

Л. С. НИКОЛАЕВА, Н. С. СМЕРНОВА, А. М. ЕВСЕЕВ

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ  
ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ОСНОВЕ ЗАКОНА  
ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС**

(Представлено академиком О. А. Реутовым 30 I 1975)

Выбор оптимальных условий экстракционного разделения элементов тесно связан с актуальной в настоящее время задачей математического моделирования сложных экстракционных систем. Использование математических методов планирования эксперимента позволяет оптимальным образом получить практически важные количественные характеристики этого разделительного процесса. Эффективность применения методов планирования определяется степенью достоверности математической модели экстракционной системы. Поэтому целесообразно построение такой модели осуществить в рамках аксиоматики, имеющей силу химического закона для исследуемого объекта.

Экстракционные системы характеризуются большим числом химических равновесий в водной и органической фазах. Для любой химической реакции термодинамическая формулировка условия равновесия означает равенство

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (1)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал,  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента реакции с соответствующим знаком. Уравнение (1) имеет силу закона для равновесной системы, независимо от степени ее неидеальности и одновременно служит аксиомой построения модели состояния этой системы.

Введем математическую модель уравнения состояния <sup>(1)</sup>:

$$\mu_i = \mu_{i0}(T) + RT \ln a_i, \quad (2)$$

где  $\mu_{i0}(T)$  — значение химического потенциала  $i$ -го компонента в стандартном состоянии,  $a_i$  — активность  $i$ -го компонента, отличие  $a_i$  от концентрации этого компонента  $x_i$  устанавливается введением коэффициента активности  $\gamma_i$ :  $a_i = \gamma_i x_i$ . Уравнение (1) с учетом (2) эквивалентно уравнению в форме закона действующих масс (з.д.м.), записанному для активностей компонентов

$$k = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{или} \quad k = \left( \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right) \cdot \prod_i x_i^{\nu_i}.$$

Введем величину  $\tilde{k} = k \cdot \left( \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \right)^{-1}$ . Тогда

$$\tilde{k} = \prod_i x_i^{\nu_i}. \quad (3)$$

Коэффициент активности является функционалом от двух векторов  $\gamma_i = f(\mathbf{x}, \mathbf{k}_1)$ :  $\mathbf{x}$  — вектора концентраций всех составляющих частиц системы и  $\mathbf{k}_1$  — вектора «физических» параметров системы (дипольный момент молекулы, заряды ионов и т. д.). Поэтому  $\tilde{k} = \tilde{k}(\mathbf{x}, \mathbf{k}_1)$ . Функциональный

характер изменения  $\tilde{k}(x)$  может быть частично объяснен неучтенными «химическими» взаимодействиями — образованием многочисленных молекулярных комплексов, концентрации которых определяются уравнениями з.д.м.:

$$\tilde{k}_j = \prod_i x_{ij}^{\nu_{ij}}, \quad 1 \leq i < n; \quad 1 \leq j \leq l < n, \quad (4)$$

где  $n$  — число всех составляющих частиц системы,  $l$  — число уравнений химических реакций.

Учет дополнительных молекулярных форм эквивалентен определению минимума изобарно-изотермического потенциала  $G_n = \sum_{i=1}^n \mu_i n_i$  ( $n$  — вектор числа молей частиц) в векторном пространстве  $X_n$  расширяющейся размерности. В силу выпуклости функционала  $G$  <sup>(2)</sup> можно утверждать единственность минимума  $G_n$  в пространстве любой размерности  $n$  и монотонное стремление этого минимума к истинному  $G_n^*$  при увеличении размерности пространства. Концентрационная зависимость  $\tilde{k}(x)$  может быть отображена в пределах шумового экспериментального поля измерения некоторых компонентов вектора  $x$  учетом конечного числа молекулярных форм, приводящих к эффективному уменьшению экстремума функционала  $G$ .

В том случае, когда неидеальность системы нельзя описать только введением дополнительных химических взаимодействий (4), можно учесть зависимость  $\tilde{k}$  от параметров «физического» взаимодействия составляющих частиц введением эмпирических поправок для величин  $\tilde{k}_i$ :  $\tilde{k}_i = k_i(k_i, x_0)$ , где  $x_0$  — вектор исходных концентраций компонентов.

Замыкая (4) системой  $n-l$  линейных уравнений  $Ax = x_0$ , составленной из максимально возможного по Гиббсу <sup>(3)</sup> числа стехиометрических линейно независимых уравнений материального баланса и условия электро-нейтральности, получаем полную аксиоматику построения математической модели состояния равновесной системы из  $n$  химических составляющих частиц:

$$\tilde{k}_j = \prod_i x_{ij}^{\nu_{ij}}, \quad 1 \leq i < n, \quad 1 \leq j \leq l < n, \quad Ax = x_0. \quad (5)$$

Тогда построение структуры математической модели неидеальной равновесной системы с применением статистических методов планирования эксперимента можно формализовать следующей схемой.

1. Формирование для фиксированного набора компонентов физико-химической системы конечной выборки  $X_n$  элементов структуры модели — молекулярных форм  $x_i$ , наиболее вероятных из соображений координационной связи, стереохимии и т. п.  $x_1, x_2, \dots, x_n \in X_n$ , где  $x_i$  — символ и равновесная концентрация  $i$ -ой молекулярной формы.

2. Выбор начальной минимальной совокупности элементов  $x_1, x_2, \dots, x_m \in X_m$ ,  $m < n$  и построение основанной на них структуры модели:

а) Определение по вектору экспериментально измеряемых равновесных концентраций компонентов  $x_p$ ,  $p \leq m$  функции отклика  $y$  — параметра оптимизации химической системы.

$$y = F(x_p) + \sigma_y, \quad (6)$$

где  $\sigma_y$  — ошибка наблюдения случайной величины  $y$ , для которой справедливо  $E[\sigma_y] = 0$  ( $E$  — оператор математического ожидания).

б) Постулирование возможности описания исследуемой равновесной системы набором уравнений (5), (6) при постоянных значениях  $\tilde{k}_i$ :  $\tilde{k}_i = \text{const}$ ,  $i = 1, 2, \dots, l < m < n$ ; корректность определения отклика  $y = y(\tilde{k}, x_0)$  системой уравнений неявного вида (5), дополненной уравнением (6), до-

казана теоремой Зельдовича о существовании и единственности решения уравнений з.д.м. с наложенными условиями сохранения вещества для любого вектора исходных концентраций компонентов  $\mathbf{x}_0$  (2).

в) Расчет оценок констант  $\tilde{k}_i$  путем минимизации в параметрическом пространстве констант некоторого функционала  $\chi_{N-l}(y_{\text{эксп}}, \mathbf{y}(\mathbf{k}, \mathbf{x}_0))$ , минимальное значение которого соответствует оценкам максимального правдоподобия неизвестных констант  $\tilde{k}_i$ :

$$\min_{\tilde{\mathbf{k}}} \chi_{N-l}(y_{\text{эксп}}, \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{x}_0)) = \chi_{N-l}(y_{\text{эксп}}, \mathbf{y}(\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{x}_0)),$$

где  $y_{\text{эксп}}$  — вектор наблюдений отклика в  $N$  экспериментальных точках.

г) Оценка адекватности модели экспериментальным данным посредством сравнения минимальной величины  $\min_{\tilde{\mathbf{k}}} \chi_{N-l}$  с пороговым значением.

В случае неадекватности модели, полученной по выборке  $X_m (m < n)$  следует продолжение исследования.

3. Построение адекватной структуры модели по выборке полного объема  $X_n$  в области эксперимента  $R_{\text{эксп}}$ , проводимое по следующему циклу:

а) Анализ поведения равновесной системы и выбор элемента  $x_{m+1} \in X_n$ , несущего максимум информации о свойствах системы, не отображенных структурой из  $m$  элементов.

б) Расчет оценок констант  $\tilde{k}$  для модифицированной системы уравнений (5), (6), включающей вектора  $\mathbf{x}$  и  $\tilde{\mathbf{k}}$  размерности, увеличенной на 1.

в) Оценка эффективности элемента  $x_{m+1}$  по величине его вклада в статистический критерий  $\chi$ :

$$\Delta\chi = \chi_{N-(l+1)/N-(l+1)} - \chi_{N-l/N-l}. \quad (7)$$

г) Синтез новой структуры модели с включением элемента  $x_{m+1}$ , если  $\Delta\chi$  больше некоторого порогового значения  $\alpha$  и исключение  $x_{m+1}$  из выборки  $X_n$ , если  $\Delta\chi < \alpha$ . В последнем случае следует обратиться к п.п. За—г. Если вся выборка  $X_n$  будет исчерпана, следует ввести в уравнение (5) эмпирические поправки на неидеальность поведения изучаемой системы  $\tilde{k}_i = \tilde{k}_i(\mathbf{k}_1, \mathbf{x}_0)$ .

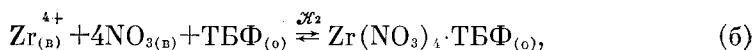
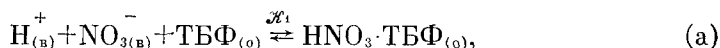
4. Прецизионная оценка констант  $\tilde{\mathbf{k}}$  (или  $\mathbf{k}_1$ ) и экстраполяция построенной модели за пределы экспериментальной области.

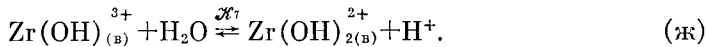
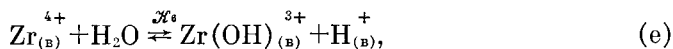
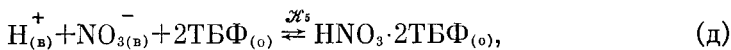
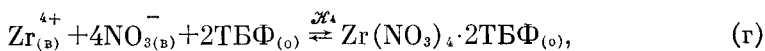
Последовательное планирование уточняющего эксперимента в соответствии с выбранным критерием оптимальности (4) проводится в области, экстраполируемой по каждой компоненте  $\mathbf{x}_0$ . Если в качестве критерия оптимальности принята величина  $|D|$  определителя дисперсионной матрицы оценок констант  $\tilde{\mathbf{k}}$ , то планирование информативной уточняющей точки  $\mathbf{x}_0^*$  сводится к решению экстремальной задачи  $\min_{\mathbf{x}_0} |D(\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{x}_0)| = |D(\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{x}_0^*)|$  в экстраполированной области. Решение задачи уточнения констант продолжается до достижения необходимой точности оценок  $\tilde{\mathbf{k}}$ .

Предложенный алгоритм математического моделирования состояния равновесной системы носит общий характер, применим для описания как гомогенных, так и гетерогенных равновесий, независимо от уровня неидеальности исследуемых систем.

Нами он был использован для количественного описания фактора извлечения циркония  $y$  из азотнокислых растворов трибутилфосфатом по экспериментальным данным (6).

На основании априорной информации об исследуемой системе (5) в выборке  $X_n$  были включены молекулярные формы, образование которых представлено системой соответствующих уравнений:





При построении системы уравнений (5) для данной совокупности реакций предполагалось, что указанные реакции протекают в системе с большим избытком воды, поэтому активность воды приближенно постоянна, концентрации  $x_i$  в (5) выражены в молярностях.

Т а б л и ц а 1

Оценки констант устойчивости

План	$\widehat{K}_1$	$\sigma_{\widehat{K}_1}$	$\widehat{K}_2$	$\sigma_{\widehat{K}_2}$	$\widehat{K}_3$
Начальный план	$0,53 \cdot 10^{-1}$	0,54	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \cdot 10^{-1}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$
Уточняющий эксп.	0,13	$0,4 \cdot 10^{-1}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \cdot 10^{-2}$
(продолжение)					
План	$\sigma_{\widehat{K}_3}$	$\widehat{K}_4$	$\sigma_{\widehat{K}_4}$	$\widehat{K}_6$	$\sigma_{\widehat{K}_6}$
Начальный план	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	5,05	$0,8 \cdot 10^2$
Уточняющий эксп.	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	5,26	2,5

Адекватное описание  $y$  в экспериментальной области изменения исходных концентраций компонентов:  $\text{HNO}_3(x_1)$ —5,5—7,2 мол/л; ТБФ в *o*-кислоте ( $x_2$ )—1,1—1,6 мол/л;  $\text{ZrO}_2(x_3)$ —0,31—0,37 мол/л было достигнуто моделью, построенной по трем равновесиям (а), (б), (е). Адекватное математическое описание экстракции циркония в области экстраполированной по  $x_1$  от 5 до 9,2 мол/л, по  $x_2$  от 1 до 3 мол/л, по  $x_3$  от 0,1 до 0,8 мол/л достигнуто введением в структуру модели пяти эффективных молекулярных комплексов в форме моно- и полусольватов кислоты, моно- и дисольватов металла и гидролизованного комплекса циркония  $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$  (равновесия (а)—(г), (е)) без учета «физического» взаимодействия составляющих частей системы.

Оценки констант устойчивости этих реакций и их ошибки, полученные по результатам обработки исходных данных (6) и с учетом спланированного уточняющего эксперимента приведены в табл. 1.

Результаты проведенного исследования показывают перспективность математического моделирования сложных экстракционных равновесий в аксиоматике уравнений закона действующих масс.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Дж. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936. <sup>2</sup> Я. Зельдович, ЖФХ, т. 11, 5 (1938). <sup>3</sup> Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, 1960. <sup>4</sup> В. В. Федоров, Теория оптимального эксперимента, М., «Наука», 1971. <sup>5</sup> С. С. Коровин, А. М. Резник и др., Взаимодействие циркония и гафния с нейтральными фосфорорганическими экстрагентами, В сб.: Органические реагенты в аналитической химии циркония, М., «Наука», 1970. <sup>6</sup> Е. П. Никитина, Ю. В. Грановский и др., Зав. лаб., т. 40, № 5, 566 (1974).