Zr}(\text{OH})_4$**

Процессы распределения веществ в многокомпонентных двухфазных системах, в том числе и процессы сорбционного распределения, чрезвычайно сложны, особенно в области высоких концентраций компонентов. Поэтому выявление закономерностей, управляющих такими процессами, до сих пор остается чисто эмпирической задачей. При решении данной задачи определяющее значение имеет выбор метода, феноменологического пути, с помощью которого можно получать максимально возможное количество информации с минимальными затратами труда. Среди практикуемых методов изучения процессов распределения веществ в гетерогенных системах указанным требованиям лучше всего удовлетворяет физико-химический анализ в сочетании с методом лучей как средством построения диаграмм состояния (¹). Физико-химический анализ нашел широкое применение при изучении кристаллизационных, экстракционных и ионообменных систем. Причем два последних типа систем с помощью этого метода интенсивно изучались последние 10—15 лет и результаты были весьма плодотворные (в сравнительно короткий срок было получено огромное количество ценной информации относительно небольшим коллективом исследователей (²)).

Однако к настоящему времени физико-химический анализ и метод лучей не нашли приложения в исследованиях практически и теоретически важного типа систем, содержащих неорганические сорбенты. Внедрение физико-химического анализа в практику исследования указанного типа систем тем более необходимо, что закономерности сорбции веществ неорганическими сорбентами представляются наиболее сложными в систематически наименее изученными.

В данной работе показана плодотворность и целесообразность приложения одного из вариантов физико-химического анализа, предложенного А. В. Николаевым для изучения экстракционных и ионообменных систем (²), к изучению сложных сорбционных систем на примере системы $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Zr}(\text{OH})_4$. В соответствии с этим сорбционная система изучена с помощью метода лучей путем построения и анализа диаграмм сорбционного распределения H_3BO_3 и MgCl_2 между их водным раствором и гидроокисью циркония и диаграммы сорбционного разделения В и Mg. По аналогии с экстракционными и ионообменными диаграммами четырехкомпонентных систем данные сорбционные диаграммы распределения и разделения изображаются на плоскости. Введено понятие лучей сорбции, которое аналогично понятиям лучей экстракции и ионного обмена (²).

Методика эксперимента. Растворы борной кислоты и хлорида магния заданной концентрации объемом 10—15 мл помещали в пробирки с притертыми пробками. Вносили заданные количества гранулированной гидроокиси циркония, полученной методом замораживания. Гидроокись циркония брали в количествах 50—500 г/л раствора. Содержимое пробирок встряхивали при 25°С до установления равновесия (в течение 3 час.).

После отстаивания в жидкой фазе определяли содержание бора и магния. Бор титровали потенциометрически раствором NaOH в присутствии маннита. Магний определяли комплексонометрически. Содержание В и Mg в твердой фазе рассчитывали по разности. Коэффициенты распределения H_3BO_3 (D_B) и $MgCl_2$ (D_{Mg}) рассчитывали как отношение концентраций веществ в твердой фазе (г/г сорбента) к концентрации в водной фазе (г/г раствора). Коэффициент разделения β рассчитывали как D_B/D_{Mg} .

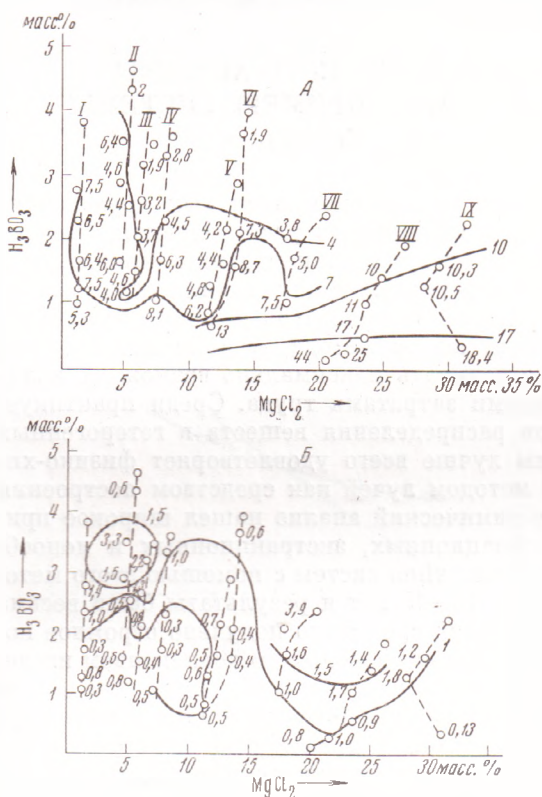


Рис. 1. Диаграмма распределения H_3BO_3 (А) и $MgCl_2$ (Б) и лучи сорбции (I–IX). Цифры – величины D_B и D_{Mg}

H_3BO_3 и $MgCl_2$. На диаграмме можно четко выделить две области: область максимального извлечения, ограничиваемую изолинией $D_B=10$, и область минимального извлечения с $D_B<4$. Взаимное положение этих областей свидетельствует о том, что увеличение концентрации $MgCl_2$ способствует сорбции бора. Область минимального извлечения характеризуется высокими концентрациями бора и средними концентрациями магния (5–18 масс. % $MgCl_2$). Минимальная величина $D_B=2$, максимальная – 44.

Диаграмма сорбции $MgCl_2$ представлена на рис. 1Б. Ход изолиний, имеющих значения $D_{Mg}=0,5; 1,0$ и $1,5$, и положение отдельных точек свидетельствует о сложной зависимости величины сорбции от состава водной фазы. Отмечено две области максимальной сорбции $MgCl_2$ ($D_{Mg}\geq 1,5$): при высоких концентрациях H_3BO_3 и сравнительно небольших концентрациях $MgCl_2$ (1–6 масс. %) и при высоких концентрациях $MgCl_2$ и относительно малых (0,5–1,5 масс. %) концентрациях H_3BO_3 . Максимальная величина D_{Mg} составляет 3,3–3,9, минимальная – 0,13.

Диаграмма разделения H_3BO_3 и $MgCl_2$ показана на рис. 2, откуда видно, что практически во всем поле составов водной фазы происходит разде-

лучи сорбции и диаграммы. Цифровые данные представлены в табл. 1. Лучи сорбции строились путем проведения серии сорбций из одного и того же исходного раствора при разном отношении фаз и по своему физическому смыслу представляют реальный путь изменения состава водной фазы в процессе многоступенчатой сорбции. Лучи I–V прямолинейны (рис. 1А), а угол их наклона к оси концентраций $MgCl_2$ свидетельствует о преимущественном извлечении борной кислоты. При концентрациях $MgCl_2$ выше 12 масс. % либо весь луч, либо отдельные его участки приобретают нелинейный характер (лучи VI–IX).

На рис. 1А представлена диаграмма сорбции борной кислоты в виде серии изолиний $D_B=4; 7; 10$ и 17 и отдельных точек. Как видно из хода изолиний, величина сорбции бора находится в сложной зависимости от концентраций

ление бора и магния. На диаграмме четко выделяется область малого разделения компонентов, ограничиваемая изолинией с $\beta=6$, которая располагается в верхней части диаграммы (высокие концентрации H_3BO_3). Максимальное разделение наблюдается при высоких концентрациях MgCl_2 и низких концентрациях H_3BO_3 (изолинии с $\beta \geq 50$). Коэффициент разделения достигает величины 142 (луч IX). Минимальное значение $\beta=2$.

Таким образом, применение метода лучей, не требующего сохранения постоянства равновесной концентрации одного из двух сорбирующихся компонентов в серии опытов, привело к уменьшению трудоемкости получения каждой экспериментальной точки и позволило,

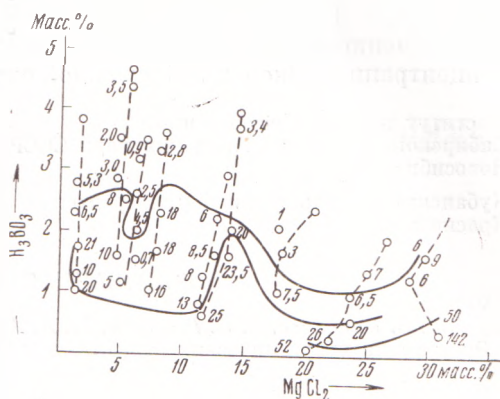


Рис. 2. Диаграмма разделения борной кислоты и хлорида магния. Цифры – величины β

Таблица 1

Навеска сорбента, г	Равновесная концентрация, г/г раствора		D_B	D_{Mg}	β	Навеска сорбента, г	Равновесная концентрация, г/г раствора		D_B	D_{Mg}	β
	H_3BO_3	$MgCl_2$					H_3BO_3	$MgCl_2$			
Луч I. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0384, $MgCl_2$ 0,0176											
0,5	0,0280	0,0164	7,5	1,4	5,3	1,0	0,0233	0,0159	6,5	1,0	6,5
2,0	0,0169	0,0165	6,4	0,30	21,4	3,0	0,0118	0,0141	7,5	0,78	9,6
3,0	0,0118	0,0141	7,5	0,78	9,6	5,0	0,0106	0,0153	5,3	0,26	20,4
5,0	0,0106	0,0153	5,3	0,26	20,4	Луч VI. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0402, $MgCl_2$ 0,1440					
Луч II. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0465, $MgCl_2$ 0,0573						0,5	0,0371	0,1410	1,9	0,6	3,4
0,5	0,0437	0,0562	2,0	0,57	3,5	2,0	0,0215	0,1380	7,3	0,4	20,3
1,0	0,0351	0,0478	6,4	3,3	2,0	3,0	0,0158	0,1340	8,7	0,4	23
2,0	0,0293	0,0480	4,65	1,6	3,0	5,0	0,0082	0,1120	13	0,5	26
3,0	0,0255	0,0522	4,4	0,5	8,1	Луч VII. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0240, $MgCl_2$ 0,2020					
5,0	0,0161	0,0483	6,0	0,6	10	0,5	0,0208	0,1750	3,8	3,9	1,0
Луч III. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0346, $MgCl_2$ 0,0700						1,0	0,0170	0,1800	5,0	1,6	3,1
0,5	0,0319	0,0637	1,9	2,2	0,9	2,0	0,0106	0,1750	7,5	1,0	7,5
1,0	0,0266	0,0624	3,2	1,3	2,5	Луч VIII. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0189, $MgCl_2$ 0,2620					
2,0	0,0205	0,0609	3,7	0,8	4,5	0,5	0,0135	0,2500	10	1,4	7,1
3,0	0,0151	0,0597	4,6	0,4	10,7	1,0	0,0101	0,2350	11	1,7	6,5
5,0	0,0120	0,0511	4,0	0,8	4,9	2,0	0,0051	0,2360	16,9	0,8	20
Луч IV. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0363, $MgCl_2$ 0,0830						3,0	0,0027	0,2170	25	0,97	25,7
0,5	0,0335	0,0801	2,8	1,0	2,8	5,0	0,0010	0,2020	44	0,8	53
2,0	0,0233	0,0801	4,5	0,25	18	Луч IX. Исходная концентрация H_3BO_3 0,0232, $MgCl_2$ 0,3150					
3,0	0,0168	0,0784	6,3	0,3	18	0,5	0,0167	0,2960	10,3	1,2	8,6
5,0	0,0103	0,0720	8,1	0,5	16	1,0	0,0130	0,2830	10,5	1,8	5,8
						3,0	0,0044	0,3080	18,4	0,13	142

Примечание. Объем водной фазы для лучей II, IV, VI — 15 мл, для остальных лучей — 10 мл.

имея около 40 точек, подробно описать распределение и разделение двух одновременно сорбирующихся компонентов в весьма широком диапазоне концентраций даже в такой сложной системе, каковой является изученная.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
5 XI 1973

Кубанский государственный университет
Краснодар

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Николаев, А. И. Рябинин, Ю. А. Афанасьев, Радиохимия, т. 8, 4, 421 (1966).
- ² Экстракция неорганических веществ, под ред. А. В. Николаева, Новосибирск, 1970.