ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1161–1166

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 51-7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ НА ПРИМЕРЕ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ “УДЕРЖИВАНИЯ” НА ИОНИТЕ

© 2023 г. М. А. Казначеев[a,*], Н. А. Тихонов[a], Р. Х. Хамизов[b]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[b] *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

**e-mail: kaznacheev.michael@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.
После доработки 15.02.2023 г.
Принята к публикации 17.02.2023 г.

Рассмотрена динамическая модель процессов переноса и молекулярной сорбции внутри сорбционной колонны в методе “удерживания кислоты” на гелевом анионите. Используется трехслойная модель пространства, заполненного раствором, для описания процесса удерживания компонентов раствора внутри наноразмерных пор в многокомпонентной системе. Учитывается неоднородность концентраций молекул в порах сорбента, вызванная силами, действующими на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Данная модель позволяет рассчитать изменения концентраций компонентов во времени внутри сорбционной колонны и на основе выходных кривых концентраций, полученных экспериментально, определять характеристики процесса удерживания молекул внутри наноразмерных пор. Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными по очистке промышленной экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: метод удерживания кислоты, разделение солей и кислот, химическое равновесие, математическое моделирование, молекулярная сорбция

DOI: 10.31857/S0044453723080095, **EDN:** QUXFQD

Открытый много лет назад метод разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионообменных смолах гелевого типа – метод кислотного удерживания (Acid Retardation- или AR-метод) [1], до сих пор кажется интригующим с теоретической и практической точек зрения. Процессы, основанные на этом методе, весьма просты, практически не требуют реагентов, кроме воды. Обычные AR-процессы состоят из повторяющихся рабочих циклов. Первая стадия каждого цикла заключается в пропускании смешанного раствора кислоты и солей с общим анионом через слой гелевого анионообменника в форме, равновесной с анионами раствора (во избежание реакций ионного обмена). В ходе пропускания кислота некоторое время удерживается в колонне, а растворы солей почти без задержки проходят через слой сорбционного материала – имеет место разделение. После “проскока” кислоты ее концентрированный раствор вытесняют из колонки водой или сильно разбавленным раствором вытесняемой кислоты. Процессы на основе AR-метода являются весьма перспективными в технологиях и химическом анализе. В работах [2–8] развивались представления о механизме разделения в AR-методе. Н.Б. Ферапонтов и соавторы [2, 3] предложили механизм экстракции низкомолекулярных электролитов сшитых полиэлектролитах с различным распределением компонентов по фазам, однако причина избирательного поглощения кислот по сравнению с солями оставалась невыясненной. В.А. Даванков с соавторами [4, 5] показали полную аналогию в процессах разделения солей и кислот на гелевых ионитах и сверхсшитых сополимерах и предложили ситовой механизм проникновения ионов малого размера и эксклюзии крупных гидратированных ионов, объясняющий экспериментально наблюдаемые динамические хроматографические эффекты. Однако оставались вопросы, связанные с тем, что, в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей не наблюдается существенных эффектов даже для отличающихся по размерам ионов.

В работах [7, 9] была проведена оценка значений диэлектрической проницаемости в концентрированных ионных средах в контактирующих фазах внешнего раствора и ионита и показано,

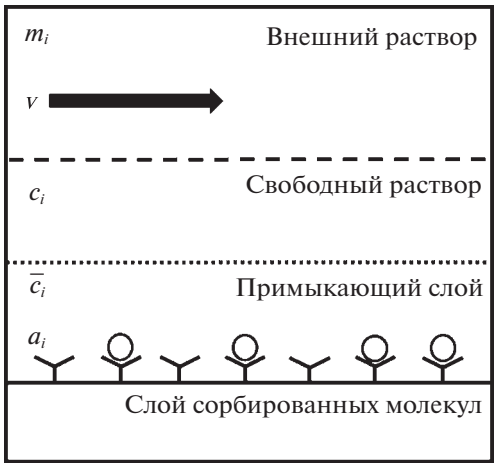


Рис. 1. Трехслойная модель сорбционной системы.

что в отличие от солей, даже сильные кислоты находятся в фазе ионита преимущественно в форме молекул или прочных малогидратированных ионных пар. Это позволило нам удостовериться в предложенном В.А. Даванковым [4, 5] ситовом механизме разделения в AR-методе с тем уточнением, что в фазу гелевого ионита преимущественно проникают молекулы или нейтральные ионные пары, характеризующиеся меньшими размерами. В этом случае распределение внутри наноразмерных (условных) пор может быть неравномерным из-за конкурентной сольватации заряженных функциональных групп и противоионов анионообменника полярными молекулами кислоты вместо воды, что в принципе может быть описано как процесс концентрирования при молекулярной сорбции [9, 10]. О неравномерном распределении компонентов в фазе ионообменника говорилось и ранее в работе [11].

В отличие от предложенных ранее математических моделей разделения в методе удерживания кислоты, в настоящей работе впервые предложен модельный подход, учитывающий неравномерное распределение компонентов в фазе ионообменника. Предложен метод определения параметров молекулярной сорбции в наноразмерных порах с помощью такого моделирования на основе анализа экспериментальных выходных кривых разделения компонентов промышленной экстракционной фосфорной кислоты в AR-процессе.

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ

Рассмотрим процесс переноса компонентов по сорбционной колонке. Пусть ось x направлена вдоль колонки, $x = 0$ на входе, $x = \mathrm{L}$ на выходе из колонки. Пусть в растворе, помимо воды, содержатся N компонентов с молярными концентрациями m_i ($i = 1,...,N$) во всех видах (в виде ионов и молекулярных соединений). Молярные концентрации в молекулярном виде (понимая под этим молекулы и связанные ионные пары) обозначим, как c_i. Предполагается, что процесс происходит без ионного обмена.

Введем трехслойную модель пространства, заполненного раствором (рис. 1).

Построим математическую модель для каждого слоя.

Первый слой – внешний раствор, заполняющий проточные каналы между зернами сорбента. В нем выполнены уравнения переноса вещества:

$$\varepsilon\frac{\partial m_i}{\partial t} + v\frac{\partial m_i}{\partial x} = -J_i. \quad m_{i|x=0} = m_i^b(t), \quad m_{i|t=0} = m_i^0(x), \tag{1}$$

где индекс i обозначает рассматриваемый химический элемент, m_i – суммарная концентрация i-го элемента в содержащих его соединениях, ε – пористость сорбента, v – скорость потока сквозь колонку с сорбентом, J_i – поток элемента в наноразмерные поры.

Граничные $m_i^b(t)$ и начальные $m_i^0(x)$ условия определяются режимом проведения процесса.

Второй слой – внутренний раствор в гелевом пространстве наноразмерных порах зерен сорбента. Он условно делится на две части.

Первая из них – “свободный раствор”, находящийся в микро- и мезопорах на относительном удалении от полимерных цепей сорбента. В этой части концентрации компонентов такие же, как во внешнем растворе [11]. Молекулярные концентрации в “свободном” внутреннем растворе равны c_i.

Вторая часть – это тонкий слой, примыкающий к полимерным цепям сорбента (будем для краткости называть его просто “примыкающий” слой). Обозначим молекулярные концентрации в нем как $\bar{c}_i$. В этом слое проявляются силы притяжения, действующие на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Действие этих сил различно для молекул разной степени полярности и разного размера – молекулы по-разному притягиваются к сорбционным центрам. Поэтому концентрации различного вида молекул в “примыкающей” части отличаются от концентраций в “свободном растворе”.

Было бы желательно рассматривать не концентрации, а активности компонентов. Однако переход к активностям при количественном расчете процесса требует значительно большей информации, поэтому будем рассматривать процесс в терминах концентраций.

В процессе сорбции имеет место конкуренция между молекулами разного вида (включая полярные молекулы воды). При фиксированном значении c_i, с увеличением значений c_j $(i \neq j)$, изменяется концентрация $\overline{c}_i$. Она будет уменьшаться тем больше, чем сильнее притягиваются молекулы j-го типа к сорбирующим центрам, чем они крупнее и сильнее экранируют центры сорбции от молекул c_i. Изменение c_i, при фиксированных c_j, влечет за собой изменение c_w и, тем самым, также сказывается на отношении $\overline{c}_i/c_i$.

Учитывая сказанное, будем считать, что связь c_i и $\overline{c}_i$ можно представить в виде:

$$\frac{c_i}{\overline{c}_i} = 1 + \sum_j k_{ij} c_j, \tag{2}$$

где k_{ij} – коэффициенты, характеризующие молекулярную сорбцию.

Третий – слой сорбированных молекул на поверхности полимерных цепей.

Пусть a_i – молярная концентрация i сорбированного вещества, а A_i – молярная концентрация i-го вещества в сорбированном виде, равновесная значению $\overline{c}_i$. Связь между $\overline{c}_i$ и A_i будем описывать соотношением:

$$\mu_i \frac{\overline{c}_i}{A_i} = \ldots = \frac{\overline{c}_\text{w}}{A_\text{w}}, \tag{3}$$

где коэффициенты μ_i характеризуют селективность сорбционных центров к молекулам i-го типа. Индекс w соответствует воде.

Изменение a_i во времени будем описывать уравнением кинетики сорбции:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = J_i = \beta(A_i - a_i). \tag{4}$$

Химическое равновесие в растворе будет описываться соответствующими уравнениями диссоциации, материального баланса и электронейтральности. Результат пока формально запишем в виде вектор-функции:

$$\mathbf{c} = \mathbf{f}(m_1, \ldots, m_N), \tag{5}$$

где $\mathbf{c}$ – вектор концентраций молекул каждого вещества, $\mathbf{f}$ – вектор-функция, выражающая связь между общем количеством вещества каждого химического элемента и концентрациями молекул конкретных веществ, N – общее число различных химических элементов. Функция f будет обсуждаться ниже. Соотношения (1)–(5) позволяют при заданных коэффициентах рассчитать выходные кривые. Сопоставляя эти кривые с полученными в эксперименте, можно определить все параметры модели и тем самым определить характеристики молекулярной сорбции в микропорах (параметры k_{ij} в (2) и μ_i в (3)). Поскольку вода доминирует в растворе, то в (3) удобно вместо μ_i в дальнейшем рассматривать следующие коэффициенты α_i:

$$\alpha_i = \mu_i \frac{A_\text{w}}{\overline{c}_\text{w}}. \tag{6}$$

В выражении (5) предполагается, что концентрации c_i во “внутреннем” растворе связаны с m_i во “внешнем” растворе. Это означает, что должны быть учтены эффекты, приводящие к такой взаимосвязи. Так, например, в [9] рассматривается сорбция сильных электролитов, которые во “внешнем” растворе в большей степени диссоциированы на ионы, а во “внутреннем”, в силу изменения диэлектрической проницаемости, концентрация молекул возрастает.

Для определения характеристик молекулярной сорбции необходимо рассматривать экспериментальные данные для процессов, в которых одновременно происходит сорбция нескольких компонентов. Такие данные содержатся в работах [7, 12], где приводятся результаты эксперимента по очистке экстракционной фосфорной кислоты от солевых примесей. В соответствии с этими данными, показанными точками на рис. 2, при пропускании через колонку исходного раствора вначале из нее выходит разбавленный раствор фосфорной кислоты, оставшийся в свободном объеме (в порозном пространстве между зернами, а также выше и ниже слоя анионита) после предыдущей стадии вытеснения кислоты. Затем из колонки выходят смешанные растворы солевых компонентов и последней начинает выходить концентрированная фосфорная кислота. После достижения равновесия составы растворов на входе и выходе из колонны становятся одинаковыми. На стадии вытеснения концентрированного раствора кислоты ее разбавленным раствором или просто водой, из колонки вначале выходят остатки солевых компонентов, а затем раствор очищенной кислоты. Хвостовые разбавленные фракции этого раствора используются для приготовления вытесняющего раствора для следующего цикла, так что процесс является практически безреагентным и замкнутым. На рис. 2 показаны выходные кривые нескольких макрокомпонентов, которые необходимы в данной работе для целей моделирования, полная информация приведена в работе [7].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ

Макрокомпонентами ЭФК, которые следует включать в модель, являются: сама фосфорная кислота, соли кальция, железа и алюминия [12]. В рассматриваемых условиях системы: $FePO_4$ –

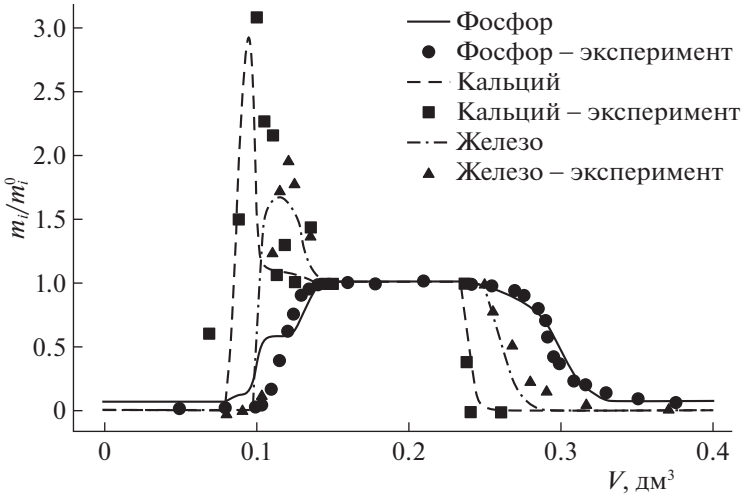


Рис. 2. Концентрации фосфора, кальция и железа во всех формах (в виде ионов и в составе молекул), нормированные на исходные концентрации этих элементов, полученные на выходе из колонки в эксперименте [7] и на основе численного моделирования (m_i/m_i^0).

$H_3PO_4 - H_2O$ и $AlPO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ ведут себя похожим образом (имеют одинаковую валентность, близкие равновесные параметры и растворимость [13, 14]). Для того, чтобы избежать громоздких расчетов и упростить описание, их объединяем в один компонент, который условно назовем “железо”.

При этих первичных предположениях в рассматриваемой системе будут следующие компоненты: H^+, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Ca^{2+}, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, Fe^{3+}, $Fe(H_2PO_4)_3$, $Fe_2(HPO_4)_3$, $FePO_4$ (всего 13 компонентов).

Химическое равновесие в рассматриваемой системе будет определятся системой нелинейных уравнений, представленных ниже. Это

– уравнения диссоциации:

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}, \quad K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}, \quad K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}, \tag{7}$$

$$K_{s1Ca} = \frac{[H_2PO_4^-]^2[Ca^{2+}]}{[Ca(H_2PO_4)_2]}, \quad K_{s2Ca} = \frac{[HPO_4^{2-}][Ca^{2+}]}{[CaHPO_4]}, \quad K_{s3Ca} = \frac{[PO_4^{3-}]^2[Ca^{2+}]^3}{[Ca_3(PO_4)_2]}, \tag{8}$$

$$K_{s1Fe} = \frac{[H_2PO_4^-]^3[Fe^{3+}]}{[Fe(H_2PO_4)_3]}, \quad K_{s2Fe} = \frac{[HPO_4^{2-}]^3[Fe^{3+}]^2}{[Fe_2(HPO_4)_3]}, \quad K_{s3Fe} = \frac{[PO_4^{3-}][Fe^{3+}]}{[FePO_4]} \tag{9}$$

(входящие в эти уравнения константы диссоциации K содержатся в справочных материалах [14–16])

– уравнения материального баланса:

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + 2[Ca(H_2PO_4)_2] + [CaHPO_4] + 2[Ca_3(PO_4)_2] + 3[Fe(H_2PO_4)_3] + 3[Fe_2(HPO_4)_3] + [FePO_4] = m_P, \tag{10}$$

$$[Ca^{2+}] + [Ca(H_2PO_4)_2] + [CaHPO_4] + 3[Ca_3(PO_4)_2] = m_{Ca}, \tag{11}$$

$$[Fe^{3+}] + [Fe(H_2PO_4)_3] + 2[Fe_2(HPO_4)_3] + [FePO_4] = m_{Fe} \tag{12}$$

– уравнение электронейтральности:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + 3[Fe^{3+}] - [H_2PO_4^-] - 2[HPO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}] = 0, \tag{13}$$

где m_P – полное количество фосфора, m_{Ca} и m_{Fe} – аналогичное полное количество вещества для кальция и железа. Соответственно, уравнения (7) описывают реакции образования фосфорной кислоты и ее ионов, уравнения (8) реакции образования солей кальция, уравнения (9) солей железа, (10) выражает материальный баланс по фосфору, (11) по кальцию, (12) по железу.

В данной системе не рассматривается образование осадка солями кальция и железа. В эксперименте [7] при промывке слабым раствором фосфорной кислоты осадок не наблюдался.

Уравнения (7)–(13) позволяют рассчитать молекулярные концентрации компонентов раствора c_i (i = P, Ca, Fe) в любом сечении колонки, зная общие количества веществ каждого химического элемента m_i в этом сечении. Иными словами, рассчитать функцию $\mathbf{c} = \mathbf{f}(m_1,\ldots,m_N)$, фигурирующую в (5).

Концентрации веществ, подающиеся на вход сорбционной колонны, должны быть учтены в граничных условиях уравнения (1). В соответствии с условиями эксперимента [7] имеем: $m_{\mathrm{P}|x=0} = 2.549$ моль/дм^3, $m_{\mathrm{Ca}|x=0} = 0.024$ моль/дм^3, $m_{\mathrm{Fe}|x=0} = 0.161$ моль/дм^3.

Рассмотрим набор выходных кривых, полученных в эксперименте работы [7] и сравним их с результатами математического моделирования (рис. 2). Необходимо выяснить, существует ли такой набор коэффициентов k_{ij}, фигурирующих в уравнении (2), и коэффициентов α_i, фигурирующих в уравнении (6) (где i, j = P, Ca, Fe), который позволяет воспроизвести весь комплекс характерных показателей выходных кривых в эксперименте. Для каждого элемента необходимо воспроизвести положение, высоту и площадь пика выходной концентрации, положение спада всех концентраций при промывке и форму участка перехода выходных концентраций на спад, а также форму кривых концентраций при промывке. Если такие коэффициенты существуют, то нужно добиться наилучшего совпадения с экспериментом при минимальном числе определяемых параметров. Полученные коэффициенты представлены в таблице 1.

Число подобраных параметров является небольшим и они определяются достаточно устойчиво, учитывая число характерных показателей на выходных кривых. Это определяет надежность полученного результата. Как показали расчеты при имеющихся значениях концентраций веществ и точности эксперимента равными нулю можно считать лишь $k_{\mathrm{Fe}j}$ и $k_{\mathrm{Ca}j}$.

Попытки приравнять все k_{ij} ($i \neq j$) к нулю приводили к сильным отклонениям результатов расчета от опытных данных. Это свидетельствует о невозможности рассматривать весь объем нанопоры, как однородную среду и описывать равновесие при сорбции соотношениями типа изотермы Ленгмюра. Необходим учет двух зон внутри поры: раствора на относительном удалении от полимерных цепей сорбента и тонкого слоя, примыкающего к полимерным цепям сорбента. Связь молекулярных концентраций в этих зонах при имеющейся точности эксперимента может быть описана уравнениями (2).

Таблица 1. Параметры молекулярной сорбции, определенные в ходе моделирования

Константа	Величина
α_{P}	0.5525
α_{Ca}	0.665
α_{Fe}	2.04
k_{PP}	0.065
$k_{\mathrm{PCa}} = k_{\mathrm{PFe}}$	4.3

Таким образом, предложена физическая модель молекулярной сорбции, которая учитывает неоднородность концентрации компонентов в наноразмерных порах. На основе математического моделирования показана возможность определения количественного вклада этого эффекта, недоступного прямому измерению, в характеристики сорбции из многокомпонентного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatch M.J., Dillon J.A.* // I&EC Process Design and Development. 1963. V. 2. № 4. P. 253. https://doi.org/10.1021/i260008a001
2. *Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. и др.* // Журн. физ. химии А. 1996. Т. 70. № 5. С. 904.
3. *Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al.* // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. № 12. P. 1749. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.005
4. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N.* // J. Chromatography A. 2005. V. 1100. № 1. P. 32. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007
5. *Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L* // J. Sep. Sci. 2009. V. 32. № 1. P. 64. https://doi.org/10.1002/jssc.200800449
6. *Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А. и др.* // Сорб. хромат. процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 77.
7. *Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. et al.* // Geochem. Inter. 2016. V. 54. № 13. P.1221. https://doi.org/10.1134/S0016702916130085
8. *Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Подгорная Е.Б., Груздева А.Н.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 3. С. 186. https://doi.org/10.1134/S0044450219030071
9. *Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N.* // Math. Models Comp. Simulations. 2013.

V. 5. № 6. P. 501.
https://doi.org/10.1134/S2070048213060112

10. *Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н.* // Вестн. Моск. универ. Серия 3: Физика. Астрономия. 2013. № 1. С. 64.

11. *Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al.* // React. Funct. Polym. 1999. V. 41. P. 213.

12. *Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х.* // Сорбц. хромат. Процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 547.
https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3639

13. *Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F.* // J. Am. Cem. Soc. 1954. V. 76. № 23. P. 5951.
https://doi.org/10.1021/ja01652a016

14. *Galal-Gorchev H., Stumm W.* // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1963. V. 25. Iss. 5. P. 567.
https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80243-2

15. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др.* Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика растворов, электродные процессы. Москва, Химия, 1965, 1008 с.

16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии, издание четвертое. М.: Химия, 1971. 456 с.