

Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем

В.Х.Хёлль, А.И.Калиничев

*Исследовательский центр Карлсруэ, Институт технической химии
Бокс 3640, D-76021 Карлсруэ, площадь Гельмгольца, Германия, факс 49(724)782–2377
Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308*

Изложены основы теории образования поверхностных комплексов, которую авторы используют при обработке результатов исследований равновесий в различных многокомпонентных ионообменных сорбционных системах. Отмечено достоинство этой теории — использование сорбционных характеристик бинарных ионообменных систем для описания и расчета многокомпонентных равновесий с учетом pH среды. Рассмотрены результаты решений ряда задач нелинейной теории динамики сорбции, полученные с использованием описания многокомпонентных равновесий соотношениями модели образования поверхностных комплексов. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов численных расчетов, описывающих концентрационные распределения компонентов во фронтально-вытеснительных хроматограммах для различных наборов параметров модели образования поверхностных комплексов, включая варианты с учетом комплексообразования в подвижной фазе. Библиография — 88 ссылок.

Оглавление

I. Введение	383
II. Сорбция ионов в реакциях протонирования/диссоциации поверхностных групп	384
III. Сорбция ионов по механизму взаимодействия кислот и оснований Льюиса	388
IV. Использование экспериментальных данных для определения параметров теории образования поверхностных комплексов	389
V. Расчеты многокомпонентных равновесий с использованием модели образования поверхностных комплексов	392
VI. Применение модели образования поверхностных комплексов в нелинейной теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии	395
VII. Стационарные бинарные концентрационные распределения	397
VIII. Компьютерное описание динамики ионного обмена в многокомпонентных системах с учетом модели образования поверхностных комплексов	397
IX. Моделирование динамики ионного обмена в многокомпонентных системах при взаимодействии кислот и оснований Льюиса	398
X. Динамика ионного обмена в многокомпонентных системах с учетом комплексообразования ионов в подвижной жидкой фазе	399
XI. Заключение	401

I. Введение

Настоящий обзор посвящен описанию современной модели многокомпонентных ионообменных равновесий, а также ее

применению в теории нелинейной динамики сорбции. Модель названа теорией образования поверхностных комплексов (ОПК), поскольку в ее постулатах принимается, что вблизи поверхности сорбента (ионита) каждый компонент-ион локализуется в виде поверхностного комплекса на индивидуальном слое Штерна. Применение теории ОПК в нелинейной многокомпонентной теории динамики сорбции и хроматографии представляет собой отдельную достаточно сложную теоретическую задачу, которая решается в работах соавторов данного обзора.

Ниже кратко проанализированы более ранние подходы к описанию сорбции (в ряде случаев с рассмотрением образующихся поверхностных комплексов ионов), а также основные модели этого процесса.

Неорганические и органические ионообменные сорбенты включают кристаллическую либо полимерную матрицу и различные функциональные группы. В зависимости от pH

В.Х.Хёлль. Профессор, заместитель директора отдела гео- и водотехнологий Института технической химии Исследовательского Центра Карлсруэ, e-mail: wolfgang.hoell@itc.frk.de
А.И.Калиничев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией препаративной хроматографии ИФХ РАН.
Телефон: (095)944–4405, e-mail: kalina@phyc.ac.ru
Область научных интересов авторов: равновесие, кинетика и динамика сорбции и ионного обмена, разработка процессов сорбционной динамической очистки питьевых и сточных вод.

Дата поступления 23 сентября 2002 г.

раствора, граничащего с ионообменником, функциональные группы могут быть протонированы или диссоциированы. Поэтому такие сорбенты способны взаимодействовать с ионами жидкой фазы. В результате появляется возможность сорбции ионов на поверхности ионообменника.¹ Заряды на поверхности создают электрическое поле, направленное перпендикулярно этой поверхности. Развитие подхода, основанного на анализе результирующих электростатических взаимодействий, стимулировало появление различных моделей, описывающих сорбционные равновесия.^{2–5}

В соответствии с моделью сорбции на поверхности ионита, предложенной Гельмгольцем,² поверхностные заряды компенсируются противоионами, которые локализованы в упорядоченном внешнем слое, расположенном на некотором расстоянии от поверхности сорбента. Распределение противоионов зависит от степени гидратации растворенных веществ. В модели Гуи и Чепмена^{3,4} противоионы рассматриваются как массовые точки, статистически распределенные в диффузионном слое. Соответствующий электростатический потенциал и плотность зарядов в этой модели описываются уравнением Пуассона.

В более поздней модели Штерна⁵ использовано сочетание двух предыдущих моделей: предполагалось, что часть противоионов расположена в упорядоченном слое вблизи поверхности сорбента, а остальные противоионы распределены в соседнем диффузионном слое. При этом учитывалось, что гидратированные ионы имеют конечные размеры и находятся в тепловом движении.

В современных моделях кроме электростатических принимают во внимание и энергетические факторы, связанные с химическими взаимодействиями (сольватацией ионов металлов,^{6–8} протонированием лигандов,⁹ адсорбцией), а также специфическим взаимодействием протонов и гидроксил-ионов.¹⁰

При другом теоретическом подходе адсорбцию противоионов рассматривают как результат главным образом химических взаимодействий между функциональными группами на поверхности сорбента и растворенными веществами. Сорбцию протонов (или иных ионов) трактуют как локальное равновесие, устанавливающееся в результате соответствующих реакций. Специфические (для протонов и гидроксил-ионов) и неспецифические (для остальных ионов) взаимодействия приводят к образованию ионных пар на поверхности сорбента, которые можно рассматривать как поверхностные комплексы¹¹ различных типов.^{1,2}

В этом случае дополнительный вклад электростатических взаимодействий в процесс адсорбции также может быть учтен,^{7,8,12–16} для чего необходимо знать значение электрической емкости сорбента. Так как последняя, как правило, неизвестна, то некоторые авторы применяют модель, в которой емкость ионита считается постоянной величиной.^{15,17,18} Детально такая модель обсуждена в работах^{12,19,20}.

Спектроскопические исследования поверхностей ионообменников показали, что для адекватного описания адсорбции противоионов необходимо использовать модель сорбции, предусматривающую наличие более одного слоя ионов вблизи поверхности.²¹ С учетом результатов таких исследований была разработана^{12,22,23} модель тройного слоя: первый слой — поверхность сорбента, второй — следующий слой (или β-плоскости) и третий — диффузионный слой. В рамках этой модели противоионы могут адсорбироваться как на внешнем слое (т.е. β-плоскости), так и на внутреннем слое — поверхности сорбента.

Поверхностную адсорбцию противоионов на ионообменных смолах изучали в работе²⁴ с применением модели Гуи–Чепмена^{3,4} на примере слабофункциональной смолы Амберлит ХАД-2. Возможность использования концепции образования поверхностных комплексов для описания индивидуальных свойств нескольких разных типов сорбционных центров впервые обсуждалась в работе²⁵, авторы которой

для описания ионообменного равновесия на коммерческих слабокислотных смолах использовали модель тройного слоя.

Модель образования поверхностных комплексов вначале была разработана только для слабокислотных полимерных ионообменников.²⁵ Дальнейшее ее развитие и применение для количественного описания ионных равновесий в органических ионообменных материалах различного типа отражено в работах^{26–36}. В соответствии с этой моделью каждому сорту противоионов приписывают отдельный сорбционный слой. Затем она была распространена и на другие ионообменные системы. В настоящее время данную модель можно применять для описания равновесий в процессах чисто катионного или анионного обмена^{26,29,36} на различных смолах,^{27,28,35} активированных глиноземах и углях,^{30–32,36} а также адсорбции солей тяжелых металлов.^{33,34}

Основные положения модели ОПК и результаты ее применения для описания равновесий в различных многокомпонентных ионообменных системах, включая ионообменники различных видов,^{25–36} изложены в разделах II–V.

Использование теории ОПК оказалось весьма продуктивным при решении ряда задач нелинейной динамики многокомпонентной ионообменной сорбции.^{37–53} Методы решения этих теоретических задач с включением в рассмотрение равновесий на основе модели ОПК, а также полученные результаты описаны в разделах VI–X.

II. Сорбция ионов в реакциях протонирования/диссоциации поверхностных групп

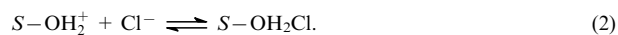
1. Простейшее описание реакций на заряженной поверхности амфотерных ионообменных смол

При выводе соотношений теории ОПК будем рассматривать идеализированную плоскую поверхность сорбента с находящимися на ней ОН-группами в качестве сорбционных центров. Считаем, что сорбционные центры равномерно распределены по поверхности сорбента.^{26,27} В жидкофазных системах поверхностные ОН-группы способны протонироваться двумя способами.

В кислой среде поверхность сорбента (S) с функциональными ОН-группами может протонироваться согласно реакции



В соответствии с условием электронейтральности положительный заряд поверхности должен быть нейтрализован отрицательным зарядом аниона, например иона Cl^- ,



В соответствии с уравнениями (1) и (2) в достаточно кислой среде может происходить сорбция кислот. Этот процесс сходен с извлечением кислот слабоосновными ионитами.

В щелочных растворах гидроксильные группы на поверхности могут диссоциироваться и отдавать протоны жидкой фазе



При этом отрицательные заряды на поверхности должны быть скомпенсированы катионами (например, Na^+)



Уравнения (3) и (4) совместно описывают катионный обмен для произвольного катионообменника.^{30,31,36}

Каждая из приведенных моделей протолитиза справедлива либо только для описания извлечения кислот, либо для описания обмена протонов на другие однозарядные катионы в произвольных анионообменных (или катионообменных)

процессах. Если состояние равновесия рассматривать для амфотерных ионообменников и жидкой фазы, содержащей различные катионы и анионы, то поглощение анионов будет уменьшаться с увеличением pH, пока сорбция не будет полностью подавлена. При этом соответственно возрастет обмен протонов на катионы. Области pH, отвечающие преимущественной сорбции катионов (или анионов), разделены областями, отвечающей максимально возможному содержанию незаряженных групп на поверхности. В этой переходной области проходит совместная сорбция катионов и анионов, что приводит к заполнению поверхности одинаковым числом химических эквивалентов положительно и отрицательно заряженных противоположно ионов.^{30, 31, 36}

2. Основные положения теории образования поверхностных комплексов

При протонировании (или диссоциации) OH-групп на поверхности создается положительный (или отрицательный) электростатический потенциал, который зависит от pH и ионной силы раствора. В результате сорбции противоположно заряженных на функциональных группах этот потенциал уменьшается. В модели ОПК предполагается, что противоположно заряженные ионы каждого отдельного типа (i) локализуются на своем (характерном для этого типа ионов) расстоянии от поверхности. Таким образом, вблизи поверхности образуются двойные электрические слои (состоящие из слоев Штерна: 1, ..., i , ..., N), расположенные в определенном порядке, начиная от поверхности сорбента: $S|1|...|i|...|j|...|N|D$, где D — диффузионный слой, расположенный дальше всех от поверхности. Избыток зарядов на поверхности скомпенсирован зарядами противоположно ионов в диффузионном слое, который содержит также и коионы.^{26–36}

В результате электростатический потенциал Ψ непрерывно уменьшается в направлении, нормальном к поверхности. Расположение противоположно ионов и распределение потенциалов в слоях Штерна и в диффузионном слое для ионообменников различных типов проиллюстрировано многими авторами (см., например,^{26–28, 30, 31, 34, 36}). Расположение противоположно ионов в слоях Штерна схематически изображено на рис. 1, а, а соответствующее распределение электростатического потенциала Ψ для раствора, содержащего ионы Cl^- , NO_3^- и Na^+ — на рис. 1, б. Между слоями $i|(i+1)$ зависимость $\Psi(L)$ линейна, так как каждый двойной электрический слой представляет собой электрический конденсатор емкостью $C(i, i+1)$. Сорбированные ионы в слоях $1|...|j|...|N$ образуют систему последовательно соединенных конденсаторов. В диффузионном слое D (на рис. 1 данный слой не изображен) распределение потенциала описывается уравнением Пуассона — Больцмана^{26–31, 36} и достигает нулевых значений в фазе жидкости (см. рис. 1, б).

Равновесие между твердой и жидкой фазами определяется главным образом протолитическими реакциями (1)–(4). Поэтому протоны H^+ , сорбированные на поверхности, являются компонентами, определяющими электростатический потенциал. Предполагается, что слои анионов расположены ближе к поверхности, чем слои катионов (см. рис. 1, а).

3. Уравнения сорбционного равновесия в модели образования поверхностных комплексов

а. Основные предположения

При выводе равновесных соотношений теории ОПК были использованы следующие предположения:

— функциональные группы равномерно распределены на плоской поверхности;

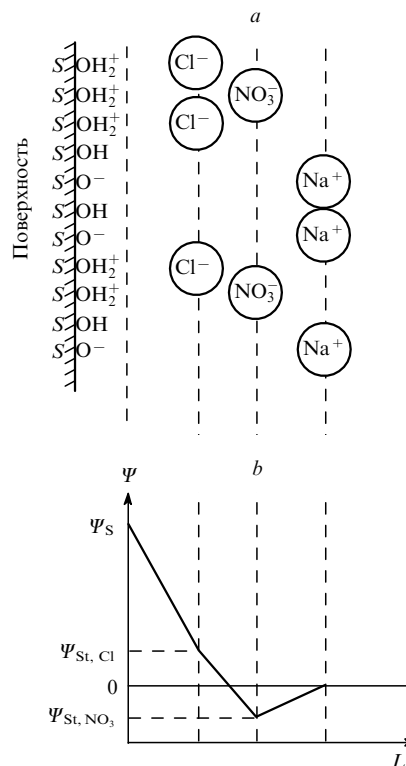


Рис. 1. Слои Штерна (St) вблизи амфотерной поверхности (а) и распределение электростатического потенциала Ψ (б) в зависимости от расстояния L от поверхности сорбента.³⁰

— коэффициенты активности в фазе ионообменника равны единице;

— любой ионный обмен рассматривают как замену одного поверхностного комплекса другим (новым) комплексом (как следствие этого, параметр зарядности сорбционных центров поверхности (z_R) определяется как наименьшее общее кратное зарядов противоположно ионов, участвующих в процессе обмена).

б. Реакции на поверхности

Вывод уравнений равновесия рассмотрим на простом примере системы с ионами Cl^- и Na^+ (расположение сорбционных слоев Штерна см. на рис. 1, а, но в отсутствие ионов NO_3^-). Протолитические реакции (1), (3) на поверхности можно описать, используя соотношения закона действующих масс, в которые входят константы локального равновесия. Так, протонирование и реакции диссоциации/нейтрализации характеризуются следующими константами:^{30, 31, 36}

$$K_H^+ = \frac{c(S-\text{OH}_2^+)}{c(\text{H}^+)_{\text{St}}c(S-\text{OH})}, \quad (5)$$

диссоциация/нейтрализация (реакция (3))

$$K_H^- = \frac{c(S-\text{OH})}{c(S-\text{O}^-)c(\text{H}^+)_{\text{St}}}. \quad (6)$$

Для процессов сорбции противоположно ионов (Cl^- и Na^+) имеем аналогичные соотношения:^{30, 31, 36}

$$K_{\text{Cl}}^- = \frac{c(S-\text{OH}_2\text{Cl})}{c(S-\text{OH}_2^+)c(\text{Cl}^-)_{\text{St}}}, \quad (7)$$

сорбция катионов (реакция (4))

$$K_{\text{Na}}^+ = \frac{c(S-\text{ONa})}{c(S-\text{O}^-)c(\text{Na}^+)_{\text{St}}}. \quad (8)$$

Нижний индекс St относится к соответствующему сорбционному слою Штерна. Неизвестные концентрации вещества i в точке x электрического поля $c(i)_x$ в сорбционных слоях исключаются из рассмотрения. Они выражаются с помощью экспериментально определяемых концентраций ($c(i)$, моль·л⁻¹) в жидкой фазе, входящих в уравнение Пуассона – Больцмана^{26–28, 30, 31, 36}

$$c(i)_x = c(i) \exp \left[-\frac{z(i)F}{RT} \Psi_x \right], \quad (9)$$

где F — число Фарадея (в Кл·кмоль⁻¹), Ψ_x — электростатический потенциал на расстоянии x от поверхности сорбента (в вольтах).

Сорбция анионов (в данном случае хлорид-ионов) включает последовательную сорбцию вначале протонов (см. уравнение (1)), затем хлорид-ионов (см. уравнение (2)). Константа равновесия для этого процесса на участках $S-\text{OH}_2^+$ (см. рис. 1,а) с учетом последовательного протекания реакций (1) и (2) будет равна^{30, 31, 36}

$$K_{\text{Cl}}^{\text{H}} = K_{\text{H}}^+ K_{\text{Cl}}^-. \quad (10)$$

Процесс сорбции катионов (в данном случае Na^+) конкурирует с сорбцией протонов. Поэтому константа равновесия для катионного обмена выражается отношением соответствующих индивидуальных констант равновесия (6) и (8) (см.^{30, 31, 36})

$$K_{\text{Na}}^{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}}^-}{K_{\text{Na}}^+}. \quad (11)$$

С использованием уравнений (5)–(11) получаем^{30, 31}

$$K_{\text{Cl}}^{\text{H}} = \frac{c(S-\text{OH}_2\text{Cl})}{c(S-\text{OH})c(\text{Cl}^-)c(\text{H}^+)} \exp \left[\frac{F}{RT} (\Psi_S - \Psi_{\text{Cl}}) \right], \quad (12)$$

$$K_{\text{Na}}^{\text{H}} = \frac{c(S-\text{OH})c(\text{Na}^+)}{c(S-\text{ONa})c(\text{H}^+)} \exp \left[\frac{F}{RT} (\Psi_S - \Psi_{\text{Na}}) \right], \quad (13)$$

где Ψ_S — электростатический потенциал поверхности сорбента (в вольтах).

Авторами модели ОПК показано,^{30, 31, 36} что концентрации поверхностных комплексов $c(S-\text{O}i)$ определяют величины заполнения $q(i)$ (в мг-экв·г⁻¹) сорбента — $q(\text{OH})$, $q(\text{Cl}^-)$ и $q(\text{Na}^+)$ ($q(\text{OH})$ отвечает поверхностным группам, которые остались недиссоциированными и непротонированными).

Таким образом, предэкспоненциальные множители в соотношениях (12), (13) содержат только величины, которые могут быть найдены экспериментально. В модели ОПК такие предэкспоненциальные множители называют обобщенными коэффициентами разделения (Q_j^i) (см.^{26–36}). Если использовать безразмерные значения заполнения сорбента

$$y(i) = \frac{q(i)}{q_{\text{max}}}, \quad (14)$$

где q_{max} — максимум заполнения ионита, то для коэффициентов Q_j^i получим следующие выражения:^{30, 31, 36}

$$Q_{\text{Cl}}^{\text{H}} = \frac{q(\text{Cl})}{q(\text{HO})c(\text{H}^+)c(\text{Cl}^-)} = \frac{y(\text{Cl})}{y(\text{HO})c(\text{H}^+)c(\text{Cl}^-)}, \quad (15)$$

$$Q_{\text{Na}}^{\text{H}} = \frac{q(\text{HO})c(\text{Na}^+)}{q(\text{Na})c(\text{H}^+)} = \frac{y(\text{HO})c(\text{Na}^+)}{y(\text{Na})c(\text{H}^+)}.$$

Аналогичные выражения могут быть получены для любых однозарядных противоионов.

в. Парные параметры

Разности электростатических потенциалов в уравнениях (12) и (13) могут быть выражены через поверхностные плотности заряда в цепи электрических конденсаторов, образованных слоями Штерна, а также через плотности зарядов в диффузионном слое.^{26–28} Как было показано в работах^{30, 31, 36}, эти разности выражаются также через заполнения $y(i)$ амфотерной поверхности сорбента ионами Cl^- и Na^+ . После математических преобразований соответствующих уравнений получены следующие выражения теории ОПК для обобщенных коэффициентов разделения:^{30, 31, 36}

$$\lg Q_{\text{Cl}}^{\text{H}} = \lg K_{\text{Cl}}^{\text{H}} + m(\text{H}, \text{Cl})[-y(\text{Cl}) + y(\text{Na})], \quad (16)$$

$$\lg Q_{\text{Na}}^{\text{H}} = \lg K_{\text{Na}}^{\text{H}} + m(\text{H}, \text{Cl})y(\text{Cl}) + m(\text{H}, \text{Na})y(\text{Na}). \quad (17)$$

Параметры $m(\text{H}, i)$ в уравнениях (16), (17) зависят от электрической емкости ($C(S, i)$, Ф·м⁻²) конденсатора, образованного поверхностью сорбента и соответствующим слоем Штерна (i), и определяются по формуле^{26–31, 36}

$$m(\text{H}, i) = \frac{1}{\ln 10} \frac{z_{\text{R}} q_{\text{max}} F^2}{A_0 C(S, i) RT}, \quad (18)$$

где A_0 (в м²·г⁻¹) — специфическая площадь поверхности сорбента; $z_{\text{R}} < 0$ для катионитов и $z_{\text{R}} > 0$ для анионитов. Для бинарного обмена численное значение z_{R} равно наименьшему общему кратному зарядов двух противоионов.^{30, 31, 36}

Общее уравнение модели ОПК для системы с произвольным числом однозарядных противоионов выводится аналогичным образом. Для компонента i оно имеет вид^{30, 31, 36}

$$\lg Q_i^{\text{H}} = \lg K_i^{\text{H}} + \sum_{j=2}^{i-1} [m(\text{H}, j)V(j)y(j)] + m(\text{H}, i) \sum_j^n V(i)y(i). \quad (19)$$

Здесь i и j — индексы для противоионов ($i = 2, 3, \dots, n$; $j = 2, 3, \dots, i-1$), причем значение $i=1$ отвечает иону водорода; символами $V(j)$ и $V(i)$ обозначены единичные множители, учитывающие знаки зарядов противоионов: $V(i) = -1$ для анионов и $V(j) = +1$ для катионов.

Для данного компонента i в соотношении (19) второе слагаемое отвечает суммированию параметров для противоионов j , которые в этих слоях Штерна расположены ближе к поверхности, чем компонент i . В третьем слагаемом суммируются параметры для противоионов, расположенных дальше от поверхности, чем ионы вида i . Для ионообменной системы с n противоионами имеется $n-1$ уравнений вида (19).

Важно, что все парные параметры теории ОПК $\{\lg K_i^{\text{H}}; m(\text{H}, i)\}$ могут быть определены последовательной оценкой (от $i=2$ и далее) на основе экспериментальных данных, полученных для бинарных обменов. В теории ОПК равновесия рассчитывают с применением этих парных параметров, следовательно, таким же образом будут определены равновесия и для многокомпонентной ионообменной системы. Примеры расчетов многокомпонентных равновесий на основе теории ОПК приведены ниже.

г. Системы со смесью одно- и многозарядных противоионов

В процессе обмена одного двухзарядного противоиона на два однозарядных, находящихся на поверхности, один сорбирующийся ион обменивается на два. Если в жидкой фазе содержится один сорт двухзарядных ионов, которые будут обмениваться на однозарядные ионы, первоначально содержащиеся в сорбенте, то необходимо, чтобы сорбент имел

двухзарядные сорбционные центры. Они могут быть образованы двумя однозарядными центрами, так что вблизи поверхности содержатся поверхностные комплексы двух типов и происходит обмен этих комплексов, а именно: два однозарядных противоиона (например, Cl^-) — два однозарядных центра (тип *a*) на двухзарядный противоион (например, SO_4^{2-}) — два однозарядных центра (тип *b*).

В случае системы с противоионами H^+ , Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} обобщенные коэффициенты разделения задаются следующими выражениями:^{30, 31, 36}

для обмена SO_4^{2-} с протонированием (см. уравнения (1), (2)) и с образованием комплекса типа *b*

$$Q_{\text{II SO}_4}^{\text{H}} = \frac{c[(\text{S}-\text{OH}_2^+)_2=\text{SO}_4^{2-}]}{c(\text{S}-\text{OH}, \text{S}-\text{OH})[c(\text{H}^+)]^2 c(\text{SO}_4^{2-})}; \quad (20)$$

для обмена Cl^- с протонированием (см. уравнения (1) и (2)) и с образованием комплекса типа *a*

$$Q_{\text{II Cl}}^{\text{H}} = \frac{c[(\text{S}-\text{OH}_2\text{Cl}, \text{S}-\text{OH}_2\text{Cl})]}{c(\text{S}-\text{OH}, \text{S}-\text{OH})[c(\text{H}^+)]^2 [c(\text{Cl}^-)]^2}; \quad (21)$$

для обмена Na^+/H^+ с образованием комплекса типа *a*

$$Q_{\text{II Na}}^{\text{H}} = \frac{c(\text{S}-\text{OH}, \text{S}-\text{OH})}{c(\text{S}-\text{ONa}, \text{S}-\text{ONa})[c(\text{H}^+)]^2}. \quad (22)$$

Индекс II означает, что эти выражения получены в предположении наличия двухзарядных сорбционных центров.

Вероятность $p(i, i)$ наличия двух соседних однозарядных противоионов i, i на поверхности задается уравнением^{31, 32}

$$p(i, i) = \left[\frac{y(i)}{\sum y(j)} \right]^2 \sum y(j), \quad (23)$$

где $\sum y(j)$ — сумма безразмерных заполнений сорбента всеми однозарядными противоионами. Используя безразмерные величины заполнений $y(i)$, коэффициенты разделения можно представить в виде следующих соотношений:^{30, 31, 36}

$$Q_{\text{II SO}_4}^{\text{H}} = \frac{y(\text{SO}_4)[y(\text{H}) + y(\text{Cl}) + y(\text{Na})]}{[y(\text{HO})]^2 [c(\text{H}^+)]^2 c(\text{SO}_4^{2-})}, \quad (24)$$

$$Q_{\text{II Cl}}^{\text{H}} = \frac{[y(\text{Cl})]^2}{[y(\text{HO})]^2 [c(\text{H}^+)]^2 [c(\text{Cl}^-)]^2} \equiv (Q_{\text{I Cl}}^{\text{H}})^2, \quad (25)$$

$$Q_{\text{II Na}}^{\text{H}} = \frac{[y(\text{HO})]^2 [c(\text{Na}^+)]^2}{[y(\text{Na})]^2 [c(\text{H}^+)]^2} \equiv (Q_{\text{I Na}}^{\text{H}})^2. \quad (26)$$

Аналогичные соотношения могут быть получены для относительно редких случаев, когда в процессах ионного обмена участвуют трехвалентные катионы, например Al^{3+} .

д. Равновесные параметры для противоионов с различными зарядами

Если в ионообменной системе присутствуют исключительно однозарядные противоионы, а в сорбенте имеются двухзарядные сорбционные центры, то равновесные параметры $\lg K_{\text{II } i}^{\text{H}}$ и $m_{\text{II}}(\text{H}, i)$ следует преобразовать к параметрам того же типа с однозарядными сорбционными центрами $\lg K_{\text{I } i}^{\text{H}}$ и $m_{\text{I}}(\text{H}, i)$, используя соотношения^{30, 31, 36}

$$\lg K_{\text{I } i}^{\text{H}} = \frac{\lg K_{\text{II } i}^{\text{H}}}{2}, \quad (27)$$

$$m_{\text{I}}(\text{H}, i) = \frac{m_{\text{II}}(\text{H}, i)}{2}. \quad (28)$$

Если в ионообменной системе содержится смесь однозарядных и двухзарядных противоионов, то для вычислений следует считать сорбционные центры двухзарядными. Для таких систем равновесные параметры $\lg K_{\text{I } i}^{\text{H}}$ и $m_{\text{I}}(\text{H}, i)$, полученные для систем с однозарядными противоионами, должны быть заменены параметрами $\lg K_{\text{II } i}^{\text{H}}$ и $m_{\text{II}}(\text{H}, i)$, пересчитанными по соотношениям (27) и (28).

4. Обмен катионов (анионов) на слабодиссоциирующих смолах

а. Слабокислотные ионообменники

Схему ионного равновесия при сорбции катионов (например, Na^+) на слабокислотных ионитах можно представить, например, следующим образом:



где $\overline{\text{R}}$ — полимерная матрица ионита (здесь и ниже в соответствии с общепринятыми обозначениями компоненты под чертой сверху относятся к фазе ионита). В обычных условиях слабокислотные иониты не адсорбируют анионы, и, следовательно, в общее уравнение (19) модели ОПК не входят слагаемые, отвечающие анионам. Соответственно уравнение модели ОПК упрощается^{30, 31, 36}

$$\lg Q_{\text{Na}}^{\text{H}} = \lg K_{\text{Na}}^{\text{H}} + m(\text{H}, \text{Na})y(\text{Na}). \quad (30)$$

б. Слабоосновные ионообменники

Схему сорбции смеси катионов и анионов (например, H^+ и Cl^-) на слабоосновных полимерных ионитах можно записать, например, в виде



Слабоосновные ионообменники не сорбируют катионы щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому из уравнения (16) следует более простое соотношение^{30, 31, 36}

$$\lg Q_{\text{Cl}}^{\text{H}} = \lg K_{\text{Cl}}^{\text{H}} - m(\text{H}, \text{Cl})y(\text{Cl}). \quad (32)$$

Извлечение хлорид-ионов протонированными функциональными группами ионита тоже описывается как обмен ионов Cl^- на гидроксильные группы³⁴



В этом случае рассмотрение ионного равновесия в рамках модели ОПК, аналогичное проведенному в разделе II.3, приводит к соотношению

$$\lg Q_{\text{Cl}}^{\text{OH}} = \lg K_{\text{Cl}}^{\text{OH}} + m(\text{OH}, \text{Cl})y(\text{Cl}). \quad (34)$$

5. Сильнокислотные и сильноосновные ионообменники

Уравнения ионного равновесия модели ОПК при сорбции ионов на сильнокислотных и сильноосновных смолах также следуют из уравнения (19). Однако надо иметь в виду, что в случае катионообменников ионы водорода нельзя рассматривать как адсорбированные непосредственно на поверхности, так как в этом случае ионообменник полностью диссоциирован. Кроме того, протоны не могут сильно сблизиться с поверхностью, так как окружены гидратной оболочкой. Аналогичные соображения справедливы для другой пары сорбент–сорбат: сильноосновный анионообменник и ионы OH^- . Как для сильнокислотных, так и для сильноосновных ионитов последовательность слоев Штерна начинается с того слоя, в котором противоионы расположены ближе к поверхности.^{30, 31, 36}

6. Равновесие в фазе жидкости

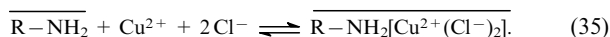
Для расчета ионного равновесия в фазе жидкости используют следующие уравнения: соотношения для диссоциации воды и баланса масс каждого компонента, а также условие электронейтральности. Коэффициенты активности в фазе жидкости могут быть вычислены с учетом ионной силы раствора на основе соотношения Дебая – Хюккеля.⁵⁴

Отметим, что в системах с трехзарядными катионами (например, Al^{3+}) нужно учитывать гидролиз воды в присутствии этих ионов. Константы образования заряженных и нейтральных молекул можно найти в литературе (см., например,^{54–57}).

III. Сорбция ионов по механизму взаимодействия кислот и оснований Льюиса

1. Реакции на поверхности сорбента

Сорбцию хлорид-ионов слабоосновными анионообменниками можно рассматривать как адсорбцию кислоты на свободных аминогруппах (см. уравнение (31)). Сходный характер сорбции катионов и эквивалентного количества анионов обусловлен свойствами аминогрупп — оснований Льюиса. Аминогруппы способны к координационному связыванию с кислотами Льюиса, в качестве которых выступают металлы (М). На примере хлорид-ионов и ионов меди уравнение реакции для такого вида сорбции можно записать в следующей форме:^{33, 34, 38, 55}



Существуют различные возможности координационного связывания металлов. На рис. 2 схематически в рамках модели ОПК изображены слои Штерна для ионообменной системы, содержащей протоны, два вида двухвалентных катионов металлов M_A^{2+} , M_B^{2+} , а также одно- и двухвалентные анионы X_A^- , X_B^{2-} .

Будем считать, что в жидкой фазе металлы присутствуют только в виде двухзарядных катионов. Для вывода уравнений равновесия рассмотрим конкурентную сорбцию солей металлов и соответствующих сильных кислот.^{33, 34} Вначале рассмотрим простую ионообменную систему только для одного вида металлов и анионов: протоны (H^+), катионы металлов (M^{2+}) и однозарядные анионы (X^-). При этом, как упоминалось выше, зарядность поверхности ионита соответствует наименьшему общему кратному значений зарядов сорбируемых ионов. В рассматриваемом случае двухзаряд-

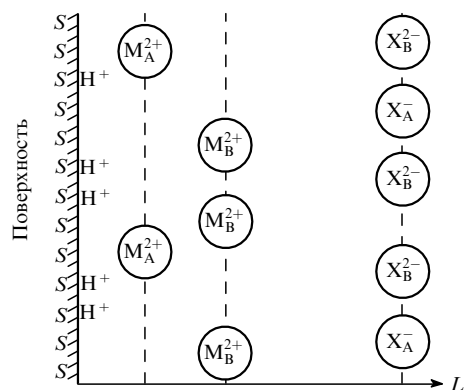
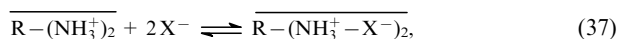


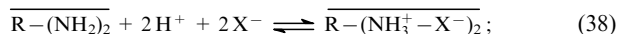
Рис. 2. Слои ионов вблизи поверхности слабоосновного ионообменника при сорбции солей металлов (L — расстояние от поверхности).³⁴

ных металлов M^{2+} параметр $z_R = 2$ (см.³⁴). Реакции ионов с поверхностью могут быть записаны следующим образом:^{33, 34}

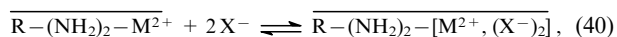
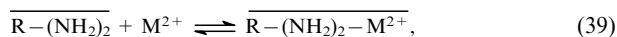
сорбция сильных кислот $(HX)_2$ или H_2X_2



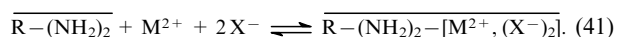
итого



сорбция солей металлов



итого



Концентрации поверхностных комплексов $\overline{R-(NH_3^+-X^-)_2}$ и $\overline{R-(NH_2)_2-[M^{2+}, (X^-)_2]}$ (в мг-экв·г⁻¹), полученные в реакциях (38) и (41), характеризуют величины заполнения смолы кислотой и солью металла соответственно. С применением соотношений закона действующих масс к процессам (38) и (41), а также с учетом уравнения (14) получены следующие формулы для расчета констант образования рассматриваемых комплексов:

$$K_{H_2X_2} = \frac{y(H)}{y(\overline{R-NH_2})c_{St}(M^{2+})[c_{St}(X^-)]^2}, \quad (42)$$

$$K_{MX_2} = \frac{y(M)}{y(\overline{R-NH_2})c_{St}(M^{2+})[c_{St}(X^-)]^2}, \quad (43)$$

где $y(H)$, $y(M)$ и $y(\overline{R-NH_2})$ — величины заполнения смолы кислотой, солью металла и концентрация незаряженных функциональных групп соответственно.

Применив в рамках модели ОПК уравнение Больцмана и используя описание последовательности двойных слоев в виде цепи электрических конденсаторов вблизи поверхности, получим выражения зависимостей для обобщенных коэффициентов разделения от величин заполнения смолы солью металла и кислотой^{33, 34}

$$\lg Q_{MX_2} = \lg K_{MX_2} - \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{\max}}{RTA_0 C_2} y(X), \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \lg Q_{H_2X_2} = \lg K_{H_2X_2} - \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{\max}}{RTA_0 C_1} y(H) - \\ - \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{\max}}{RTA_0 C_2} y(X). \end{aligned} \quad (45)$$

Используя обозначение

$$B = \frac{2}{\ln 10} \frac{F^2 q_{\max}}{RTA_0},$$

уравнения (44), (45) можно записать в более кратком виде

$$\lg Q_{MX_2} = \lg K_{MX_2} + m_2 y(X), \quad (46)$$

$$\lg Q_{H_2X_2} = \lg K_{H_2X_2} + m_1 y(H) + m_2 y(X), \quad (47)$$

где

$$m_1 = -\frac{B}{C_1(\text{H}, \text{M})}, m_2 = -\frac{B}{C_2(\text{H}, \text{M})}. \quad (48)$$

Из полученных уравнений (46), (47) видно, что для описания равновесий в рассматриваемой системе необходимы 4 параметра: m_1 , m_2 , а также константы образования комплексов K_{MX_2} , $K_{\text{H}_2\text{X}_2}$.

2. Ионообменные системы с двумя различными металлами

Конкурентная сорбция для системы с более высокой размерностью, чем размерность системы, рассмотренной выше, может быть описана тем же методом. Так, для тройной системы ионообменных равновесий — двух различных катионов металлов M_A и M_B и одного сорта аниона $\text{X}^{(X)}$ получается система из трех уравнений равновесия^{33, 34}

$$\lg Q_{\text{M}_\text{B}\text{X}_n} = \lg K_{\text{M}_\text{B}\text{X}_n} - \frac{B}{C_3} y(\text{X}), \quad (49)$$

$$\lg Q_{\text{M}_\text{A}\text{X}_n} = \lg K_{\text{M}_\text{A}\text{X}_n} + \frac{B}{C_2} [y(\text{M}_\text{B}) - y(\text{X})] - \frac{B}{C_3} y(\text{X}), \quad (50)$$

$$\lg Q_{\text{H}_2\text{X}_n} = \lg K_{\text{H}_2\text{X}_n} - \frac{B}{C_1} y(\text{H}) + \frac{B}{C_2} [y(\text{M}_\text{B}) - y(\text{X})] - \frac{B}{C_3} y(\text{X}), \quad (51)$$

где

$$m_1 = -\frac{B}{C_1(\text{H}, \text{M}_\text{A})}, \quad (52a)$$

$$m_2 = \frac{B}{C_2(\text{M}_\text{A}, \text{M}_\text{B})}, \quad (52b)$$

$$m_3 = -\frac{B}{C_3(\text{M}_\text{B}, \text{X})}. \quad (52c)$$

Таким образом, для рассматриваемой тройной ионообменной системы с двумя видами ионов металлов M_A^{2+} и M_B^{2+} и с кислотой H^+X^- необходимы шесть равновесных параметров модели ОПК. В соответствии с уравнениями (44)–(47) геометрическая интерпретация и оценка бинарных параметров $\{\lg K, m\}$ модели ОПК проста и наглядна.^{26–31, 33–36} Ниже это утверждение будет проиллюстрировано на ряде примеров.

Отметим, что численные значения параметров $\{\lg K, m\}$ теории ОПК, полученные для двойных (bin) систем, применяются без изменений для тройных (tern) систем, а именно^{33, 34}

$$\lg K_{\text{tern}} = \lg K_{\text{bin}}, \quad (53)$$

$$m_{1, \text{tern}} = m_{1, \text{bin}}. \quad (54)$$

В той же тройной системе для оставшихся параметров m_2 и m_3 получено^{33, 34}

$$m_{3, \text{tern}} = m_{2, \text{bin}}; \quad (55)$$

m_2 рассчитывают как разность двух параметров m_1 , определенных соответственно для двух бинарных систем $\text{H}/\text{M}_\text{A}$ и $\text{H}/\text{M}_\text{B}$, входящих в рассматриваемую тройную систему $\text{H}/\text{M}_\text{A}/\text{M}_\text{B}$

$$m_{2, \text{tern}} = m_{1, \text{bin}}(\text{M}_\text{A}) - m_{1, \text{bin}}(\text{M}_\text{B}). \quad (56)$$

Проведенное рассмотрение тройной ионообменной системы можно обобщить на случай многокомпонентной системы, которая содержит N катионов различных металлов (M_i , $i = \text{A}, \dots, i, \dots, N$) и анионы $\text{X}^{(X)}$ одного типа.

IV. Использование экспериментальных данных для определения параметров теории образования поверхностных комплексов

Экспериментальные исследования ионообменных равновесий проводили как для систем, содержащих катиониты или аниониты,^{26, 29, 36} так и для систем, содержащих амфотерные ионообменники, в частности такие, как активированный глинозем и активированный уголь.^{30–32, 36} Адсорбционные равновесия были изучены для сорбции солей тяжелых металлов на коммерческих ионитах и на слабоосновных анионообменниках.^{33, 34} Методы предварительной обработки этих материалов и условия эксперимента, необходимые для получения соответствующих данных по равновесию, детально описаны в цикле статей^{26–36}. Так, экспериментальные исследования равновесия в амфотерных системах выполняли при постоянных значениях концентраций противоионов в жидкой фазе, а также при постоянном количестве оксида алюминия или активированного угля в каждом образце. При этом в образцах отношение объем: масса регулировали таким образом, чтобы степень сорбции и равновесная концентрация были достаточно значительны для надежного измерения. Состояние равновесия определяется главным образом значением pH в жидкой фазе, поэтому его меняли для каждой серии образцов. Детальное описание условий эксперимента можно найти в работах^{29–31}.

Для исследования адсорбции солей тяжелых металлов образцы ионообменной смолы приводили в равновесие со смесями кислота–соль металла при различных составах жидкой фазы. В частности, изучали системы с соляной и серной кислотами.^{33, 34} Теоретическую обработку многочисленных экспериментальных данных для ионообменных систем проводили на основе модели ОПК. В расчетах определяли численные значения параметров $\{\lg K_j^i, m(i, j)\}$ (см.^{26–32, 34–36}).

1. Расчет параметров модели образования поверхностных комплексов, исходя из экспериментальных данных

а. Обмен катионов (или анионов)

В соответствии с теорией ОПК при оценке равновесных параметров модели обобщенные коэффициенты разделения Q_i^j можно экспериментально определять для равновесных концентраций противоионов и заполнений смолы. Затем, используя полученные экспериментальные данные, следует построить график линейной зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i . В случае бинарных систем для обмена катионов (или анионов) по соответствующим графикам можно установить набор парных равновесных параметров $\{\lg K_j^i, m(i, j)\}$ модели ОПК: по точке пересечения графика с осью ординат определяют $\lg K_j^i$, а по тангенсу угла наклона этой прямой — величину $m(i, j)$.

Примеры указанных зависимостей для полимерных ионообменников различного типа представлены на рис. 3–8.^{26–31, 33–36} На рис. 3 приведены линейные зависимости для двух слабokислотных смол. Систематические отклонения от линейности найдены только при малых заполнениях. Такие отклонения обусловлены тем, что в теории ОПК при выводе основных соотношений (19) пренебрегают малыми значениями концентраций противоионов в диффузионном слое D . Выше было показано, что эти значения могут быть учтены для простых систем. В этом случае расчетные и экспериментальные данные для зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i хорошо согласуются.²⁷ При сорбции противоионов Cu^{2+} на акриловой смоле Леватит CNP 80 (см. рис. 3, а) различают два типа сорбционных центров: до одной трети от максимального заполнения смолы относится к ионам меди, которые адсорбируются непосредственно на поверх-

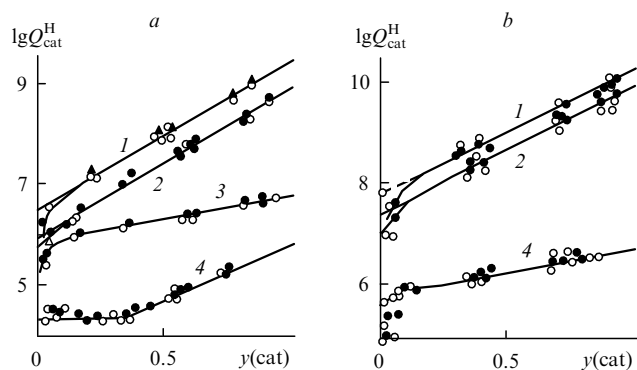


Рис. 3. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения $Q_{\text{cat}}^{\text{H}}$ от величины заполнения сорбента катионами (cat) при обмене различных двухзарядных катионов на протон на слабокислотных ионообменных смолах Леватит CNP 80 (a) и Амберлит IRC 50 (b).³¹ Катион: 1 — Mg^{2+} , 2 — Ca^{2+} , 3 — Zn^{2+} , 4 — Cu^{2+} . Экспериментальные данные (различные точки) получены для разных концентраций солей металлов в жидкой фазе.

ности, оставшаяся часть сорбируемых ионов Cu^{2+} локализуется вдали от поверхности смолы. Это согласуется с литературными данными о характере связывания ионов Cu^{2+} на акриловой матрице.⁵⁷

Экспериментальные данные и результаты расчетов в соответствии с моделью ОПК процессов обмена ряда анионов на слабоосновном ионообменнике представлены на рис. 4. Судя по расположению линий на графиках, при сорбции сульфат-ионы локализируются на большем расстоянии от поверхности сорбента (наклон прямой для этих ионов на графике больше), чем хлорид- и нитрат-ионы, несмотря на предпочтительное поглощение сульфат-ионов ионитом.

На рис. 5 представлены результаты, полученные при оценке равновесий для двух сильнокислотных ионообменников при обменах противоионов магния, натрия и протонов на один и тот же ион кальция, который рассматривается в качестве основного (опорного) для расчетов бинарных равновесий с остальными противоионами. Графики зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i , как и на рис. 3, 4, также в основном прямолинейные, однако отклонения от линейности больше,

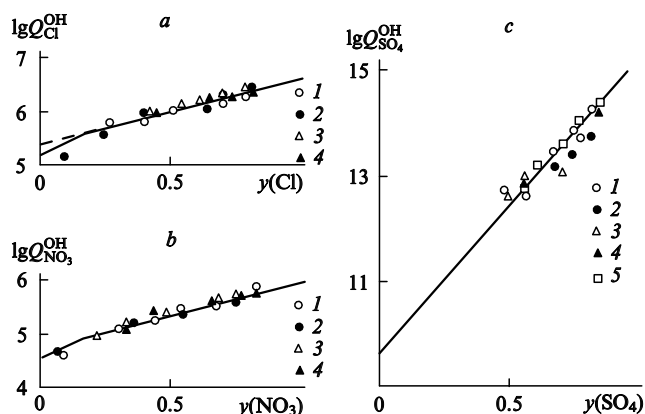


Рис. 4. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения Q_i^{OH} при обмене хлорид- (a), нитрат- (b) и сульфат- (c) ионов (i) на гидроксил-ионы на слабоосновной ионообменной смоле Амберлит IRA 93.³¹ a — $c(\text{NaCl})$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20; b — $c(\text{NaNO}_3)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20; c — $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 50; $c_0(\text{NaOH}) = 10$ ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$.

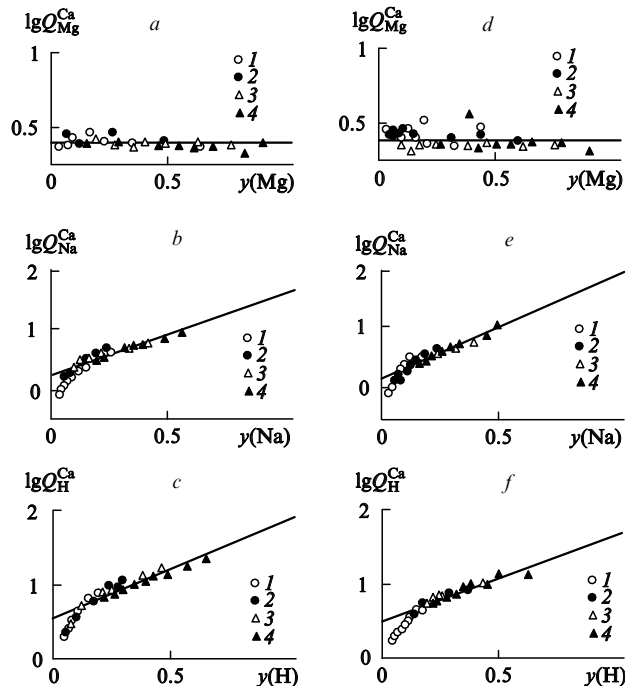


Рис. 5. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения $Q_{\text{cat}}^{\text{Ca}}$ при обмене катионов магния, натрия и протонов на ионы кальция на сильнокислотных ионообменных смолах Дауэкс HCRS (a–c) и Леватит S 100 (d–f).^{26, 31} a, d — $c(\text{MgCl}_2)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 2,5, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 25; b, e — $c(\text{NaCl})$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100; c, f — $c(\text{HCl})$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 200.

что может быть связано с большей мобильностью противоионов в таких смолах.

Данные для анионообменных равновесий на сильноосновном ионите представлены на рис. 6. Видно, что в случае

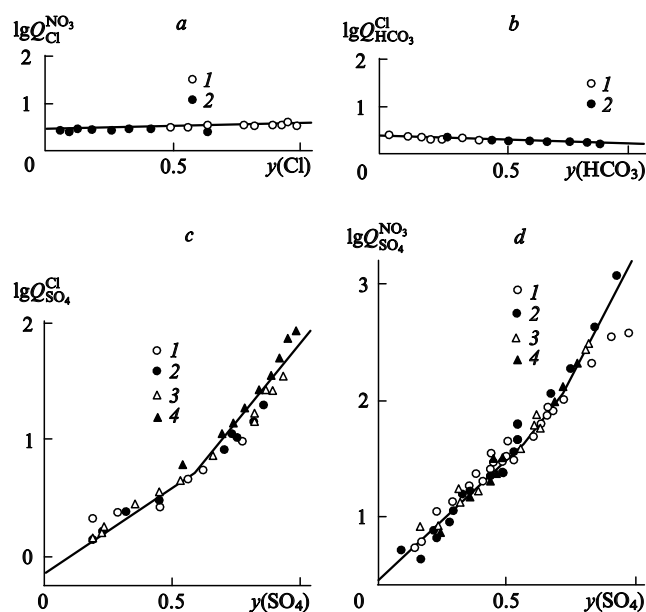


Рис. 6. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения для различных бинарных обменных равновесий на сильноосновной ионообменной смоле Амберлит IRA 410.^{26, 31} a, b — $c(\text{NaNO}_3)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 5, 2 — 50; c — $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 25, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 50; d — $c(\text{NaNO}_3)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 50; c — $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 2,5, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 25.

обмена однозарядных анионов ($\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$) графики имеют вид горизонтальных прямых линий. При обмене $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ наблюдается даже отрицательный наклон линии (хотя и очень маленький, см. рис. 6, *b*). В соответствии с теорией ОПК такой наклон невозможен. Данный результат получен из-за того, что ионообменная система является тройной и содержит не только ионы HCO_3^- , но также и ионы CO_3^{2-} , которые не были учтены при бинарном расчете. В случае обмена сульфат-ионов наклон графика зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i увеличивается (излом линий на рис. 6, *c, d*) с увеличением $y(\text{SO}_4)$. Очевидно, что в этом случае вблизи поверхности образуются различные слои Штерна, которые последовательно заполняются сульфат-ионами. Этот вывод согласуется с тем фактом, что сильноосновные анионообменники содержат разнообразные функциональные группы. Снова можно утверждать, что при сорбции двухзарядные сульфат-ионы локализуются на большем расстоянии от поверхности, чем однозарядные противоионы (см. рис. 6, *c, d*).

Оценки ионообменных равновесий на основе модели ОПК успешно распространены ее авторами на системы с органическими противоионами, например такими, как оксалат-, малеат-ионы, а также ионы ЭДТА. Для соответствующих коэффициентов разделения были получены линейные зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i и определены бинарные параметры $\{\lg K_B^A; m(i, j)\}$ теории ОПК (табл. 1).

На рис. 7 представлены результаты расчета равновесий на двух хелатных селективных смолах Леватит TP 207 и Амберлит IRC 718 с иминодиацетатными группами при обмене протонов на двухзарядные катионы (кальция, магния, меди, цинка и никеля), а на рис. 8 — аналогичные зависимости, полученные при расчете равновесий на смолах с аминокислотными функциональными группами. В обоих случаях сделан вывод о наличии линейных зависимостей $\lg Q_i^j$

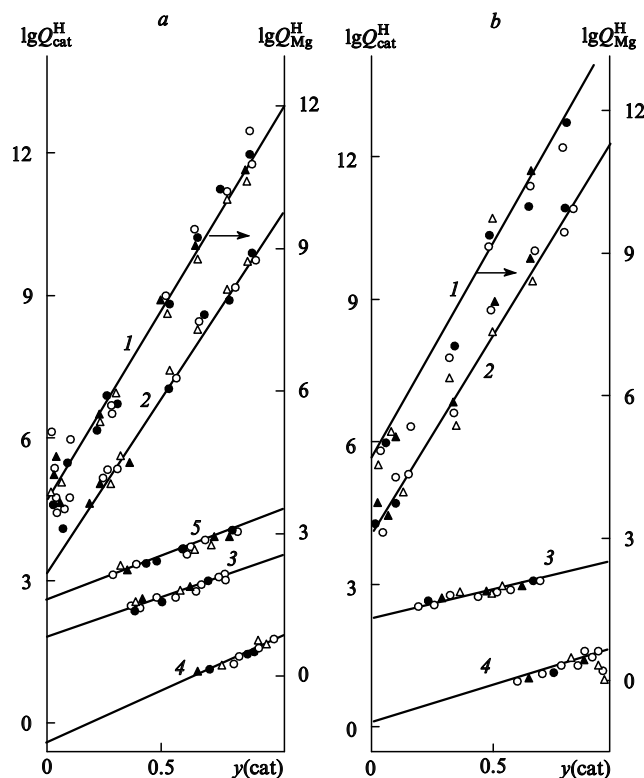


Рис. 7. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения при обмене катионов Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Ni^{2+} (3), Cu^{2+} (4), Zn^{2+} (5) на протон на ионитах Леватит TP 207 (а) и Амберлит IRC 718 (б).²⁶ Экспериментальные данные (различные точки) получены для разных концентраций солей металлов в жидкой фазе.

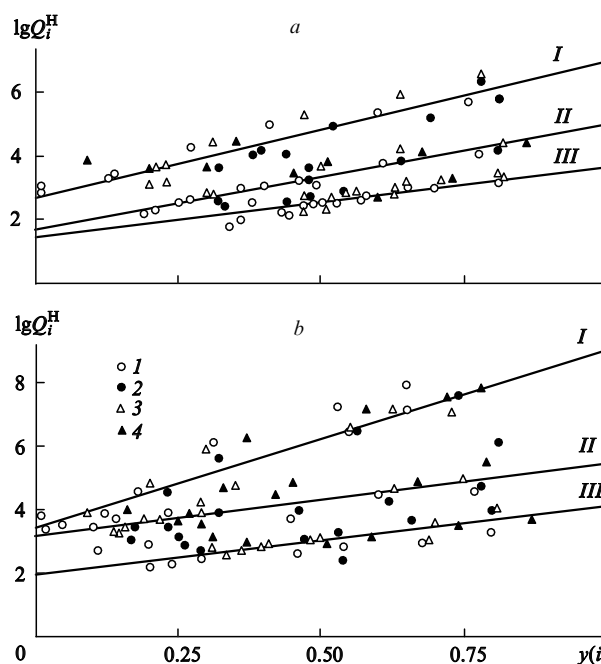


Рис. 8. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения при обмене Ni^{2+} (I), Cd^{2+} (II), Cu^{2+} (III) (а) и Ca^{2+} (I), Co^{2+} (II), Zn^{2+} (III) (б) на протон на ионите с аминокислотными функциональными группами (Пьюролайт S 940).³⁵ $c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $c(\text{MCl}_2)$, ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 25, прямые — линейная регрессия.

от y_i . Значения равновесных констант $\{\lg K_B^A; m(A, B)\}$, рассчитанные на основе экспериментальных равновесных данных для различных смол, представлены в табл. 1.

6. Амфотерные поверхности

Методика расчета равновесий в рамках теории ОПК для амфотерных поверхностей сложнее методик, рассмотренных выше. Приступая к расчету, прежде всего необходимо выдвинуть исходное предположение об определенной последовательности слоев Штерна. Расчет начинают с оценки равновесия для обмена ионов: протонов на поверхности и противоионов в ближайшем слое. Для расчета сорбции ионов на следующем слое Штерна необходимы соответствующие параметры расчета первого слоя. Для расчета параметров теории ОПК для третьего слоя Штерна необходим ранее найденный набор бинарных параметров $\{\lg K_B^A; m(A, B)\}$ для двух предыдущих (первого и второго) слоев. Далее процедуру расчета последовательно продолжают до тех пор, пока наборы бинарных параметров не будут рассчитаны для всех слоев Штерна. Последовательность слоев Штерна будет определена корректно, если в рассчитанном наборе параметры теории ОПК $\{\lg K_B^A; m(H, i)\}$ монотонно увеличиваются с увеличением расстояния от поверхности. Если это условие не выполняется, то вычисления следует повторить, модифицировав первоначальное предположение о последовательности слоев Штерна.

Рассмотрим в качестве простого примера систему слоев Штерна: H^+ , Cl^- , NO_3^- и Na^+ на активированном глиноземе (см. рис. 1). Равновесные параметры рассчитывают по следующим уравнениям теории ОПК:^{30, 31, 36}

$$\lg Q_{\text{Cl}}^{\text{H}} = \lg K_{\text{Cl}}^{\text{H}} + m(\text{H}, \text{Cl})[y(\text{Na}) - y(\text{Cl}) - y(\text{NO}_3)], \quad (57)$$

$$\lg Q_{\text{NO}_3}^{\text{H}} - m(\text{H}, \text{Cl})[-y(\text{Cl})] = \lg K_{\text{NO}_3}^{\text{H}} + m(\text{H}, \text{NO}_3)[y(\text{Na}) - y(\text{NO}_3)], \quad (58)$$

Таблица 1. Параметры теории образования поверхностных комплексов для сильноосновных смол.^{26, 32, 33–35, 83}

Смола	A/B	z_R	$\lg K_B^A$	$m(A, B)$	Смола	A/B	z_R	$\lg K_B^A$	$m(A, B)$
Амберлит IRA 410	Cl ⁻ /HCO ₃ ⁻	1	0.45	-0.26	Амберлит IRC 50	H ⁺ /Cu ²⁺	-2	5.72	0.84
	NO ₃ ⁻ /HCO ₃ ⁻	1	0.83	0.10	Амберлит IRA 93	OH ⁻ /Cl ⁻	-1	5.35	1.32
	NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	1	0.46	0.06		OH ⁻ /NO ₃ ⁻	-1	4.65	1.32
	NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	2	0.47	2.62		OH ⁻ /SO ₄ ²⁻	-2	9.65	5.65
Амберлит IRA 458			-1.03 ^a	4.45 ^a	Амберлит IRA 68	OH ⁻ /NO ₃ ⁻	-1	3.88	0.67
	NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	1	0.42	0.00	Дауэкс MWA-1	OH ⁻ /Cl ⁻	-1	5.85	0.17
	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	2	-0.4	1.54		OH ⁻ /NO ₃ ⁻	-1	5.40	0.17
Амберлит IRA 996	NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	2	0.91	-0.08		OH ⁻ /SO ₄ ²⁻	-2	15.85	3.95
	NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	2	2.6	2.98	Леватит S 100	Ca ²⁺ /H ⁺	-2	0.55	1.35
Амберлит IRA 958	Cl ⁻ /CuX ²⁻ (см. ^b)	2	-1.66	1.46		Ca ²⁺ /Na ⁺	-2	0.23	1.47
	Cl ⁻ /NiX ²⁻ (см. ^b)	2	-1.82	1.53		Ca ²⁺ /Mg ²⁺	-2	0.40	0
Имак HP 555	Cl ⁻ /NO ₃ ⁻	2	0.61	2.24	Дауэкс HCRS	Ca ²⁺ /H ⁺	-2	0.60	1.49
	Cl ⁻ /NO ₂ ⁻	2	-0.76	1.86		Ca ²⁺ /Na ⁺	-2	0.20	1.77
	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	2	0.33	1.57		Ca ²⁺ /Mg ²⁺	-2	0.42	0
	Cl ⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	2	-0.85	1.85	Леватит TP 207	H ⁺ /Mg ²⁺	-2	3.80	8.20
Вофатит SN 36L	Cl ⁻ /Y (см. ^c)	2	1.08	1.27	(иминодиацетатные группы)	H ⁺ /Ca ²⁺	-2	3.15	5.55
	Cl ⁻ /Z (см. ^d)	2	0.79	1.48		H ⁺ /Cu ²⁺	-2	-0.30	2.05
	Cl ⁻ /NO ₃ ⁻	2	0.40	2.51		H ⁺ /Ni ²⁺	-2	1.80	1.80
	Cl ⁻ /NO ₂ ⁻	2	-0.71	2.58		H ⁺ /Zn ²⁺	-2	2.60	1.90
Сиброн Ионак SR-6	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	2	0.48	1.43	Амберлит IRC 718	H ⁺ /Mg ²⁺	-2	4.70	9.65
	Cl ⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	2	-0.27	1.56	(иминодиацетатные группы)	H ⁺ /Ca ²⁺	-2	4.12	8.23
	Cl ⁻ /Y (см. ^c)	2	1.08	1.44		H ⁺ /Cu ²⁺	-2	0.20	1.40
	Cl ⁻ /Z (см. ^d)	2	0.79	1.37		H ⁺ /Ni ²⁺	-2	2.30	1.25
Леватит CNP 80	Cl ⁻ /NO ₃ ⁻	2	1.10	2.33	Пьюролайт S 940	H ⁺ /Cu ²⁺	-2	1.44	2.15
	Cl ⁻ /NO ₂ ⁻	2	-0.31	2.33	(аминофосфоновые группы)	H ⁺ /Ni ²⁺	-2	2.63	4.22
	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	2	0.45	1.40		H ⁺ /Zn ²⁺	-2	1.96	2.02
	Cl ⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	2	-0.10	1.58		H ⁺ /Cd ²⁺	-2	1.65	3.28
Амберлит IRC 50	Cl ⁻ /Y (см. ^c)	2	0.97	1.44		H ⁺ /Co ²⁺	-2	3.11	2.22
	Cl ⁻ /Z (см. ^d)	2	0.88	1.33		H ⁺ /Ca ²⁺	-2	3.37	5.62
	H ⁺ /Na ⁺	-1	3.65	2.78	Пьюролайт S 950	H ⁺ /Na ⁺	-1	1.34	3.71
	H ⁺ /Mg ²⁺	-2	6.49	2.88	(аминофосфоновые группы)	H ⁺ /Cu ²⁺	-2	1.66	1.56
Амберлит IRC 50	H ⁺ /Ca ²⁺	-2	5.95	2.88		H ⁺ /Ni ²⁺	-2	3.03	3.31
	H ⁺ /Zn ²⁺	-2	5.80	0.89		H ⁺ /Zn ²⁺	-2	2.30	1.18
	H ⁺ /Cu ²⁺	-2	4.35 ^e	0		H ⁺ /Cd ²⁺	-2	2.44	1.66
	H ⁺ /Cu ²⁺	-2	5.00	2.13		H ⁺ /Co ²⁺	-2	2.96	2.11
Амберлит IRC 50	H ⁺ /Al ³⁺	-6	11.32	3.95		H ⁺ /Ca ²⁺	-2	2.81	4.81
	H ⁺ /Na ⁺	-1	4.38	2.38		H ⁺ /Na ⁺	-1	1.95	3.71
	H ⁺ /Mg ²⁺	-2	7.73	2.32		H ⁺ /NH ₄ ⁺	-1	1.29	5.11
Амберлит IRC 50	H ⁺ /Ca ²⁺	-2	7.40	2.32					

^a $y(\text{SO}_4) > 0.6$. ^b X = ЭДТА. ^c Y — оксалат-ион. ^d Z — малеат-ион. ^e $y(\text{Cu}) > 0.33$.

$$\lg Q_{\text{Na}}^{\text{H}} - m(\text{H}, \text{Cl})[-y(\text{Cl})] - m(\text{H}, \text{NO}_3)[-y(\text{NO}_3)] = \lg Q_{\text{K}}^{\text{H}} + m(\text{H}, \text{K})y(\text{Na}). \quad (59)$$

Расчет равновесия сорбции ионов Cl⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻ на глиноземе Компалокс AN7V 800, а также сорбции карбонат-, сульфат-ионов и Na⁺ на активированном угле с использованием соотношений (57)–(59) приведен в работах^{26, 30, 31, 36}. Отмечено, что экспериментальные данные по сорбции ионов натрия не вполне удовлетворительны, однако расчеты все же дают линейные зависимости $\lg Q_i^j$ от y_i .

2. Сорбция солей металлов

Для вычисления бинарных параметров модели ОПК $\{\lg K_B^A; m(A, B)\}$, характеризующих сорбционное равновесие металлов (М), используют уравнения (46) и (47). Параметры теории ОПК при сорбции солей металлов — m_1 и m_2 , а также константы образования комплексов K_{MX_2} и $K_{\text{H}_2\text{X}_2}$ можно найти по экспериментальным данным следующим образом: на первом этапе необходимо построить график зависимости $\lg Q_{\text{MX}_2}$ от y_{X} , где y_{X} — безразмерная загрузка смолы анионами X⁻. Методом регрессии эта зависимость линеаризуется (линии на рис. 9, а). Точка пересечения полученной прямой с

осью ординат определяет параметр $\lg K_{\text{MX}_2}$, а параметр m_2 рассчитывают как тангенс угла наклона этой линии. На втором этапе на основе экспериментальных данных и с использованием уже найденного значения m_2 строится зависимость $(\lg Q_{\text{MX}_2} - m_2 y_{\text{X}})$ от $y(\text{H}^+)$ (точки на рис. 9, б), которую линеаризуют методом регрессии (соответствующая линия на рис. 9, б). Используя уравнение (47), определяют параметры $K_{\text{H}_2\text{X}_2}$ и m_1 (см.³⁴). Результаты расчета, полученные для ряда систем обмена различных катионов металлов и анионов Cl⁻ на слабоосновном ионите, иллюстрирует рис. 9. Параметры теории ОПК $\{\lg K_B^A; m(A, B)\}$ для систем H⁺/M²⁺/X⁻, рассчитанные для анионита Пьюролайт А 109 с использованием соотношений (46), (47) с учетом сопутствующей сорбции (см. рис. 2) двух типов анионов (Cl⁻ или SO₄²⁻), приведены в работе³⁴.

V. Расчеты многокомпонентных равновесий с использованием модели образования поверхностных комплексов

При расчете равновесий многокомпонентного ионного обмена в произвольной системе необходимо учитывать ряд соотношений: сохранения масс компонентов, электронейт-

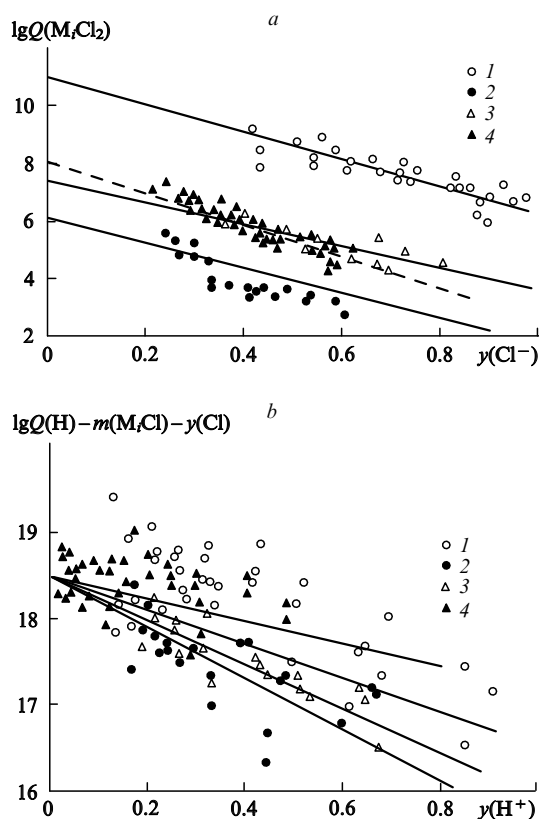


Рис. 9. Зависимости обобщенных коэффициентов разделения при сорбции соляной кислоты и различных хлоридов металлов (M_i) на слабоосновном ионите Пьюролайт А 109.³⁴ a — расчет параметра m_2 по уравнению (46), b — расчет параметра m_1 по уравнению (47). M_i : 1 — Cu, 2 — Ni, 3 — Cd, 4 — Zn.

ральности в жидкой фазе и в фазе ионита, а также равновесия для химических реакций (таких как диссоциация или комплексообразование) в жидкой фазе.^{26–36}

Условия электронейтральности (стехиометричности) обмена описывают постоянство химических эквивалентов компонентов в фазе жидкости (X_s) и в фазе смолы (y_s) соответственно

$$\sum_{s=A} X_s = 1, \quad \sum_{s=A} y_s = 1, \quad s = A, B, C, E, \dots, \quad (60)$$

$$X_s = \frac{z_s c_s}{c_0}, \quad y_s = \frac{a_s}{a_0},$$

где c_0 и a_0 — коэффициенты для перевода соответствующих концентраций c_s , a_s в безразмерный вид.

Основное достоинство теории ОПК состоит в том, что равновесия в многокомпонентных ионообменных системах $\{1, \dots, i, \dots, j, \dots\}$ достаточно легко предсказать, если предварительно определены парные параметры $\{\lg K^i; m(i, j)\}$ для ряда бинарных обменов i/j компонентов этой системы. При расчете особенно удобно, если бинарные параметры получены для обмена различных противоионов на один и тот же противоион, который в теории ОПК рассматривается как опорный. Для трехкомпонентных равновесий в системе с тремя ионами: А (опорный), В и С получены следующие соотношения:²⁶

$$\lg Q^A_B = \lg K^A_B + m(A, B)[y(B) + y(C)], \quad (61)$$

$$\lg Q^B_C = \lg K^B_C + m(B, C)y(C). \quad (62)$$

Выше было показано, что параметры равновесия модели ОПК для бинарного обмена А/В в тройной системе А/В/С такие же, как и для чисто бинарной системы. Это утверждение справедливо и для бинарных параметров при обмене А/С. Таким образом, в данном случае остается определить только параметры обмена В/С, которые легко вычислить. Значение $\lg K^B_C$ определяется из соотношения²⁶

$$\lg K^B_C = \lg K^A_C - \lg K^A_B, \quad (63)$$

а для вычисления $m(B, C)$ используют обоснованное выше положение теории ОПК:^{26–31} последовательность слоев Штерна представляет собой цепь последовательно соединенных электрических конденсаторов. Так как соотношение (18) (или (48)) для параметра $m(i, j)$ включает электрическую емкость $C(i, j)$ конденсатора, образованного двумя слоями Штерна (i, j), то, используя известное из физики уравнение для емкости (C) двух последовательно соединенных конденсаторов (АВ и ВС)

$$\frac{1}{C(A, C)} = \frac{1}{C(A, B)} + \frac{1}{C(B, C)}, \quad (64)$$

получим^{26, 31, 32, 36}

$$m(B, C) = m(A, C) - m(A, B). \quad (65)$$

Подобные соотношения получены и для многокомпонентных (более чем с тремя сортами противоионов) ионообменных систем.

На рис. 10–12 в качестве примера приведены экспериментальные данные и результаты расчетов многокомпонентных равновесий, проведенных в соответствии с теорией ОПК с использованием данных по бинарному ионному обмену.

На рис. 10 представлены результаты сорбции различных противоионов на слабокислотной смоле, находившейся первоначально в Ca^{2+} -форме, для четырехкомпонентной ионообменной системы. Приведены зависимости безразмерной величины сорбции различных катионов от рН. Видно хорошее согласие между экспериментальными данными и предсказаниями теории ОПК. Аналогичные результаты получены для сильнокислотных и сильноосновных ионообменников.^{26, 31, 32, 36} В обоих случаях согласие теории и эксперимента можно оценить как удовлетворительное.

Обмен трех ионов на сильнокислотном ионообменнике (Леватит S 100) в отсутствие его предпочтительного сродства к одному из ионов иллюстрирует рис. 11. Концентрации каждого из компонентов будут примерно на одном уровне, поэтому тройное равновесие можно представить с помощью треугольной диаграммы. Некоторое различие экспериментальных и расчетных значений в фазе смолы можно объяснить уже упоминавшимся пренебрежением концентраций

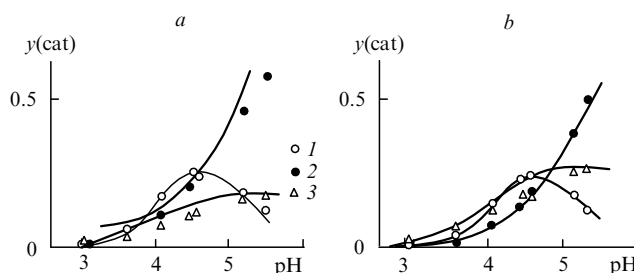


Рис. 10. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчета с использованием модели ОПК (кривые) ионообменного равновесия в четырехкомпонентной системе $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ на слабокислотном ионите Леватит CNP 80 в Ca^{2+} -форме при различных концентрациях MgCl_2 : 25 (a), 50 (b), ZnCl_2 5, HCl 10 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ (см.²⁶) 1 — Zn^{2+} , 2 — Ca^{2+} , 3 — Mg^{2+} .

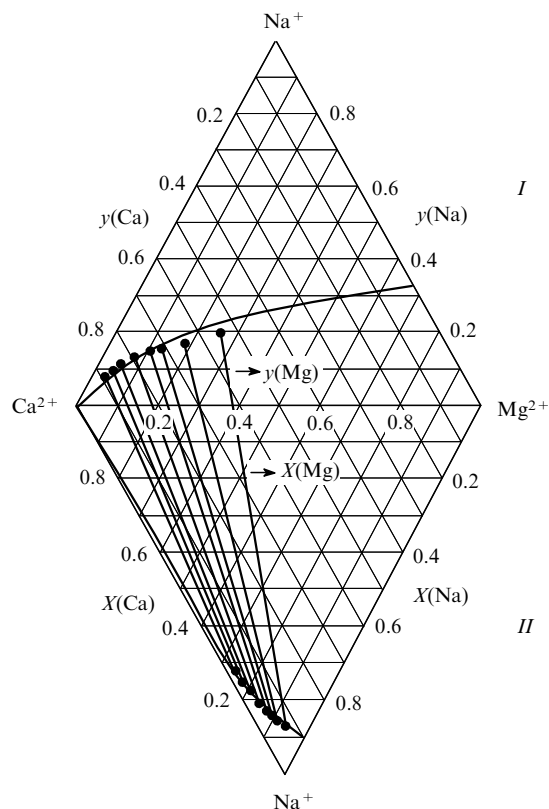


Рис. 11. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчета с использованием модели ОПК (кривые), для ионообменного равновесия в тройной системе $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ на сильнокислотном ионите Леватит S 100 для фазы смолы (I) и жидкой фазы (II).²⁶ $y(\text{Na}) + y(\text{Ca}) + y(\text{Mg}) = 1$; $X(\text{Na}) + X(\text{Ca}) + X(\text{Mg}) = 1$; $c_0(\text{Mg}) = 2.5$, $c_0(\text{Na}) = 50$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$.

противоионов в диффузионном слое D , который соседствует с наиболее отдаленным от поверхности сорбента слоем Штерна: N/D .

Сравнить экспериментально найденные (точки) и определенные в соответствии с теорией ОПК заполнения $y(i)$ для систем $\text{NiCl}_2/\text{NiSO}_4/\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$ и $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2/\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$ на смоле с аминофосфоновыми функциональными группами (Пьюролайт S950) можно по данным, представленным на рис. 12.

Для амфотерных сорбентов индивидуальные параметры равновесия были определены выше. На рис. 13 представлены экспериментальные данные по равновесию адсорбции на активированном угле для различных противоионов: протонов, карбонат-, хлорид-ионов и ионов кальция. Видно, что относительное заполнение хлорид-ионами уменьшается с увеличением pH раствора. При этом заполнение для ионов кальция, водорода и карбонат-ионов увеличивается. Тем не менее сорбция кальция мала, т.е. емкость сорбента по отношению к поглощению этих катионов низкая. При сравнении результатов расчетов и экспериментальных данных также видны хорошие предсказательные возможности теории ОПК.

Результаты экспериментального исследования адсорбции CuCl_2 и NiCl_2 на слабоосновном анионообменнике Пьюролайт A 109 в зависимости от pH представлены на рис. 14. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами вычислений, в которых были использованы наборы парных параметров теории ОПК $\{\lg K_{\text{AB}}^{\text{A}}, m(\text{A}, \text{B})\}$.^{26–36}

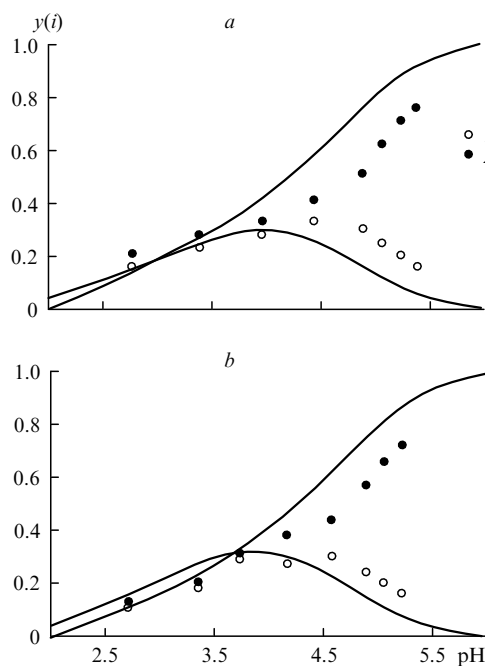


Рис. 12. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчета с использованием модели ОПК (кривые) равновесий в системах $\text{NiCl}_2/\text{NiSO}_4/\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$ (a) и $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2/\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$ (b) на аминофосфоновой смоле Пьюролайт S 950 в Ca^{2+} -форме.³⁵ a: $c_0(\text{NiCl}_2) = 4$, $c_0(\text{NiSO}_4) = 6$, $c_0(\text{HCl}) = 10$, $c_0(\text{H}_3\text{BO}_3) = 5$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$; b: $c_0(\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2) = 10$, $c_0(\text{HCl}) = 10$, $c_0(\text{H}_3\text{BO}_3) = 5$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$; 1 — Ni, 2 — Ca.

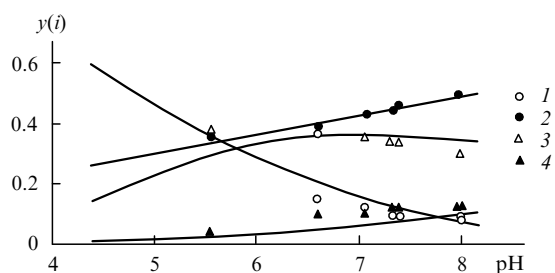


Рис. 13. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчета с использованием модели ОПК (кривые) заполнений на активированном угле Хемвирон F 100.³² 1 — SOH_2Cl , 2 — SOH , 3 — $(\text{SOH}_2) = \text{CO}_3$, 4 — $(\text{SO}_2) = \text{Ca}$.

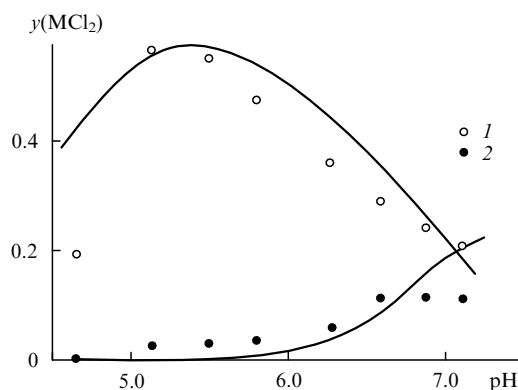


Рис. 14. Экспериментальные данные (точки) и результаты расчета с использованием модели ОПК (кривые) заполнений анионита Пьюролайт A 109 хлоридом меди (1) и хлоридом никеля (2).³⁴ $c_0(\text{CuCl}_2) = c_0(\text{HCl}) = 5$, $c_0(\text{NiCl}_2) = 25$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$.

VI. Применение модели образования поверхностных комплексов в нелинейной теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии

Сорбционные равновесия характеризуют фундаментальные термодинамические свойства ионообменной системы,^{58–68} а выбор модели для многокомпонентных равновесий — начальная стадия при решении задач многокомпонентной динамики сорбции. Основная трудность выбора заключается в том, что до недавнего времени практически отсутствовали модели, адекватно описывающие многокомпонентные равновесия в реальных сорбционных системах. Однако, несмотря на появление таких моделей, до сих пор наиболее популярной остается ленгмюровская модель многокомпонентной конкурентной сорбции, которую следует рассматривать как идеализированную, поскольку в такой нелинейной системе многокомпонентных равновесий коэффициенты разделения α_{ij} компонентов постоянны и не зависят от их концентраций $\{X_1, \dots, X_n\}$ в смеси n компонентов (ионов).^{58–66} В этом случае для обмена равновалентных ионов справедливы следующие аналитические соотношения:^{58–66}

$$X_i^{\text{eq}} = \frac{\alpha_{1i} y_i}{U} = y_i / \sum_{s=1}^n \alpha_{is} y_s,$$

$$U = \sum_{s=1}^n \alpha_{1s} y_s = \alpha_{1n} + \sum_{s=1}^{n-1} (\alpha_{1s} - \alpha_{1n}) y_s,$$

или

$$y_i^{\text{eq}} = \frac{\alpha_{i1} X_i}{V} = X_i / \sum_{s=1}^n \alpha_{si} X_s,$$

$$V = \sum_{s=1}^n \alpha_{s1} X_s = \alpha_{n1} + \sum_{s=1}^{n-1} (\alpha_{s1} - \alpha_{n1}) X_s,$$

$$V = \frac{1}{U}.$$

Здесь α — бинарные коэффициенты разделения компонентов (s, i) или (i, s) в n -компонентной смеси

$$\alpha_{is} = \frac{y_i/X_i}{y_s/X_s},$$

$$\alpha_{is} = \frac{1}{\alpha_{si}}, i, s = 1, 2, \dots, n,$$

y, X — безразмерные концентрации ионов (i или s) в фазе сорбента и в растворе соответственно.

Для однокомпонентной системы модель идеализированного локализованного моно слоя предложена Ленгмюром.⁶⁷ В случае многокомпонентной смеси эта простейшая модель неприменима, однако рядом исследователей (независимо) было проведено ее формализованное обобщение на многокомпонентные смеси.^{58–66, 68} Достаточно подробный анализ работ, посвященных многокомпонентной ленгмюровской модели и ряду близких к ней феноменологических моделей, проведен авторами обзоров^{58–62, 65, 66}. В частности, показано,⁵⁸ что применение соотношений закона действующих масс при обмене ионов с одинаковыми зарядами (с учетом условия электронейтральности (60)) для смеси приводит к формальному описанию сорбционного равновесия соотношениями (66). Аналитические уравнения (66), (67) для описания равновесий конкурентной многокомпонентной сорбции известны давно.^{58–66, 68} Симметричность и простота этих уравнений позволяют использовать их не только при численном решении задач динамики сорбции и ионного обмена

(анализ см. в работах^{58–66, 69–71}), но и в теории электрофореза.⁷²

В обзорной статье⁶⁴, посвященной анализу теоретических концепций и проблем многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии, отмечены три свойства модели Ленгмюра, которые играют важную роль при формировании современных представлений о конкурентной многокомпонентной динамике сорбции: кинетический подход к описанию равновесий; симметричная форма уравнений (66), (67) для ленгмюровских изотерм; возможность применения модели вне рамок теории адсорбции (см., например,⁷²).

Основные положения кинетического подхода, приводящего к уравнениям (66), следующие:⁶⁴ 1) адсорбционное равновесие рассматривается как равенство скоростей сорбции–десорбции одновременно для каждого компонента; 2) скорость десорбции для каждого компонента пропорциональна доле покрытия поверхности сорбента этим веществом; 3) скорость адсорбции пропорциональна произведению двух сомножителей — концентрации компонента в жидкой фазе и доле общей поверхности сорбента, остающейся незанятой.

С использованием соотношений (19), (60) показано,²⁶ что конкурентная ленгмюровская модель (66), (67) естественно описывается как частный случай, если выполняются одновременно два условия: все обменивающиеся противоионы имеют одинаковые заряды; значения всех параметров ОПК $m(i, j)$ равны нулю. Условие $m(i, j) = 0$ означает, что электрические емкости всех двойных электрических слоев $|i, j|$ равны бесконечности (см. уравнение (18)). Следовательно, в рамках модели ОПК случаю многокомпонентной сорбции по модели Ленгмюра соответствует образование поверхностных комплексов ионов различного вида на одном и том же слое Штерна — на поверхности возле активных групп.²⁶ При этом обобщенные коэффициенты разделения Q_j^i модели ОПК (см. уравнение (19)) становятся константами α_{is} (см. уравнение (67)) многокомпонентных ленгмюровских изотерм (см. уравнение (66)).

Коэффициенты разделения α_{ij} характеризуют относительную селективность сорбента в бинарном обмене i/j : компонент i более селективен, чем компонент j , если $\alpha_{ij} > 1$. Величина i -го распределительного отношения

$$\gamma_i = \frac{y_i}{X_i}$$

характеризует сродство к сорбенту каждого i -го компонента n -компонентной смеси. На основе этих отношений составляют условный «сорбционный ряд» компонентов: $1 > 2 > \dots > i > \dots > j > \dots > n$, который широко используют при изучении динамики многокомпонентных сорбционных систем. В сорбционном ряду компоненты располагают в порядке убывания значения распределительного отношения ($\gamma_i > \gamma_j$). Следовательно, компонент i (с меньшим номером в ряду) обладает более высоким сродством к сорбенту, чем компонент j , так как имеет место неравенство $\gamma_i > \gamma_j$ (или $\gamma_i/\gamma_j > 1$).

При изменении состава смеси $\{X_1, \dots, X_n\}$ расположение компонентов в сорбционном ряду может остаться неизменным (инвариантный ряд селективности) или может измениться (инверсия или обращение селективности).^{51–53, 58, 60, 65} Вариант инверсии невозможен для изотерм Ленгмюра (66), так как коэффициенты разделения постоянны и селективность компонентов смеси не меняется. В работах^{51–53} на основе теории ОПК (с использованием уравнений (49)–(51)) рассмотрено влияние эффекта инверсии на вид многокомпонентных фронтально-вытеснительных хроматограмм при ионном обмене в системах $H^+/M_A^{2+}/M_B^{2+}/An^-$ (An^- — анион).

Из общих положений теории хроматографии следует, что поведение многокомпонентных концентрационных волн, движущихся в сорбционной колонке, в основном опреде-

ляется совокупностью свойств селективности компонентов смеси, образующих соответствующий сорбционный ряд.^{51–53, 58–66} Многокомпонентные сорбционные равновесия определяют главным образом последовательность и вид, а также скорости движения таких волн (примеры можно найти в работах^{46, 47, 51–53, 58–66}).

При описании динамики сорбции используют такие понятия, как интерференция компонентов смеси (см. монографию⁵⁸ и обзоры^{63–65}). В общем случае интерференция компонентов обусловлена различными эффектами их взаимной конкуренции. Выделяют равновесные эффекты интерференции — взаимное влияние компонентов на их равновесные распределения между фазами; кинетические эффекты интерференции — изменение времени установления равновесия между концентрациями данного компонента в дисперсной и непрерывной фазах в присутствии других компонентов. Равновесные и кинетические эффекты интерференции могут возникать одновременно при изменении состояния частиц (молекул или ионов) компонентов вследствие химической реакции (например, при комплексообразовании).⁵⁸

Успешное решение ряда проблем в динамике сорбции и хроматографии, связанных с интерференцией компонентов и движением многокомпонентных концентрационных волн, стало возможным в связи с разработкой фундаментальной концепции когерентности, развитой в работах^{58, 73–76}.

Многокомпонентная модель жидкостной хроматографии описывается системой нелинейных уравнений баланса масс для каждого i -го компонента из n -компонентной смеси^{58–66, 77}

$$\delta \frac{\alpha_0}{c_0} \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial X_i}{\partial t} + u \frac{\partial X_i}{\partial Z} = 0, \quad (68)$$

$$\frac{\alpha_0}{c_0} \frac{\partial y_i}{\partial t} = \zeta_i [X_i - X_i^{\text{eq}}(y_i)], \quad (69a)$$

или

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \beta_i [y_i^{\text{eq}}(X_i) - y_i]. \quad (69b)$$

Здесь $\delta \equiv (1 - \varepsilon)/\varepsilon$ (ε — порозность слоя); t — время, с; u — скорость потока подвижной фазы, м·с^{−1}; Z — расстояние вдоль сорбционного слоя, м; ζ_i , β_i — кинетические коэффициенты для внешнедиффузионной и внутридиффузионной лимитирующих стадий соответственно, с^{−1}.

В уравнениях материального баланса (68), (69) использованы безразмерные величины концентраций компонентов в фазе жидкости (X_i) и в фазе сорбента (y_i) в сорбционной среде колонки. В уравнениях (69a) или (69b) использованы варианты феноменологических модельных уравнений кинетики сорбции смеси, основанные на концепции линейных движущих сил,^{78–82} в соответствии с которой скорость установления равновесия в сорбенте для данного компонента i пропорциональна величине соответствующего кинетического коэффициента ζ_i (или β_i). В рассматриваемом случае эффекты продольной дисперсии считают малыми, поэтому в уравнении баланса масс (68) продольной дисперсией в сорбционном слое колонки пренебрегают.

К системе уравнений (68), (69a) (или (69b)) следует добавить систему уравнений многокомпонентных изотерм сорбции $y_i^{\text{eq}}(X)$ (или систему обратных соотношений $X_i^{\text{eq}}(y)$), определяющую равновесие между концентрациями компонентов смеси в подвижной жидкой фазе (X_i) и в фазе сорбента (y_i^{eq}):

$$\begin{aligned} y_i^{\text{eq}}(X) &= [X_i^{\text{eq}}(y)]^{-1}, \\ y_i^{\text{eq}}(X) &= y_i^{\text{eq}}(X_1, X_2, \dots, X_n), \\ X_i^{\text{eq}}(y) &= X_i^{\text{eq}}(y_1, y_2, \dots, y_n). \end{aligned} \quad (70)$$

Чтобы включить в рассмотрение соотношения модели ОПК вида (19) для многокомпонентных ионообменных равновесий, необходимо разработать методы их расчета, а также расчета динамических уравнений (68), (69). При этом следует учитывать условия стехиометричности или эквивалентности обмена (см. уравнения (60)).

Авторы работ^{37–39, 43} использовали модель ОПК для описания динамики простых бинарных ионообменных систем, в которых рассматриваются концентрационные фронты обмена компонентов (A/B) в сорбционной колонке. Вид такого концентрационного профиля $X_A(Z, t)$ определяется формой бинарной изотермы $y^{\text{eq}}(X_A)$, которая зависит от парных параметров модели ОПК $\{K_B^A; m(A, B)\}$ и отношения зарядов противоположных ионов z_A/z_B (см.^{26, 36–39, 50}). Соответствующие соотношения теории ОПК для бинарных ионообменных систем (A/B) могут быть записаны в виде

$$\frac{y_A^{\text{eq}}(X_B^{\text{eq}}/z_B)^{2/z_B}}{y_B^{\text{eq}}(X_A^{\text{eq}}/z_A)^{2/z_A}} = K_B^A \exp[\ln 10(m_{AB} y_B^{\text{eq}})], \quad (71)$$

где $y_B^{\text{eq}} = 1 - y_A^{\text{eq}}$; $X_B^{\text{eq}} = 1 - X_A^{\text{eq}}$.

Изотермы бинарного обмена, рассчитанные при различных соотношениях между парой параметров $\{K_B^A; m(A, B)\}$ и разных отношениях зарядов противоположных ионов, представлены на рис. 15, 16 (см. также работу²⁶). Видно, что кривизна изо-

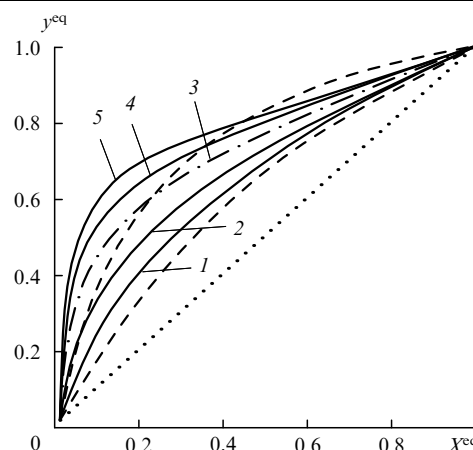


Рис. 15. Изотермы бинарного (A/B) ионного обмена для $z_A/z_B = 1$ и $K_B^A = 2$ при $m(A, B) = 0.2$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2 (5).⁵⁰ Штриховые линии — две изотермы Ленгмюра ($m(A, B) = 0$; $K_B^A = 2$ и 5); точками указана диагональ квадранта.

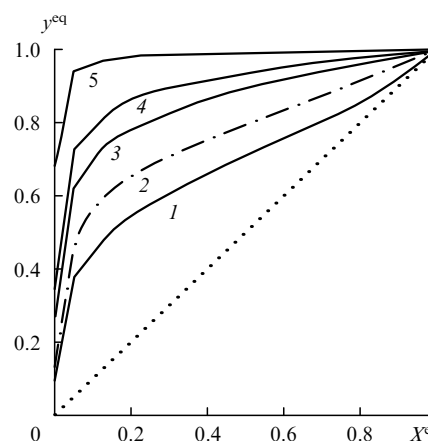


Рис. 16. Изотермы бинарного ионного обмена (A/B) для $z_A/z_B = 3/2$ и $m(A, B) = 1$ при $K_B^A = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 10 (4), 100 (5).⁵⁰ Точками указана диагональ квадранта.

терм, а также их несимметричность зависят от совместного влияния парных параметров теории ОПК. Кривизна изотермы монотонно возрастает с увеличением этих параметров: $m(A, B)$ (см. рис. 15) и K_B^A (см. рис. 16). Сравнение графиков для одних и тех же значений параметров ОПК, но при различных z_A/z_B (штрих-пунктирные кривые на обоих рисунках) показало: чем больше отношение z_A/z_B , тем больше кривизна изотермы.

В модели ОПК изотермы для равнозарядных противоионов при $m = 0$ (штриховые линии на рис. 15) являются ленгмюровскими. В области нормированных концентраций ($0 < y^{eq}, x^{eq} < 1$) ленгмюровские бинарные изотермы симметричны относительно обратной диагонали.²⁶ В то же время при обмене противоионов разных зарядов ($z_A \neq z_B$) бинарные изотермы в модели ОПК существенно несимметричны (см., например, перегибы на графиках рис. 16).

VII. Стационарные бинарные концентрационные распределения

В работах^{37–39, 42, 43} проведено сравнение результатов компьютерного моделирования и аналитических решений уравнений баланса масс (68), (69) для стационарного концентрационного фронта X_A при бинарном ионном обмене (A/B) с использованием соотношения (71) при различных значениях парных параметров $\{K_B^A; m(A, B)\}$. Это сравнение для аналитических решений, включая случаи ионов различных зарядов z_A, z_B и при $m = 0$ (см.^{37, 38}), проведено с использованием компьютерных программ, созданных для расчета динамики ионного обмена в многокомпонентных системах. С целью тестирования программ были рассчитаны фронтальные бинарные выходные кривые для внутри- (см.³⁸) и внешнедиффузионной^{37, 43} кинетики в различных нелинейных ионообменных системах.

Для бинарного обмена ионов с одинаковыми зарядами ($z_A = z_B$) и при значениях параметра m в интервале $0 < m(A, B) < 1$ удалось проинтегрировать уравнение баланса масс (69a) в случае внешнедиффузионной кинетики. Соответствующие аналитические решения, описывающие концентрационные волны для бинарного обмена A/B в стационарном режиме, впервые приведены в работе⁴². Некоторые результаты сравнения численных и аналитических решений^{42, 50} представлены на рис. 17. Изображены кривые распределения концентраций на выходе из колонки для бинарной ионообменной системы при различных значениях ВЭТТ. Значение ВЭТТ характеризует эффективность сорбционного слоя в колонке и связано с кинетическим коэффициентом ζ (или β) простым алгебраическим соотно-

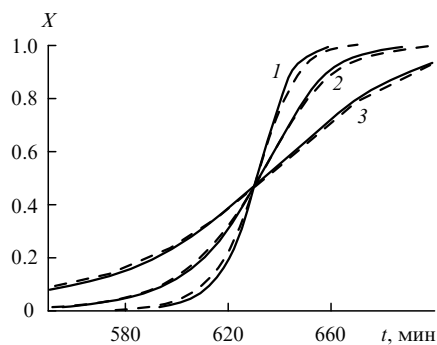


Рис. 17. Выходные фронтальные концентрационные распределения для бинарного обмена в стационарном режиме при значениях параметров модели ОПК $K_B^A = 2$, $m = 0.12$ и высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ), равной 0.5 (1), 1 (2), 2 см (3).⁴² Сплошные линии — аналитические решения; штриховые линии — расчет; длина колонки $L = 30$ см; внешнедиффузионная кинетика.

шением;⁸² в случае внешнедиффузионной кинетики оно имеет вид

$$\text{ВЭТТ} = \frac{2u(a_0/c_0)^2}{\zeta(1 + \delta a_0/c_0)^2}.$$

В соответствии с общими положениями теории хроматографии профили рассчитанных концентрационных фронтов тем круче, чем больше кривизна соответствующих изотерм ОПК.^{39, 42, 50} Очевидно, что для одной и той же изотермы ширина концентрационного фронта тем меньше, чем меньше значение ВЭТТ (сравните кривые на рис. 17).

Согласие аналитических решений и численных расчетов для стационарных концентрационных фронтов в системах бинарного обмена A/B свидетельствует, во-первых, о хорошей точности разработанного численного итерационного метода как для ионообменных равновесий, так и для концентраций компонентов в динамическом сорбционном процессе, во-вторых, об успешной реализации модели ОПК при компьютерном расчете динамики ионного обмена в многокомпонентных нелинейных системах.

В заключение раздела отметим, что автором исследования⁸³ для ряда бинарных систем с ионами металлов ($\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$) проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных выходных концентрационных кривых, полученных на колонках, заполненных смолами Пьюролайт различных марок (S 950, S 940, D 3342, D 3343). В качестве примера на рис. 18 представлены такие кривые для ионообменной системы $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ на ионообменнике Пьюролайт S 940. Видно, что результаты численных расчетов и эксперимента согласуются.

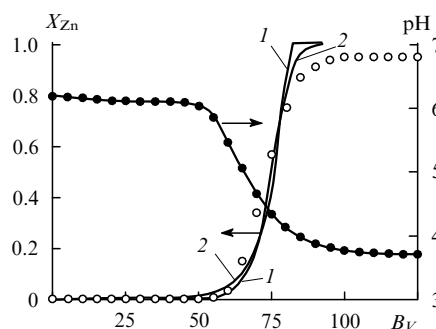


Рис. 18. Выходные фронтальные концентрационные зависимости для обмена $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ на ионите Пьюролайт S 940.⁸³ 1 — внешнедиффузионная кинетика; 2 — внутридиффузионная кинетика. Точки — эксперимент, кривые — расчет; B_V — число колоночных объемов.

VIII. Компьютерное описание динамики ионного обмена в многокомпонентных системах с учетом модели образования поверхностных комплексов

При решении нелинейных уравнений материального баланса для многокомпонентной системы используют метод конечных разностей с применением явной численной схемы (предиктор–корректор),⁸⁴ а для расчетов различных типов многокомпонентных равновесий на основе модели ОПК разработаны итерационные методы.^{37–40, 43, 44, 46–53}

С помощью специальных компьютерных программ проведен ряд тестовых расчетов многокомпонентных фронтально-вытеснительных хроматограмм.^{37–39, 50} В качестве примера на рис. 19 и 20 приведены такие хроматограммы для ионообменных систем ленгмюровского типа (см. уравнения (66)). Для ионов A, B, C, E с одинаковыми зарядами пред-

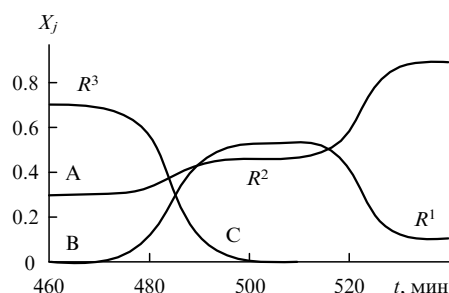


Рис. 19. Стационарные профили концентраций на трехкомпонентной хроматограмме для системы обмена равновалентных ионов А/В/С на выходе колонки длиной $L = 100$ см.^{38,39}
Плато — $R^1 \{0.9; 0.1; 0\}$; $R^2 \{0.466; 0.533; 0\}$; $R^3 \{0.3; 0.7; 0\}$.

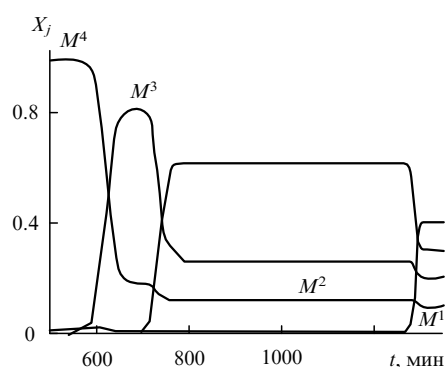


Рис. 20. Стационарные профили концентраций на четырехкомпонентной хроматограмме для системы обмена равновалентных ионов А/В/С/Е на выходе колонки длиной 30 см.^{38,39,50}
Плато — $M^1 \{0.4; 0.3; 0.2; 0.1\}$; $M^2 \{0; 0.616; 0.264; 0.118\}$; $M^3 \{0; 0; 0.885; 0.115\}$; $M^4 \{0; 0; 0; 1\}$.

ставлены системы обмена трех (см. рис. 19) и четырех (см. рис. 20) ионов, которые образуют сорбционный ряд $A > B > C > E$ в порядке убывания сродства к сорбенту.

Для многокомпонентных систем Ленгмюра значения концентраций на плато R^s (см. рис. 19) или M^s (см. рис. 20), разделяющих концентрационные s -волны (где $s = 1, 2, \dots$ — номер волны), рассчитывали^{37–41} аналитически с помощью соотношений, полученных в идеализированной равновесной динамической модели (см.^{58,74}). В установившемся режиме значения на концентрационных плато слева (R^s или M^s) и справа (R^{s+1} или M^{s+1}) от концентрационной s -волны зависят исключительно от равновесных свойств ионообменных систем и определяются параметрами многокомпонентных ленгмюровских изотерм — коэффициентами разделения α_{ij} (см. уравнение (67)).⁵⁸ Значения концентраций $X_i^{(s)}$ на многокомпонентных концентрационных плато, найденные аналитически и расчетом динамического процесса на компьютере, совпали.

Результаты численных расчетов концентрационных профилей, приведенных на рис. 19 и 20, сравнивали с аналитическими решениями,^{63,69–71} полученными для многокомпонентных ленгмюровских систем при условии, что все дисперсионные параметры одинаковы для каждого компонента смеси ($\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_m$ или $\zeta_1 = \zeta_2 = \dots = \zeta_m$). При сравнении особенно удобно использовать простой критерий, полученный из аналитических решений для ленгмюровских изотерм в работах^{63,69–71}. Если кинетические факторы размытия стационарных волн компонентов одинаковые, то в этом критерии соблюдается линейность соотношений между безразмерными и нормированными распределениями концентраций (N_i^s) каждого i -го компонента многокомпонентной смеси

$$N^s = N_i^s = \frac{X_i - X_i^s}{X_i^{s+1} - X_i^s} = N_j^s = \frac{X_j - X_j^s}{X_j^{s+1} - X_j^s}, \quad (72)$$

$$1 < i, \dots, j < m.$$

Соотношения (72) означают, что в многокомпонентной концентрационной s -волне переменная концентрация N^s одна и та же для любого компонента. Такие же линейные соотношения получены^{37–39} в компьютерных расчетах концентрационных волн $R^s R^{s+1}$ и $M^s M^{s+1}$ (см. рис. 19 и 20) для ленгмюровских систем, что свидетельствует о высокой точности проведенного численного расчета.

На ионообменных колонках проведены⁸³ эксперименты для ряда трех- и четырехкомпонентных ионообменных систем, в которых равновесия хорошо описываются теорией ОПК.^{25–36} Получены многокомпонентные фронтально-вытеснительные хроматограммы при обмене ионов различных металлов — Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} . Экспериментальные исследования⁸³ и численные расчеты с использованием разработанных компьютерных программ^{37–39} проводили для внешнедиффузионной или для внутридиффузионной кинетики. В качестве примера на рис. 21 представлены соответствующие результаты для одной из систем обмена четырех ионов и проведено сравнение численных расчетов с экспериментальными хроматографическими данными. Сравнение показало неплохое согласие результатов расчета и эксперимента, особенно учитывая трудности экспе-

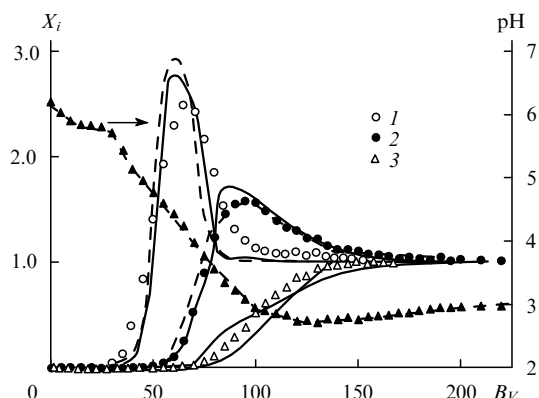


Рис. 21. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) хроматограммы обмена $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ на колонке с ионитом Пьюролайт S 940 в Ca^{2+} -форме.^{50,83}

Штриховые линии — внешнедиффузионная кинетика; сплошные линии — внутридиффузионная кинетика; 1 — Ni, 2 — Zn, 3 — Cu.

риментального получения многокомпонентных хроматограмм и их относительную точность.

Таким образом, разработанный метод численного расчета динамики ионного обмена в многокомпонентной системе в совокупности с методом итерационного расчета многокомпонентных равновесий позволяет успешно применять модель ОПК для изучения динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем.

IX. Моделирование динамики ионного обмена в многокомпонентных системах при взаимодействии кислот и оснований Льюиса

Подход к моделированию многокомпонентных ионообменных систем на основе теории ОПК, рассмотренный выше, удалось распространить^{49,51–53} на расчеты динамики сорбции солей металлов по механизму координационного связывания с использованием свойств оснований Льюиса для аминокрупп слабодиссоциирующих ионитов (см. раздел III).

При этом анионы солей этих металлов в растворе также сорбируются вблизи поверхности слабодиссоциирующего ионита, и в соответствии с теорией ОПК картина распределения противоионов (M^{2+}) и коионов (X^-) вблизи поверхности ионита иллюстрируется рис. 2.^{33, 34}

Равновесные соотношения (49)–(52) модели ОПК, описывающие такой механизм, необходимо включить в систему динамических уравнений (68), (69). Расчет соответствующих равновесий модели ОПК проводят на основе итерационного метода, а найденные равновесные концентрации ионов (y_i^{eq} ; X_i^{eq}) включают в схему расчета концентрационных распределений в движущейся концентрационной волне в сорбционной среде колонки.^{49, 51–53}

На рис. 22 приведены два примера реализации компьютерных расчетов фронтально-вытеснительного процесса для ионообменных систем $H^+/M_A^{2+}/M_B^{2+}/An^-$ ($An^- = Cl^-, SO_4^{2-}$).^{43, 49, 51–53} Поскольку обмен ионов $H^+/M_A^{2+}/M_B^{2+}/An^-$ в такой системе по механизму взаимодействия кислот и оснований Льюиса сопровождается сорбцией анионов солей металлов, то в системе уравнений соотношения электронейтральности в растворе и в сорбенте учитываются в следующем виде:^{49, 51–53}

$$X_{An^-} = X_A + X_B + X_H, \quad (73a)$$

$$y_{An^-} = y_A + y_B + y_H. \quad (73b)$$

Авторы работ^{49, 51–53} рассматривали ионообменные системы различных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) при сопутствующей сорбции разных анионов: хлорид-ионов (Cl^- , см. рис. 22,а) или сульфат-ионов (SO_4^{2-} , см. рис. 22,б). Распределение анионов рассчитывали в соответствии с соотношением (73а). Для динамических расчетов использовали экспериментальные значения парных параметров $\{K_B^A; m(A,B)\}$ теории ОПК, полученные в работах^{33, 34}.

На входе в колонку поддерживалось постоянство суммарной концентрации компонентов (c_0 , моль $\cdot$ л $^{-1}$) — ионов солей металлов и протонов

$$z_A c_A^0 + z_B c_B^0 + z_H c_H^0 = c_0$$

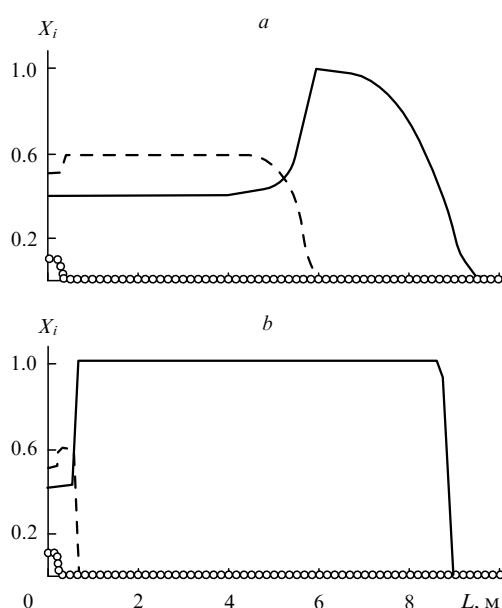


Рис. 22. Расчетные распределения концентраций (X_i) вдоль хроматографической колонки, заполненной слабоосновным анионитом Пьюролайт А 109, при обмене $H^+/Cu^{2+}/Ni^{2+}/An^{-1}$, сопровождающаяся сорбцией анионов Cl^- (а), SO_4^{2-} (б).⁵¹ Точки — H^+ , штриховые линии — Cu^{2+} , сплошные линии — Ni^{2+} ; $c_0 = 0.3$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $X_H^0 = 0.1$, $X_{Cu}^0 = 0.5$, $X_{Ni}^0 = 0.4$; $B_V = 7.4$ (а), 2 (б).

или в безразмерном виде

$$X_A^0 + X_B^0 + X_H^0 = 1.$$

Общепринятый в хроматографии безразмерный параметр (см. рис. 22)

$$B_V = \frac{V_l}{V_0} = \frac{ut}{L}$$

означает число колоночных объемов V_0 , прошедших через поперечное сечение колонки длиной L , и характеризует время t , которое прошло с начала процесса. В соответствии с приведенными значениями B_V динамический процесс вытеснения ионов металлов более чем в 3 раза медленнее в случае сопутствующего сорбции аниона Cl^- , чем в случае аниона SO_4^{2-} . Действительно, при сравнении рис. 22,а и 22,б видно, что вытеснение ионов металлов (Ni^{2+} вместе с ионами Cu^{2+}) намного эффективнее в присутствии двухзарядных анионов SO_4^{2-} , чем в присутствии однозарядных анионов Cl^- . Влияние эффектов инверсии на динамическое поведение различных систем такого вида для двух типов слабоосновных анионитов обсуждено в работах^{51–53}.

Х. Динамика ионного обмена в многокомпонентных системах с учетом комплексообразования ионов в подвижной жидкой фазе

Используя модель ОПК, относительно легко включить в расчет многокомпонентных равновесий соотношения для химических реакций в жидкой фазе.^{26, 32} Однако в этом случае в соответствии с теорией хроматографии следует видоизменить нелинейную многокомпонентную систему динамических уравнений баланса масс и представить ее в следующем виде:^{44, 46, 47, 50}

$$\delta \frac{\alpha_0}{c_0} \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial X_{sum i}}{\partial t} + u \frac{\partial X_{sum i}}{\partial Z} = 0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (74)$$

Теперь суммарная концентрация каждого компонента — $X_{sum i}$, помимо концентрации иона i в жидкой фазе, включает его долю в ряде соединений, образованных в результате химических реакций. Этот подход к моделированию динамики различных ионообменных систем с учетом химических реакций реализован в работах^{44–50}, в которых проведены расчеты динамики ионного обмена типа $H^+/M_A^{2+}/M_B^{2+}$ с учетом химических реакций комплексообразования.

Проведем расчет различных концентраций ионов на примере обмена $H^+/M_A^{2+}/M_B^{2+}$ с учетом реакций комплексообразования в подвижной (жидкой) фазе хроматографической колонки. Многокомпонентные равновесия в этих системах описываются моделью ОПК (см. раздел II), а сопровождающие обмен химические реакции комплексообразования в подвижной (жидкой) фазе колонки — соотношениями типа закона действующих масс.

Так, для ионного обмена $H^+/Ni^{2+}/Co^{2+}$ (сорбционный ряд $H > Ni > Co$) в присутствии в качестве комплексообразующего агента цитрат-ионов (Cit^{3-}) в расчете используется следующая система соотношений:^{44, 46, 47, 50}

$$\begin{aligned} K_1 &= X_1 X_4, & K_2 &= X_1 X_7 / X_6, \\ K_3 &= X_1 X_8 / X_7, & K_4 &= X_1 X_5 / X_8, \\ K_5 &= X_3 X_5 / X_{14}, & K_6 &= X_2 X_5 / X_9, \\ K_7 &= X_2 X_5^2 / X_{10}, & K_8 &= X_2 X_8 / X_{11}, \\ K_9 &= X_2 X_7 / X_{12}, & K_{10} &= X_5 X_{11} / X_{13}, \\ K_{11} &= X_3 X_8 / X_{15}, & K_{12} &= X_3 X_7 / X_{16}. \end{aligned} \quad (75)$$

Здесь постоянные параметры: $K_1 = 10^{-14}$, (моль $\cdot$ л $^{-1}$)² — константа диссоциации воды, константы реакций K_2 – K_{12}

приведены в табл. 2; X_i — безразмерные концентрации ионов ($i = 1-3$) и компонентов, образующихся в химических реакциях ($i = 6-16$):

i	Компонент	i	Компонент
1	H^+	9	$NiCit^-$
2	Ni^{2+}	10	$NiCit_2^{4-}$
3	Co^{2+}	11	$NiHCit$
4	OH^-	12	NiH_2Cit^+
5	Cit^{3-}	13	$NiHCit_2^{3-}$
6	H_3Cit	14	$CoCit^-$
7	H_2Cit^-	15	$CoHCit$
8	$HCit^{2-}$	16	CoH_2Cit^+

В соответствии с законом сохранения массы

$$X_0(Cit) = X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_9 + 2X_{10} + X_{11} + X_{12} + 2X_{13} + X_{14} + X_{15} + X_{16}. \quad (76)$$

Это равенство описывает постоянство суммарного количества комплексообразователя (Cit^{3-}) в растворе.

Как обычно, при описании ионного обмена необходимо учесть соотношения эквивалентности концентраций свободных ионов ($H^+/Ni^{2+}/Co^{2+}$) в ионите и в растворе:

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1, \quad (77a)$$

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1. \quad (77b)$$

В рассматриваемом примере число дифференциальных уравнений баланса масс (74) для величин $X_{sum1}(H^+)$, $X_{sum2}(Ni^{2+})$, $X_{sum3}(Co^{2+})$ равно трем ($n = 3$):

$$X_{sum1}(H^+) = X_1 - X_4 + 3X_6 + 2X_7 + X_8 + X_{11} + 2X_{12} + X_{13} + X_{15} + 2X_{16}, \quad (78a)$$

$$X_{sum2}(Ni^{2+}) = X_2 + X_9 + X_{10} + X_{11} + X_{12} + X_{13}, \quad (78b)$$

$$X_{sum3}(Co^{2+}) = X_3 + X_{14} + X_{15} + X_{16}. \quad (78c)$$

При численном моделировании динамики таких ионообменных систем были использованы экспериментальные значения парных параметров $\{K_B^A; m(A,B)\}$ модели ОПК, полученные в работе⁸³ для различных марок смол Пьюролайт. Для смол Пьюролайт S 940 и S 950 эти параметры приведены в табл. 2. Константы реакций комплексообразования K_i , используемые в соотношениях (75), можно найти в справочниках (см., например,⁵⁴). Чтобы проиллюстрировать большие различия (на порядки) в значениях этих констант, мы привели их в табл. 2.

Для компьютерного решения нелинейной многокомпонентной системы динамических уравнений материального баланса (74)–(78) использовали метод конечных разностей. В данном случае дополнительно к ранее разработанным численным схемам на основе уравнения (19) модели ОПК в рассмотрение включаются итерационные решения уравнений (75), (76), описывающих процесс комплексообразования с учетом условий эквивалентности (77). Разработаны соответствующие компьютерные модели динамики различных многокомпонентных ионообменных систем, включая системы из пяти ионов.^{44–48, 50} Несколько примеров таких систем приведены в табл. 2.

На основе разработанных моделей рассчитан процесс движения образующихся концентрационных волн n компонентов в сорбционной среде колонки. В качестве примеров на рис. 23 и 24 приведен ряд расчетных фронтально-вытеснительных выходных кривых для процессов ионообменной сорбции и регенерации для двух ионообменных систем. На этих рисунках представлены распределения для ионов металлов A^{2+}/B^{2+} , концентрация третьего обменивающегося иона H^+ мала, поэтому не приведена.

Многокомпонентные выходные фронтально-вытеснительные хроматограммы, представленные на рис. 23 в псевдотрехмерном пространстве $\{X_i, t, s\}$, — те же распределения, что и на рис. 24, с. Распределения на рис. 23 наглядно иллюстрируют относительные расположения выходных концентрационных кривых в процессах сорбции и регенерации, полученные для колонок различной длины L_s . По оси y , направленной перпендикулярно плоскости рисунка, отло-

Таблица 2. Параметры для расчета динамики многокомпонентных ионообменных систем с учетом равновесий, описанных в рамках теории ОПК, и реакций комплексообразования.^{46, 47, 50}

Номер системы	Марка смолы Пьюролайт	Ионный обмен	Комплексообразующие агенты	Константы реакций ^a	Парные параметры теории ОПК	
					$\lg K_j^H$	$m(H,j)$
1	S 950	$H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$	$H_2BO_3^-$, $SO_3NH_2^-$, Cl^-	$K_1 - K_{12}$	3.03 2.81	3.31 4.81
2	S 950	$H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$	$H_2BO_3^-$, SO_4^{2-} , Cl^-	$K_1 - K_{12}$	3.03 2.81	3.31 4.81
3	S 940	$H^+/Cu^{2+}/Ca^{2+}$	SO_4^{2-}	$K_1 - K_4$	1.44 3.37	2.15 5.62
4	S 940	$H^+/Cd^{2+}/Ca^{2+}$	NH_3 , NO_3^-	$K_1 - K_{12}$	1.65 3.37	3.28 5.62
5	S 940	$H^+/Zn^{2+}/Ca^{2+}$	NH_3 , Cl^-	$K_1 - K_{12}$	1.96 3.37	2.02 5.62
6	S 950	$H^+/Ni^{2+}/Zn^{2+}$	Cit^{3-}	$K_1 - K_{12}$	3.03 2.3	3.31 1.18
7	S 950	$H^+/Ni^{2+}/Na^+$	Cit^{3-}	$K_1 - K_{10}$	3.03 1.95	3.31 1.82
8	S 940	$H^+/Co^{2+}/Na^+$	Cit^{3-}	$K_1 - K_8$	3.11 1.34	2.22 3.71
9	S 940	$H^+/Zn^{2+}/Co^{2+}$	Cit^{3-}	$K_1 - K_{11}$	1.96 3.11	2.02 2.22
10	S 950	$H^+/Ni^{2+}/Co^{2+}$	Cit^{3-}	$K_1 - K_{12}$	3.03 2.96	3.31 2.11

^a $K_2 = 102$, $K_3 = 4.4$, $K_4 = 6.3 \cdot 10^6$, $K_5 = 6.2$, $K_6 = 1.26$, $K_7 = 1.66$, $K_8 = 50.1$, $K_9 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_{10} = 0.008$, $K_{11} = 831$.

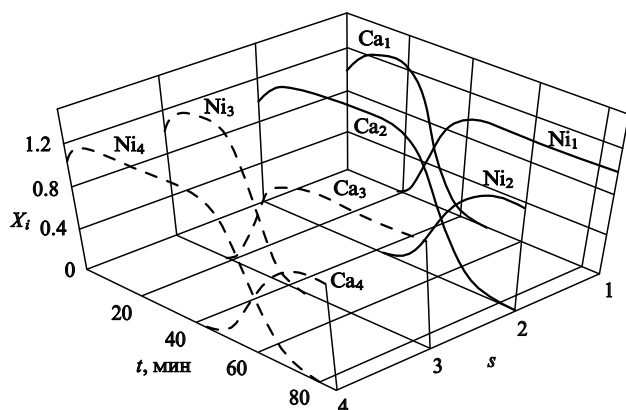


Рис. 23. Изображение в пространстве переменных $\{X_i, t, s\}$ концентрационных распределений $X_i(t)$ для обмена $H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$ на выходе колонок длиной $L_{1,3} = 30$ ВЭТТ и $L_{2,4} = 60$ ВЭТТ.^{46, 50} Сорбция $Ni_{1,2}/Ca_{1,2}$ (сплошные линии), $L_{1,2}$; регенерация $Ca_{3,4}/Ni_{3,4}$ (штриховые линии), $L_{3,4}$.

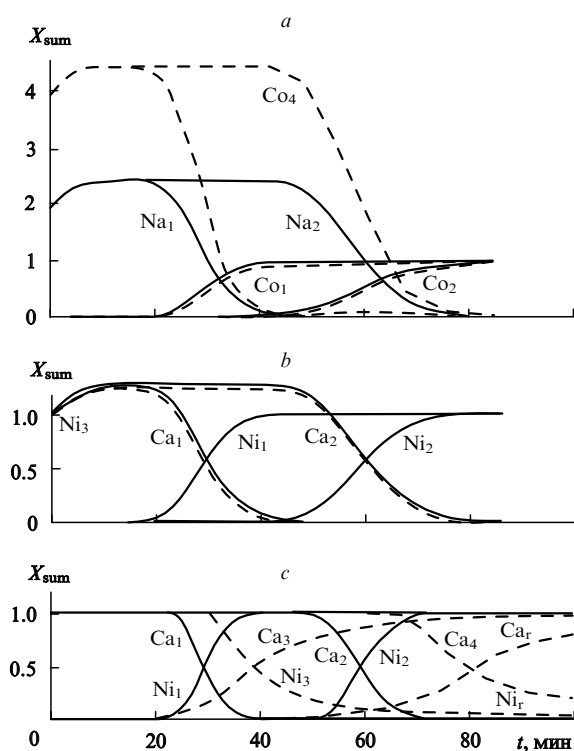


Рис. 24. Расчетные распределения концентраций при ионном обмене $H^+/A^{2+}/B^{2+}$ на колонках различной длины L_s .^{46, 47} *a* — обмен $H^+/Co^{2+}/Na^+$ с учетом химических реакций; *b* — обмен $H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$ с учетом химических реакций; *c* — обмен $H^+/Ni^{2+}/Ca^{2+}$ без учета химических реакций; сплошные линии — ионообменная (В/А) сорбция смеси, $X_i(t)$; штриховые линии — ионообменная регенерация (А/В) колонки, $X_{it}(t)$ (Ca_r, Ni_r).

жены значения индексов $s = 1, 2, 3, 4$ для колонок различной длины $L_{1,2,3,4}$, где число теоретических тарелок $L_s/\text{ВЭТТ} = 30$ или 60.

На рис. 24, *a, b* приведены рассчитанные выходные концентрационные кривые, полученные для ионообменных систем №1 и №8 (см. табл. 2) с учетом влияния химических реакций.^{44–48, 50} Для сравнения динамического поведения различных ионообменных систем на рис. 24, *c* представлены

рассчитанные выходные кривые, полученные для системы №1, но в отсутствие реакций комплексообразования.

Сравнение показало, что для одной и той же системы под влиянием реакции комплексообразования существенно меняется характер выходных концентрационных кривых. На выходных кривых процессов как сорбции, так и регенерации с учетом комплексообразования нет длинных «хвостов» (см. рис. 24, *a, b*); на рис. 24, *b* выходные кривые имеют практически одну и ту же форму — сплошные и штриховые кривые совпадают.

В случае обычного ионного обмена для процессов регенерации характерны выходные концентрационные кривые с очень длинными «хвостами» (см. рис. 24, *c*), что существенно замедляет окончание регенерации. Кроме того, при наличии комплексообразования процессы как сорбции, так и регенерации протекают гораздо быстрее, а выходные концентрации вытесняемых ионов значительно больше. Таким образом, учет химических реакций позволяет более эффективно осуществлять процесс регенерации ионообменных колонок.

XI. Заключение

Рассмотренная теория ОПК, используемая для расчета многокомпонентных равновесий, развивалась в течение последних десяти лет.^{25–36} В ее основе лежит относительно простая модель расположения ионов, локализованных на упорядоченных слоях Штерна, параллельных плоской поверхности сорбента.

Описание произвольных равновесий в модели ОПК основано на понятии обобщенных коэффициентов разделения, значения которых могут быть получены в экспериментальных исследованиях бинарных обменов. Зависимость этого коэффициента от состава сорбента дает нужную информацию о бинарных равновесиях. Индивидуальное равновесие сорбции может быть охарактеризовано объединенной парой двух постоянных параметров теории ОПК $\{K_{i+1}, m(i, i+1)\}$, которые не зависят от pH или ионной силы раствора (жидкой фазы).^{26, 30, 31, 36} Эти параметры постоянны также и в произвольных многокомпонентных системах, для которых простые (бинарные) равновесия могут быть вычислены для широкой области экспериментальных условий.^{26–36} Многокомпонентные равновесия в модели ОПК рассматривают как своеобразную суперпозицию нескольких простых равновесий и рассчитывают с использованием параметров бинарных подсистем.^{26–36} Произвольные химические равновесия в жидкой фазе с учетом диссоциации, ассоциации или явлений комплексообразования относительно просто включаются в рассмотрение как многокомпонентных равновесий,^{30, 31, 36} так и динамических систем.^{44–48, 50}

Одна из областей применения модели ОПК — предсказания на основе расчетов кинетического процесса многокомпонентного ионного обмена. Возможности этого метода продемонстрированы при расчете внешнедиффузионной кинетики: данный подход в описании равновесия введен при решении уравнений Нернста — Планка.^{85, 86}

Равновесия в процессах сорбции в трех- и четырехкомпонентных системах для сильно- и слабодиссоциирующих ионообменников даже с учетом химических реакций могут быть предсказаны с очень хорошей точностью. На основе этого метода были разработаны коммерческие компьютерные программы для установок деминерализации в производстве ультрачистой воды.⁸⁷

Теорию образования поверхностных комплексов (модель ОПК) можно легко использовать для расчетов работы сорбционных фильтров. Ее можно применять в простых инженерных приближенных подходах с использованием идеализированной модели, в которой фильтр представлен в виде ряда последовательных секций, внутри которых мгновенно устанавливается равновесие (метод послойного расчета). Таким образом в работе⁸⁸ было продемонстрировано, что

на основе модели ОПК можно удовлетворительно предсказывать, например, процессы комбинированного умягчения и выщелачивания воды с помощью слабокислотных ионообменников.

Модель ОПК включена и в более сложные методы расчетов динамических систем на основе теории многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии. Применение модели ОПК в этой области очень перспективно, так как до настоящего времени не были предложены модели многокомпонентных равновесий, описывающих свойства реальных сорбентов — ионообменников.^{37–53}

В частном случае, когда для всех бинарных обменов параметры теории ОПК $m(i, i+1)$ равны нулю, соотношения для равновесий в модели ОПК переходят в известные многокомпонентные соотношения Ленгмюра для изотерм смеси. Это позволяет проводить проверку точности и корректности разрабатываемых методов решения задач многокомпонентной динамики сорбции.^{37–42}

В настоящее время проведены оценки динамического поведения нелинейных многокомпонентных ионообменных систем на основе расчета выходных колоночных концентрационных распределений для целого ряда различных ионообменников.^{37–53} Разработанные методы итерационного счета многокомпонентных равновесий и новые компьютерные программы позволяют успешно включить модель ОПК в расчет динамического поведения нелинейных многокомпонентных ионообменных систем.

Несмотря на упрощения, принятые в модели ОПК, результаты исследований свидетельствуют об эффективности применения данной модели для расчета равновесий, а также кинетики и динамики сорбции для многокомпонентных систем. Теорию ОПК можно использовать как в фундаментальных, так и в прикладных (в частности, технических) исследованиях.

Процессы движения многокомпонентных концентрационных волн компонентов в сорбционной среде ионообменной колонки рассчитывают на основе компьютерного численного моделирования. Для облегчения восприятия сложной динамики ионного обмена используют метод компьютерной визуализации — анимацию динамических процессов, проходящих в хроматографической колонке.^{48–53}

Данное исследование проведено при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (DFG, совместные Германо-Российские проекты № 463 RUS 113/596/0-1 (R) и N 436 RUS 113/83), Немецкой службы Академических обменов (DAAD, проект № 325 sm), а также фонда НАТО (проект SA 12-2-02, CRG.971709).

Литература

- W. Stumm. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley, New York, 1992
- H. V. Helmholtz. *Wiss. Abh. Phys. Techn.*, **1**, 925 (1879)
- C. Gouy. *J. Phys.*, **9**, 457 (1910)
- D. I. Chapman. *Philos. Mag.*, **25**, 45 (1913)
- O. Stern. *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924)
- R. O. James, T. W. Healy. *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 42 (1972)
- R. O. James, T. W. Healy. *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 53 (1972)
- R. O. James, T. W. Healy. *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 65 (1972)
- J. W. Bowden, M. D. Bolland, A. M. Posner, J. P. Quirk. *Nature Phys. Sci.*, **245**, 81 (1973)
- M. A. Anderson, J. F. Ferguson, J. Gavis. *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 391 (1976)
- D. E. Yates, S. Levine, T. W. Healy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1807 (1974)
- J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie. *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480 (1978)
- W. Stumm, H. Hohl, F. Dalang. *Croat. Chem. Acta*, **48**, 491 (1972)
- R. Kummert, W. Stumm. *J. Colloid Interface Sci.*, **7**, 373 (1980)
- W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg. *Croat. Chem. Acta*, **53**, 291 (1980)
- J. A. Davis, J. O. Leckie. *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 90 (1978)
- P. W. Schindler, B. Furst, R. Dick, P. Wolf. *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 281 (1976)
- P. R. Anderson, M. M. Benjamin. In *Chemical Modelling of Aqueous Systems*. (Eds D. C. Melchior, R. I. Basset). American Chemical Society, Washington, DC, 1990. P. 272
- L. Sigg. Ph.D. Thesis. Swiss National Technical University. Zürich, 1979
- L. S. Balistrieri, T. T. Chao. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 739 (1990)
- K. F. Hayes, A. L. Roe, G. E. Brown. *Science*, **23**, 783 (1987)
- D. E. Yates. Ph.D. Thesis. University of Melbourne, Melbourne, 1973
- K. F. Hayes, J. O. Leckie. *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 563 (1987)
- F. F. Kantwell. *Ion Exch. Solvent Extr.*, **9**, 339 (1985)
- J. Horst. Ph.D. Thesis. University and Research Centre of Karlsruhe, Karlsruhe, 1988
- W. H. Höll, J. Horst, M. Franzreb, S. H. Eberle. In *Ion Exchange and Solvent Extraction, a Series of Advances. Vol. 11*. (Eds J. Marinsky, Y. Marcus). Marcel Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1993. P. 151
- J. Horst, W. H. Höll, S. H. Eberle. *React. Polym.*, **13**, 209 (1990)
- W. H. Höll, J. Horst, M. Wernet. *React. Polym.*, **14**, 251 (1991)
- W. H. Höll, J. Horst, M. Franzreb. *React. Polym.*, **19**, 123 (1993)
- J. Horst, W. H. Höll. *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 250 (1997)
- W. H. Höll, J. Horst. *Encyclopedia of Separation Science. Vol. 2*. Academic Press, London, 2001. P. 1640
- W. H. Höll. *Water Sci. Technol.*, **35**, 287 (1997)
- C. Stöhr. Ph.D. Thesis. Karlsruhe University and Research Centre, Karlsruhe, 2001
- W. H. Höll, C. Stöhr. *React. Funct. Polym.*, **49**, 117 (2001)
- W. H. Höll, R. Kiefer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4570 (2001)
- В. Хелль, Ю. Хорст. В кн. *Сорбционные и хроматографические процессы. Т. 1. Вып. 2*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 2001. С. 145
- А. И. Калиничев, В. Хелль, Р. Кифер. *Журн. физ. химии*, **73**, 1627 (1999)
- А. И. Калиничев, В. Хелль. *Теория и практика сорбционных процессов*, (25), 44 (1999)
- А. И. Калиничев, В. Хелль. *Журн. физ. химии*, **74**, 466 (2000)
- А. И. Калиничев. В кн. *Проблемы химии и химической технологии. Труды VI региональной конференции*. Воронеж, 1998. С. Т1–98
- A. I. Kalinitchev, W. H. Hoell. In *Ion Exchange at the Millennium. Proceedings of IEX 2000*. (Ed. J. Greig). Imperial College Press, London, 2000. P. 201
- А. И. Калиничев. *Журн. физ. химии*, **74**, 1673 (2000)
- А. И. Калиничев, В. Хелль. В кн. *Труды IX Международной конференции «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции»*. (К 100-летию академика М. М. Дубинина). ИФХ РАН, Москва, 2001. С. 270
- А. И. Калиничев, В. Хелль. В кн. *Сорбционные и хроматографические процессы. Т. 1. Вып. 2*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 2001. С. 157
- В. Хелль, А. И. Калиничев. В кн. *Материалы конференции «ФаГран-2002»*. Воронеж, 2002. С. 26
- А. И. Калиничев, В. Хелль. *Журн. физ. химии*, **77**, 70 (2003)
- А. И. Калиничев, В. Хелль. *Теорет. основы хим. технологии*, **37**, 278 (2003)
- А. И. Калиничев, В. Хелль. In *XYIth European Chemistry at Interfaces Conference. Book of Abstracts*. Vladimir, 2003. P. 21
- A. I. Kalinitchev, W. H. Höll. In *ICIE'03 Proceedings of International Ion Exchange Conference*. Kanazawa University, Kanazawa, 2003
- А. И. Калиничев. В кн. *100 лет хроматографии*. (Под ред. Б. А. Руденко). Наука, Москва, 2003. С. 337
- А. И. Калиничев, В. Хелль. *Теорет. основы хим. технологии*, **38** (3), (2004)
- А. И. Калиничев, В. Хелль. *Журн. физ. химии*, **78**, 1118 (2004)
- A. I. Kalinitchev, W. H. Hoell. In *Ion Exchange. Proceedings of IEX 2004*. Imperial College Press, London, 2004
- R. M. Smith, A. E. Martell. *Critical Stability Constants*. Plenum, New York, 1976
- S. H. Eberle. *Report K/K 3930UF*. Karlsruhe Nuclear Research Centre, Karlsruhe, 1986

56. W.H.Höll. In *Ion Exchange Developments and Applications. Proceedings of IEX 96*. (Ed. J.Greig). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996. P. 404
57. J.A.Marinsky. *J. Chem. Phys.*, **86**, 3318 (1982)
58. G.Klein, F.Helfferich. *Multicomponent Chromatography. Theory of Interference*. Marcel Dekker, New York, 1970
59. G.Klein, D.Tondeur, T.Vermeulen. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **6**, 339 (1967)
60. *Percolation Process: Theory and Applications*. (Eds A.E.Rodrigues, D.Tondeur). The Hague: Sijthoff, Nordhoff, 1981
61. D.M.Ruthven. *Principles of Adsorptions and Adsorption Processes*. Wiley, New York, 1984
62. H.Sontheimer, J.C.Crittenden, R.S.Summers. *Activated Carbon for Water Treatment*. Druckerei G.Braun, Karlsruhe, 1988
63. A.Kalinichev. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2625 (1995)
64. D.Tondeur. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2782 (1995)
65. А.И.Калиничев. *Успехи химии*, **65**, 103 (1996)
66. C.Tien. *Adsorption Calculations and Modelling*. Butterworth-Heinemann, Boston; London; Oxford; Singapore; Sydney; Toronto; Wellington, 1998
67. I.Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)
68. М.М.Дубинин. *Физико-химические основы сорбционной техники*. ОНТИ, Москва, 1935
69. А.И.Калиничев. *Журн. физ. химии*, **59**, 2000 (1985)
70. А.И.Калиничев. *Теорет. основы хим. технологии*, **20**, 532 (1986)
71. А.И.Калиничев. *Журн. физ. химии*, **68**, 1658 (1994)
72. В.Г.Бабский, М.Ю.Жуков, В.И.Юдович. *Математическая теория электрофореза*. Наукова думка, Киев, 1983
73. F.G.Helfferich. In *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils*. (Eds D.Petruzzelli, F.G.Helfferich). Springer Verlag, Berlin; Heidelberg, 1993
74. F.Helfferich. *New Directions in Sorption Technology*. (Eds G.Keller, R.Yang). Butterworths, Boston, 1989
75. F.G.Helfferich. *AIChE Symp. Ser.*, **80**, 1 (1984)
76. F.G.Helfferich. *Chem. Eng. Commun.*, **44**, 275 (1986)
77. В.В.Рачинский. *Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии*. Наука, Москва, 1964
78. E.Glueckauf. *Ion Exchange and its Application. Soc. Chem. Ind., London*, 34 (1955)
79. E.Glueckauf, J.I.Coates. *J. Chem. Soc.*, **149**, 1315 (1947)
80. E.Glueckauf. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955)
81. T.Vermeulen, G.Klein, N.K.Hiester. In *Perry's Chemical Engineering Handbook*. (Eds R.H.Perry, C.H.Chilton). McGraw-Hill, New York, 1973. P. 11
82. Ф.Гельферих. *Иониты*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
83. R.Kiefer. PhD Thesis. University and Research Centre of Karlsruhe, Karlsruhe, 1999
84. А.А.Самарский, А.В.Гулин. *Численные методы*. Наука, Москва, 1989
85. M.Franzreb, W.H.Höll, H.Sontheimer. *React. Polym.*, **21**, 117 (1993)
86. M.Franzreb, W.H.Höll, S.H.Eberle. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2670 (1995)
87. V.Chowdiah, G.Foutch. In *Proceedings IEX 96. (Ion Exchange Developments and Applications)*. (Ed. J.Greig). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996. P. 10
88. W.H.Höll, J.Horst, M.Franzreb. In *New Developments in Ion Exchange. Proceedings of the International Conference on Ion Exchange ICIE 91*. (Eds M.Abe, T.Kataoka, T.Suzuki). Kodansha, Tokyo, 1991. P. 279

THE THEORY OF FORMATION OF SURFACE COMPLEXES AND ITS USE FOR THE DESCRIPTION OF MULTICOMPONENT SORPTIONAL DYNAMIC SYSTEMS

W.H.Höll, A.I.Kalinichev

Karlsruhe Research Centre, Institute for Technical Chemistry

PO Box 3640, Helmholtz-Platz, D-76021 Karlsruhe, Germany, Fax +49(724)782-2377

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

The foundations of the theory of formation of surface complexes, used by the authors in processing the results of studies of the equilibria in multicomponent ion exchange sorption systems, are outlined. The use of the sorption characteristics of the binary ion exchange systems for the description and calculation of multicomponent equilibria with allowance for the medium pH is noted as an advantage of the theory. The results of solution of some problems of the non-linear sorption dynamics theory obtained using description of multicomponent equilibria by the relations of the model of formation of surface complexes are considered. Comparative analysis of experimental data and the results of numerical calculations describing are concentration distributions of components in front-end chromatograms is carried out for different sets of parameters of the model of formation of surface complexes, including variants with chemical complexation reactions in the mobile phase.

Bibliography — 88 references.

Received 23rd September 2002