

УДК 541.1+543

ТЕОРИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО СООСАЖДЕНИЯ

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

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

При динамическом осаждении смесей ионов, т. е. при их разделении методом осадочной хроматографии, образование хроматографических зон осадков в той или иной степени сопровождается соосаждением ионов. Этот процесс в динамических условиях, или динамическое соосаждение, как физическое явление впервые начат изучаться нами [6—8].

Следует отметить, что несмотря на высокую эффективность метода осадочной хроматографии в отношении полноты и чистоты разделения, при предъявлении более высоких требований к чистоте продуктов разделения знание закономерностей динамического соосаждения, несомненно, будет играть все большую роль. Кроме того, динамическое соосаждение как явление предложено нами практически использовать в качестве новой разновидности хроматографии для разделения смесей ионов [6—8].

При разделении смесей ионов методом осадочной хроматографии соосаждение является сопутствующим отрицательным фактором, снижающим эффективность разделения. Однако это же явление динамического соосаждения можно с успехом использовать для эффективного разделения ионов. Именно такое его использование будет предметом нашего обсуждения.

Рассмотрим классический вариант процесса соосаждения — соосаждение ионов макро- и микрокомпонентов в условиях, когда произведение активностей для микрокомпонента не достигается и получается твердый раствор микрокомпонента в составе осадка, образованного ионом-макрокомпонентом и ионом-осадителем. В этом случае будет происходить динамическое осаждение иона-макрокомпонента и образующийся осадок будет выполнять роль сорбента для иона-микрокомпонента или микрокомпонентов, если в составе исходного раствора содержится смесь ионов-микрокомпонентов.

Естественно, и в статических, и в динамических условиях микрокомпонент не может практически влиять на осаждение макрокомпонента, тогда как осаждение макрокомпонента влияет на соосаждение микрокомпонента. От свойств макро- и микрокомпонентов и условий их соосаждения зависят распределительное отношение и избирательность соосаждения микрокомпонента.

В динамических условиях действуют законы динамики сорбции [4]. В соответствии с законом Вильсона фронты зон макро- и микрокомпонентов будут перемещаться со скоростью, зависящей только от их распределительных отношений. При различии этих распределительных отношений должен наблюдаться эффект разделения макро- и микрокомпонентов. При наличии в исходном растворе смеси микрокомпонентов последние будут сорбироваться (соосаждаться) осадком независимо друг от друга, как и в обычной молекулярной или ионообменной хро-

матографии. При этом имеется в виду, что изотермы соосаждения микрокомпонентов линейны. Согласно теории хроматографии [4], различие распределительных отношений ионов-микрокомпонентов является необходимым и достаточным условием для их хроматографического разделения.

Динамическое соосаждение ионов имеет одно важное преимущество перед статическим соосаждением. Исходя из общей теории динамики сорбции [4] в зоне сорбционного равновесия (или квазиравновесия) концентрация сорбируемого вещества равна его исходной, входной концентрации. В соответствии с этим общим законом и при динамическом соосаждении концентрации макро- и микрокомпонентов в растворе в зоне равновесия (насыщения) будут равны их исходным концентрациям. Состав раствора в колонке в зоне равновесия (насыщения) будет таким же, как и состав исходного раствора. Таким образом, динамическое соосаждение происходит в условиях постоянства исходного состава раствора, в частности, в условиях постоянства заданных рН и ионной силы раствора. Это преимущество открывает новые экспериментальные возможности в исследовании процессов соосаждения при различных заданных условиях.

Нам не удалось обнаружить работ, в которых в теоретическом или практическом плане изучались бы процессы динамического соосаждения. Некоторое косвенное отношение к динамическому соосаждению имеет сообщение А. И. Рябикина и Е. А. Лазаревой [9], посвященное динамической сорбции урана на колонках катионита с осажденной гидроокисью железа, а также работа Лизера и Хилда [11], в которой колонки сульфатов стронция, кальция и бария использовали в качестве сорбентов-ионитов для ионообменной сорбции микроколичеств стронция (стронций-90).

Равновесное динамическое соосаждение

Основные предельные закономерности динамического соосаждения могут быть предсказаны на базе равновесной теории динамики сорбции [4]. Будем пользоваться выражениями распределительных отношений для микро- и макрокомпонентов соответственно в форме

$$h_a = n_a^0/N_a^0, \quad h_b = n_b^0/N_b^0, \quad (1)$$

где n_a^0 — равновесная линейная концентрация микрокомпонента в составе раствора; N_a^0 — равновесная линейная концентрация микрокомпонента в составе осадка; n_b^0 и N_b^0 — аналогичные концентрации для макрокомпонента.

Тогда коэффициент избирательности соосаждения будет выражаться следующим соотношением:

$$D = h_b/h_a. \quad (2)$$

Предположим, что микрокомпонент соосаждается (сорбируется) по типу линейной изотермы, а макрокомпонент по типу простейшей изотермы осаждения [3].

В условиях равновесной динамики 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 определяются согласно закону Вильсона:

$$v_a = u h_a / (1 + h_a); \quad v_b = u h_b / (1 + h_b). \quad (3)$$

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

$$D > 1, \quad h_b > h_a, \quad v_b > v_a; \quad (4)$$

размытия фронтов) коэффициента выхода чистого микрокомпонента будет иметь следующий вид:

$$\alpha = \frac{v'_a - v_a}{u} = 1 - \frac{D - h_b}{1 + h_b}. \quad (13)$$

При $h_b \ll 1$

$$\alpha \approx 1 - (D + h_b). \quad (14)$$

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

Из теории равновесного динамического соосаждения вытекают новые экспериментальные возможности в исследовании процессов соосаждения в зависимости от различных условий. Например, по скорости движения фронтов микро- и макрокомпонентов можно при заданных начальных условиях определять величины распределительных отношений, а затем и величину коэффициента избирательности соосаждения:

$$h_a = v_a / (u - v_a), \quad h_b = v_b / (u - v_b), \quad (15)$$

$$D = [v_b(u - v_a)] / [v_a(u - v_b)]. \quad (16)$$

Таким образом, подобно другим видам динамики сорбции динамическое осаждение и соосаждение открывают новые возможности в разработке динамических методов определения термодинамических и других констант, характеризующих эти процессы.

Динамическое соосаждение при действии факторов размытия фронтов

В реальных условиях процесс динамического соосаждения будет ослабляться различными возмущающими кинетическими и гидродинамическими эффектами, приводящими к размытию фронтов динамики сорбции. Для учета этих эффектов можно использовать уже известные решения теории динамики сорбции, учитывающей кинетику сорбции и квазидиффузионные эффекты продольного переноса ($D^* \neq 0$) [14]. При этом нужно иметь в виду, что динамическое соосаждение микрокомпонента будет происходить в режиме динамики сорбции при линейной изотерме, а динамическое осаждение макрокомпонента — в режиме динамики сорбции при выпуклой изотерме, т. е. в режиме образования и переноса стационарного фронта [4].

Для описания фронта динамики соосаждения микрокомпонента могут быть использованы известные приближенные решения теории динамики сорбции при линейной изотерме [1, 4, 10].

Положим, что коэффициент избирательности соосаждения $D > 1$. Если размытие фронта микрокомпонента обусловлено кинетикой соосаждения (неравновесная динамика сорбции), то фронт микрокомпонента может быть приближенно описан уравнением

$$x = v_a t + 2\omega \psi [h_a u^2 t / \beta_a (1 + h_a)^3]^{1/2}, \quad (17)$$

где β_a — эффективная константа кинетики соосаждения; ω — аргумент интеграла Крампа

$$\Phi(\omega) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\omega e^{-\omega^2} d\omega. \quad (18)$$

Величина ω есть функция относительной концентрации $\varphi = n_a/n_a^0$ для точек фронта и определяется из уравнения

$$\varphi = 0,5[1 - \Phi(\omega)]. \quad (19)$$

В интервале $\varphi \approx 0,1 \div 0,9$ приближенное решение (17) с ошибкой не более 5% описывает профиль фронта сорбируемого компонента.

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

$$D<1, h_b<h_a, v_b<v_a. \quad (6)$$

Разделение компонентов возможно только при $v_b \neq v_a$, т. е. при $D \neq 1$.

Случаи $D > 1$ и $D = 1$ показаны схематически на рисунке. 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 равновесного динамического соосаждения можно легко рассчитать верхний предел коэффициента очистки:

$$\alpha = (v_b - v_a) / v_b = 1 - [(1 + h_b) / (1 + h_a) D]. \quad (7)$$

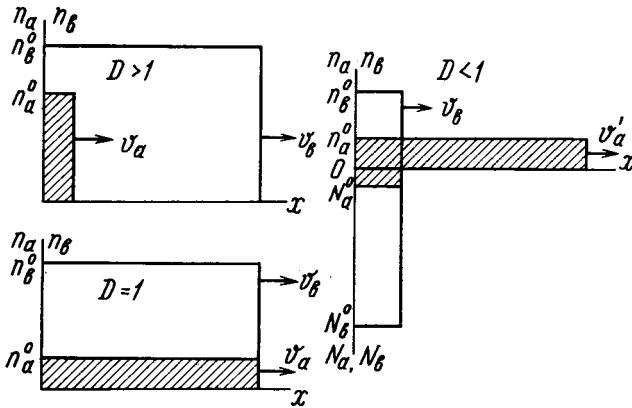


Схема динамического соосаждения макро- и микрокомпонентов при $D > 1$, $D = 1$ и $D < 1$.

x — длина колонки; n_a и n_b — линейные концентрации микро- и макрокомпонентов в растворе; N_a и N_b — то же в сорбенте-осадке.

При $h_b \ll 1$, согласно (4), $h_a \ll 1$. Тогда из (7) получим

$$\alpha = 1 - (1/D). \quad (8)$$

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

Несколько сложнее случай $D < 1$. Так как при этом $v_a > v_b$, микрокомпонент должен «проскочить» сквозь зону осадка микрокомпонента. При равновесном динамическом соосаждении это будет мгновенный проскок с момента начала динамического соосаждения. Но при таком проскоке микрокомпонент попадает в область колонки, где нет осадка и, следовательно, нет сорбции — соосаждения. Это должно привести к мгновенному изменению скорости движения фронта. Должна появиться другая скорость v'_a , которая может быть рассчитана на основе баланса массы микрокомпонента. Этот баланс массы схематически показан на рисунке.

Уравнение баланса массы микрокомпонента:

$$n_a^0 u t = v_b t (n_a^0 + N_b^0) + (v'_a - v_a) t n_a^0. \quad (9)$$

Из (9) имеем

$$v'_a = u [1 - D(1 + h_b)]. \quad (10)$$

При $h_b \ll 1$,

$$v'_a \approx u(1 - D). \quad (11)$$

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

$$v'_a \approx u. \quad (12)$$

Таким образом, при $D < 1$ можно осуществить очистку микрокомпонента от макрокомпонента. Верхний предел (без учета эффектов

Если главным фактором размытия фронта является квазидиффузионный продольный перенос, то профиль фронта с той же точностью может быть описан приближенным уравнением

$$x = v_a t + 2\omega_\varphi \sqrt{D^* [h_a / (1 + h_a)] t}, \quad (20)$$

где D^* — квазидиффузионный коэффициент продольного переноса, учитывающий по совокупности все эффекты продольного переноса — молекулярную диффузию, гидродинамическую дисперсию скоростей потока в порах колонки и др.

Как видно из (17) и (20), фронт динамического соосаждения микрокомпонента будет размываться и ширина фронта должна увеличиваться пропорционально \sqrt{t} .

$$\delta_x \sim \sqrt{t}. \quad (21)$$

Для уравнений (17) и (20) эффективной концентрационной точкой фронта, относительно которой происходит размытие фронта, является точка $\varphi = 0,5$ (точка половинной концентрации). Для нее $\omega_{0,5} = 0$, и поэтому, согласно (17) и (20), — это единственная точка фронта, перемещающаяся по закону Вильсона с постоянной скоростью $v_a = u h_a / (1 + h_a)$.

Итак, при $D > 1$ должна наблюдаться следующая картина: вдоль колонки будет перемещаться стационарный фронт динамического осаждения макрокомпонента, к этому фронту будет постепенно приближаться фронт динамического соосаждения микрокомпонента. Несложный расчет позволяет дать оценку времени, при котором заданная концентрационная точка фронта микрокомпонента достигнет заданную концентрационную точку фронта макрокомпонента.

Уравнение стационарного фронта макрокомпонента запишем в общем виде [4]:

$$x = v_b t + z(\varphi), \quad (22)$$

где $z(\varphi)$ — функция размытия фронта.

Уравнение расширяющегося фронта микрокомпонента также запишем в общем виде:

$$x = v_a t + \omega_\varphi K \sqrt{t}, \quad (23)$$

где K определяется по (17) или (20).

Возьмем заданную концентрацию для обоих фронтов φ_i (например, в области φ , близких к $\varphi = 0$, передняя часть фронта). При совпадении координат x для φ_i правые части в (22) и (23) должны быть равны:

$$v_b t + z(\varphi_i) = v_a t + \omega(\varphi_i) K \sqrt{t}, \quad (24)$$

откуда искомое время совмещения концентрационных точек двух фронтов будет:

$$t_{\text{совм}} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{4B}, \quad (25)$$

где $A = (v_b - v_a)^2$, $B = z(v_b - v_a)$, $C = z^2$.

Непрекращающееся расширение фронта микрокомпонента — неблагоприятный фактор. Он уменьшает реальную эффективность разделения микро- и макрокомпонентов методом динамического соосаждения. Однако при $D \gg 1$, т. е. при $v_a \ll v_b$, очевидно, можно получить достаточно эффективное разделение компонентов.

При $D < 1$, как уже отмечалось, должен происходить проскок микрокомпонента через осадок в область колонки, где он не должен соосаждаться (сорбироваться). При отсутствии сорбции вещества в колонке пористого материала, согласно теории динамики сорбции [2, 4,

5], должен распространяться размывающийся фронт, который приближенно может быть описан уравнением типа (20)

$$x = v_a' t + 2\omega_{\varphi} \sqrt{D^* t}. \quad (26)$$

Здесь также будет соблюдаться закон Радушкевича ($\delta_x \sim \sqrt{t}$).

Если при $D > 1$ передняя точка фронта микрокомпонента «догоняла» переднюю точку фронта макрокомпонента, то при $D < 1$ задняя точка фронта микрокомпонента ($\varphi \rightarrow 1$) вследствие замедления в движении будет «настигаться» такой же точкой фронта макрокомпонента.

Расчет времени совмещения координат этих точек может быть проведен по той же схеме, как и при $D > 1$ — см. (24) и (25):

$$A = (v_a' - v_b')^2, B = -z(v_a' - v_b') - \omega^2 k^2, C = z^2, K = 2\omega \sqrt{D^*}.$$

Непрекращающееся размытие фронта микрокомпонента и в этом случае ($D < 1$) — неблагоприятный фактор. Однако при $D \ll 1$ метод динамического соосаждения может дать достаточно эффективное частичное отделение микрокомпонента от макрокомпонента.

Изложенные здесь теоретические расчеты имеют общее значение для хроматографического разделения микро- и макрокомпонентов независимо от вида хроматографии — это общие закономерности хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рачинский В. В. Теория динамики ионообменной сорбции и хроматографии. II. Неравновесная динамика сорбции равновалентных ионов. «Изв. ТСХА», 1961, № 3, с. 177—194. — 2. Рачинский В. В., Цзя Да-лин, Чистова Е. Д. Исследование динамики переноса солей в пористых средах. «Изв. ТСХА», 1962, № 2, с. 165—182. — 3. Рачинский В. В., Лурье А. А. Изотерма осаждения. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 6, с. 1365—1368. — 4. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. — 5. Рачинский В. В., Ленский Л. А. Исследование динамики переноса воды в почвогрунтах с применением трития. «Изв. ТСХА», 1966, № 3, с. 107—116. — 6. Рачинский В. В., Жукова Л. А. Динамическое соосаждение. В сб.: Ионный обмен и хроматография. Изд. ВГУ, Воронеж, 1971, с. 50—51. — 7. Ра-

чинский В. В., Чиков В. С. Соосаждение микроколичеств стронция силикатом кальция в динамических условиях. «Изв. ТСХА», 1971, вып. 6, с. 201—203. — 8. Рачинский В. В., Жукова Л. А., Чиков В. С. К теории динамического соосаждения. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 152—154. — 9. Рябинин А. И., Лазарева Е. А. Исследование динамической сорбции урана смесью гидроокиси железа и катнонита. «Журн. анал. хим.», 1970, т. 25, № 2, с. 2377—2381. — 10. Тодес О. М., Рачинский В. В. Теория динамики ионного обмена. III. Динамика и кинетика ионного обмена при линейной изотерме. «Журн. физ. хим.», 1956, т. 30, № 2, с. 407—416. — 11. Lieser K. H., Hild W. Radioisotopic in the physical sciences and industry. Conf. Proc. Copenhagen 6—17 sept., 1960, IAE. Vienna, 1962, vol. 3, p. 337—349.

Статья поступила 17 декабря 1976 г.

SUMMARY

The phenomenon of dynamic cosedimentation and the conditions of its realization are described. It is suggested to use the phenomenon of dynamic cosedimentation as a base of a new variety of sedimentation chromatography for concentration of ions-microcomponents, differentiation of micro- and macrocomponents, refining of macrocomponents from microcomponents.

On the base of general theory of sorption and chromatography dynamics, the theory of dynamic cosedimentation has been developed. The main chromatographic effects of dynamic cosedimentation are forecasted; they are: dependence of dynamic distributions of micro- and macrocomponents on the selectivity of cosedimentation, on the efficiency of longitudinal frontolysis etc.

It has been shown that dynamic cosedimentation may be used to advantage in the development of dynamic methods of determining thermodynamic and other constants which characterize these processes.