



УДК 541.012.3, 541.183

Математическое моделирование процесса разделения кислот и солей в растворе сорбционным методом "удерживания кислоты"

Сидельников Г.Б.¹, Тихонов Н.А.¹, Хамизов Р.Х.², Крачак А.Н.²

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

²Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

С использованием метода математического моделирования и экспериментальных результатов по разделению азотной кислоты и нитратов различных металлов из смешанных бинарных растворов на нитратной форме сильноосновного анионита проанализированы возможные механизмы возникновения эффекта удерживания кислоты на ионитах. Предложен метод расчета диэлектрической проницаемости и степени диссоциации электролита в фазе сорбента. Построена математическая модель, описывающая существующие экспериментальные результаты. Сделан анализ вклада различных факторов, определяющих изменение емкости сорбента по кислоте.

Ключевые слова: моделирование, эффект удерживания кислоты, разделение

Analysis of possible mechanisms of the effect of acid retardation is carried out with using the method of mathematical modeling and experimental results on the separation of nitric acid and nitrates of various metals from mixed binary solutions on the nitrate form of strong base anion resin. A method of calculating the dielectric constant and the degree of dissociation of the electrolyte in the sorbent phase is proposed. A mathematical model describing the existing experimental results is developed and the contribution of different factors into capacity toward acids is estimated.

Keywords: modeling, acid retention effect, the division

Введение

Метод разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионите в форме одноименного с электролитами аниона - метод "удерживания кислоты (Acid Retardation)" был открыт давно [1], но до сих пор привлекает внимание исследователей [2-4]. Процессы на его основе не требуют каких-либо реагентов помимо чистой воды для осуществления разделения компонентов в растворе. Однако метод долго не находил широкого применения, так как процессы на его основе характеризовались размытыми фронтами концентрационных профилей, что приводило к получению трудно утилизируемых смешанных растворов. В конце 80-х г.г. прошлого столетия был найден специальный способ проведения процессов под большим давлением, реализованный

в промышленности [5], а в последние годы - довольно простой способ [6,7] преодоления технологических проблем, что дало новый толчок к детальному исследованию процесса.

В работах [1-4] на качественном уровне рассмотрены различные физические механизмы эффекта удерживания кислоты, которые, в основном, сводились к трем предположениям: 1) возможна молекулярная сорбция кислот; 2) может иметь место эксклюзия (исключение из наноразмерных пор гелевого ионита или сверхсшитого сополимера) крупных гидратированных ионов, что, в свою очередь, провоцирует дополнительное проникновение кислот в сорбент из-за необходимости сохранения электронейтральности и механического равновесия [3]; 3) возможен механизм конкурентной сольватации проникающих в фазу ионита катионов молекулами воды и кислоты [4]. Экспериментально были обнаружены следующие эффекты [4]:

- с увеличением концентрации кислоты повышается удерживающая способность сорбционного материала;

- по сравнению с удерживанием кислоты из ее однокомпонентного раствора, наличие в нем еще и соли металла создает дополнительную емкость ионита по кислоте, которая повышается с увеличением заряда катиона металла и с уменьшением его кристаллохимического радиуса (увеличением радиуса гидратированного иона).

Эти факты требуют объяснения. С учетом того, что динамические процессы удерживания кислоты довольно сложные, необходимо использование математического моделирования для их описания.

Эксперимент

В работе использовали результаты, опубликованные в [4]. Были также проведены дополнительные эксперименты по разделению электролитов методом удерживания кислоты. Во всех случаях вначале осуществляли первый этап циклического процесса, который можно назвать стадией сорбции: через сорбционную колонку, заполненную сильноосновным анионитом АВ-17х8 в нитратной форме, в направлении снизу вверх пропускали концентрированный раствор, содержащий нитратную соль определенного металла и азотную кислоту до достижения равновесия, т.е. до уравнивания концентраций компонентов на входе и выходе. После этого проводили стадию десорбции: в колонку в противоположном направлении (сверху вниз) подавали чистую деионизированную воду. Экспериментальные данные представляют собой т.н. выходные кривые - зависимости концентраций компонентов на выходе из колонки от объема пропущенного раствора. Были получены и использованы три типа данных: выходные кривые для стадии сорбции из растворов азотной кислоты различной концентрации; кривые сорбции кислоты для бинарных растворов, содержащих азотную кислоту и нитратную соль какого-либо металла, и, наконец, выходные кривые для стадии десорбции компонентов водой.

Модель процесса

Для описания процесса используем "двухслойную" модель. Первый (внешний) слой - проточный и включает пространство (с общим объемом V_{ex}) в сорбционной колонке между гранулами сорбента. Второй слой - внутренний

(объемом \bar{V}_{in} , равным сумме объемов гранул), содержит волокна гелевого ионита, а также раствор, находящийся между ними в микро- и нанопорах сорбента. Внутренний слой содержит в себе как компоненты, находящиеся во внутреннем растворе сорбента в свободном виде, так и сорбированные компоненты. Очевидно, что для суммарного слоя сорбента в колонке объемом V_B и порозностью σ :

$$V_{ex} = \sigma \cdot V_B \text{ и } \bar{V}_{in} = (1 - \sigma)V_B.$$

Будем рассматривать три упомянутых выше механизма удерживания кислоты. Так как начальная форма анионита нитратная, и через него пропускаются растворы нитратных солей и азотной кислоты, то ионный обмен исключен из процесса.

Расчет степеней диссоциации кислоты и солей в слоях

Вначале построим модель для расчета соотношений концентраций молекул и ионов в растворах, а затем рассмотрим учет влияния матрицы сорбента во внутреннем слое.

Модель для одно- однозарядных электролитов в растворе

Воспользуемся подходом, описанным в [8]. Пусть растворением q_{-NO_3} молей вещества XNO_3 в воде получен раствор объема V_S . В растворе имеет место равновесие $X^+ + NO_3^- = XNO_3$, где X^+ и NO_3^- - свободные ионы, а XNO_3 - молекула или связанная ионная пара. Обозначим через q_X и q_{NO_3} числа молей соответствующих ионов. Воспользуемся следующим представлением: для ионов X^+ (H^+ и Me^+) объем раствора разделим на две энергетические зоны. Зона «взаимодействия» – зона образования комплексов - это совокупность малых объемов с центрами, в которых находятся ионы NO_3^- в свободном или связанном с X^+ виде. Обозначим сумму таких объемов вокруг N_A (число Авогадро) ионов NO_3^- , как v (л/Моль). Остальную часть раствора назовем «свободной» зоной. Будем считать, что средняя энергия ионов X^+ в зоне взаимодействия меньше, чем в «свободной» зоне на величину E . Обозначим безразмерную величину $-E/kT$ как U ($U > 0$).

Пусть концентрация ионов X^+ в «свободной» зоне будет c_X моль/л. Тогда их средняя концентрация в зоне «взаимодействия», в соответствии с распределением Больцмана, будет $c e^U$. Учитывая, что объем «свободной» зоны равен $(V_S - vq_{-NO_3})$, а зоны «взаимодействия» - vq_{-NO_3} , получаем:

$$q_X = c(V_S - vq_{-NO_3}), \quad q_{XNO_3} = c e^U vq_{-NO_3}, \quad q_{NO_3} = q_{NO_3^-} + q_{XNO_3}, \quad q_{NO_3^-} = q_X \quad (1)$$

Молярные концентрации компонентов: $c_X = q_X/V_S$, $C_{XNO_3} = q_{XNO_3}/V_S$. Из (1) получаются соотношения, определяющие зависимости между концентрациями молекулярных и ионных компонентов для азотной кислоты и нитратной соли в водном растворе.

$$C_{HNO_3} = \frac{\chi c_H v_H C_{-NO_3} e^{U_H}}{1 - v_H C_{-NO_3}}, \quad C_{MeNO_3} = \frac{\chi c_{Me} v_{Me} C_{-NO_3} e^{U_{Me}}}{1 - v_{Me} C_{-NO_3}} \quad (2),(3)$$

Здесь C_{XNO_3} - концентрация молекул, а c_X - концентрация катионов в растворе; $C_{-NO_3} = C_{HNO_3} + C_{MeNO_3} + c_{NO_3} \cdot \chi = e^{u_0}$ (для воды $\chi \approx 2$ [8]);

Безразмерная «энергия» U перехода иона X^+ из «свободной» зоны в зону «взаимодействия» состоит из двух частей: постоянной составляющей U_0 , соответствующей бесконечно разбавленному раствору, и функции от концентраций U . Ранее [8] было показано, что для любых концентраций ионов выражение для U имеет общий вид зависимости от ионной силы I (известный из теории электролитов), что позволяет записать для смешанного раствора кислоты и соли, диссоциирующих на однозарядные ионы:

$$U_x = -\frac{q(v_X)\sqrt{I}}{\lambda(v_X) + v_X\sqrt{I}} = -\frac{q(v_X)\sqrt{c'_H + c'_{Me}}}{\lambda(v_X) + v_X\sqrt{c'_H + c'_{Me}}} \quad (4)$$

где $c'_X = c_X / (1 - v_X C_{-NO_3})$ - концентрации компонентов в "свободной" зоне.

Значения функциональных коэффициентов q, λ в зависимости от v_X (для больших значений I) приведены в [8].

Эффективные объемы v_X определяются размерами гидратных оболочек ионов, которые уменьшаются с повышением концентрации электролитов в растворе, что согласно [9] влияет на концентрационные зависимости коэффициентов активности. Анализ таких зависимостей показывает, что эффективный объем удобно выражать в виде соотношения:

$$v_X = v_X(C_{-NO_3}, v_{0,X}) = v_{0,X} \left[1 + (v_{0,X} \cdot C_{-NO_3})^n \right]^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

где $v_{0,X}$ - постоянная, характеризующая вещество (сумма объемов в "зоне взаимодействия", приходящихся на 1 моль каждого из катионов X в бесконечно разбавленном растворе). Эмпирический параметр $n=3.7$, легко определяется сопоставлением результатов расчета со справочными данными по коэффициентам активности для однокомпонентных систем [10, т.3, стр.580-611].

Модель расчета диэлектрической проницаемости

Важной характеристикой раствора, связанной с наличием в нем зон взаимодействия, является диэлектрическая проницаемость. Для чистой воды обычно используется значение статической диэлектрической постоянной ($\epsilon_W = 78.4$ при 298 K), представляющей собой низкочастотный предел комплексной диэлектрической проницаемости [11]. Далее для простоты будем использовать понятие диэлектрическая проницаемость, имея в виду ее предельное значение. Значения соответствующего параметра (ϵ_S) для растворов зависят от концентрации электролитов. Для построения соответствующей функциональной зависимости используем подход, основанный на оценке масштабов взаимодействия. Рассмотрим две среды, соответствующие предельным состояниям воды в растворе: свободную воду и воду внутри гидратных оболочек ионов. Они характеризуются значениями ϵ_W и ϵ_G , соответственно. Нас интересует усредненная величина по некоторому объему. Проведем следующий модельный эксперимент: пусть сквозь столб раствора высотой L_S , пропускают электромагнитное излучение малой частоты. Весь его путь можно разделить на части, пройденные в воде и внутри гидратных оболочек:

$L_S = L_W + L_G$. Из соотношений: $\vartheta_i = L_i/T_i$, где $i = W, G, S$, а T_i - время движения в среде ($T_S = T_W + T_G$) следует:

$$\frac{\vartheta_W}{\vartheta_S} = 1 + \left(\frac{\vartheta_W}{\vartheta_G} - 1 \right) \frac{L_G}{L_S} = 1 + \left(\frac{\vartheta_W}{\vartheta_G} - 1 \right) \frac{V_G}{V_S} \quad (6)$$

где: где V_i суммарный объем соответствующей среды в "столбе" раствора.

Объемы, занимаемые гидратными оболочками, например, для вещества $MeNO_3$, можно записать так: $V_G = N_G (v_{Me} + v_{NO_3}) = N_A C V_S (v_{Me} + v_{NO_3})$, где N_G - число ионов в системе, C - молярная концентрация вещества, v_{Me}, v_{NO_3} - объемы гидратированных ионов. Учтем также, что скорости распространения электромагнитных волн в соответствующих средах зависят от их диэлектрической проницаемости: $\vartheta_i \sim 1/\sqrt{\epsilon_i}$. Тогда из (6) следует:

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon_W} = \left[1 - \left(1 - \sqrt{\frac{\epsilon_G}{\epsilon_W}} \right) C N_A (v_{Me} + v_{NO_3}) \right]^2 \quad (7)$$

Эта формула не теряет корректности при высоких значениях C , если учесть механизм насыщения, т.е. тот факт, что при увеличении концентрации электролита размеры гидратных оболочек уменьшаются.

На Рис. 1 приведены расчетные зависимости $\epsilon_S = f(C)$ для растворов $LiNO_3$ и $NaNO_3$ (кривые 1 и 2) в сопоставлении с экспериментальными данными, взятыми из работы [12]. В соответствии с [9,12] полагали, что внутри гидратной оболочки $\epsilon_G \approx 2$. Размеры гидратированных ионов брали из справочника. Как видно, формула (7) удовлетворительно описывает экспериментальные данные, что свидетельствует о корректности предложенной модели. Более сложным вопросом является рассмотрение зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации в системе содержащей зерна сорбента. Внутренности зерна рассматриваются как плотно упакованные волокна, расстояние между которыми порядка нескольких радиусов гидратных оболочек. В этом случае можно применить тот же подход, что и с водным раствором. Теперь в нашем рассмотрении появилось еще одно вещество - структуры волокон, все величины, имеющие к ним отношение, будем обозначать индексом F . Формула для определения усредненной диэлектрической проницаемости будет иметь следующий вид:

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon_W} = \left(1 - \left(1 - \sqrt{\frac{\epsilon_G}{\epsilon_W}} \right) C \left(1 - \frac{V_F}{V_S} \right) N_A (v_{Me} + v_{NO_3}) - \left(1 - \sqrt{\frac{\epsilon_F}{\epsilon_W}} \right) \frac{V_F}{V_S} \right)^2 \quad (6.3)$$

Значение относительной диэлектрической проницаемости в волокнах принимаем порядка 1. Сами структуры волокон занимают около половины объема всего зерна, $\frac{V_F}{V_S} = 0,5$.

Напоследок, нужно найти зависимость для системы с заряженными волокнами, например, анионита. Основа рассмотрения будет мало отличаться от предыдущего пункта, но теперь вблизи поверхности волокон могут находиться свободные ионы, которые также могут образовывать гидратные оболочки. Пусть число этих ионов остается постоянным вне зависимости от концентрации растворенного вещества:

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_W} = \left(1 - \left(1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_W}} \right) \left(1 - \frac{V_F}{V_S} \right) N_A \left[C(v_{Me} + v_{NO_3}) + C_{sorb} v_{sorb} \right] - \left(1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_W}} \right) \frac{V_F}{V_S} \right)^2. \quad (6.4)$$

Здесь C_{sorb} - концентрация ионов продуцированных заряженными стенками волокон сорбента, v_{sorb} - объем соответствующей гидратной оболочки, в случае анионита $v_{sorb} = v_{NO_3}$.

На Рис.1 показаны рассчитанные по формулам 6.2-6.4 зависимости усредненной диэлектрической проницаемости от концентрации раствора для различных случаев и имеющиеся экспериментальные данные [12]. Случай 1 соответствует водному раствору. Случай 2 показывает зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации компонента во внутреннем растворе зерен сорбента при условии, что на поверхности волокон нет заряженных функциональных групп. Наконец, случай 3 соответствует внутреннему раствору при наличии заряженных функциональных групп.

Модель для внутреннего слоя

На полимерных цепях матрицы анионита имеются фиксированные катионы (функциональные группы), с ними образует ионные пары или молекулы эквивалентное количество противоионов NO_3^- . Их среднюю концентрацию во внутреннем слое (емкость ионита, отнесенную к сумме объемов набухших гранул) обозначим как M_{sorb} , а эффективные объемы гидратных оболочек вокруг функциональных групп и противоионов - как v_{sorb} . Величина $v_{sorb} M_{sorb} \sim 0,3$ может быть оценена как отношение объема связанной воды к объему гранул анионита в чистом растворителе.

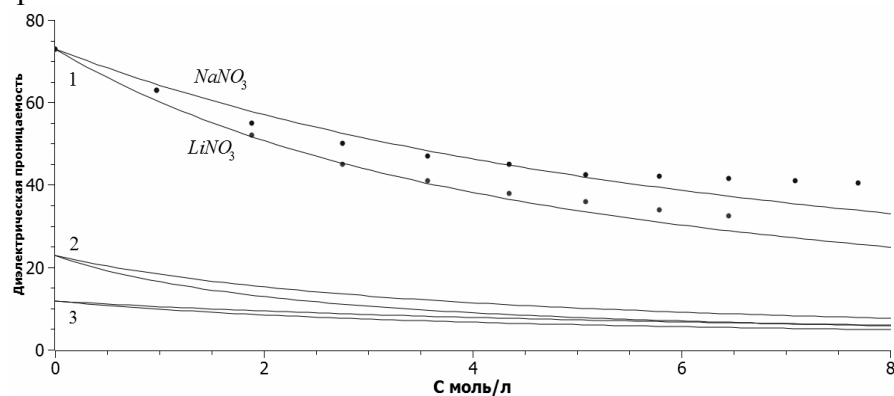


Рис. 1. Зависимость усредненной диэлектрической проницаемости растворителя от концентрации растворенной соли. 1-внешний раствор; 2,3- внутренний раствор в зерне сорбента при отсутствии (2) и наличии заряженных функциональных групп. Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные.

Кроме того, сами волокна сорбента занимают во внутреннем слое определенный объем, в который не могут проникнуть ни молекулы, ни ионы. Данные по степени набухания сильноосновных тетраметиламмониевых анионитов в нитратной форме [13,стр.31-54] показывают, что для анионита АВ-17х8 и его аналогов, сухая матрица занимает половину от всего объема набухших в воде гранул. Таким образом, доступный объем оставшейся части внутреннего слоя (объем внутреннего раствора)

равен $V_{in} \approx \bar{V}_{in} (1 - v_{sorb} M_{sorb})$. Заменяем системе (1) V_S на V_{in} . С учетом того, что потенциал взаимодействия между зарядами обратно пропорционален диэлектрической проницаемости, будем искать новый потенциал в виде $u = (u_0 + U) \frac{\epsilon_w}{\bar{\epsilon}_s}$. По аналогии с (2),(3) получим со всеми изменениями для внутреннего слоя:

$$M_{HNO_3} = \frac{(\chi E_H) \frac{\epsilon_w}{\bar{\epsilon}_s} m_H (v_H M_{-NO_3} + v_{sorb} M_{sorb})}{1 - v_H M_{-NO_3} - v_{sorb} M_{sorb}}, \quad (7)$$

$$M_{MeNO_3} = \frac{(\chi E_{Me}) \frac{\epsilon_w}{\bar{\epsilon}_s} m_{Me} (v_{Me} M_{-NO_3} + v_{sorb} M_{sorb})}{1 - v_{Me} M_{-NO_3} - v_{sorb} M_{sorb}}, \quad (8)$$

где m_X и M_{-NO_3} - концентрации катионов и суммарная концентрация сверхэквивалентных нитрат-содержащих ионов и молекул; $\bar{\epsilon}_s$ - средняя диэлектрическая проницаемость внутреннего раствора.

В качестве проверки полученных зависимостей было произведено сопоставление результатов, рассчитанных по формулам (7), (8), (6.2), с экспериментальными данными. На Рис.2 показана зависимость $pK = -\lg(m_{ион}^2 / M_{молек.}) = f(\epsilon)$ для азотной кислоты. Кривая, полученная с учетом концентрационных эффектов в фазе ионита, сопоставлена с кривой, построенной по справочным данным для pK азотной кислоты в органических растворителях с разными значениями ϵ [10, т.1., стр.948-958, т.3, стр.78-114]. Как видно, предложенная модель согласуется с тем, что зависимость $pK = f(\epsilon)$ является универсальной независимо от факторов, влияющих на изменение диэлектрической проницаемости.

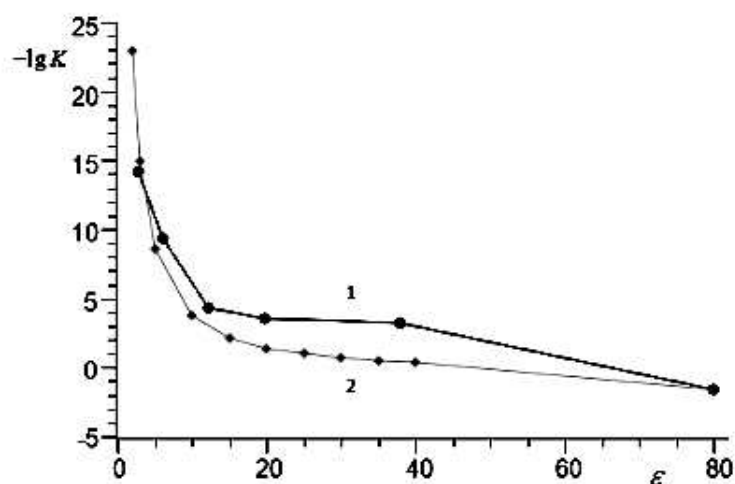


Рис. 2. Зависимости величины $-\lg K$ от диэлектрической проницаемости ϵ для азотной кислоты. 1- экспериментальные величины, 2 – расчетные данные

Учет различных механизмов удерживания кислоты

1. Молекулярная сорбция. Этот эффект можно определить отдельно, проводя сорбцию раствора, содержащего только азотную кислоту. Для описания процесса будем использовать изотермы Ленгмюра:

$$\bar{M}_{MeNO_3} = \frac{\omega S_{MeNO_3} M_{MeNO_3}}{Kw + S_{MeNO_3} M_{MeNO_3} + S_{HNO_3} M_{HNO_3}}, \bar{M}_{HNO_3} = \frac{\omega S_{HNO_3} M_{HNO_3}}{Kw + S_{MeNO_3} M_{MeNO_3} + S_{HNO_3} M_{HNO_3}} \quad (10),(11)$$

Здесь ω - емкость сорбента, S_{HNO_3} , S_{MeNO_3} , Kw - константы, характеризующие конкуренцию молекул кислоты, соли и воды

2. Эффект ионной эксклюзии. В сорбенте имеются нанопоры, в часть которых по стерическим соображениям не могут проникать гидратированные катионы металлов с большими радиусами, но могут проникать не очень большие анионы, например NO_3^- . В силу локальной электронейтральности последние будут удерживать около себя катионы малого размера. Это приводит к неравномерному распределению между слоями ("обогащению") малых пор протонами (ионами гидроксония). [3].

Изотерму процесса можно вывести из условий действующих масс и электронейтральности с учетом только ионных компонентов - H^+ , Me^+ , NO_3^- :

$$m_{NO_3} m_H = \alpha_1 \tilde{m}_H \tilde{m}_{NO_3}, m_{Me} m_{NO_3} = \alpha_2 \tilde{m}_{Me} \tilde{m}_{NO_3}, m_{NO_3} = m_H + m_{Me}, \tilde{m}_{NO_3} = \tilde{m}_H + \tilde{m}_{Me}.$$

Путем несложных выкладок получаем: $\alpha_1 \frac{\tilde{m}_H^2}{m_H^2} = \left(1 + \frac{m_{Me}}{m_H}\right) / \left(1 + \frac{\alpha_1 m_{Me}}{\alpha_2 m_H}\right)$.

Учитывая, что катионы металла проникают в меньшее число пор, нежели протоны, имеем $\alpha_2 \gg \alpha_1$. В итоге получаем формулу с точностью $O(\alpha_1/\alpha_2)$:

$$\tilde{m}_H = \lambda_1 m_H \sqrt{1 + \lambda_2 \frac{m_{Me}}{m_H}} \quad (12)$$

Здесь $\lambda_1 = \sqrt{1/\alpha_1}$, $\lambda_2 \approx 1 - \alpha_1/\alpha_2$. Очевидно, что $0 < \lambda_2 < 1$. Этому параметру можно придать смысл относительной площади проникновения катионов металла по отношению к водороду. Также из физических соображений следует, что $\lambda_1 < 1$ то есть в нанопоры не может поступить больше ионов, чем имеется в объеме приграничной области.

3. Эффект конкурентной сольватации. Катионы образуют вокруг себя сольватную «шубу», состоящую из полярных комплексов, таких как молекулы воды или азотной кислоты, за счет ион-дипольного взаимодействия. Если в окружающем внутреннем растворе молекул кислоты много, то часть шубы будет состоять из них. Это позволяет рассматривать ионы металла как сорбционные центры, создающие дополнительную емкость сорбента. Согласно обзору данных, приведенных в [13], чем меньше эффективный радиус катиона металла и больше его заряд, тем больше будет радиус сольватации. Опишем процесс сорбции молекул на «шубах» с помощью изотермы Ленгмюра с переменной емкостью сорбента.

$$\bar{M}_{HNO_3} = \frac{\Omega(m_{Me})k_{HNO_3}M_{HNO_3}}{k_W + k_{HNO_3}M_{HNO_3} + k_{MeNO_3}M_{MeNO_3}}, \quad \bar{M}_{MeNO_3} = \frac{\Omega(m_{Me})k_{MeNO_3}M_{MeNO_3}}{k_W + k_{HNO_3}M_{HNO_3} + k_{MeNO_3}M_{MeNO_3}} \quad (14), (15)$$

Здесь k_{HNO_3} , k_{MeNO_3} , k_W - константы, характеризующие конкуренцию кислоты, соли и воды; M_{MeNO_3} , M_{HNO_3} - концентрации соли и кислоты, соответственно; $\Omega(m_{Me})$ - емкость сорбента, зависящая от концентрации катионов металла. Будем искать ее в простейшем виде $\Omega(m_{Me}) = \beta_{\text{ууба}} m_{Me}$.

Уравнения динамики процессов

Уравнения переноса для двухслойной модели сорбента :

$$\sigma \frac{\partial(c_H + C_{HNO_3})}{\partial t} + v \frac{\partial(c_H + C_{HNO_3})}{\partial x} + J_H = D \frac{\partial^2(c_H + C_{HNO_3})}{\partial x_2^2} \quad (15)$$

$$\sigma \frac{\partial(c_{Me} + C_{MeNO_3})}{\partial t} + v \frac{\partial(c_{Me} + C_{MeNO_3})}{\partial x} + J_{Me} = D \frac{\partial^2(c_{Me} + C_{MeNO_3})}{\partial x_2^2} \quad (16)$$

Здесь: v - линейная скорость раствора; J_H , J_{Me} - потоки водородсодержащих и металлосоодержащих компонентов во внутренний слой. Правая часть уравнений описывает эффект продольной дисперсии с коэффициентом D .

Уравнения кинетики. Молекулярные и ионные компоненты c_x, C_{xNO_3} в проточном слое находятся в равновесии со свободными компонентами внутреннего слоя m_x, M_{xNO_3} . Последние в свою очередь могут переходить в связанные состояния $\bar{m}_x, \bar{M}_{xNO_3}, \tilde{M}_{xNO_3}$. Таким образом, уравнения, описывающие кинетику между проточной и внутренней зонами, имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial(m_H + \bar{m}_H + M_{HNO_3} + \bar{M}_{HNO_3} + \tilde{M}_{HNO_3})}{\partial t} = [(c_H + C_{HNO_3}) - (m_H + M_{HNO_3})] \beta = \frac{J_H}{\eta} \\ \frac{\partial(m_{Me} + M_{MeNO_3} + \bar{M}_{MeNO_3} + \tilde{M}_{MeNO_3})}{\partial t} = [(c_{Me} + C_{MeNO_3}) - (m_{Me} + M_{MeNO_3})] \beta = \frac{J_{Me}}{\eta} \end{cases} \quad (17)-(20)$$

Здесь β , коэффициент кинетики, отвечающий за скорость установления равновесия фаз; η - относительная объемная доля внутренней зоны. Уравнения кинетики перехода между компонентами внутренней зоны будут:

$$\frac{\partial \bar{M}_{MeNO_3}}{\partial t} = [\bar{M}_{MeNO_3} - \bar{M}_{MeNO_3}] \beta', \quad \frac{\partial \bar{M}_{HNO_3}}{\partial t} = [\bar{M}_{HNO_3} - \bar{M}_{HNO_3}] \beta' \quad (21), (22)$$

$$\frac{\partial \tilde{M}_{MeNO_3}}{\partial t} = [\bar{M}_{MeNO_3} - \tilde{M}_{MeNO_3}] \beta', \quad \frac{\partial \tilde{M}_{HNO_3}}{\partial t} = [\bar{M}_{HNO_3} - \tilde{M}_{HNO_3}] \beta' \quad (23), (24)$$

$$\frac{\partial \bar{m}_H}{\partial t} = [\bar{m}_H - \bar{m}_H] \beta' \quad (25)$$

Граничные условия задаются системой (26):

$$\begin{aligned}
 C_i(x,0) &= c_i(x,0) = M_i(x,0) = m_i(x,0) = 0 \\
 (C_i + c_i)|_{x=0} &= C_{\Sigma,i} \text{ при } 0 < t < t^* \\
 (C_i + c_i)|_{x=0} &= 0 \text{ при } t > t^*
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

Система (3-25) и граничные условия (26) составляют математическую модель исследуемого процесса. Для ее решения был разработан итерационный алгоритм на основе проекционно-сеточного метода и написана программа расчета, верифицированная на устойчивость на простейших задачах.

Результаты математического моделирования

Анализ эффекта молекулярной сорбции

Для подбора параметров, использовались экспериментальные данные о пропускании однокомпонентных растворов азотной кислоты различных концентраций через колонку с сорбентом (Рис.3). Была рассмотрена изотерма Ленгмюра в общем виде, так как после ряда численных экспериментов был сделан вывод о неприменимости линейного приближения для исследуемой системы. При моделировании был установлен единый набор физически разумных параметров, с высокой точностью описывающий все экспериментальные данные молекулярной сорбции азотной кислоты. Параметры в формуле (11) следующие: $\omega = 35$, $K_w = 7$, $S_{HNO_3} = 1$. Пример расчета выходных кривых сорбции (удерживания) и десорбции водой для однокомпонентного раствора с использованием указанных модельных параметров представлен на рисунке.

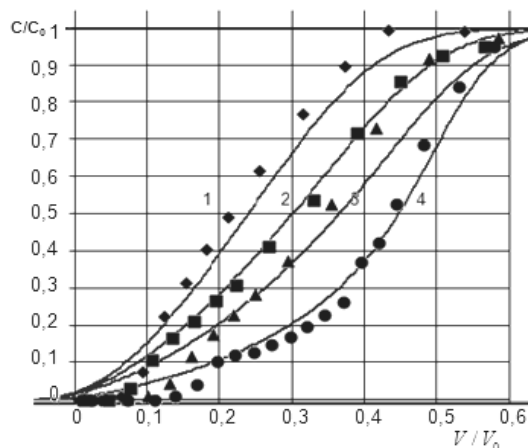


Рис. 3. Динамические выходные кривые удерживания азотной кислоты на анионите АВ-17 в нитратной форме. Точками обозначены экспериментальные значения, сплошными кривыми расчетные.
1 – 0.47 моль/л, 2 – 0.94 моль/л, 3 – 1.46 моль/л, 4 – 2.73 моль/л.

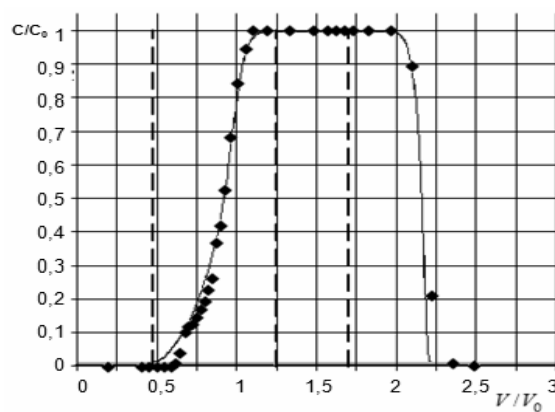


Рис. 4. Зависимость выходной концентрации азотной кислоты (2.73 моль/л) от объема пропущенного раствора на стадиях сорбции и регенерации АВ-17 в NO_3 – форме. экспериментальные данные изображены точками, а расчетные сплошной линией

Анализ эксклюзионного эффекта (для многокомпонентного раствора)

Проведенные выше расчеты показывают, что во внутреннем слое сорбента количество компонентов в молекулярном виде сопоставимо с количеством ионов.

Но для того, чтобы оценить изменение общей емкости, вследствие удержания у поверхности сорбента гидратированных ионов большого размера при проникновении ионов малого размера в нанопоры, проводился расчет без учета молекулярной сорбции. Рассмотрим экстремальные условия, чтобы получить верхнюю оценку добавочной емкости этого эффекта. Будем считать, что во внутреннем слое сорбента растворенные компоненты присутствуют только в виде ионов и возьмем коэффициенты в формуле (9) максимально возможными: $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$. Даже при таких условиях, изменение сорбционной емкости, вносимое рассматриваемым эффектом, составляет около 50% от емкости, даваемой эффектом молекулярной сорбции, описанным в предыдущем пункте, которая в свою очередь меньше добавочной емкости в экспериментах [7].

Для оценки реального вклада эксклюзивного эффекта, необходимо учитывать присутствие во внутреннем слое сорбента компонентов в молекулярном виде. К тому же, емкость нанопор не может быть больше емкости самого внутреннего слоя. Моделирование процесса при условии равенства количества молекул и ионов кислоты во второй зоне с параметрами $\lambda_1 = 0.65$, $\lambda_2 = 0.5$, назовем их «нормальными», показывает, что емкость, обеспечиваемая эксклюзивным эффектом составляет менее 15% от емкости молекулярной сорбции. Очевидно, одного эксклюзивного эффекта недостаточно и необходимо рассматривать альтернативные механизмы возникновения добавочных емкостей.

В отсутствии сорбции выходные кривые для всех компонентов должны совпадать. На Рис. 5. кривая А, изображающая зависимость выходной концентрации нитрата натрия, ввиду наличия единственного механизма сорбции, является индикаторной кривой: по площади ограниченной кривой А и кривой В или С можно визуальную оценить сорбционную емкость эксклюзивного механизма сорбции при соответствующих параметрах.

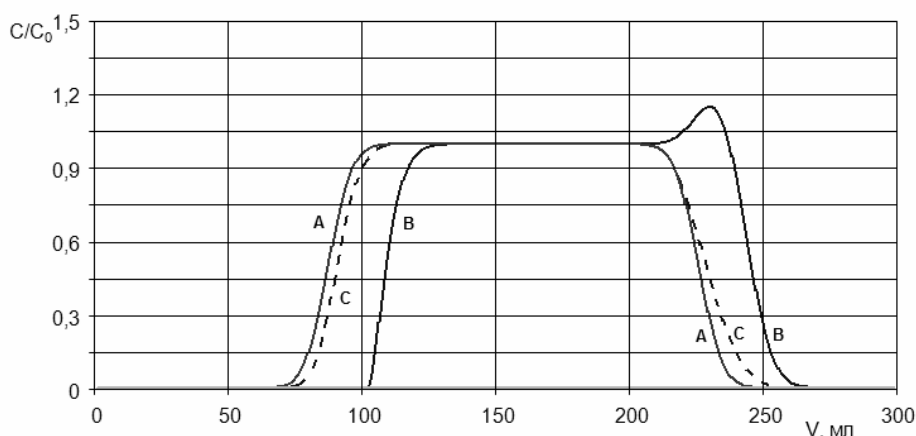


Рис. 5. Зависимость выходной концентрации от объема пропущенного раствора, А - нитрат натрия (1 моль/л), В - азотная кислота (1.46 моль/л, эффект сорбции в нанопорах сорбента при экстремальных параметрах), С - азотная кислота (1.46 моль/л, эффект сорбции в нанопорах сорбента при нормальных параметрах).

Результаты моделирования полного процесса разделения

В итоге весь массив экспериментальных данных процессов разделения для различных концентраций описывается единым набором параметров с погрешностью высоты пика менее 5%. Во всех расчетах доля сорбированных нитратов полагалась

малой $S_{LiNO_3} = S_{NaNO_3} = 0.1$. Параметры изотермы сорбции на "шубах" катионов: $k_W = 0.5$, $\beta_{NaNO_3} = 7$, $\beta_{LiNO_3} = 7.5$, $k_{HNO_3} = 1$, $k_{NaNO_3} = k_{LiNO_3} = 0.1$.

Примеры расчетов динамических выходных кривых при данном наборе параметров приведены на Рис. 6 и Рис.7

Анализ зависимости добавочной емкости эффекта конкурентной сольватации от радиусов катионов металла

В ходе моделирования полного процесса разделения были попутно посчитаны емкости сорбента по кислоте, а также емкость, определяемая эффектом конкурентной сольватации. Обозначим: C_X - концентрация нитрата металла X , подаваемая на вход [моль/л]; Q_{Me} - рассчитанная нами при моделировании концентрация сорбированной азотной кислоты посредством механизма конкурентной сольватации [моль/л].

Для сравнения результатов расчета с аналогичными оценками, содержащимися в [4], на рис.8 приведена зависимость величины δq от величины обратной кристаллохимическому радиусу для рассмотренных в таблице веществ.

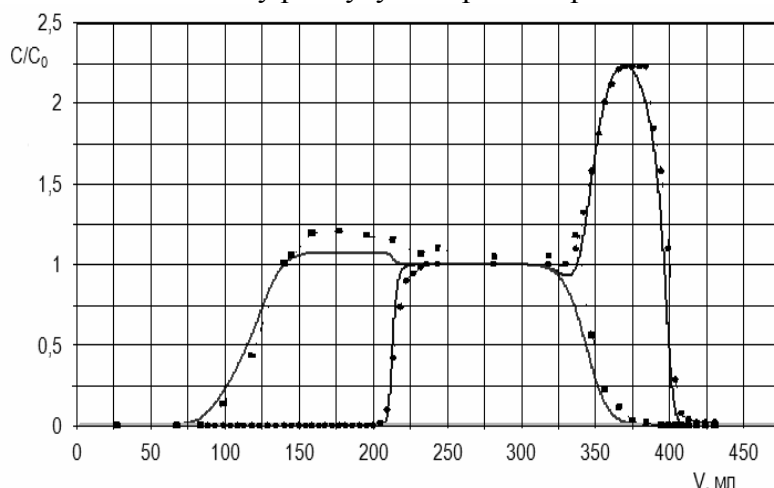


Рис. 6. Динамические выходные кривые полного цикла разделения азотной кислоты азотной кислоты (1,4 М) и нитрата натрия (2.96 М) методом удерживания кислоты

Таблица 1.

	C_{Me}	Q_{Me}	$\delta q = \frac{Q_{Me}}{C_{Me}}$
$LiNO_3$	2.46	0.632	0.256
$NaNO_3$	2.96	0.453	0.153
$RbNO_3$	0.98	0.083	0.085
$CsNO_3$	1.06	0.051	0.048

Отличие значений величины δq от приведенных в [4] можно объяснить тем, что в предположениях нашей модели доля молекул по отношению к ионам во внутреннем слое становится больше при увеличении суммарной концентрации компонентов.

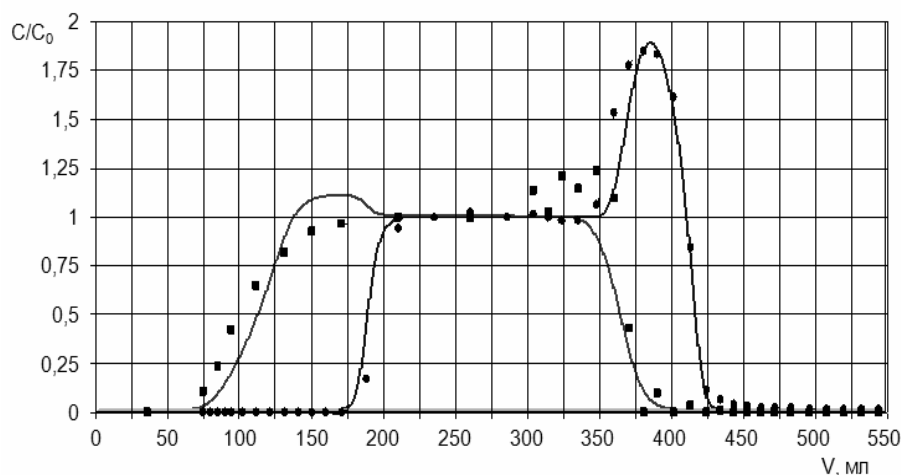


Рис. 7. Динамические выходные кривые полного цикла разделения азотной кислоты (1,4 М) и нитрата лития (2,46 М).

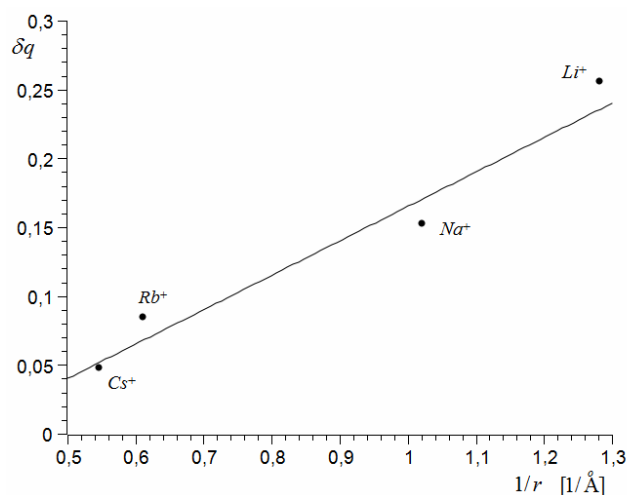


Рис. 8. Значения относительной емкости АВ-17-(NO₃) по азотной кислоте в присутствии эквимольной концентрации нитратной соли в исходном растворе в зависимости от обратной величины кристаллохимического ионного радиуса соответствующего катиона металла

Для более подробного рассмотрения отдельных деталей изложенной работы отсылаем читателей к последним публикациям авторов [14, 15]

Заключение

В ходе моделирования было предложен метод расчета соотношения концентраций ионов и молекул для систем одновалентных электролитов при высоких концентрациях в областях с различной диэлектрической проницаемостью.

В результате моделирования процесса разделения азотной кислоты и нитрата сформулирована математическая модель, создан алгоритм ее численного решения и написана программа реализующая данный алгоритм. При едином наборе параметров был описан весь массив экспериментальных данных для различных входных концентраций с хорошей точностью, что позволяет судить о правомерности сделанных предположений.

Были изучены механизмы образования добавочных емкостей по удерживанию кислоты в сорбенте: это эксклюзия больших ионов из раствора, за счет проникновения ионов малого размера в нанопоры сорбента, и конкурентная сольватации - сорбция кислоты на "шубах" катионов металлов. Исследованы границы их применимости и вклады в общую емкость.

Список литературы

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. // I&EC Process Design and Development. 1963. V.2. No 4. P. 253-263.
2. Ferapontov N. B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes. // React. Funct. Polym. 2000. V.45. P. 145-153.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons // Journal of Chromatography A. 2005. T. 1100. № 1. С. 32-39.
4. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Дурнайкин В.А. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов// Сорбционные и хроматографические процессы, 2011, Т. 11. Вып.1. с. 77-88.
5. Brown C.J., Fluid treatment method and apparatus, US Patent No 4673507, June 16, 1987.
6. Хамизов Р.Х., Крачак А.Б., Подгорная Е.Б., Хамизов С.Х. Способ проведения массообменных сорбционных процессов, аппарат для его осуществления, промышленная установка для разделения компонентов водных растворов неорганических веществ и аппарат для отделения жидких органических веществ от водных растворов. Патент РФ № 2434679, Опубл. 27.11.2011, Бюлл. №33.
7. Подгорная Е.Б., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Использование сорбционного способа разделения кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем водоподготовки в анализе// Сорбционные и хроматографические процессы, 2011, т.11, №1.- с.99-110
8. Тихонов Н.А. Новый подход к расчету коэффициентов активности в широком диапазоне концентраций электролитов// ДАН, 2010, т.434, №2, стр.175-177
9. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов // Изд. Иностранной литературы, М., 1963 , 646 с.
10. Справочник химика в 6-ти томах / Под ред. Б.П. Никольского, Изд. «Химия», М, - Л., т.1, 1963, т. 3, 1964
11. Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. N.Y.: Springer, 1998. 401 p.
12. Лященко А.К., Каратаева И.М., Активность воды и диэлектрическая константа водных растворов электролитов, Ж. физ. химии, 2010, т.84, №2, с.376-384
13. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А., Равновесие и кинетика ионного обмена, Л., Химия, 1970, 336 с.
14. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Математическое моделирование сорбционного процесса «удерживания кислоты» из раствора. Вестник Московского университета. Физ. Астрон. 2013 , № 1, с. 64-68.

15. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Моделирование и исследование сорбционного процесса разделения кислот и солей в растворе / Матем. моделирование, 2013, т. 25, № 4, с. 3–16

Тихонов Николай Андреевич - д.ф.-м.н., профессор кафедры математики физического факультета МГУ, Москва

Сидельников Глеб Борисович - студент физического факультета МГУ, Москва

Хамизов Руслан Хажсетович - д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Крачак Анна Наумовна - к.х.н., заместитель заведующего лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Tikhonov Nikolay A. - Dr.Sci (Phys.,Math), Prof., Moscow State University, Physical Faculty, Department of Mathematics, Moscow

Sidelnikov Gleb B. - student, Moscow State University, Physical Faculty, Moscow

Khamizov Ruslan Kh. - Dr.Sci (Chem), head of the Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

Krachak Anna N. -Ph.D, Deputy head of the laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow