

УДК 541.183

МОДЕЛЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ СМЕСЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.С. КАМЕНЕВ, Е.И. ПОПОВА, Е.И. ШЕСТАКОВ

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Рассматривается решение двухкомпонентной задачи динамической сорбции при смешаннодиффузионной кинетике с учетом продольных эффектов и взаимодействия компонентов в процессе внутридиффузионного массопереноса. Исследуется поведение межфазных и межкомпонентных концентрационных траекторий в области смешанного квазистационарного фронта при различной кинетической подвижности компонентов. Оценивается эффективный параметр подвижности некоторых веществ при их вертикальной миграции в почве по ряду экспериментальных данных, имеющихся в литературе.

При рассмотрении процесса динамической сорбции с феноменологической точки зрения обычно используют некоторые кинетические модели, позволяющие описывать закономерности межфазного массообмена вещества при некоторых упрощающих допущениях относительно конкретных механизмов этого массообмена. При этом важно, чтобы модель адекватно описывала результаты эксперимента в некоторых конкретных условиях и давала прогнозы поведения сорбционной системы при изменении этих условий в

пределах, имеющих практический интерес.

Данный подход приводит к трем основным характерным для динамики сорбции кинетическим моделям диффузионного массообмена, традиционно используемым в хроматографии: 1) внешнедиффузионной, или пленочной; 2) внутридиффузионной, или гелевой; 3) продольнодиффузионной, решения в рамках которых для двухкомпонентной смеси были нами поотдельности исследованы в работе [19]. Там рассматриваются некоторые особенности реше-

ния уравнений, описывающих каждый из типов диффузии, как раз в приложении к многокомпонентной задаче динамики сорбции, которые отсутствуют в однокомпонентном случае.

Однако реальный сорбционный процесс, тем более на сорбентах сложной природы (почва и т.п.), редко соответствует какому-либо одному типу кинетики межфазного массообмена и поэтому для более адекватного описания общего случая динамической сорбции следует рассмотреть смешанно-диффузионную модель с учетом эффектов продольного квазидиффузионного массопереноса. Это важно еще и потому, что перепад концентраций сорбируемых веществ в зоне фронта может обуславливать проявление каждого из трех указанных выше типов кинетики в соответствующей области этих концентраций с постепенным переходом друг в друга [5].

Таким образом, динамика сорбции в смешанном режиме массообмена рассматривается нами с учетом двух основных кинетических механизмов — массообмена внутри- и внешнедиффузионного типов, к которым сводятся факторы, приводящие к неравновесности, если нет оснований учитывать время протекания химической реакции или собственно процесса адсорбции. Мы используем в нашем подходе кинетическую концепцию лимитирующей стадии в рамках феноменологической модели динамики сорбции и формальные представления о сорбенте как о квазигомогенной пористой среде, в которой равномерно расположены некоторые услов-

ные сорбционные места, причем процесс установления межфазного равновесия может идти по каждому из рассмотренных кинетических механизмов одновременно и независимо друг от друга на соответствующих сорбционных местах и общий итог определяется в результате некоторого усреднения всех потоков вещества. Достижение равновесного состояния завершается в данном элементарном слое сорбента тогда и настолько, когда и насколько за определенное время позволяет самая медленная стадия межфазного массопереноса.

Такая модель твердой фазы позволяет, на наш взгляд, абстрагироваться от конкретных механических и физико-химических свойств сорбента, таких, как форма и размер гранул, тип сорбционного взаимодействия с веществом жидкой фазы (ионообмен, адсорбция и т.п.) и характеризовать кинетику того или иного типа обобщенными скоростьюопределяющими параметрами, имеющими размерность обратного времени. Это особенно удобно, когда в качестве твердой фазы рассматривается такая сложная и нерегулярная среда, как почва, в которой, помимо значительного разнообразия сорбционных и обменных процессов, существует многообразие структурных форм, делающих неэффективной любую диффузионную модель с точным учетом формы сорбционных гранул.

При таком подходе кинетические параметры характеризуют подвижность тех или иных веществ в процессе их вертикально-

го переноса, а сама модель с определенными оговорками и в некотором приближении могла бы использоваться для интерпретации экспериментальных данных в натуральных или лабораторных опытах. Таковые должны также содержать материал по статике сорбции, которая в общем случае может быть весьма сложной и неоднозначной. Здесь также необходимо воспользоваться представлениями о некоторых обобщенных параметрах, характеризующих степень сорбционного свойства рассматриваемых компонентов к твердой фазе в квазиизотермических условиях и использо-

вать для выражения вида изотерм математические соотношения, удобные и для описания экспериментально полученных зависимостей, и для дальнейших вычислительных операций.

Одной из весьма подходящих для этой цели математических форм является изотерма Ленгмюровского типа, широко применяемая в хроматографии смесей. Рассмотрим двухкомпонентную сорбционную систему, описываемую Ленгмюроподобной изотермой, выраженной через линейные «колоночные» концентрации вещества в растворе n_i и сорбента N_i ($i = 1, 2$; p — «равновесная»).

$$\begin{aligned} N_{i,p} &= f_i(n_1, n_2) = N_{\infty} b_i n_i (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2)^{-1}, \\ n_{i,p} &= F_i(N_1, N_2) = b_i^{-1} N_i (N_{\infty} - N_1 - N_2)^{-1}, \end{aligned} \quad (1)$$

где b_i — коэффициенты сорбции, N_{∞} — максимальная емкость твердой фазы. При $b_2 > b_1$ во фронтальном режиме возможно установление квазистационарного состояния (режим бегущих волн) [5, 29—31], причем $v_1 > v_2$, $v_2 = u h_2 / (1 + h_2)$, $h_2 = n_{0,2} / N_{0,2}$, что позволяет ввести координату $z_2 = x - v_2 t$, связанную с движущимся смешанным фронтом; тог-

да уравнение кинетики и динамики можно записать именно для этой колоночной ситуации.

Уравнение внешнедиффузионной кинетики имеет вид

$$\frac{dN_i}{dz_2} = \frac{\beta_{i,f}}{v_2} (n_{i,p} - n_i). \quad (2)$$

Уравнение динамики с квазикинетическим коэффициентом $\beta_{i,a} = v_2^2 / D_i h_2$ запишем так

$$\frac{dn_i}{dz_2} = \frac{\beta_{i,f}}{v_2} [(n_i - n_i^*) - h_2 (N_i - N_i^*)], \quad (3)$$

где n_i^* , $N_i^* = f_i(n_i^*)$ — величина скачка первого компонента при $n_i^* = N_i^* = 0$ [19].

Уравнение внутридиффузионной кинетики записываем в мат-

ричном виде, учитывая взаимное действие компонентов в процессе диффузии, что подробно обосновано нами в сообщении [19], тогда:

$$\frac{dN_i}{dz_2} = \frac{\beta_{i,1}^g}{v_2} (N_{1,p} - N_1) + \frac{\beta_{i,2}^g}{v_2} (N_{2,p} - N_2),$$

$$\frac{dN_2}{dz_2} = \frac{\beta_{2,1}^g}{v_2} (N_{1,p} - N_1) + \frac{\beta_{2,2}^g}{v_2} (N_{2,p} - N_2). \quad (4)$$

Здесь $\beta_{i,r}$ — коэффициенты внешнедиффузионного массообмена, D_i^* — коэффициенты продольной квазидиффузии, $\beta_{1,2}^g, \beta_{2,1}^g$ — коэффициенты взаимодействия компонентов, выбор которых по методике, изложенной нами в [19], обеспечивает выполнение условия непереполнения твердой фазы $M_1 + N_2 \leq N_\infty$ во всем интервале изменения концентраций в зоне смешанного фронта.

Существуют многочисленные публикации по данной проблеме, где используются различные подходы. Отметим здесь только некоторые из них, непосредственно базирующиеся на концепции лимитирующей стадии. В работах [2, 3] вводятся временные характеристики каждой лимитирующей стадии массообмена и указываются границы и степень влияния каждого из упомянутых механизмов межфазного переноса вещества. Там же, а также в [4, 6, 7, 32] приводятся некоторые аналитические соотношения для линейной изотермы и приближенные выражения для нелинейной при асимптотическом разложении по малому динамическому параметру. В работах [9—12, 24] авторы изучают вопросы, связанные с влиянием продольной диффузии в неравновесной динамике сорбции однокомпонентных и многокомпонентных систем, а также зависимость этих факторов от кривизны изотермы сорбции.

В литературу давно вошли критерии, определяющие условия динамики сорбции или ионного обмена, при которых можно считать преимущественным влияние того или иного механизма на общий процесс межфазного массопереноса [5, 8, 25, 27]. Они также показывают, что при известных условиях лимитирующая стадия не идентифицируется, т.е. имеет место смешаннодиффузионная кинетика. Наличие таких критериев, однако, еще не является решением динамической задачи при смешаннодиффузионном режиме.

Имеются также работы [1, 28], где суммарный кинетический и продольный эффекты учитываются эффективным коэффициентом аддитивного характера $\beta_{\phi\phi} =$

$$= 1 / \sum_i \beta_{i,g,r}^{-1}, \text{ который подставля-$$

ется в качестве скорости определяющей константы в кинетическое уравнение внешнедиффузионного типа (2), и эта форма стала впоследствии использоваться в многочисленных работах для интерпретации экспериментальных данных по динамике сорбции и ионного обмена. Однако решение на основе модельного уравнения (2) дает профиль концентрационного распределения (выходной или колоночный) в виде кривой с определенным типом асимметрии — «хвост» в области малых концентраций и обострение в области, близкой к насыщению, и не может

описывать фронты иного типа — с завалом в области, близкой к насыщению, и обрывистой в зоне малых концентраций, что особенно проявляется при резко выпуклых изотермах и соответствует проявлению кинетики внутридиффузионного типа. В наших экспериментах по динамике ионообмена [15, 18] показано, что профили концентраций в жидкой фазе часто совпадают по форме с теоретической кривой, отвечающей условиям какой-либо «чистой» кинетики, не во всем диапазоне концентраций от 0 до n_0 , а в более или менее узкой области, в зависимости от начальных условий. Причем при тех условиях, при которых значение упомянутых критериев становится порядка единицы, что соответствует совместной кинетике, обнаружилось, что часть выходной кривой, которая ближе к области насыщения, хорошо описывается решениями по внутридиффузионной модели, тогда как ее «хвост» совпадает в пределах ошибки опыта с соответствующей частью теоретически рассчитанного внешедиффузионного фронта.

Кроме того, ширина концентрационного фронта, измеренная нами экспериментально (методом радиохроматографии) в области относительных концентраций $\varphi = n / n_0$ [$0,03 \leq \varphi \leq 0,07$], в этих случаях была больше, чем получалось при экстраполяции профиля стационарного фронта из зоны, соответствующей «чистым» механизмам кинетики на всю область концентраций. В других случаях (особенно при значительных $n_0 \lesssim N_\infty$ входных концен-

трациях «тяжелых» двухвалентных катионов) почти весь экспериментальный фронт ($\sim 0,1 \leq \varphi \leq 0,97$) хорошо описывался кривой внутридиффузионного типа, а небольшой «хвост» внешедиффузионного характера, соответствующий зоне малых концентраций, оставался фактически за границей рассматриваемого интервала, и им в первом приближении можно пренебречь. При весьма малых ($n_0 < N_\infty$) входных концентрациях почти весь стационарный фронт достаточно хорошо описывался решением, вытекающим из внешедиффузионной модели.

Таким образом, форма выходных кривых свидетельствует в общем случае как о наличии областей преимущественного влияния какого-либо одного механизма межфазного массообмена, так и о зонах смешаннодиффузионного характера, причем тип лимитирующей стадии изменяется вдоль фронта в зависимости от конкретных условий постепенно и непрерывно. Сами кинетические коэффициенты свойством аддитивности обладать не могут, так как стоят при градиентах различной природы, что при решении соответствующих задач приводит к выходным или колоночным кривым с различным типом асимметрии, особенно при значительной кривизне изотерм сорбции или обмена. Физическая величина, обладающая таким свойством, — это время установления равновесия в данном элементарном слое по всем рассматриваемым механизмам межфазного массопереноса, т.е. комбинация величин, обратных потокам в соответствующих уравнениях кинетики, т.е.

$$\frac{dt_{\Sigma}}{dN} = \sum_i k_i \frac{dt_i}{dN}, \quad (5)$$

что по физическому смыслу представляет собой сумму бесконечно малых приращений времени установления равновесия, обусловленного той или иной лимитирующей стадией, при бесконечно малом приращении (переходе в твердую фазу) концентрации сорбируемого вещества. Коэффициенты $k_i \leq 1$ указывают, что общее время t_{Σ} усредняется определенным образом по всему потоку вещества в процессе установления межфазного равновесия в данном элементарном слое на соответствующих сорбционных местах, а не является простой суммой времен протекания каждой из последовательных стадий переноса отдельной частицы сорбируемого компонента. Эти коэффициенты также характеризуют относительный вклад соответствующего лимитирующего механизма в общий процесс кинетики, определяющий степень размытия концентрационных фронтов на квазистационарной стадии. Они могут также выполнять роль корректирующих или «подгоночных» параметров при интерпретации эксперимен-

тальных данных, т.е. выходных, или колоночных кривых, для более адекватного определения кинетических констант β_i в уравнениях (2)—(4).

В работах [13, 14] на основании данного подхода мы ввели так называемое «комбинированное» уравнение кинетики, которое приводит к решениям, описывающим выходные кривые, несущие отпечаток влияния обоих типов кинетики, а в сообщениях [15, 18] применили его для интерпретации экспериментальных данных по динамике фронтального обмена равнозарядных ионов в смеси, когда задачу многокомпонентной динамики можно свести к однокомпонентной для наиболее сорбируемого компонента в данной смешанной зоне при помощи приведенной изотермы Ленгмюровского типа.

Для модели динамики сорбции истинно многокомпонентных, в частности, бинарных смесей необходим учет взаимодействия компонентов при внутридиффузионном массообмене, что приводит к уравнениям (4), и тогда в результате комбинации обратных потоков вещества по типу (5) с учетом (2) получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dz_2} &= v_2^{-1} \cdot \frac{(\beta_{1,1}^g \psi_1 + \beta_{1,2}^g \psi_2) \cdot \beta_{r,1} \theta_1}{k_{r,1} (\beta_{1,1}^g \psi_1 + \beta_{1,2}^g \psi_2) + k_{g,1} \beta_{r,1} \theta_1}, \\ \frac{dN_2}{dz_2} &= v_2^{-1} \cdot \frac{(\beta_{2,1}^g \psi_1 + \beta_{2,2}^g \psi_2) \beta_{r,2} \theta_2}{k_{r,2} (\beta_{2,1}^g \psi_1 + \beta_{2,2}^g \psi_2) + k_{g,2} \beta_{r,2} \theta_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\psi_i = N_i - N_{i,p}$, $\theta_i = n_{i,p} - n_i$, см. (1). Считая N_2 независимой переменной и исключая координа-

ту z_2 из системы (6), можно получить уравнение

$$dN_1 / dN_2 = \{ \xi_r \theta_1 (\xi_g \psi_1 + \xi_{1,2}^g \psi_2) [k_{g,2} \theta_2 \chi_2 + k_{f,2} (\psi_2 + \xi_{2,1}^g \psi_1)] / \theta_2 (\xi_{2,1}^g \psi_1 + \psi_2) \times [\xi_r k_{g,1} \theta_1 \chi_2 + k_{f,1} (\xi_g \psi_1 + \xi_{1,2}^g \psi_2)] \}, \quad (7)$$

где $\xi_r = \beta_{f,1} / \beta_{f,2}$, $\xi_g = \beta_{1,1}^g / \beta_{2,2}^g$, $\chi_2 = \beta_{f,2} / \beta_{2,2}^g$, $\xi_{i,j}^g = \beta_{i,g}^g / \beta_{j,2}^g$.

Отсюда находятся фазовые траектории $N_1(N_2)$ для задачи динамики сорбции бинарных смесей в случае смешаннодиффузионной

кинетики при отсутствии продольных эффектов, когда межфазное соотношение концентраций линейно:

$$N_i = (n_i - B_i) / h_i, \quad i = 1, 2. \quad B_i = n_i^* - h_i N_i^*, \quad i = 1;$$

выражение для определения скачка концентраций n_i^* см. в [19].

Учет продольных эффектов на-

ряду с уравнением (7) приводит к следующей группе уравнений ($i = 1, 2$):

$$dn_1 / dN_2 = I_{1,2}^f (n_1 - h_2 N_1 - B_1) [k_{g,2} \theta_2 \chi_2 + k_{f,2} (\psi_2 + \xi_{2,1}^g \psi_1)] (\xi_{2,1}^g \psi_1 + \psi_2)^{-1} \theta_2^{-1}; \quad (8)$$

$$dn_1 / dN_1 = I_{1,1}^f (n_1 - h_2 N_1 - B_1) [\xi_r k_{g,1} \theta_1 \chi_2 + k_{f,1} (\xi_g \psi_1 + \xi_{1,2}^g \psi_2)] (\xi_g \psi_1 + \xi_{1,2}^g \psi_2)^{-1} \theta_1^{-1}; \quad (9)$$

$$dn_1 / dn_2 = \xi_a (n_1 - h_2 N_1 - B_1) (n_2 - h_2 N_2)^{-1}, \quad (10)$$

где $I_{1,2}^f = \beta_{1,a} / \beta_{f,2}$, $I_{1,1}^f = \beta_{a,1} / \beta_{f,1}$, $\xi_a = \beta_{a,1} / \beta_{a,2}$ — безразмерные динамические параметры, характеризующие так же, как и ξ_r , ξ_g , χ_2 в уравнении (7), относительную подвижность компонентов в обеих фазах, обусловленную тем или иным из рассматриваемых здесь механизмов мас-

сообмена. Конкретные значения этих параметров определяют вид фазовых траекторий — межкомпонентных $n_1(n_2)$, $N_1(N_2)$ и межфазных $N_1(n_1, n_2)$ отношений концентраций в зоне смешанного фронта. Корректирующие коэффициенты $k_{g,i}$ и $k_{f,i}$ можно представить, например, в таком виде

$$k_{g,i} = (1 + l_i)^{-1/2}; \quad k_{f,i} = \left(\frac{l_i}{1 + l_i} \right)^{1/2}; \quad l_i = \frac{1}{h_2 \chi_i}, \quad (11)$$

который мы использовали в работах [15, 18] по динамике фронтального ионообмена, а безразмерный параметр l_i определяли в

этих работах по соотношению отрезков профиля стационарного фронта $L(\alpha n)$, совпадающих в пределах ошибки опыта с теоре-

тическими кривыми, соответствующими парциальным механизмам кинетически, тогда $l = L_g / L_r$.

Поставленную здесь задачу решаем методом МАФ, выражая каждую из искоемых фазовых траекторий дробно-рациональной функцией вида

$$Y = (a_1 X^2 + a_2 X + a_3) / (1 + a_4 X) \quad (12)$$

с соответствующим набором констант, которые определяются по значениям краевых производных в уравнениях (7)–(10), как описано в [17, 19, 20]. Само решение системы этих уравнений довольно

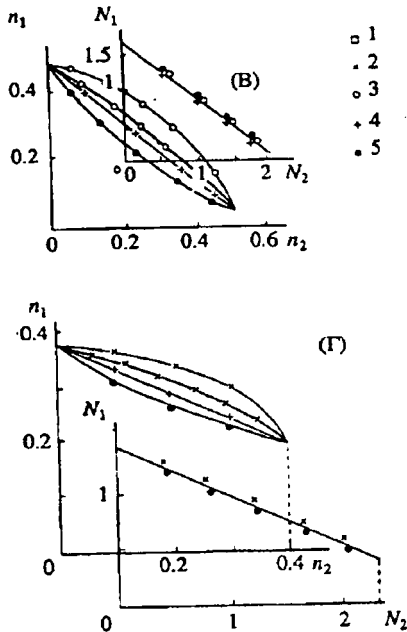


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций $n_1(n_2)$ и $N_1(N_2)$ в смешанной зоне стационарного фронта ($b_2 > b_1$) при различных значениях параметра ξ : 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4; 4 — 1; 5 — 5.

Прочие пояснения в тексте.

громоздко, однако принципиальных трудностей не представляет, поскольку наличие предполагаемого вида искоемых соотношений (12) сводит его к чисто алгебраическим операциям.

На рис. 1, 2 представлены результаты этих расчетов при некоторых значениях динамических параметров, соответствующих соизмеримому влиянию всех кинетических механизмов. Некоторые особенности поведения фазовых траекторий будут обсуждены ниже. Набор статистических параметров, взятых для расчетов, представлен следующими вариантами:

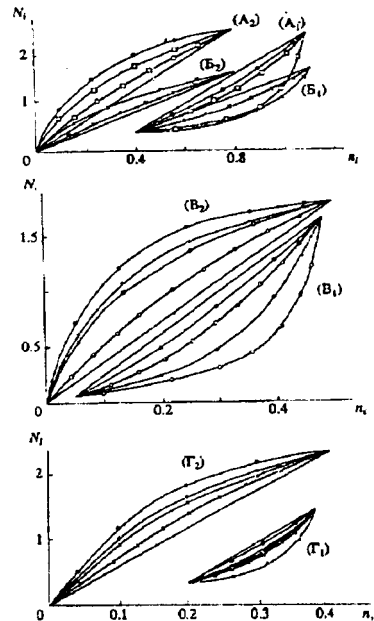


Рис. 2. Межфазные соотношения концентраций $N_1(n_1)$ в смешанной зоне стационарного фронта. Точки соответствуют вариантам из рис. 1.

- А. $b_1 = 4, b_2 = 16, n_{0,1} = 0,4, n_{0,2} = 0,8, N = 3;$
 Б. $b_1 = 5, b_2 = 15, n_{0,1} = 0,4, n_{0,2} = 0,8, N = 2;$
 В. $b_1 = 10, b_2 = 40, n_{0,1} = 0,05, n_{0,2} = 0,5, N = 2;$
 Г. $b_1 = 1,5, b_2 = 4,5, n_{0,1} = 0,2, n_{0,2} = 0,4, N = 4$

(условных концентрационных единиц). Индексы 1, 2 соответствуют номерам компонентов.

Имея конкретное выражение траектории $n_i(N_i)$ в виде (12), нетрудно из уравнения динамики (3)

$$z_2(N_2) = \beta_{a,2} v_2^{-1} [a_1 H_2^{-1} \ln N_2 - \ln(1 + a_1 N_2) + (a_1 H_2 - h_2 a_1 H_1) H_1^{-1} \ln(H_2 + H_1 N_2)] + \text{const} = \beta_{a,2} v_2^{-1} \text{Int}(N_2) + \text{const}, \quad (13)$$

где $H_1 = a_1 - h_2 a_1, H_2 = a_2 - h_2$.

Все остальные распределения концентраций вдоль сорбционного слоя — $z_1(N_1), z_2(n)$ — легко получить графически на основании вида траекторий $N_1(N_2), n_1(N_2)$, как это сделано нами в [21]. Из формулы (13) по экспериментально

для второго компонента $dn_2 / dz_2 = \beta_{a,2} v_2^{-1} (n_2 - h_2 N_2)$ вывести уравнение колоночного распределения концентрации этого компонента в смешанной зоне

полученной ширине колоночного распределения или по ширине выходной кривой $z_2 = L_{\text{эк}}$ в соответствующей области надежно индуцируемых концентраций можно определить величину феноменологического параметра подвижности второго компонента

$$\beta_{a,2} = \frac{v_2}{L_{\text{эк}c}} \Delta \text{Int}(N_2) = \frac{1}{t_{\text{вых}}} \Delta \text{Int}(n_2), \quad (14)$$

где ΔInt в случае использования радиохроматографических мето-

дов может с достаточной точностью определяться в пределах

$$\Delta \text{Int} = \text{Int}(0.03N_{0,2}) - \text{Int}(0.97N_{0,2}). \quad (15)$$

Анализ графического материала, представленного на рис. 1, а также анализ крайних значений производных в формулах (7) и (10) показывают, что межкомпонентные траектории в жидкой фазе $n_1(n_2)$ при прочих равных условиях всегда более криволинейны, чем соответствующие им в твердой фазе, особенно при соизмеримом вкладе продольных и кинетических эффектов и еще более — в случае преобладания продольной квазидиффузии над кинетикой массообмена. Тенденция к линей-

ризации этих соотношений возрастает с ростом коэффициентов сорбируемости компонентов, а также в случае слабого различия их относительной подвижности.

Кроме того, анализ кривых (рис. 1) и крайних значений производных в формулах (8) и (9) показывает, что термин «выпуклая изотерма» в применении к многокомпонентному случаю имеет смысл только по отношению к наиболее сорбируемому компоненту в данной смеси, причем вид изотермы $N_{i,p}(n_i)$ становится од-

нозначным лишь при известном виде межкомпонентной фазовой траектории, который зависит от соотношения статических и динамических параметров задачи (12). Это также относится и к так называемой «динамической изотерме», т.е. межфазному соотношению концентраций в смешанной зоне стационарного фронта $N_i(n)$ (см. рис. 2), которое устанавливается в области стационарного фронта и вид которого зависит от величины относительной сорбируемости и подвижности компонентов, а также от величин входных концентраций и относительного вклада лимитирующих факторов кинетики в общий процесс межфазного массообмена.

Изотермы $N_{i,p}(n)$ и фазовые траектории $N_i(n)$ менее сорбируемых компонентов будут при этом вогнутыми. Интересно отметить, что выпуклость кривых, описывающих поведение наиболее сорби-

руемого компонента, и вогнутость кривых для остальных компонентов проявляют противоположные тенденции в зависимости от относительной подвижности этих компонентов. Эти тенденции усиливаются или ослабляются такими параметрами, как относительная подвижность компонентов в соответствующей фазе ξ , их сродство к твердой фазе b_i , величины входных концентраций $n_{0,i}$, а также сорбционная емкость твердой фазы N .

Из анализа уравнения колоночных кривых (13) и графического материала можно увидеть некоторые интересные закономерности, свойственные двухкомпонентной динамической системе при различной подвижности компонентов. Будем считать, что время выхода концентрационного фронта $z_2(N_2)$ при $\xi < 1$ (более сорбируемый компонент более подвижен, т.е. $\beta_2 > \beta_1$) в интервале кон-

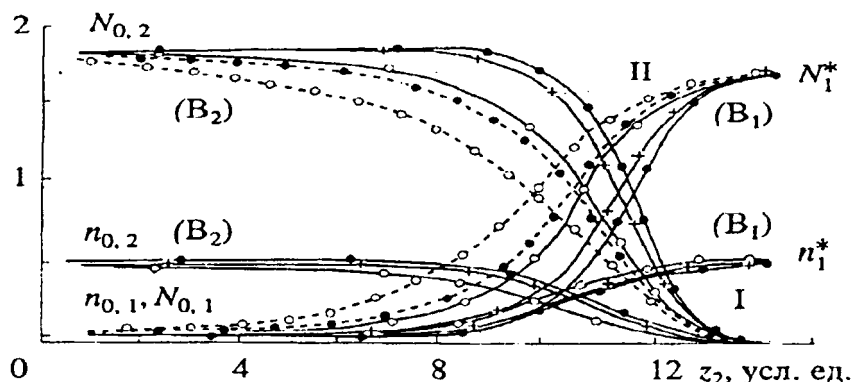


Рис. 3. Профили распределения концентраций по длине колонки в жидкой (I) и твердой (II) фазах в смешанной зоне стационарного фронта. Сплошной линией показаны решения «чистой» равновесной задачи с учетом продольной квазидиффузии, пунктиром — решения неравновесной задачи при совместном и соизмеримом вкладе в размытие фронта всех трех механизмов массопереноса. Точки соответствуют вариантам из рис. 1.

центраций $(0,02 \pm 0,98) N_{0,2}$ равно $t_{b,1}$. Время выхода этого фронта при $\xi > 1$ (более сорбируемый компонент менее подвижен, т.е. $\beta_2 > \beta_1$) равно $t_{b,2}$ в том же диапазоне регистрируемых концентраций. Тогда, поскольку поведение системы в смешанной зоне определяется влиянием более родственного компонента (b_2), то как следует из формулы (14), должно выполняться условие $t_{b,1} < t_{b,2}$.

На рис. 3, где концентрационные профили для большей наглядности совмещены в точке $0,02 N_{0,2}$, видно, что

$$\beta \text{Int}(N_2, \xi < 1) > \beta \text{Int}(N_2, \xi > 1),$$

и если считать, что величина $\beta_2 = \text{const}$, а параметр $\xi = \beta_1/\beta_2$ меняется только за счет изменения коэффициента β_1 , то, согласно (14), как раз и получается предполагаемое выше условие

$$\frac{\Delta \text{Int}(N_2, \xi < 1)}{\Delta \text{Int}(N_2, \xi > 1)} = \frac{t_{b,2}}{t_{b,1}} > 1. \quad (16)$$

Аналогичным образом проявляется влияние и других параметров, входящих в данную модель. Существенное различие возникает при сорбции электрически заряженных компонентов, т.е. в динамике ионного обмена, где парциальная подвижность ионов отдельности учитываться не может в силу условия электронейтральности в потоке вещества при диффузии. Это приводит к тому, что межфазный массообмен характеризуется некоторым эффективным диффузионным параметром $\beta_{\text{эфф}}$, зависящим от парциальной подвижности β_i компонентов в соответствующей фазе и от их концентрации n_i в смеси, так что

ξ всегда равно 1, но абсолютная величина $\beta_{\text{эфф}} = f(\beta_i, n_i)$ может значительно варьировать вдоль фронта. Это, однако, требует отдельных исследований, часть из которых проведена нами [15, 16, 18]. В этих работах, в частности, показано, что задачу многокомпонентной динамики ионного обмена можно формально свести к однокомпонентной задаче, описывающей закономерности и особенности движения смешанного концентрационного фронта через поведение наиболее родственного или наиболее малоподвижного компонента данной смеси. Такая жесткая зависимость в ионообменной системе позволяет упростить окончательные уравнения выходных или колоночных кривых, что оказывается аналогично приближению, к которому сходятся уравнения стационарного фронта при необратимой сорбции ($b_i \rightarrow \infty$) [19] вследствие линеаризации концентрационных фазовых траекторий $N_1(N_2)$. В динамике ионного обмена эта линеаризация обусловлена тем, что относительный диффузионный параметр ξ всегда равен 1, поскольку $\beta_{\text{эфф},1} = \beta_{\text{эфф},2}$ по определению, независимо от их изменения вдоль фронта при изменении концентраций каждого из компонентов.

В заключение можно отметить, что поведение концентрационных межфазных и межкомпонентных распределений, а соответственно и выходных и колоночных кривых сложным образом зависит от соотношения статистических, кинетических и динамических параметров двухкомпонентной сорбционной системы именно при

различной подвижности компонентов в каждой из фаз, с одной стороны, и по каждому из кинетических механизмов — с другой. Эта ситуация, как сказано выше, существенно упрощается в случае динамики ионного обмена, а также в тех случаях, которые характеризуются высоким средством сорбируемых веществ к твердой фазе ($b_i \rightarrow \infty$), когда межкомпонентные траектории $n_1(n_2)$ и $N_1(N_2)$ в значительной степени линеаризуются, что приводит к довольно простым уравнениям выходных или колоночных кривых типа (13).

Такой характер динамики сорбции вполне соответствует условиям переноса многих веществ различными типами почв, причем некоторые экспериментально полученные распределения мигрантов, в частности радиоактивного стронция и цезия, по почвенному профилю [22, 23] имеют вид, вполне удовлетворительно описываемый уравнением (13), в силу выполнения условий, приводящих к отмеченной в [19] линеаризации фазовых траекторий, в частности, $b_i \gg 1, n_{0,i} \ll N_{\infty}$. Это обстоятельство позволяет с формальной точ-

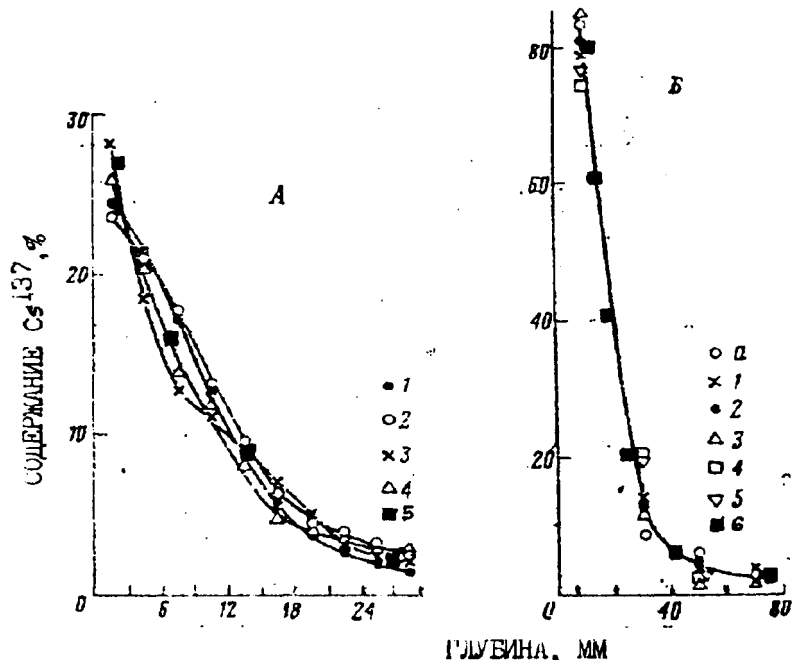


Рис. 4. Вертикальное распределение цезия-137 в серых лесных почвах в 1967 г. (А) и в 1971 г. (Б), — данные из [30].

А: 1, 2 — расчет по модели авторов [30]; 3, 4 — экспериментальные данные; 5 — аппроксимация уравнением (13); Б: а — расчет по [30]; 1—5 — эксперимент; 6 — аппроксимация по (13).

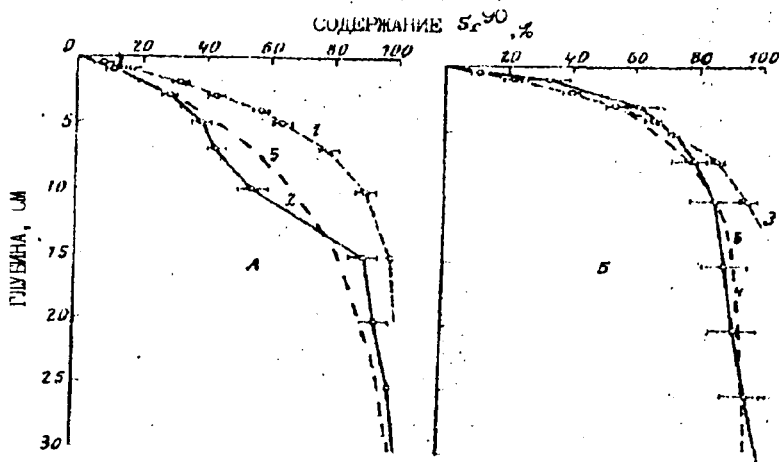


Рис. 5. Зависимость содержания стронция-90 от глубины в дерново-подзолистой почве (А) и черноземе (Б), — данные из [31].

1, 3 — расчет по модели авторов [31]; 2, 4 — экспериментальные данные; 5 — аппроксимация по уравнению (13).

ки зрения математически корректно ввести в рассмотрение некоторый эффективный или обобщенный миграционный параметр в аддитивного типа, характеризующий степень диффузионно-кинетической подвижности данного вещества и определяющий его миграционную способность за счет всех механизмов переноса, имеющих место в каких-либо конкретных условиях. Оценить величину этого параметра можно по уравнениям (13), (14) на основании экспериментально полученных распределений концентрации изучаемого вещества по длине почвенного профиля (колоночная кривая) в лабораторно-модельных или природных условиях.

Беря в качестве примера данные из работ [22, 23, 26] по изучению вертикального переноса радиоак-

тивных цезия-137 и стронция-90 и не вдаваясь в обсуждение и анализ используемых там теоретических подходов по определению их коэффициентов диффузии D [$\text{см}^2/\text{с}$], мы попытались по имеющимся «колоночным кривым» (рис. 4—5) при помощи соотношений (13), (14) оценить величины обобщенных кинетических параметров $\bar{\beta}_{\text{Ca}}$ и $\bar{\beta}_{\text{Sr}}$ для этих условий, а также, используя квазикинетическое соотношение $\beta = v^2 D^{-1} h^{-1}$ (см. уравнение 3), оценить величины обобщенных квазидиффузионных коэффициентов \bar{D} , которые могут в первом приближении отражать миграционную способность веществ, не конкретизируя тип лимитирующей стадии массопереноса, а формально сводя весь процесс к продольной диффузии:

1. $\bar{\beta}_{\text{Ca,A}} = 1,12 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$; $\bar{\beta}_{\text{Ca,B}} = 0,92 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$; $\bar{\beta}_{\text{Ca}} \approx 1,01 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$, что соответствует величине $\bar{D} \approx 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{c}$;

2. $\bar{\beta}_{\text{Sr,A}} \approx 1,27 \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$; $\bar{\beta}_{\text{Sr,B}} \approx 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$, что соответствует $\bar{D}_{\text{Sr,A}} \approx 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$; $\bar{D}_{\text{Sr,B}} \approx 0,52 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$.

Эти результаты по параметру \bar{D} в целом совпадают с коэффициентами диффузии, используемыми авторами [22, 23, 26] в своих моделях, хотя в пределах ошибки ($\approx 20\%$) несколько их превышают. Это, видимо, можно объяснить тем, что реальный процесс миграции, отраженный в экспериментальных концентрационных распределениях, обусловлен не только чистотой диффузией, но и другими факторами, вклад которых сопоставим с диффузией, но авторами в модельных уравнениях не учитывается. Такое заключение сделано также и в цитируемых работах, где модель миграции задавалась заранее как совокупность механизмов чисто диффузионного характера, в то время как мы описываем суммарный процесс массопереноса, происходящий как бы под действием некоторой обобщенной движущей силы квазидиффузии феноменологического типа, отдельные составляющие которой сами по себе могут быть трудно моделируемыми. Однако в экспериментально полученных данных их действие отражается, что, в свою очередь, влияет на вид выходных или колоночных кривых и, следовательно, учитывается в эмпирическом параметре $\beta_{\text{эф}}$, определяемом, например, по уравнению (13) при сопоставлении его с реальным распределением концентраций (рис. 4, 5).

Таким образом, предлагаемый в данном сообщении подход, базирующийся на некоторых вышеописанных следствиях теории

фронтальной динамики сорбции при совместной кинетике межфазного массообмена, можно с определенными оговорками и в известном приближении использовать для оценки обобщенных миграционных параметров ряда веществ, в частности, радионуклидов, на основании экспериментальных данных, соответствующих определенному классу явлений вертикального переноса этих веществ по почвенному профилю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. — 2. Золотарев П.П. Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 83—90. — 3. Калинин А.И., Золотарев П.П. Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 83—90. — 4. Калинин А.И. Размывание стационарных фронтов концентраций в многокомпонентной динамике сорбции для легированных изотерм смеси. — Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 1, с. 60—65. — 5. Калинин А.И. Влияние продольной диффузии и кинетических факторов на размытие концентрационных фронтов в многокомпонентных сорбционных системах. — ТОХТ, 1986, т. 20, № 4, с. 532—536. — 6. Каменев А.С. Проблема адекватности кинетических уравнений при описании двухкомпонентной динамики сорбции. — Журн. физ. химии, 1993, т. 67, № 6, с. 1218—1224.

Статья поступила 23 февраля
1996 г.