



Предисловие

Основная часть статей данного номера журнала посвящена теоретическим и практическим аспектам метода разделения электролитов “Acid Retardation” (AR), в котором не используются какие-либо вспомогательные химические реагенты помимо воды. В последнее время в русскоязычной литературе появились также названия метод «задерживания» и метод «удерживания» кислоты. Все эти названия, включающие слово «кислота», сегодня уже не отражают всех возможностей разделения с помощью нанопористых сред (ионитов гелевого типа и сверхсшитых полимеров). Они используются, скорее, по привычке, а также из уважения к первым авторам – Мелвину Хэтчу и Джону Диллону, молодым тогда сотрудникам компании Доу Кемикл, открывшим в 1962-1963 г.г. возможность необменного отделения кислот от их солей на равновесной солевой форме сильноосновного анионита.

Начиная с конца 70-х годов прошлого столетия, Канадская компания «Есо-Тес» стала выпускать и продавать небольшие установки АРУ (Acid Purification Units). С конца 80-х годов, благодаря работам замечательного химика и инженера Крейга Брауна, с которым мы имеем честь быть знакомыми, в этой же компании возникла известная промышленная технология и установки Rescoflo с использованием спрессованного под избыточным давлением мелкодисперсного анионита. Эта технология сегодня широко используется в промышленности.

Несмотря на такую уже состоявшуюся на практике биографию метода AR, интерес к нему сохраняется, он активно развивается, свидетельством чего являются публикуемые в данном номере журнала статьи российских специалистов. Эти работы представлены из всех научных групп, которые в нашей стране сегодня занимаются методом AR, каждая из этих групп заслуживает упоминания.

Н.Б. Ферাপонтов и его коллеги из лаборатории растворов и массопереноса химического факультета МГУ первыми в стране начали заниматься AR процессами, показали, что метод обладает более широкими возможностями безреагентного разделения, например, возможностями разделения солей, а также солей и щелочей, предложили двухфазную модель набухшего в воде сшитого полиэлектролита, привлекли внимание других исследователей к интересной теме.

Работы, проведенные в ИНЭОС РАН одним из авторов данного предисловия вместе с М.П. Цюрупой и другими коллегами из лаборатории стереохимии сорбционных процессов, показали широкие возможности разделения растворов электролитов на нейтральных сверхсшитых полистирольных сорбентах. Тем самым, как мы полагаем, изменились существовавшие ранее представления о методе, так как было

показано, что разделение не связано с функциональными группами ионообменных материалов, а определяется наноразмерной пористой структурой сшитых полимеров, в том числе, и гелевых ионитов. Был предложен механизм селективности, связанный с частичной эксклюзией крупных ионов, для которых недоступны поры малых размеров в сорбенте.

На физическом факультете МГУ группа Н. А. Тихонова в сотрудничестве со специалистами – химиками из ГЕОХИ РАН проводит теоретические исследования, а также работы по физико-химическому и математическому моделированию равновесия и динамики процессов разделения методом Acid Retardation на сильноосновных анионитах. Эти исследования базируются на развиваемых авторами новых подходах к расчетам коэффициентов активности и значений диэлектрической проницаемости в фазах раствора и ионита.

Другой из авторов данного предисловия вместе с А.Н. Крачак и другими сотрудниками из лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, помимо упомянутых совместных работ по моделированию, участвует также в исследованиях, проводимых вместе с коллегами из компании «НьюКем Текнолоджи», НИУИФ и других организаций. Цель этих исследований состоит в разработке актуальных для практики процессов разделения методом AR, в том числе, процессов извлечения РЗЭ из промышленной фосфорной кислоты с одновременной ее очисткой, а также переработки промышленных электролитов различного состава.

На кафедре аналитической химии Воронежского университета работает группа В.Ю. Хохлова, которая исследует возможности безреагентного разделения на ионитах, не апробированных ранее в AR-процессах. В последние годы эта группа опубликовала и доложила на конференциях о возможности эффективного разделения солей и кислот небольшой концентрации на гелевых и макропористых слабоосновных анионитах.

В Санкт-Петербурге, сначала в военно-медицинской академии, а затем в НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека небольшая группа под руководством Е. Б. Подгорной стала проводить работы по изучению возможностей использования метода AR в химико-аналитических целях.

Особо стоит отметить роль компании ООО «НьюКем Текнолоджи», которая не только стимулировала выход данного номера журнала. Компания сама организовала хорошую лабораторию, объединяет специалистов из различных организаций для решения серьезных практических задач, привлекает к методу внимание промышленных предприятий не только в России, но и в Казахстане и других странах СНГ. Группа авторов этой компании предложила новый способ оптимизации массообмена в AR-процессах, а именно, способ разделения в колоннах с двумя несмешивающимися жидкими фазами, запатентованный в России и других странах под названием «НьюКем метод». Будем надеяться, что вслед за «Есо-Тес» и другими западными фирмами, компания «НьюКем Текнолоджи» также добьется успехов в промышленном внедрении новых разработок, в первую очередь, в нашей стране и странах СНГ.

В представленном номере журнала несколько статей касаются механизма разделения электролитов в методе Acid Retardation. Данный номер явился таким образом уникальной дискуссионной площадкой для сопоставления существенно разных подходов к пониманию, описанию и моделированию процессов разделения. Выяснение причин проявляемой сорбентами селективности по отношению к движущимся вдоль колонки ионам чрезвычайно важно, так как понимание механизма разделения вооружает исследователя возможностью предсказывать результат хроматографического процесса в неизученных ранее смесях электролитов.

В статье М. П. Цюрупы с соавторами из успешного разделения различных смесей электролитов на нейтральных сверхсшитых полистирольных сорбентах, не содержащих каких бы то ни было ионогенных или полярных групп, делается вывод о чисто *ситовом* (эксклюзионном) механизме селективности. Авторы делают упор на возможность спонтанного концентрирования как быстро движущегося, так и запаздывающего компонентов смеси, что можно заранее оценить, сравнивая размеры гидратированных ионов и соотношение их концентраций. Другие работы рассматривают те или иные причины *задерживания* второго компонента бинарной смеси материалом сорбента. В статье Г.Б. Сидельникова и соавторов процесс моделируется с учетом всех возможных равновесных механизмов взаимодействия ионов с фазой сильноосновного анионита, включая молекулярную сорбцию ионных пар и недиссоциированных молекул кислоты, конкурентную сольватацию катионов в фазе сорбента, а также ионную эксклюзию. В статье А.М. Долгоносова развиваются представления о возможном неравновесном, кинетическом механизме разделения, сочетающимся также с эффектом эксклюзии некоторых ионов. Следующие две статьи, представленные Н. Б. Ферапонтовым с соавторами, посвящены исследованию возможностей безреагентного разделения смесей двух солей, щелочей и солей, а также других смесей на сильно- и слабокислотных катионитах и слабоосновных анионитах, а также на гидрофильных полимерных гелях с неионогенными функциональными группами, в частности, гелях сшитого поливинилового спирта или полиакриламида. Авторы исходят из соображений о наличии как минимум двух типов воды в гидрогеле и селективном распределении электролитов между внешним и внутригранульными растворами, предлагая более общий термин «экстракция гелями» вместо Acid Retardation.

Две статьи, представленные Воронежской группой, посвящены возможностям использования низкоосновных анионообменников в процессах, похожих на Acid Retardation. В статье Е.С. Трунаевой и соавторов исследована необменная сорбция аминокислот низкоосновными анионообменниками. Т.Н. Нефедова и соавторы представляют результаты исследования безреагентного разделения бинарных смесей: соляной кислоты и ее солей в разбавленных растворах.

Группа статей сотрудников компании «НьюКем Текнолоджи», ГЕОХИ РАН и других организаций посвящена возможностям использования метода AR для решения актуальных для практики задач.

В частности, статья Н.С. Бастрыкиной и соавторов описывает процессы извлечения РЗЭ из промышленной фосфорной кислоты. Одна из статей посвящена краткому описанию нового способа организации процессов разделения в колоннах с двумя жидкими фазами. Статья Е. Б. Подгорной и соавторов посвящена возможностям использования этого способа для решения задач пробоподготовки в инструментальном анализе.

Далее представлена группа статей, написанных сотрудниками Воронежского университета, среди которых статья Г.Ю. Орос продолжает тему необменной сорбции аминокислот на сульфокатионите. Статья В.Ф. Селеменова и соавторов посвящена весьма важной теме: явлению перенасыщения растворов аминокислот на ионитах в процессах их разделения. С темой перенасыщения сталкиваются или будут сталкиваться почти все исследователи, которые занимаются процессами АR-разделения сложных смесей, содержащих компоненты с ограниченной растворимостью. В таких процессах отделение кислоты от соли может приводить к перенасыщению или гидролизу соли с образованием коллоидных растворов или даже осадков. В статье Т.В. Елисеевой и соавторов продолжается рассмотрение темы разделения компонентов в растворах аминокислот, но уже с использованием альтернативного безреагентного метода, а именно, электродиализа с применением гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран. Наконец, статья С.Е. Цыплакова и соавторов посвящена проблеме выделения препаратов гумусовых кислот ионообменным методом.

Надеемся, что представленный номер журнала Сорбционные и хроматографические процессы привлечет внимание специалистов к промышленно важным прогрессивным безреагентным методам разделения и, в частности, к методу Acid Retardation.

В.А. Даванков, Р.Х. Хамизов