

УДК 541.183.24:661.183.123

**К РАСЧЕТУ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ  
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ  
ПРИ ЛИНЕЙНОЙ ИЗОТЕРМЕ СОРБЦИИ***К. Б. Заборенко, В. В. Цибанов, И. О. Богатырев*

Рассмотрена система дифференциальных уравнений, описывающих элютивную комплексообразовательную динамику при линейной изотерме в области внешнедиффузионной кинетики без учета продольной диффузии. Путем соответствующей замены переменных и параметров, в частности введением "эффективного" коэффициента массопередачи, удается свести систему уравнений к виду, для которого известно аналитическое решение. Выяснена зависимость "эффективного" коэффициента массопередачи от концентрации свободного лиганда и от скорости протекания раствора. Выводы теории сопоставлены с результатами статистической обработки экспериментальных кривых вымывания микроколичеств европия и церия из катионитовой колонки водными растворами миндальной кислоты.

Динамика ионного обмена в присутствии комплексообразующих реагентов рассматривалась в литературе неоднократно [1-4]. С различных позиций изучена элютивная динамика при линейной изотерме без специального рассмотрения процессов комплексообразования в растворе [5]. Однако расчету элютивной комплексообразовательной динамики, основанному на решении соответствующей краевой задачи [6], не уделялось достаточного внимания.

В данной работе рассматривается частный случай динамики, когда начальное распределение вещества в колонке описывается  $\delta$ -функцией, а стадией, определяющей скорость процесса, является внешний массообмен.

**Теоретическая часть**

Постановка задачи. В тонком лобовом слое сорбента (катионит) сосредоточено исходное количество  $q_0$  ионов металла М (микрокомпонент). Через колонку пропускается с постоянной скоростью раствор комплексообразующего реагента  $H_zA$  с концентрацией  $c_A$  и постоянным значением pH. Заданы все необходимые характеристики компонентов и процесса. Требуется определить концентрации  $c$  и  $a$  металла в потоке и в сорбенте на любом расстоянии  $x$  от верхней границы слоя через определенное время  $t$  после начала пропускания раствора. Задача сводится к нахождению функций  $c = c(x, t)$  и  $a = a(x, t)$ , удовлетворяющих системе дифференциальных уравнений динамики при соответствующих начальных и граничных условиях.

**1. Уравнение материального баланса**

$$-v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial t} + \chi \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1)$$

где  $a$  – суммарная концентрация металла М в ионите, рассчитанная на единицу объема слоя сорбента,  $c$  – суммарная концентрация металла в растворе, рассчитанная на единицу объема раствора между зернами ионита,  $\chi$  – доля свободного сечения колонки,  $v/\chi$  – скорость течения элюента между зернами сорбента.

2. Уравнение изотермы. В общем случае концентрация металла  $a'$  в фазе ионита (в расчете на единицу объема набухшего ионита) составляет сумму концентраций свободного иона металла и положительно заряженных комплексов:

$$a' = a'_M + a'_{MA} + \dots + a'_{MA_l} = \sum_{j=0}^l a'_{MA_j}, \quad l \leq m, \quad (2)$$

$m$  – координационное число металла, дентатность лиганда равна 1. При малых нагрузках колонки ( $a' \ll S_0$ ,  $S_0$  – емкость ионита)

$$a_{MA_j} = \left( K_j S_0 / c_0 \right)^{z_M - j z_A} c_{MA_j}, \quad (j = 0, 1, \dots, l),$$

где  $K_j = \left( a'_{MA_j} / c_{MA_j} \right)^{1/(z_M - j z_A)} (c_\phi / a'_\phi)$  – константа обмена иона  $MA_j$  на однозарядный ион фонового электролита (концентрации которого отмечены индексом "ф"),  $z_M$  и  $z_A$  – заряды ионов металла и лиганда. Поскольку

$$c_{MA_j} = B_j [M][A]^j, \quad (3)$$

где  $B_j$  – суммарная константа устойчивости  $j$ -го комплекса,  $[M]$  и  $[A]$  – концентрации свободного металла и лиганда в растворе и, кроме того,

$$[M] = c / \sum_{j=0}^m B_j [A]^j, \quad B_0 \equiv 1, \quad (4)$$

то

$$a' = \left\{ \sum_{j=1}^l \left( \frac{K_j S_0}{c_0} \right)^{z_M - j z_A} B_j [A]^j / \sum_{j=0}^m B_j [A]^j \right\} c^* \equiv \gamma \cdot c^*, \quad (5)$$

где  $c^*$  – суммарная концентрация металла у поверхности зерна ионита. Переходя от  $a'$  к концентрации, рассчитанной на единицу объема слоя сорбента, получим

$$a = \bar{\Gamma} c^*, \quad (6)$$

где  $\bar{\Gamma} = \gamma(1 - \chi)$ . Величина коэффициента  $\bar{\Gamma}$  постоянна при постоянном значении  $[A]$  (линейная изотерма).

3. Кинетика сорбции катионов  $M^{z_M+}$  и  $MA_j^{(z_M - j z_A)+}$  описывается уравнениями [6, 7]:

$$\frac{\partial a'_{MA_j}}{\partial t} = \beta'_j (c_{MA_j} - c_{MA_j}^*), \quad (j = 0, 1, \dots, l),$$

где  $\beta'_j$  - коэффициент массопередачи соответствующего иона,  $c_{MA_j}^*$  - его концентрация у поверхности зерна ионита. Учитывая (2) и используя (3) и (4), можно записать уравнение кинетики сорбции для суммарной концентрации металла

$$\frac{\partial a'}{\partial t} = \left\{ \frac{\sum_{j=0}^l \beta'_j B_j [A]^j}{\sum_{j=0}^m B_j [A]^j} \right\} (c - c^*).$$

Переходя от  $a'$  к концентрации  $a$ , рассчитанной на единицу объема слоя сорбента, и вводя "эффективный" коэффициент массопередачи

$$\bar{\beta} = \frac{\sum_{j=0}^l \beta_j B_j [A]^j}{\sum_{j=0}^m B_j [A]^j}, \quad \beta_j = \beta'_j (1 - \chi) \quad (7)$$

окончательно получим уравнение кинетики в виде

$$\partial a / \partial t = \bar{\beta} (c - c^*). \quad (8)$$

После перехода к безразмерным величинам и переменным по формулам

$$U = c/c_0^{\text{эф}}, \quad V = a/a_0^{\text{эф}}, \quad T = \frac{\bar{\beta}}{\Gamma} \left( t - \frac{\chi \cdot x}{v} \right), \quad X = \frac{\bar{\beta} \cdot x}{v}, \quad (9)$$

где  $a_0^{\text{эф}} = q_0 \bar{\beta} / (vS)$  и  $c_0^{\text{эф}} = a_0^{\text{эф}} / \Gamma$  - "эффективные" начальные концентрации металла в ионите и растворе,  $S$  - площадь поперечного сечения колонки, система уравнений элютивной комплексобразовательной динамики принимает вид

$$-\frac{\partial U}{\partial X} = \frac{\partial V}{\partial T}; \quad \frac{\partial V}{\partial T} = U - V \quad (10)$$

при начальных и граничных условиях  $V(X, 0) = \delta(X)$ ,  $U(0, T) = 0$ . Согласно [8, 9], решение системы (10) дает

$$U(X, T) = \exp(-X - T) \cdot I_0[2(XT)^{1/2}], \quad (11)$$

где  $I_0(z)$  - бесселева функция I рода нулевого порядка от мнимого аргумента. Функция  $U(X, T)$  табулирована в работе (8). Для практических расчетов при достаточно больших  $XT$  удобно пользоваться формулой асимптотического решения

$$\tilde{U}(X, T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{XT}} \exp\left[-(\sqrt{X} - \sqrt{T})^2\right]. \quad (12)$$

Различие между  $U(X, T)$  и  $\tilde{U}(X, T)$  уже при  $XT > 3$  составляет менее 5%.

Для расчета выходной кривой при заданных параметрах опыта ( $q_0$ ,  $[A]$ ,  $v$ ,  $S$ , длина колонки, зернение ионита) в соответствии с формулами (5), (7), (9) необходимо знать а) константы устойчивости  $B_j$ , б) константы обмена  $K_j$  металла и положительно заряженных комплексов  $MA_j$ , в) парциальные коэффициенты массопередачи  $\beta_j$  иона металла и комплексных катионов при данном зернении ионита и скорости элюирования  $v$ .

Необходимая для расчета информация может быть получена также из эмпирически найденных зависимостей  $\bar{\Gamma}$  от  $[A]$ ,  $\bar{\beta}$  от  $[A]$ ,  $\nu$  и зернения ионита.

Зависимость "эффективного" коэффициента массопередачи от концентрации свободного лиганда при постоянном  $\nu$ . В соответствии с (7) имеем

$$\bar{\beta} = \sum_{j=0}^l \beta_j B_j [A]^j / F([A]) = \sum_{j=0}^l \beta_j \alpha_j, \quad (13)$$

где  $F([A]) = \sum_{j=0}^m B_j [A]^j$  - функция закомплексованности Ледена,  $\alpha_j$  - доля  $j$ -го комплекса в растворе. Из (13) следует: а) в случае комплексов тяжелых металлов с относительно легкими лигандами  $\beta_j$  - величины одного порядка и массоперенос осуществляется в основном тем комплексом, доля которого в растворе максимальна, б) в случае комплексов металлов с тяжелыми лигандами можно принять  $\beta_j \ll \beta_0$  (для  $j > 0$ ) и  $\bar{\beta} = \beta_0 / F([A])$ , при этом величина "эффективного" коэффициента массопередачи резко падает с ростом  $[A]$ .

Зависимость  $\bar{\beta}$  от скорости элюирования и зернения ионита при постоянном  $[A]$ . Для кинетического коэффициента в области внешнедиффузионной кинетики, как известно, справедлива аппроксимация [6, 7]

$$\beta = k\nu^p / d^q, \quad (14)$$

где  $k$  - индивидуальная константа для каждой пары обменивающихся ионов,  $p$  и  $q$  - эмпирически определяемые параметры, причем  $p \approx 0.5$  и  $q \approx 1.5$  [6]. Для "эффективного" коэффициента массопередачи на основании формул (13) и (14) должно выполняться

$$\bar{\beta} = \frac{1}{F([A])} \cdot \sum_{j=0}^l k_j B_j [A]^j \frac{\nu^p}{d^q} \equiv \bar{k} \frac{\nu^p}{d^q}. \quad (15)$$

### Экспериментальная часть

С целью проверки зависимости  $\bar{\beta}$  от концентрации свободного лиганда и от скорости элюирования решали обратную задачу: определяли параметры выходных колоночных кривых путем аппроксимации хроматографических пиков формулой асимптотического решения (12) задачи динамики по методу наименьших квадратов.

Снимали кривые вымывания радиоактивных изотопов  $^{152}\text{Eu}$  и  $^{141}\text{Ce}$  с колонки, заполненной катионитом Дауэкс-50X4, 50-100 меш в Na-форме. Элюентом служили растворы миндальной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ), частично нейтрализованной гидроокисью натрия. Результаты измерения активности фильтрата  $c_i$  (имп/мин) ( $i$  - номер фракции) представлялись в виде функции времени  $c_i(t_i)$  с учетом поправки на свободный

объем колонки. Функция  $c_i(t_i)$  аппроксимировалась формулой асимптотического решения (12), причем в качестве неизвестных параметров рассматривались  $q_0$ ,  $\bar{\beta}$  и  $\bar{\Gamma}$ . Наиболее вероятные оценки параметров, отвечающие условию минимума суммы квадратов отклонений опытных значений  $c_i(t_i)$  от расчетных, находились методом линеаризации модели [10].

### Обсуждение результатов

Значения  $\bar{\beta}$ , полученные при различных концентрациях миндалат-иона и скоростях элюирования представлены в виде функций от  $[A]$  и  $v$  в логарифмических координатах на рис. 1 и 2.

Аппроксимация по формуле (15) зависимости  $\bar{\beta}$  от скорости элюирования (рис. 1) дает следующие значения параметра  $p$ :  $0.41 \pm 0.14$  (Eu,  $[A] = 0.212$ ) и  $0.51 \pm 0.19$  (Ce,  $[A] = 0.161$ ) (доверительный интервал при уровне значимости 0.05). Линейный характер зависимости  $\lg \bar{\beta}$  от  $\lg v$  с угловым коэффициентом  $p$ , близким к 0.5, свидетельствует о внешнедиффузионном механизме сорбции [6].

Наиболее замечательной особенностью поведения  $\bar{\beta}$  как функции концентрации свободного лиганда является резкое уменьшение  $\bar{\beta}$  с ростом концентрации миндалата (рис. 2). Как показало исследование комплексообразования Ce и Eu с миндальной кислотой рН-потенциометрическим методом, в изученном диапазоне концентраций лиганда РЗЭ присутствуют в растворе преимущественно в виде комплексов  $MA_3^0$  и  $MA_4^-$ . Доля свободных ионов металла ( $\alpha_{M^{3+}}$ ) и сорбируемых комплексов ( $\alpha_{MA^{2+}}$ ,  $\alpha_{MA_2^+}$ ) резко уменьшается с ростом  $[A]$ , что в свою очередь приводит к уменьшению "эффективного" коэффициента массопередачи

$$\bar{\beta} = \beta_0 \alpha_{M^{3+}} + \beta_1 \alpha_{MA^{2+}} + \beta_2 \alpha_{MA_2^+}. \quad (16)$$

Используя (16) как модель, описывающую экспериментальные данные  $\bar{\beta}$ ,  $[A]$ , мы попытались оценить вклад ионов  $M^{3+}$ ,  $MA^{2+}$ ,  $MA_2^+$  в суммарный массоперенос РЗЭ и вычислить соответствующие парциальные коэффициенты массопередачи  $\beta_j$ . Расчеты по методу наименьших квадратов показали, что зависимость  $\bar{\beta}$  от  $[A]$  описывается с наименьшей дисперсией остаточных отклонений формулой, содержащей один неизвестный параметр:  $\bar{\beta} = \beta_1 \alpha_{MA^{2+}}$ , причем  $\beta_1 = (0.20 \pm 0.02)v^{0.5}/d^q$  для Eu и  $\beta_1 = (0.08 \pm 0.01)v^{0.5}/d^q$  для Ce. Таким образом, в рассмотренной системе массоперенос в фазе внешнего раствора осуществляется преимущественно комплексом  $MA^{2+}$ .

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Елович, Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 1958, 1962.
2. Н. Г. Черноуков, А. М. Петров, И. А. Кориунов, Тр. по химии и хим. технол., № 3, 380, 1964.
3. Н. Н. Маторина, П. М. Бучатский, К. В. Чмутов, Ж. физ. химии, 47, 329, 1973.
4. Н. Н. Маторина, Н. Д. Сафонов, К. В. Чмутов, Радиохимия, 1, № 3, 346, 1959.
5. Я. В. Шевелев, Ж. физ. химии, 31, 960, 1957.
6. Ж. М. Сенявин, Р. Н. Рубинштейн, Е. В. Веницианов и др., Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов, "Наука", М., 1972.
7. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, Ж. физ. химии, 19, 253, 1945.
8. Е. В. Веницианов, Б. И. Волков, В. П. Иоффе и др., Заводск. лаб., 37, 544, 1971.
9. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, "Наука", М., 1966.
10. Д. Химмельблау, Анализ процессов статистическими методами, "Мир", М., 1973.

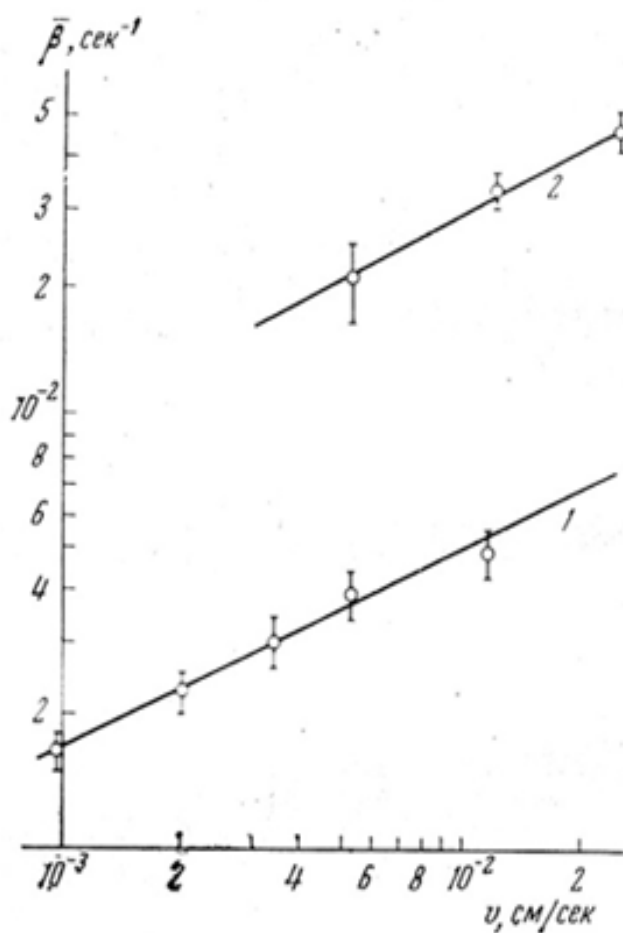


Рис. 1. Зависимость  $\bar{\beta}$  от скорости протекания раствора: 1 —  $^{152}\text{Eu}$ ,  $[A]=0,212$ ; 2 —  $^{141}\text{Ce}$ ,  $[A]=0,161$

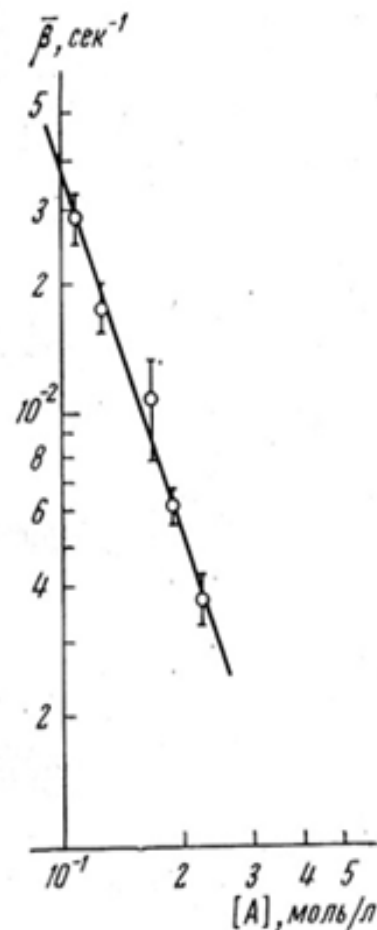


Рис. 2. Зависимость  $\bar{\beta}$  от концентрации миндалат-иона в растворе ( $^{152}\text{Eu}$ ,  $v=0,005 \text{ см/сек}$ )