



УДК 544.726

Особенности кинетики трехкомпонентного ионного обмена в зернах сорбента

Тихонов Н.А.

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

Поступила в редакцию 28.08.2014 г.

Аннотация

Приведены результаты аналитических исследований и моделирования кинетики трехкомпонентного ионного обмена внутри частицы ионита. Рассмотрены и сопоставлены между собой результаты, полученные при использовании различных моделей. Показана возможность немонотонного характера изменения во времени общего количества одного из компонентов и возрастание амплитуды волны концентрации за счет сферичной формы частицы ионита.

Ключевые слова: кинетика ионного обмена, математическое моделирование, экстремумы на кинетических кривых

The results of analysis and modeling are presented for the kinetics of ternary ion exchange inside the resin particle. The data obtained with the use of different models are examined and compared with each other. The possibility of non-monotonic character of the change in time of the total amount of one of the components is shown. An increase in the concentration wave amplitude is also demonstrated and explained to be taking place due to the sphericity of the particle shape of the ion exchanger.

Keywords: kinetics of ion exchange, mathematical modeling, the extremum on kinetic curves

Введение

В последние десятилетия многие авторы обращались к явлению аномальных эффектов в кинетике многокомпонентного ионного обмена, в том числе, к появлению экстремумов на кинетических кривых [1-7]. При теоретическом изучении кинетики в зерне можно использовать различные модели. Можно рассматривать зерно, как гомогенную среду. В этом случае немонотонность кинетических кривых объясняется возникновением электрических полей в ионите в ходе обмена ионов с разной подвижностью. Используются уравнения Нернста-Планка для потоков компонентов, учитывающие как концентрационные градиенты, так и градиенты потенциалов в ионите [2-6]. В рамках такой модели при трехкомпонентном ионном обмене для некоторых важных случаев удается [6] получить аналитическое решение.

Другая модель – это модель, основанная на представлении сорбента в виде двух фаз, по одной из которых происходит перенос компонента, а в другой – его накопление. В этом случае, немонотонный характер кинетики может быть получен при обмене ионов с одинаковыми коэффициентами диффузии всех веществ, когда локальное электрическое поле не возникает [7]. В настоящей работе приводятся результаты численного моделирования такого процесса. Кроме того показано, что

происходит возрастание амплитуды волны концентрации компонента при движении ее к центру за счет сферической формы зерна.

Кинетика, в случае гомогенного строения зерна.

Хорошо известной является модель зерна, как гомогенной среды, учитывающая возникновение радиального электрического поля внутри гранул сорбента при ионном обмене компонентов с различными коэффициентами диффузии. Рассмотрим ее для случая ионов одинакового заряда:

$$\frac{da_i}{dt} = \beta_i(\mu_i - a_i + a_i E) \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

$$\sum_i a_i = a_\Sigma, \quad \sum_i \mu_i = a_\Sigma, \quad \frac{c_i}{\mu_i} k_i = \frac{c_j}{\mu_j} k_j, \quad a_i|_{t=0} = a_i^o$$

Здесь c_i - постоянные заданные концентрации компонентов в растворе на поверхности гранулы сорбента; $a_i(t)$ - количество i -го компонента в сорбированной фазе в зерне; $\mu_i(t)$ - количество компонента, определяемое условиями равновесия с раствором по закону действующих масс; a_Σ обменная емкость ионита; k_i - коэффициенты равновесия фаз; β_i - кинетические параметры; a_i^o - начальные значения a_i ; E - величина локального электрического поля деленная на RT и умноженная на величину заряда иона.

При качественных описаниях будем i -тый компонент для простоты обозначать как a_i . При количественных оценках и в формулах a_i имеет смысл количества этого компонента.

Пусть $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$. (Индекс компоненты выбран в соответствии с возрастанием подвижности). Рассмотрим следующую задачу: в начале процесса ионит заполнен компонентом a_2 ($a_2|_{t=0} = a_\Sigma$, $a_1|_{t=0} = a_3|_{t=0} = 0$). При $t > 0$ на поверхности гранулы поддерживаются условия: $c_2 = 0$, $c_1 > 0$, $c_3 > 0$. Нас будет интересовать эффект наличия максимума на кривой для наиболее подвижного компонента $a_3(t)$.

Приведем физические соображения, поясняющие наличие этого максимума. Они особенно просты, если считать a_3 микрокомпонентом, то есть рассматривать случай $a_3 \ll a_\Sigma$. Действительно, в этом случае макрокомпоненты a_1 и a_2 должны обмениваться на ионите так, чтобы их сумма оставалась постоянной. Если $\mu_1 + \mu_2 \approx a_\Sigma$, то $|\beta_1(\mu_1 - a_1)| < |\beta_2(\mu_2 - a_2)|$ и сумма потоков не равна нулю. Поэтому возникает фактор усиливающий входящие в сорбент потоки компонентов a_1 , a_3 и ослабляющий выходящий поток компонента a_2 . В случае модели (1) таким фактором является поле E , величина которого определяется равенством входящего и выходящего потоков. В результате действия этого фактора подвижный элемент a_3 входит в зерно в количестве большем равновесного. С течением времени обмен a_1 и a_2 ослабевает, прекращается действие указанного выше фактора и избыток a_3 выходит из зерна наружу до уровня равновесия. Таким образом, количество a_3 меняется во времени немонотонным образом.

Чтобы упростить запись, целесообразно нормировать $a_i(t)$, μ_i и c_i на a_Σ . Для новых функций получим те же соотношения (1), в которых $a_\Sigma = 1$. В дальнейшей записи a_i и c_i нормированные функции.

Определим параметры $\alpha = \frac{\beta_3}{\beta_2} \cdot \frac{\beta_1}{m_3(\beta_3 - \beta_1) + \beta_1}$, $h = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} - 1 \right)$, $\lambda = \frac{k_3 c_3}{c_1}$.

Обозначим равновесное значение a_3 , как m_3 . Оно равно:

$$m_3 = \frac{c_3 k_3}{c_1 + c_3 k_3} = \frac{\lambda}{1 + \lambda}.$$

Рассмотрим отношение интересующей нас функции a_3 к ее равновесному значению: $y(t) = a_3(t) / m_3$.

Точное аналитическое решение задачи (1) было построено в работе [6].

Было установлено следующее соотношение: $y(t) = 1 - e^{-\alpha \beta_2 t} (1 + h) + h e^{-\beta_2 t}$.

Отметим также, что $y = 1 + h a_2 - (1 + h) a_2^\alpha$

Значение t_{max} , при котором достигается максимум y , равно

$$t_{max} = \frac{1}{\beta_2(\alpha - 1)} \ln \left[\left(1 + \frac{1}{h} \right) \alpha \right]. \text{ При этом } \bar{a}_2 = a_2(t_{max}) = \left(\frac{\beta_2 - \beta_1}{\alpha \beta_2 - \beta_1} \right)^{\frac{1}{\alpha - 1}}$$

Максимальное значение y равно:

$$y^{max} = 1 + \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} - 1 \right) \bar{a}_2$$

В качестве примера на рис.1(a) приведена зависимость $y(\tau)$, где $\tau = t \cdot \beta_2$,

для случая $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 1 : 11 : 22$, $\lambda = 1/30$. На рис.1(b) для того же соотношения β_i

показана зависимость y^{max} от величины λ . Видно, что эффект немонотонного изменения a_3 может быть весьма значительным при малых концентрациях этого компонента.

Величина максимального значения y^{max} существенно зависит от соотношения β_i . Например, при $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 4 : 11 : 22$, $\lambda = 1/30$ зависимость $y(\tau)$ ведет себя подобно изображенной на рис.1(a), но ее максимальные значения равно 1.6. При том же соотношении β_i зависимость $y^{max}(\lambda)$ при $\lambda \rightarrow 0$ имеет предел равный 1.7

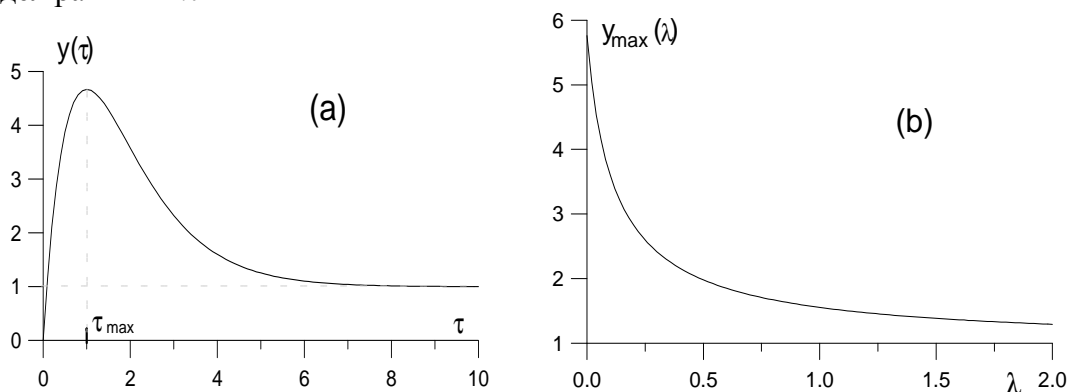


Рис. 1. Немонотонность кинетики для гомогенного зерна

Выше мы рассматривали задачу кинетики для случая обмена ионов, имеющих одинаковую величину заряда. Для аналитического доказательства

немонотонности кривой $a_3(t)$ и наличия на ней максимума это условие необязательно (См.[6]). В настоящей работе оно выбиралось для явного и простого представления решения.

Зависимость «поля» E от времени.

Обозначим $\theta = m_3 \frac{\beta_3 - \beta_1}{\beta_2 - \beta_1}$, $\nu = \frac{\beta_1}{\beta_2 - \beta_1}$.

В работе [6] показано, что возможны три случая:

1) $\theta < \frac{1}{\alpha(h+1) - h}$. Это неравенство имеет место при «малых» концентрациях

a_3 , в случае $\mu_3 < M = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_3 - \beta_1} \cdot \frac{\beta_1}{\beta_3 - \beta_2 + \beta_1}$. (Мы рассматриваем величину μ нормированную на a_Σ).

В этом случае $E > 0$ и $\frac{dE}{dt} < 0$. Максимальное значение E достигается при

$t = 0$ и равно $\frac{1 - \theta}{1 + \nu}$. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$ приведены на рис. 2(а) для случая $\mu_3 = 1/80$, $\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 1 : 11 : 22$. (Для выразительности изображения на этом и последующих рисунках $E(\tau)$ умножена на 5).

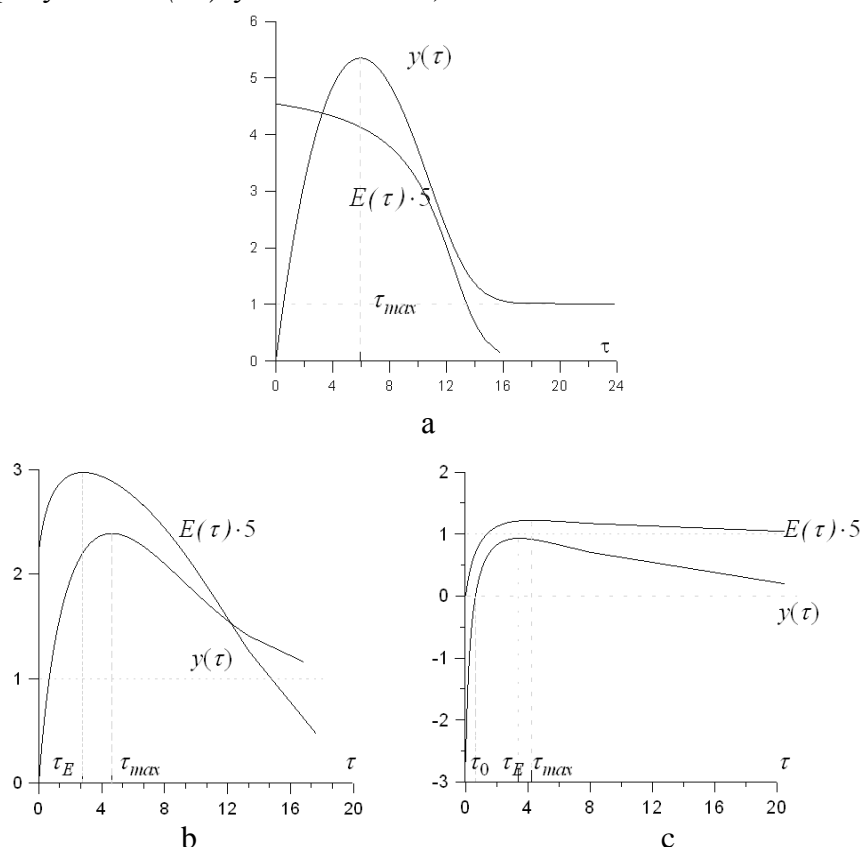


Рис. 2. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$, рассчитанные с помощью модели (1), для случаев: (а) - $\mu_3 = a_\Sigma / 80$, (б) - $\mu_3 = a_\Sigma / 4$, (с) - $\mu_3 = a_\Sigma \cdot 0.75$

2) $\frac{1}{\alpha(h+1)-h} < \theta < 1$. Это неравенство имеет место, если $M < \mu_3 < \bar{M} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_3 - \beta_1}$.

В этом случае производная $\frac{dE}{dt}$ положительна при малых t и меняет знак с

плюса на минус в момент t_2 , когда величина $a_2(t_2) = \left[\frac{1+h\theta}{\theta\alpha(1+h)} \right]^{\frac{1}{\alpha-1}}$.

С точки зрения физики процесса этот случай можно интерпретировать следующим образом. На начальной стадии процесса из сорбента выходит поток a_2 и входит сумма потоков a_1 и a_3 . Компонент a_3 наиболее подвижен, однако его недостаточно, чтобы компенсировать разность потоков a_2 и a_1 . Поэтому возникает поле усиливающее входящие потоки. (В уравнении (1) знак перед E выбран так, что поле увеличивающее входящие потоки положительно). По мере заполнения ионита подвижным элементом a_3 , входящий поток a_3 падает и для выравнивания потоков a_2 и a_1 возрастает поле E . Это происходит на начальном этапе процесса, когда важную роль играет быстрый вход и быстрое ослабление потока a_3 . В последующем определять процесс начинает ослабление потоков a_2 и a_1 , по мере обмена этих элементов. В момент t_E поле достигает своего максимума, а затем падает. В [6] показано, что $t_{\max} > t_E$. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$ для рассматриваемого случая при $\mu_3 = 0.25$ приведены на рис. 2(b). Соотношение значений β_i , такое же, как на предыдущих рисунках.

3) $\theta > 1$. Это неравенство имеет место, если $\bar{M} < \mu_3 < 1$. В этом случае на начальной стадии процесса $E < 0$, а $\frac{dE}{dt} > 0$. При t_0 таком, что $A_2(t_0) = \frac{1+h\theta}{(1+h)\theta}$, поле меняет знак. Оно достигает своего максимума при $t = t_E$ и после этого убывает, оставаясь положительным.

Физическая картина здесь следующая. Элемент a_3 в рассматриваемом случае является уже макрокомпонентом. На начальной стадии процесса он играет доминирующую роль во входящем потоке. Поле E тормозит его вход. После заполнения ионита компонентом a_3 и уменьшения его потока, основным действующим фактором является обмен a_2 и a_1 . Поле E становится положительным и остается таковым далее. Зависимости $E(\tau)$ и $y(\tau)$ для этого случая при $\mu_3 = 0.75$ приведены на рис. 2(c). Соотношение значений β_i , такое же, как в предыдущих случаях.

Таким образом, рассматриваемая задача может быть решена и исследована аналитически. Характер изменения во времени радиального электрического поля в зерне сорбента зависит от соотношения между равновесными значениями концентрации компонентов и кинетическими параметрами. В задаче сорбции подвижного компонента имеются три диапазона условий и соответствующего им характера изменения поля. Явно определены границы этих диапазонов.

Кинетика, в случае ионного обмена в частице двухфазного ионита

Считаем, что зерно окружено внешним раствором постоянной концентрации. Пусть частица состоит из твердого скелета, на котором происходит ионный обмен, и

пор, заполненных внутренним раствором. По раствору происходит диффузия компонентов. Будем рассматривать случай, когда коэффициенты диффузии всех компонентов одинаковы.

Тогда, для гранулы в форме сферического зерна радиуса R , процесс описывается следующей математической моделью:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(a_i + \varepsilon c_i) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) & i, j = 1, 2, 3 \\ K_i \left(\frac{c_i}{a_i} \right)^{1/n_i} = K_j \left(\frac{c_j}{a_j} \right)^{1/n_j} & \sum_{i=1,2,3} n_i a_i = A_{\Sigma} \\ c_i|_{t=0} = C_i^{\text{нач}}; \quad c_i|_{r=R} = C_i^{\text{гп}} \end{cases} \quad (2)$$

Здесь введены следующие обозначения: r - радиальная координата в зерне сорбента; $c_i(r, t)$ - концентрация i -го иона в растворе внутри зерна сорбента; $a_i(r, t)$ - концентрация компонентов в твердой фазе (рассчитанная на единицу объема частицы); n_i - заряд иона; D - коэффициент диффузии ионов; K_i - коэффициенты равновесия фаз в законе действующих масс; A_{Σ} - обменная емкость ионита; $C_i^{\text{нач}}$ - начальные значения концентрации (начальные условия); $C_i^{\text{гп}}$ - граничные значения концентрации (граничные условия).

Задача (2) решались численно. Пусть в начальный момент времени гранула ионита заполнена компонентом a_1 . Ее помещают в раствор постоянной концентрации, содержащий компоненты a_2 и a_3 , которые начинают диффузионное проникновение внутрь гранулы.

Моделирование процесса проводилось для при следующих значениях параметров, начальных и граничных условиях: $D = 1.2 \times 10^{-5}$ см²/с; $A_{\Sigma} = 1.0$ г-экв./литр; $R = 0.5$ мм; $K_1 = 0.1$; $K_2 = 1$; $K_3 = 10$; $n_1 = n_2 = n_3 = 1$; $C_1^{\text{нач}} = 0.2$ моль/литр; $C_2^{\text{нач}} = C_3^{\text{нач}} = 0$; $C_1^{\text{гп}} = 0$; $C_2^{\text{гп}} = 0.1$ моль/литр; $C_3^{\text{гп}} = 0.1$ моль/литр; $\varepsilon = 0.6$. Полученные графики $a_i(t)$ приведены на рис. 3.

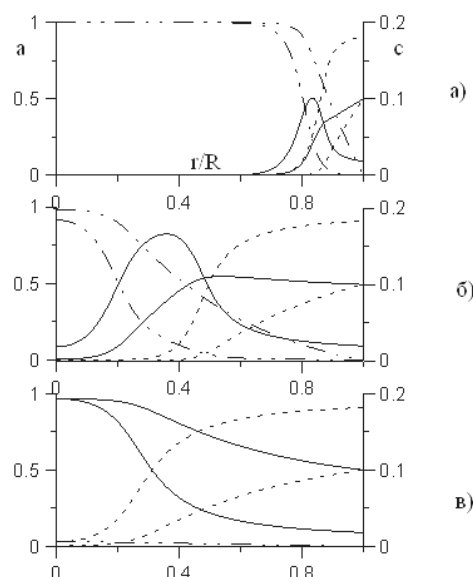


Рис. 3. Зависимость концентрации в твердой и жидкой фазах от расстояния до центра зерна для трех различных моментов времени:

— · · · — a_1 , — — — — a_2 , - - - - a_3 , - · - · - c_1 , — — — — c_2 - - - - c_3

а) 20 секунд, б) 160 секунд, в) 240 секунд. Концентрация дана в молях на литр

На рис. 4 приведен график $M_i(t)$ зависимости от времени общего количества сорбированного в твердой фазе компонента, нормированного на равновесное граничным условиям значение.

$$M_i(t) = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R \frac{a_i(r,t)}{a_i^{равн}} r^2 dr$$

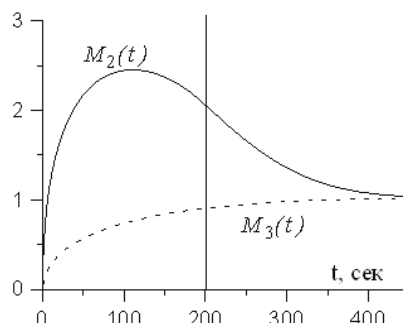


Рис. 4. Зависимости $M_2(t)$ и $M_3(t)$. Сплошная линия – a_2 , пунктирная линия – a_3 . Вертикальной линией на графике показано время, когда максимум концентрации компонента a_2 достигнет центра

На начальной стадии процесса идет диффузия a_2 и a_3 в зерно с вытеснением a_1 . За счет того, что $K_1 < K_2 < K_3$ ионный обмен a_1 на a_2 и a_2 на a_3 происходит с образованием хорошо выраженных фронтов концентрации (рис. 3), а компонент a_2 проникает внутрь зерна быстрее a_3 . Таким образом, за счет ионного обмена в зерне образуются радиальные зоны с преобладанием одного из компонентов в каждой из них. Подобные зоны наблюдались, например, в экспериментах, описанных в [8]. Ниже будет произведено сравнение результатов этих экспериментов с результатами математического моделирования. С течением времени размер зоны с компонентом a_1 убывает, а зона с компонентом a_2 перемещается к центру. Количество компонента a_2 в максимуме значительно больше равновесного граничным условиям. При достижении зоны с преобладанием a_2 центра начинается вторая стадия процесса, когда компонент a_2 вытесняется компонентом a_3 . Этот процесс продолжается вплоть до установления равновесия между твердой и жидкой фазами. Таким образом, количество компонент a_2 сначала накапливается в, а затем убывает, что приводит к немонотонной зависимости количества компонента a_2 от времени. Эта немонотонность никак не связана с коэффициентами диффузии и является характерной особенностью двухфазной модели.

Имеет место явление, на которое хотелось также обратить внимание. Объем сферического слоя зависит от радиуса как r^2 . Поэтому, при перемещении зоны с преобладанием a_2 к центру, несмотря на увеличение ее ширины, наблюдается уменьшение ее объема. Вследствие этого, происходит возрастание амплитуды концентрации компонента a_2 (рис.3). Нарастание амплитуды концентрации компонента a_2 в рассматриваемой зоне приводит к тому, что еще до достижения ей центра из нее начинается диффузионный отток. В результате максимальная концентрация компонента a_2 внутри зерна наблюдается еще до достижения зоной центра зерна (рис. 3).

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными

В работе [8] рассмотрен процесс диффузии металлов Co и Cu из раствора CoSO_4 и CuSO_4 в зерно ионита Леватит 207, первоначально находящегося в Na

форме. Поскольку значительная часть Co и Cu проникает внутрь в виде сульфатов, то необходимо это учитывать в модели. Обозначим C_I (где $I = Na, Co, Cu$) концентрацию I-го компонента в растворе в виде иона, C_{ISO_4} - в виде молекулы, а $\bar{C}_I = C_I + C_{ISO_4}$ - полную концентрацию компонента в растворе, пусть γ_I - коэффициент диссоциации. Тогда можем записать модель в следующем виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \frac{\partial \bar{C}_I}{\partial t} + \frac{\partial a_I}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{C}_I}{\partial r} \right); \quad I = Na, Co, Cu \\ K_{Na} \frac{c_{Na}}{a_{Na}} = K_{Co} \left(\frac{c_{Co}}{a_{Co}} \right)^{1/2} = K_{Cu} \left(\frac{c_{Cu}}{a_{Cu}} \right)^{1/2} \\ a_{Na} + 2a_{Co} + 2a_{Cu} = A_{\Sigma} \\ c_{Na} + 2c_{Co} + 2c_{Cu} = 2c_{SO_4} \\ \gamma_I = \frac{c_{ISO_4}}{C_I \cdot c_{SO_4}}; \quad (\gamma_{Na} = 0) \\ c_{Na}|_{t=0} = c_{Na}^{нач}; \quad c_{Co}|_{t=0} = c_{Cu}|_{t=0} = 0 \\ c_{Na}|_{r=R} = 0; \quad \bar{c}_{Co}|_{r=R} = c_{Co}^{2p}; \quad \bar{c}_{Cu}|_{r=R} = c_{Cu}^{2p} \end{array} \right. \quad (3)$$

Нами проводилось моделирование этого процесса при значениях параметров ионита, начальных и граничных условиях, взятых из работы [8]:

$$\begin{aligned} R = 0.57 \text{ мм}; A_{\Sigma} = 5.68 \text{ г-экв./литр}; \varepsilon = 0.6; D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}; n_{Na} = 1; n_{Co} = n_{Cu} = 2; \\ K_{Cu} = 1; K_{Co} = 0.155; K_{Na} = 0.04; \chi_{Cu} = 204 \text{ л/моль}; \chi_{Co} = 316 \text{ л/моль}; \quad (5) \\ C_{Na}^{нач} = 0.508 \text{ моль/л}; C_{Co}^{нач} = C_{Cu}^{нач} = 0; C_{Na}^{гп} = 0; C_{Co}^{гп} = C_{Cu}^{гп} = 0.1 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

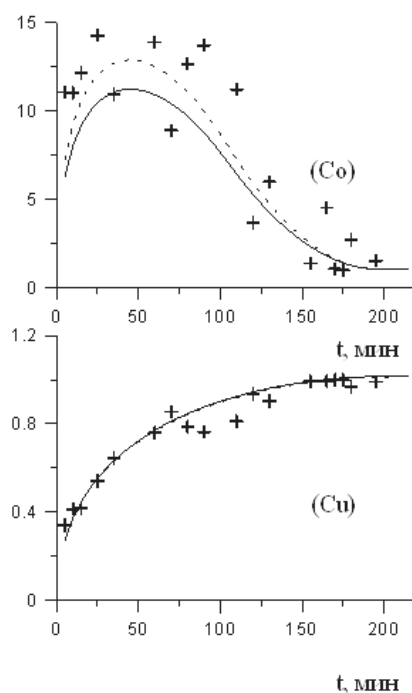


Рис. 5. Зависимость $M_I(t)$. Сплошная линия – результаты расчетов, при экспериментальных значениях параметров, взятых из [12]. пунктирная линия – результаты расчетов при подобранных параметрах («оптимальная» кривая). + - экспериментальные точки

Отметим, что в процессе моделирования все без исключения коэффициенты модели (4) были заданы в соответствии с [8] и ни один из параметров не подбирался.

Результирующий график зависимости от времени общего количества Co и Cu приведены на рис. 5. На том же рисунке приведены экспериментальные данные из работы [8].

Из графика видно, что результаты математического моделирования процесса согласуются с экспериментальными данными. Это дает основание использовать изложенную здесь модель для описания эксперимента.

При моделировании можно поставить другую задачу, а именно, подобрать параметры таким образом, чтобы добиться наилучшего совпадения в среднеквадратичной метрике результатов моделирования с экспериментальными данными. С этой целью нами варьировались параметры D и K_{Co} . В результате были получены следующие значения: $K_{Co} = 0.135$, $D = 1.01 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$

Кривая, соответствующая этим значениям, приведена на рис. 5 пунктиром. Как легко видеть, найденные при моделировании “оптимальные” значения параметров отличаются от полученных в [8] при проведении эксперимента, менее чем на 10%. Заметим, что учет в модели диффузии металлов в виде молекулы не приводит к качественному изменению характера решения.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. - М.;Иностр.Лит., 1962. 490 с.
2. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reaction// React. Funct. Polym. 1987. Vol.5. P.237-253.
3. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н, Прудковский А.Г. Макроскопическая модель кинетики ионного обмена// ДАН. 1995. Т. 342. N 1. С. 53-57.
4. Тихонов Н.А., Поезд А.Д., Хамизов Р.Х. Моделирование динамики ионного обмена для случая нескольких компонентов с различными коэффициентами диффузии// ДАН. 1995. Т. 342, N 4. С. 464-467.
5. Kalinitchev A.I. Diffusional model for intraparticle ion-exchange kinetics in nonlinear selective systems// Solv.Extr. Ion Exch.1998. Vol.16. N 1. P. 345-379.
6. Тихонов Н.А. Сопоставление моделей кинетики многокомпонентного ионного обмена. Возможность немонотонного решения // ЖФХ. 2000. Т.74, N 10. С. 1885-1890
7. Даутов А.С., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Некоторые особенности кинетики трехкомпонентного ионного обмена в зернах сорбента. // ЖФХ. 2001. Т. 75. №3, С. 492-496.
8. Mijangos F., Dias M. Kinetic Analysis of a Bimetallic ion Exchange System by Microscopic measurement of the moving boundaries// Journal Colloid and Interface Science. 1994. N 164. P. 213-222.

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

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