



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 51-7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10682

Моделирование динамики разделения компонентов экстракционной фосфорной кислоты при ее сорбционной очистке модифицированным методом удерживания кислоты

Михаил Александрович Казначеев¹✉,

Николай Андреевич Тихонов¹, Руслан Хажсетович Хамизов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, kaznacheev.michael@mail.ru✉

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Аннотация. Модифицированный метод удерживания кислоты является одним из наиболее перспективных методов очистки компонентов и разделения смеси солей и кислот в технологических процессах. Разработка теоретических представлений и построение математических моделей, с помощью которых можно изучать процесс при различном выборе режимов его проведения, является необходимым шагом к его оптимизации.

В данной работе предложена математическая модель явления, ключевыми особенностями которой являются учет химического равновесия в многокомпонентной системе и учет неоднородного характера зоны раствора внутри микропор. А именно, была выделена область вблизи полимерных нитей гелевого сорбента, в которой на молекулы действуют дипольные силы, приводящие к изменению концентраций компонентов, и, соответственно, меняющие соотношения равновесия между разными частями раствора в микропорах и количеством сорбированного вещества. На основе предложенной модели была реализована компьютерная программа, позволяющая проводить численные расчеты и сравнивать их с данными эксперимента. Модель была проверена на результатах опытов по очистке экстракционной фосфорной кислоты модифицированным методом удерживания кислоты, который применим для смесей с плохо растворимыми компонентами. Экспериментальные кривые выходных концентраций имеют специфический вид, ключевыми особенностями которых являются наличие резких пиков концентраций солей, наклон выходных кривых при промывке и др. Было выяснено, что при подборе некоторого, небольшого числа коэффициентов, модель воспроизводит всю совокупность характерных показателей выходных данных с точностью не ниже экспериментальной и таким образом позволяет определять характеристики сорбции. Предложенная модель может быть использована для описания динамики процесса в других растворах и сорбентах при соответствующих модификациях.

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

Для цитирования: Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Моделирование динамики разделения компонентов экстракционной фосфорной кислоты при ее сорбционной очистке модифицированным методом удерживания кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 612-621.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10682>

Original article

Modelling the dynamics of separation of the components of extractive phosphoric acid during its sorption purification using a modified acid retardation method

Michail A. Kaznacheev¹✉, **Nikolay A. Tikhonov¹, Ruslan Kh. Khamizov²**

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, kaznacheev.michael@mail.ru✉

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation



Abstract. The modified acid retardation method is one of the most promising methods for purification of components and separating a mixture of salts and acids in industrial processes. The development of theoretical concepts and the construction of mathematical models that can be used to study the process with a different choice of modes of implementation is a necessary step towards its optimization.

In this study, a mathematical model of the phenomenon was proposed, the key features of which are taking into account chemical equilibrium in a multicomponent system and taking into account the inhomogeneous nature of the solution zone inside micropores. Namely, a region near the polymer filaments of the gel sorbent was identified. In this region dipole forces act on the molecules, leading to a change in the concentrations of the components, and, accordingly, changing the equilibrium ratios between different parts of the solution in micropores and the amount of the sorbed substance.

Based on the proposed model, a computer program that allows to carry out numerical calculations and compare them with experimental data was implemented. The model was tested for the results of experiments on the purification of extractive phosphoric acid by a modified acid retardation method, which is applicable to mixtures with poorly soluble components. The experimental curves of output concentrations have a specific form, the key features are the presence of sharp peaks in salt concentrations, the slope of the output curves during washing, etc. It was found that when selecting a certain, small number of coefficients, the model reproduces the entire set of characteristic indicators of the output data with an accuracy not lower than the experimental one and thus makes it possible to determine the sorption characteristics. The proposed model can be used to describe the dynamics of the process in other solutions and sorbents with appropriate modifications.

Keywords: modified acid retardation method, separation of salts and acids, chemical equilibrium, mathematical modelling, molecular sorption.

For citation: Kaznacheev M.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. Modelling the dynamics of separation of the components of extractive phosphoric acid during its sorption purification using a modified acid retardation method. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 612-621. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10682>

Введение

Метод удерживания кислоты является одним из наиболее перспективных методов очистки кислот от солей и разделения их смесей в технологических процессах [1-4]. Его идея заключается в том, что смесь солей и кислот с общим анионом пропускается через колонку с гелевым анионитом, находящемся в той же анионной форме, что и очищаемая кислота, чтобы исключить ионный обмен. На первом этапе процесса компоненты, содержащиеся в растворе, проникают в наноразмерные поры, сорбируются и задерживаются в них. Солевые компоненты удерживаются слабее и быстро вытесняются кислотой. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не прекратится сорбция кислоты в нанопорах и она не появится на выходе колонки. Далее осуществляется второй этап – промывка слоя в колонке водой. При этом вытесняется удержанная кислота, которая может достигать более высокой концентрации, чем в исходной смеси, а анионит регене-

рируется и возвращается в исходное состояние, что позволяет осуществлять повторяющиеся циклы разделения компонентов.

Классический вариант метода, предложенный его авторами [1], можно было использовать для нитратных и хлоридных сред или сред, не содержащих осадкообразующие солевые примеси после их отделения от кислот. Для промышленного применения метода важной задачей являлось его усовершенствование, которое было предложено в работах [5, 8] под названием: «модифицированный метод удерживания кислоты» (Modified Acid Retardation). Его идея состоит в использовании вместо воды разбавленного раствора той же кислоты, что и в исходном растворе. Для этого периодически один из циклов процесса проводят в режиме полной регенерации анионита с получением глубокоочищенных хвостовых фракций разбавленного раствора кислоты. После этого проводят несколько повторяющихся циклов процесса в условиях неполной регенерации анионита, вытесняя концентрированный раствор

удержанной кислоты указанным разбавленным раствором.

В данной работе рассматриваются результаты эксперимента [5] по очистке экстракционной фосфорной кислоты, содержащей плохо растворимые примеси. Веществами с наибольшей концентрацией (кроме фосфорной кислоты) являются соли кальция, алюминия и железа, поведение которых будет далее анализироваться в данной работе. На рисунке 1 изображены выходные кривые солей и кислоты в эксперименте [5], нормированные на входные концентрации. На первом этапе из колонки выходит раствор, несущий основное количество солей, далее осуществляется стадия вытеснения – промывка. При промывке выходит основная часть кислоты. Цикл повторяется.

Выходные кривые солей характеризуются наличием размытых пиков и более ранним снижением концентрации при промывке на выходе из колонки по сравнению с кислотой. Эти характеристики являются существенными для степени отделения вышедшей кислоты и солей.

Определение оптимальных режимов работы модифицированного метода удерживания кислоты и разработка теоретических представлений требуют построения математических моделей, с помощью которых можно изучать процесс при различном выборе его параметров. Построение моделей при этом должно опираться на имеющиеся опытные данные и воспроизводить результаты экспериментов.

Теоретическое исследование ранее было предпринято для случая хорошо растворимых компонентов [6-8]. В работе [7] было показано, что существенным явлением, определяющим всю динамику удерживания компонентов внутри колонки, является молекулярная сорбция в микропорах, недоступная прямому экспериментальному исследованию.

В настоящей работе предложена математическая модель рассматриваемого динамического процесса, учитывающая перенос вещества, химическое равновесие

между компонентами в сложной многокомпонентной системе во внешнем растворе и порах сорбента, а также кинетику молекулярной сорбции в микропорах. Реализована компьютерная программа, позволяющая проводить численные расчеты на основе предложенной модели.

Модель воспроизводит ключевые эффекты проведенных экспериментов, основные особенности имеющихся экспериментальных кривых, такие как пики выходных концентраций, наклон кривых при промывке, и позволяет определять характеристики молекулярной сорбции.

Теоретическая часть

Построение модели будем осуществлять в рамках изложенных ниже предположений. В силу близости свойств систем: $\text{FePO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [10] и $\text{AlPO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [11], (имея ввиду равновесные параметры и растворимость солей) и для упрощения расчетов мы условно объединим в одну систему, используя обозначение «Fe».

На начальной стадии теоретического анализа нами была сделана попытка описания кинетики молекулярной сорбции по наиболее простому механизму, а именно: вещество переносится по проточным каналам, а в микропорах происходит его сорбция. Пусть c_i – молекулярная концентрация i -го вещества в растворе ($i = \text{P}, \text{Ca}, \text{Fe}$), a_i – его концентрация в сорбированном виде, A_i – концентрация i -го вещества в сорбированном виде, равновесная значению c_i . Пусть c_i и A_i связаны условием равновесия $\mu_i \frac{c_i}{A_i} = \frac{c_w}{A_w}$, где индекс w соответствует молекулам воды. При этом скорость процесса сорбции пропорциональна разности $(A_i - a_i)$. Как показало численное моделирование, ни при каких значениях μ_i результаты расчетов по приведенной модели не соответствуют опытным данным в рамках их точности. Следовательно, физический процесс имеет более слож-

ный характер. Необходимо рассматривать более подробную модель происходящего внутри микропор.

Будем рассматривать трехслойную модель пространства, заполненного раствором.

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

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

индекс i обозначает рассматриваемый элемент (P, Ca, Fe), x – координата вдоль колонки, m_i – суммарная концентрация i -го элемента в содержащих его соединениях, ε – пористость сорбента, v – скорость потока сквозь колонку с сорбентом, J_i – поток элемента в микропоры.

Граничные $m_i^b(t)$ и начальные $m_i^0(x)$ условия определяются режимом проведения процесса. А именно, после прохождения объема раствора, содержащего смесь компонентов, на вход колонки для промывки подавался слабый раствор фосфорной кислоты с концентрацией 0.15 моль/дм³.

2-ой слой – внутренний раствор в гелевом пространстве (микропорах) зерен сорбента. Он условно делится на две части.

Первая из них - «свободный раствор», находящийся в микропорах на относительно удалении от нитей скелета сорбента. В этой части концентрации компонентов такие же, как во внешнем растворе [12]. Молекулярные концентрации в «свободном» внутреннем растворе равны c_i .

Вторая часть – это тонкий слой, примыкающий к нитям сорбента (будем для краткости называть его просто «примыкающий» слой). Обозначим молекулярные концентрации в нем, как \bar{c}_i . В этом слое проявляются силы притяжения, действующие на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Действие этих сил различно для молекул разной

степени полярности и разного размера - молекулы по-разному притягиваются к нитям. Поэтому концентрации различного вида молекул в «примыкающей» части отличается от концентраций в «свободном растворе». Поскольку объем «примыкающего» слоя примерно постоянный, то имеет место конкуренция между молекулами разного вида (включая полярные молекулы воды).

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

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

$$\frac{\bar{c}_i}{c_i} = 1 + \sum_j k_{ij} c_j \quad (i, j = P, Ca, Fe) \quad (2)$$

где k_{ij} пока неизвестные коэффициенты.

Мы предполагаем, что гидратированные ионы не оказывают существенного влияния на концентрации молекул в «примыкающем» слое. Расчеты химического равновесия в данной системе (см. ниже формулы 5-7) показывают, что концентрации ионов оказываются значительно ниже, чем концентрации молекул фосфорной кислоты и солей. Кроме того, ионы в гидратных оболочках по размеру превосходят молекулы и поэтому проигрывают последним в конкуренции за попадание в «примыкающий» слой.

3-ий слой – слой сорбированных молекул на поверхности нитей скелета.

Пусть a_i – концентрация i сорбированного вещества ($i = P, Ca, Fe$), а A_i – концентрация i -го вещества в сорбированном виде, равновесная значению \bar{c}_i . Связь между \bar{c}_i и A_i будем описывать соотношением:

$$\mu_P \frac{\bar{c}_P}{A_P} = \mu_{Ca} \frac{\bar{c}_{Ca}}{A_{Ca}} = \mu_{Fe} \frac{\bar{c}_{Fe}}{A_{Fe}} = \frac{\bar{c}_w}{A_w} \quad (3)$$

где коэффициенты μ_i характеризуют селективность сорбционных центров к молекулам i -го типа.

Изменение a_i во времени будем описывать соотношениями:

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

В проточном слое и внутреннем «свободном растворе» учитываем присутствие компонентов: H^+ , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, Fe^{3+} , $Fe(H_2PO_4)_3$, $Fe_2(HPO_4)_3$, $FePO_4$.

Тогда уравнения диссоциации будут иметь вид:

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \\ K_{a2} &= \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \quad K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \\ K_{s1Ca} &= \frac{[H_2PO_4^-]^2[Ca^{2+}]}{[Ca(H_2PO_4)_2]} \\ K_{s2Ca} &= \frac{[HPO_4^{2-}][Ca^{2+}]}{[CaHPO_4]} \\ K_{s3Ca} &= \frac{[PO_4^{3-}]^2[Ca^{2+}]^3}{[Ca_3(PO_4)_2]} \quad (5) \\ K_{s1Fe} &= \frac{[H_2PO_4^-]^3[Fe^{3+}]}{[Fe(H_2PO_4)_3]} \\ K_{s2Fe} &= \frac{[HPO_4^{2-}]^3[Fe^{3+}]^2}{[Fe_2(HPO_4)_3]} \\ K_{s3Fe} &= \frac{[PO_4^{3-}][Fe^{3+}]}{[FePO_4]} \end{aligned}$$

Уравнения материального баланса будут иметь вид:

$$\begin{aligned} [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \\ + 2[Ca(H_2PO_4)_2] \\ + [CaHPO_4] + 2[Ca_3(PO_4)_2] \\ + 3[Fe(H_2PO_4)_3] \\ + 3[Fe_2(HPO_4)_3] + [FePO_4] \\ = m_P \\ [Ca^{2+}] + [Ca(H_2PO_4)_2] + [CaHPO_4] + \\ 3[Ca_3(PO_4)_2] = m_{Ca} \quad (6) \\ [Fe^{3+}] + [Fe(H_2PO_4)_3] + 2[Fe_2(HPO_4)_3] \\ + [FePO_4] = m_{Fe} \end{aligned}$$

Уравнение электронейтральности:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + 3[Fe^{3+}] - [H_2PO_4^-] - 2[HPO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}] = 0 \quad (7)$$

Поведение системы (5-7) при заданных m_i исследовано в работе [9].

Соотношения (1-8) образует полную систему уравнений, позволяющую при заданных коэффициентах рассчитать все входящие величины. Эта система является математической моделью процесса.

Обсуждение результатов

В модели содержатся неизвестные параметры в соотношениях (2) и (3). Дальнейшее исследование модели состоит в том, чтобы проверить:

1. Будут ли соответствовать результаты расчетов на базе модели опытным данным (рис.1) при некотором выборе этих параметров;

2. Какое минимальное количество коэффициентов нужно взять для получения соответствия результатов. Будет ли это количество меньше, чем количество характерных показателей на выходных кривых в опытах.

Для начала рассмотрим сорбцию одной лишь фосфорной кислоты. Это разумно, поскольку концентрация кислоты на порядок превышает суммарную концентрацию добавок (См. подпись под рис.1). Полагаем $m_i^b(t) = m_i|_{t=0} = 0$ для ($i = Ca, Fe$) – соединения, содержащие Ca и Fe, отсутствуют. В опытах и расчетах использовались следующие значения: пористость $\varepsilon = 0.35$, скорость потока $v = 2.08 \cdot 10^{-5}$ м/с, длина колонки $L = 0.187$ м.

Учитывая, что вода доминирует в растворе, коэффициенты μ_i можно представить в следующем образом:

$$\mu_i = \alpha_i \frac{\bar{c}_w}{A_w} \quad (8)$$

Из уравнений (2-3) можно записать следующее выражение, похожее на формулу Ленгмюра, для равновесной концентрации A_p :

$$A_p = \frac{\alpha_P c_P}{1 + k_P c_P} \quad (9)$$

где α_P и k_P являются неизвестными константами, которые необходимо определить при анализе экспериментальных данных.

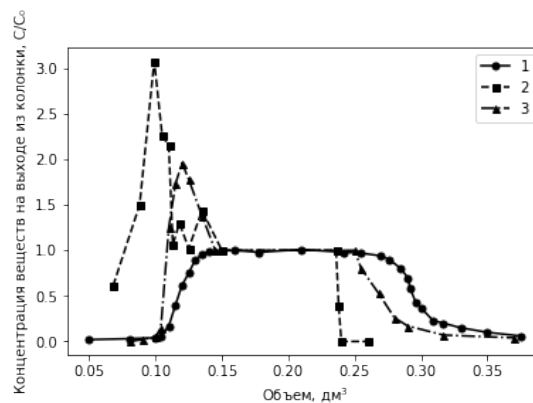


Рис. 1. Концентрации на выходе из колонки в эксперименте [5], нормированные на входные концентрации: $C_P=2.549$ моль/дм³, $C_{Ca}=0.024$ моль/дм³, $C_{Fe}=0.161$ моль/дм³.

1 – фосфорная кислота, 2 – кальций, 3 – железо.

Fig. 1. The concentrations at the outlet of the column in the experiment [5], normalized to the input concentrations: $C_P=2.549$ mol/dm³, $C_{Ca}=0.024$ mol/dm³, $C_{Fe}=0.161$ mol/dm³.

1 – phosphoric acid, 2 – calcium, 3 – iron.

Значение константы β (при ее правдоподобных значениях) слабо влияет на результаты расчетов. Тем самым два параметра: α_p и k_p , в случае, если модель верна, должны обеспечить правильное положение (начало и конец) основного «пика» на выходной кривой, средний наклон и растянутость переднего фронта, наклон и растянутость заднего фронта. Полученное решение, при значениях $\alpha_p = 0.5525$ и $k_p = 0.065$, представлено на рисунке 2 для фосфорной кислоты:

Несмотря на то, что данный расчет не учитывал влияние минорных компонен-

тов, полученные константы могут использоваться в качестве опорных значений при дальнейшем исследовании.

Рассмотрим задачу, учитывая P, Ca и Fe. Коэффициенты k_{ij} в (2) характеризуют то, насколько при увеличении концентрации c_i во внутреннем растворе за счет конкуренции в прилегающем слое уменьшается \bar{c}_j/c_j . Вначале была предпринята попытка исследовать модель в предположении, что «конкурентоспособность» всех видов молекул одинакова, то есть в (2) выполнены равенства $k_{PP} = k_{PCa} = k_{PFe}$ и аналогичные равенства для других компонентов. При таком подходе

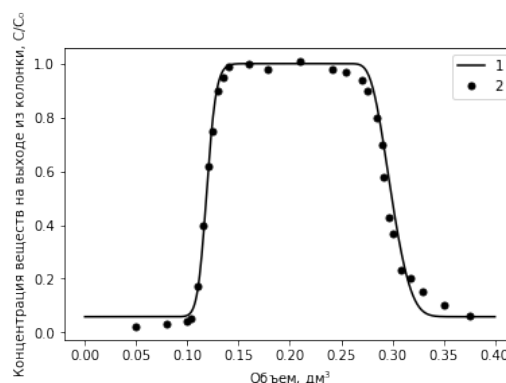


Рис. 2. Экспериментальные точки и теоретическая выходная кривая фосфорной кислоты (в относительных концентрациях фосфора). 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальные данные.

Fig. 2. Experimental points and theoretical output curve of phosphoric acid (in relative phosphorus concentrations). 1 – theoretical curve, 2 – experimental data.

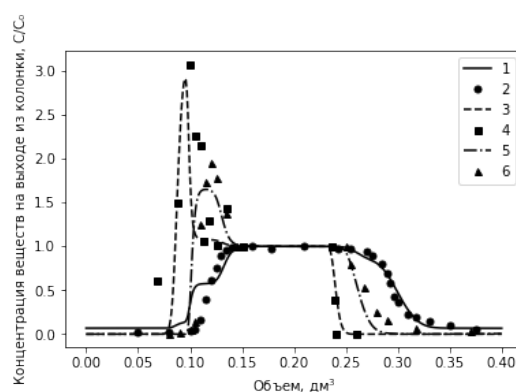


Рис. 3 Концентрации на выходе из колонки из эксперимента [5] и на основе численного моделирования. 1 – теоретическая кривая для фосфорной кислоты, 2 – экспериментальные данные для фосфорной кислоты, 3 – теоретическая кривая для кальция, 4 – экспериментальные данные для кальция, 5 – теоретическая кривая для железа, 6 – экспериментальные данные для железа.

Fig. 3 Concentrations at the outlet of the column from the experiment [5] and based on numerical simulations. 1 – theoretical curve for phosphoric acid, 2 – experimental data for phosphoric acid, 3 – theoretical curve for calcium, 4 – experimental data for calcium, 5 – theoretical curve for iron, 6 – experimental data for iron.

Таблица 1. Константы, найденные в ходе моделирования.

Table 1. Constants found during the simulation.

Константа	Величина
α_p	0.5525
α_{Ca}	0.665
α_{Fe}	2.04
k_{pp}	0.065
$k_{pCa} = k_{pFe}$	4.3

получаемая модель имеет наименьшее число неизвестных параметров, которые нужно определить, исходя из экспериментальных данных. Однако выяснилось, что в этом случае не удастся воспроизвести наиболее существенные особенности кривых выходных концентраций. Необходимо учитывать более сложный вид зависимостей (2), в которых коэффициенты k_{pp} , k_{pCa} , k_{pFe} могут иметь различные значения. Как показали дальнейшие расчеты, этого оказалось достаточно, чтобы модель стала адекватно воспроизводить опытные данные.

На рисунке 3, на котором повторяются экспериментальные точки, приведенные на рис.1, для того чтобы более ясно представить детали теоретических расчетов динамических выходных кривых, показаны результаты для смеси фосфорной

кислоты и солей кальция и «железа» (суммы железа и алюминия). С учетом погрешности измерений предложенная модель успешно воспроизводит поведение экспериментально полученных выходных кривых.

При моделировании было выяснено, что имеющиеся относительно малые концентрации добавок Ca и Fe оказывают слабое влияние на соотношения \bar{c}_j/c_j ($k_{iCa}c_{Ca} + k_{iFe}c_{Fe} \ll 1$) и, тем самым, на динамику процесса. Основное влияние оказывает изменение концентрации c_p . С учетом точности эксперимента, коэффициенты $k_{CaP} = k_{CaCa} = k_{CaFe}$ и $k_{FeP} = k_{FeCa} = k_{FeFe}$ можно положить равными нулю, а k_{pCa} и k_{pFe} равными друг другу. Для определения более точных значений



этих коэффициентов нужны более точные опытные данные.

В таблице представлены значения найденных констант, использованных в итоговом варианте. Показаны отличные от нуля значения k и константы α_i , связанные с μ_p соотношением (8).

В ходе многочисленных расчетов предпринимались попытки учитывать меньшее число действующих физических факторов (соответственно использовать меньшее число параметров), но это не позволяло воспроизвести все существенные характеристики экспериментальных данных.

Отметим, что число подобранных параметров является небольшим, учитывая число характерных показателей на выходных кривых. Во-первых, для каждого элемента необходимо воспроизвести положение, высоту и площадь пика выходной концентрации, во-вторых, положение спада всех концентраций при промывке и форму участка перехода выходных концентраций на спад, а также форму кривых концентраций при промывке.

Хорошее соответствие расчета и эксперимента свидетельствует о правомерности использования модели в рассматриваемом случае.

Заключение

В работе предложена математическая модель метода удерживания кислоты для процесса очистки экстракционной фосфорной кислоты. Ключевыми особенностями данной модели являются:

Список литературы

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts // *I&EC Process Design and Development*. 1963. Vol. 2. No 4. pp. 253-264. <https://doi.org/10.1021/i260008a001>
2. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-

1) использование соотношений химического равновесия в многокомпонентном растворе.

2) учет неоднородного характера зоны раствора внутри микропор. Была выделена область вблизи нитей сорбента, в которой на молекулы действуют дипольные силы, приводящие к изменению концентраций компонентов.

3) учет равновесных соотношений между разными частями раствора в микропорах и количеством сорбированного вещества.

Был построен алгоритм расчета полученной системы достаточно сложных нелинейных уравнений модели и реализована соответствующая компьютерная программа для проведения расчетов. Неизвестные коэффициенты модели были определены на основе экспериментальных выходных кривых. Было установлено минимальное число независимых коэффициентов, при котором возможно адекватное воспроизведение результатов эксперимента. Предложенная модель может быть модифицирована для описания динамики процесса при других растворах и сорбентах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

weight electrolytes. // *Reactive and Functional Polymers*. 2000. Vol. 45. No. 2. P. 145-153. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00023-7)

3. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // *Journal of Separation Science*. 2009. Vol. 32. Iss. 1. P. 64-73. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>



4. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. и др. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 1. С. 29-39.

5. Власовских Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х. и др. Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 5. С. 605-617.

6. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. Математическое моделирование сорбционного процесса «удерживания кислоты» из раствора // *Вестник МГУ. Серия 3: Физика. Астрономия*. 2013. № 1. С. 64-68.

7. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. Моделирование и исследование сорбционного процесса разделения кислот и солей в растворе // *Математическое моделирование*. 2013. Т. 25. № 4. С. 3-16.

8. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N. et al. Separation of Concentrated Acid and Salt Solutions in Nanoporous Media as the Basis for a New Technology of Processing of Phosphorus-Containing Raw Materials // *Geochemistry International*. 2016. Vol. 54. no. 13. P. 1221-1235.

9. Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. Влияние примесных компонентов на осаждение солей кальция в процессе очистки фосфорной кислоты на анионите методом удерживания кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 4. С. 547-554. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3639>

10. Бруцкус Е.Б. Фосфаты железа // *Труды НИУИФ*. 1943. вып. 153. С. 110-115.

11. Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F. Solubility in the system aluminum phosphate-phosphoric acid-water // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. No. 23. P. 5951-5956. <https://doi.org/10.1021/ja01652a016>

12. Ферাপонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин

А.Н. Равновесие в системе вода-электролит-сшитый полиэлектролит. Теория и эксперимент // *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж: ВГУ. 1999. Т. 25. С. 74-82.

References

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. *I&EC Process Design and Development*. 1963; 2(4): 253-264.

<https://doi.org/10.1021/i260008a001>

2. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes. *Reactive and Functional Polymers*. 2000; 45(2): 145-153. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00023-7)

3. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. *Journal of Separation Science*. 2009; 32(1): 64-73. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>

4. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. Sorbционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(1); 29-39. (In Russ.)

5. Vlasovskikh NS, Khamizov S.Kh., Khamizov R.Kh. et al. Izvlechenie primesej RZM i drugih metallov iz fosfornoj kisloty. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2013; 13(5): 605-617. (In Russ.)

6. Glotova E.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N. Mathematical modeling of a sorption process for the retention of acid from a solution. *Moscow Univ. Phys. Bul.* 2013; 68(1); 65-70. (In Russ.)

7. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N., Modelirovanie i issledovanie sorbcionnogo processa razdeleniya kislot i solej v rastvore. *Math. Models Comp. Simulations*. 2013; 5(6): 501-510. (In Russ.)



8. Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Krachak A.N. et al. Separation of Concentrated Acid and Salt Solutions in Nanoporous Media as the Basis for a New Technology of Processing of Phosphorus-Containing Raw Materials. *Geochemistry International*, 2016; 54(13); 1221-1235.

9. Kaznacheev M.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. Influence of impurity components on the precipitation of calcium salts during the purification of phosphoric acid on anionite by the method of acid retardation. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(4): 547-554. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3639> (In Russ.)

10. Brutskus E.B. Fosfaty zheleza. in the collection Proceedings of NIUIF. 1943; 153: 110-115.

11. Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F. Solubility in the system aluminum phosphate-phosphoric acid-water. *J. Am. Cem. Soc.* 1954; 76(23); 5951-5956. <https://doi.org/10.1021/ja01652a016>

12. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N., Ravnovesie v sisteme voda-elektrolitsshityj polielektrolit. *Teoriya i eksperiment. Theory and practice of sorption processes*. Voronezh: VSU. 1999; 25: 74-82. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

М.А. Казначеев – аспирант кафедры математики, физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Н.А. Тихонов – д.ф.-м.н., профессор кафедры математики, физический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Р.Х. Хамизов – д.х.н., исполняющий обязанности директора Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

M.A. Kaznacheev – postgraduate student, department of mathematics, Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: kaznacheev.michael@mail.ru

N.A. Tikhonov – prof., grand Ph.D. (Phys.-Math.), department of mathematics, Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: niktandr@yandex.ru

R.Kh. Khamizov – grand Ph.D. (Chemistry), acting director of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: khamiz@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24.04.2022; одобрена после рецензирования 07.06.2022; принята к публикации 24.10.2022.

The article was submitted 24.04.2022; approved after reviewing 07.06.2022; accepted for publication 24.10.2022.