

8. Организация предпринимательской деятельности. Учебное пособие (под ред. А.С.Пелиха), Ростов на Дону, «Март», 2002.
9. Райзберг Б.А. Основы бизнеса. Москва, 1995.
10. Ричмен Д. и др. Современный бизнес. Москва, 1995.

УДК 631.6:54

## **ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ВИТИСНЮВАЛЬНОЇ ІОНООБМІННОЇ ХРОМАТОГРАМИ**

**О.М.КИЯНОВСЬКИЙ** – к.х.н., доцент, Херсонський ДАУ

**Постановка проблеми.** Теорія витиснювальної динаміки сорбції розроблена недостатньо, хоча вона має велике практичне значення для препаративного розділення суміші речовин. До цих пір, в основному, розглядалася теорія стаціонарної стадії витиснювальної іонообмінної динаміки сорбції.

Раніше [1,2,5] нами була почата розробка теорія формування витиснювальних хроматограм. Сформульвані в [1,5] загальні закономірності формування витиснювальних хроматограм можуть бути покладені в основу вивчення витиснювальної іонообмінної сорбції.

Слід відзначити, перш за все, що навіть фронтальна іонообмінна динаміка сорбції є різновидом витиснювальної динаміки сорбції. На відміну від молекулярної фронтальної динаміки сорбції в колонці іоніту вже міститься в сорбованому стані в простому випадку іон 1, і для отримання фронтальної хроматограми вводиться в колонку в режимі витиснення іон 2.

Відзначимо також, що в силу електронейтральності системи розчин-іоніт виконується еквівалентність іонного обміну. Якщо  $n$  і  $N$  – концентрації іонів відповідно в розчині і іоніті, то умова еквівалентності має вигляд:

$$\sum_{i=1}^j N_i = N_0 = const ;$$
$$\sum_{i=1}^j n_i = n_0 = const ,$$

де  $N_0$  – обмінна ємність іоніту;  
 $n_0$  – сума концентрацій іонів в розчині.

Зручно концентрації  $n$  і  $N$  виражати в мас-еквівалентах на одиницю довжини колони іоніту.

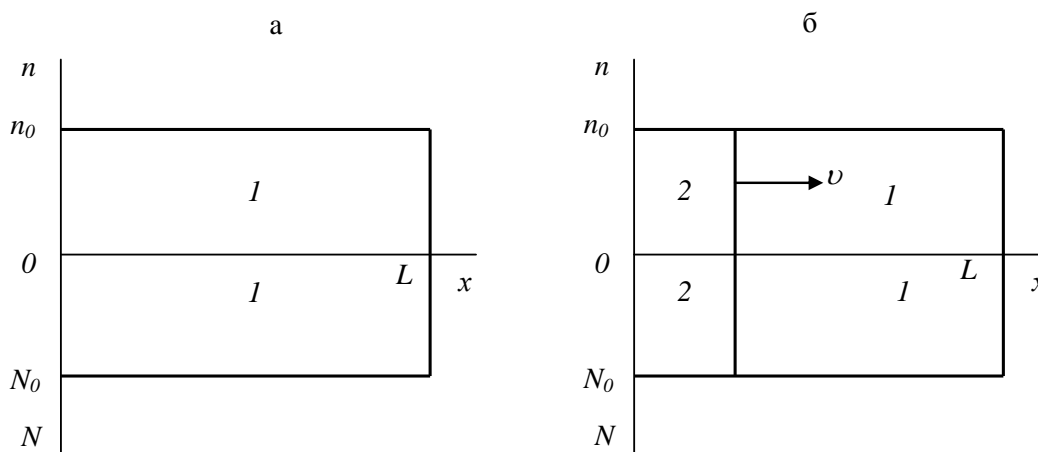
**Результати досліджень.** Найпростіше закономірності динаміки сорбції можна встановити при розгляді моделі процесу, при якому сорбційна рівновага встановлюється миттєво і відсутні всі чинники збурення фронту. Для опису реальних процесів слід ввести поправки на ефекти збурення.

У даному повідомленні дається теоретичне обґрунтування простих випадків витиснювальної іонообмінної динаміки сорбції.

*Випадок 1.* Початковий розподіл іона 1 в розчині і сорбенті показано на рисунку 1,а.

При введенні іона 2 із заданим початковим динамічним іонним відношенням  $h = \frac{n_0}{N_0}$  у колонці (рисунок 1,б) розповсюджуватиметься фронт іона 2 з швидкістю:

$$v = \frac{u \cdot h}{1 + h} \quad (1)$$



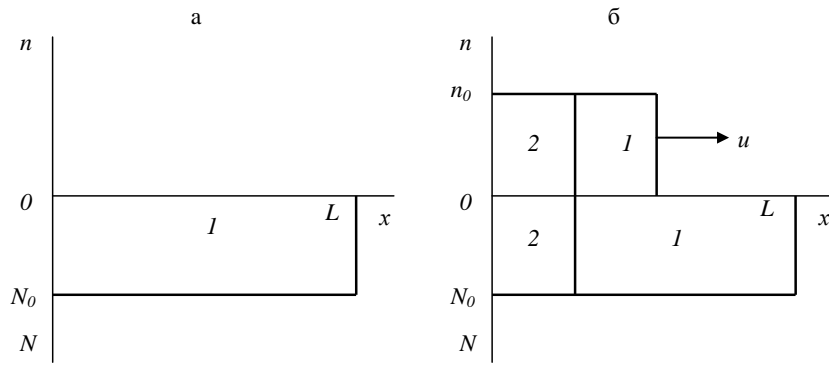
$x$  – координата відстані від входу в колонку;  $L$  – довжина колонки;  
 $n$  і  $N$  – лінійні концентрації іонів відповідно в розчині і в сорбенті;  
 $N_0$  – лінійна ємність поглинання іоніта;  $n_0$  – початкова лінійна концентрація іона 1 в розчині;  $v$  – швидкість руху фронту іона 2;  
 $u$  – швидкість потоку розчину в колонці; а – початковий стан іонів у колонці іоніта; б – розподіл іонів у колонці при витискуванні.

**Рисунок 1.** Процес витиснення іона 1 іоном 2. У порах іоніту знаходиться розчин іона 1

Іон 1 витиснятиметься з сорбірованого стану в рухому фазу – розчин, а його надлишок з колонки. Через еквівалентність іонного обміну маса іона 2 еквівалентна масі іона 1.

*Випадок 2.* Колонка іоніту насичена іоном 1 і промита розчинником для видалення розчину іона 1 з пір колонки; у колонку вводиться розчин іона 2 при заданому іонному відношенні. Початковий стан колонки представлений на рисунку 2,а. При введенні іона 2 в колонці з'явиться два фронти: фронт розчину іона 1, витиснюваного іоном 2 і фронт іона 2 (рисунок 2,б).

Перший фронт переміщатиметься із швидкістю потоку  $u$ , другий з швидкістю, визначуваною формулою (1), тобто відповідно до величини заданого іонного відношення.

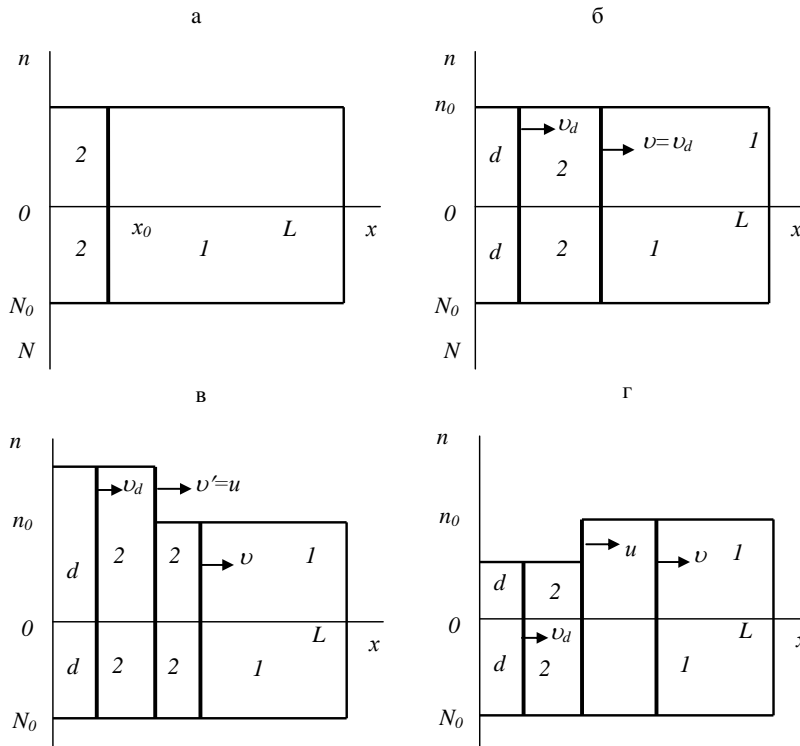


Позначення ті ж, що і на рисунку 1.

Рисунок 2. Процес витиснення іона 1 іоном 2. З опір іоніту видалений іон 1 промивкою колонки розчинником

Випадок 3. У колонку іоніту, насиченого іоном 1, вводиться порція іона 2 для утворення змішаної зони іонів 1 і 2, а потім третій іон, іон-витиснювач  $d$  при різних іонних відносинах (при різних концентраціях іона-витиснювача).

Початковий стан колонки іоніту характеризується умовами, схематично представленими на рисунку 2,а.



$x_0$  – початкова ширина зони іона 2;  $v_d$  – швидкість руху фронту іона-витиснювача; а – початковий стан колонки іоніту; б – динаміка витиснення при  $h_d = h$ ; в – іонне відношення  $h_d > h_n$ ; г – іонне відношення  $h_d < h_n$ .

Позначення ті ж, що і на рисунку 1 і 2.

Рисунок 3. Схеми витиснення іона 2 іоном-витиснювачем  $d$

Іонне (розподільне) відношення для витиснювача  $h_d = \frac{n^0 d}{N^0 d}$  дорівнює іонному відношенню іонів 1 і 2  $h_d = h$  і швидкості фронтів іона 2 і іона – витиснювача визначається за формулою (1). Якщо  $h_d \neq h$ , то в силу еквівалентності іонного обміну іонне відношення  $h_d$  нав'язується іону, що витисняється.

При  $h_d > h$  з'являється нова зона іона 2 з концентрацією  $n_{2}^0 = n_d^0$  і починається її переформування.

Концентрація іона 2 в розчині зростає, а в сорбенті залишається рівною  $N_0$ , швидкість переднього фронту  $v'$  визначається за балансом маси іона 2:

$$(v' - v_d)(n_d^0 + N_0) = (v' - v)(n_0 + N_0). \quad (2)$$

$$\text{Оскільки } v_a = \frac{uv_d^0}{(n_d^0 + N_d^0)}, \quad v = \frac{un_0}{(n_0 + N_0)}, \quad (3)$$

то із (2) і (3) слідує, що

$$v' = u, \quad (4)$$

тобто знов створений фронт переміщується із швидкістю потоку розчину в колонці, що і слід було чекати.

Ширина початкової зони іона 2 повинна зменшуватися зі швидкістю  $u-v$ , тому час формування нової зони іона 2 дорівнює

$$t = \frac{x_0}{(u-v)} = t_0 h, \quad (5)$$

де  $t_0$  – час утворення первинної зони іона 2 при тій же швидкості потоку  $u$ .

Якщо  $h_d < h$ , то процес витіснення відбувається по схемі, приведеній на рисунку 3 г, і в цьому випадку передній фронт переміщатиметься із швидкістю потоку  $u$ , а час формування нової зони іона 2 також визначатиметься по формулі (5).

І при  $h_d > h$ , і при  $h_d < h$  в момент зникнення первинної зони іона 2 швидкість фронту останнього миттєво змінюється і стає рівний швидкості іона витиснювача  $v_d$ . Одночасно іон 2 стає іоном-витиснювачем по відношенню до іона 1. З'явиться нова зона іона 1, передній фронт почне переміщатися із швидкістю потоку  $u$ , у деякий момент цей фронт дійде до виходу колонки.

**Висновки.** Усі відмічені закономірності обумовлені законами збереження маси речовини і заряду. Тому вони повинні виявлятися і при дії чинників обурення фронтів обміну іонів і можуть бути практично використані в іонообмінних технологіях.

Проведені теоретичні і експериментальні дослідження [3-5] підтверджують зроблені вище висновки.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:**

1. В.В.Рачинский, А.М.Кияновский К теории идеальной вытеснительной динамики сорбции одного вещества. Доклады АН СССР. – Т 208. – №6, 1973.
2. О.М.Кияновський Формування витиснювальної хроматограми однієї речовини за відсутністю факторів збурювання фронту. Таврійський науковий вісник, випуск 24, 2002. -с.226-229.
3. В.В.Рачинский, А.М.Кияновский Теория динамики ионного обмена. XIV. Формирование вытеснительных ионообменных хроматограмм. Ж.физ.химии, 47, 2855, 1973.
4. А.М.Кияновский, В.В.Рачинский Теория динамики ионного обмена. XX. Экспериментальное изучение формирования вытеснительных ионообменных хроматограмм. Ж. физ. химии, 50, 2830, 1976.
5. А.М.Кияновский, Канд.дис., М., 1971.