

УДК 541.183

**СМЕШАННОДИФFUЗИОННАЯ КИНЕТИКА ПРИ ДИНАМИКЕ ИОНООБМЕНА И ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ПО ИЗОТЕРМЕ ФРЕЙНДЛИХА**

А. С. КАМЕНЕВ, В. Н. МОШАРОВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Получены аналитические решения смешаннодиффузионной динамической задачи для ионного обмена и сорбции по изотерме Фрейндлиха при помощи комбинированного уравнения кинетики.

В сообщении [2] мы рассмотрели новый вариант уравнения кинетики, описывающего межфазный массообмен при соизмеримом вкладе в лимитирующую стадию внешней и внутренней диффузии с учетом продольных квазидиффузионных эффектов. На примере изотермы Ленгмюра было показано, что использование обобщенной кинетической константы, аддитивно учитывающей диффузионные сопротивления при различных типах массообмена, не позволяет адекватно описать процесс, особенно при большом средстве вещества и сорбента. Это относится и к динамике ионного обмена, где изотермы, особенно при анионообмене, могут быть весьма выпуклыми, а также к сорбции по изотерме Фрейндлиха, где  $df/d\varphi|_{\varphi=0} \rightarrow \infty$  в силу степенного вида изотермы.

Таким образом, взяв за основу предлагаемое нами кинетическое уравнение [2], представляющее собой комбинацию по принципу последовательных реакций модельных уравнений внешне- и внутридиффузионного типов, учитывающих аддитивный характер времени протекания каждой из стадий массообмена, и решая его совместно с уравнением динамики в режиме фронтальной хроматографии, запишем для асимптотической стадии выражение, в котором независимой переменной является концентрация вещества в фазе ионита  $\theta$

$$\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{\varphi - \theta}{G_2 [\theta - f(\varphi)]} \left[ 1 + \eta \frac{\theta - f(\varphi)}{F(\theta) - \varphi} \right], \quad (1)$$

где  $\varphi$  и  $\theta$  — безразмерные концентрации обменивающегося иона соответственно в фазах раствора и ионита;  $F(\theta)$  или  $f(\varphi)$  — уравнения изотермы;  $\eta = \beta_2/\beta_1$ ,  $h = G_2/G_1$  — относи-

тельный кинетический параметр;  $G_2 = D^*h\beta_2v^{-2}$ ,  $G_1 = D^*h\beta_1^{-1}$  — безразмерные динамические константы;  $D^*$  — коэффициент продольной квазидиффузии;  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — внешне- и внутридиффузионные константы;  $h$  — ионное отношение;  $v$  — скорость перемещения стационарного фронта концентраций. Уравнение статики ионообмена представим, как в [1], через равновесный параметр  $s = F(\theta)/\theta$

$$R \frac{1 - \theta}{\theta^\lambda} = \frac{1 - \varphi}{\varphi^\lambda} \rightarrow \theta = \frac{1 - R s^\lambda}{s - R s^\lambda};$$

$$\lambda = \frac{Z_1}{Z_2}, \quad (2)$$

где  $Z_i$  — заряды обменивающихся ионов;  $R > 1$  — безразмерная константа ионного обмена [1]. Для преобразования уравнения (1) введем два неравновесных параметра  $\xi = \varphi/\theta$ ,  $\sigma = f(\varphi)/\theta$ , тогда после дифференцирования по переменной  $s$ , которая теперь становится независимой, получим

$$\frac{\xi'_s \theta + \theta'_s \xi}{\theta'_s} = G_2^{-1} \left( \frac{\xi - 1}{1 - \sigma} + \eta \frac{\xi - 1}{s - \xi} \right), \quad (3)$$

решение которого будем строить методом аппроксимации. В отличие от [2], где изотерма имела явную аналитическую форму  $\theta = f(\varphi)$  или  $\varphi = F(\theta)$ , а следовательно, и аппроксимирующая функция (динамическое межфазное соотношение концентраций в зоне фронта) имела подобный вид, в силу вынужденности параметрического представления изотермы будем искать аппроксимирующую функцию для параметра  $\xi(s, R, \lambda$ ,

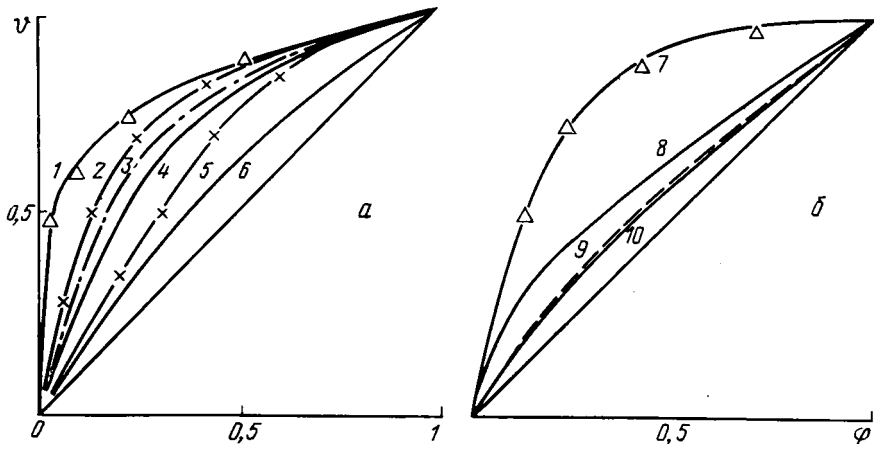


Рис. 1. Межфазные соотношения концентраций при изотерме Фрейндлиха (12).  
 а —  $k=0,2$ ; б —  $k=0,5$ ; 1, 8 — изотермы. Совместная кинетика: 3 —  $G_1=10, G_2=5, \eta=0,5$ ; 4 —  $G_1=G_2=5, \eta=1$ ; 6 —  $G_1=G_2=1, \eta=1$ ; 10 —  $G_1=G_2=1, \eta=1$ . Внешнедиффузионная кинетика: 2 —  $G_1=10$ ; 5 —  $G_1=1$ ; 9 —  $G_1=1$ ; 7 — изотерма Никольского (2) при  $R=100, \lambda=3$  ( $k=15, \rho=0,25$  — пояснение в тексте).

$G_i$ ), который, подобно  $s$  в (2), соответствует динамическому соотношению концентраций  $\theta(\xi)$  или  $\varphi(\xi)$ .

Предлагается, как в [1], дробно-рациональная функция

$$\xi = \frac{K + Ms + Ns^2}{1 + Ps}, \quad K + M + N = 1 + P, \quad (4)$$

константы которой находятся при использовании начальных и граничных условий для  $\xi$  и  $s$  по формулам

$$P = [2(1 - \xi_0) - (1 - s_0)(\xi'_1 + \xi'_0)] \times \\ \times [(1 - s_0^*) (\xi'_1 + s_0 \xi'_0) - (1 - \xi_0)(1 - s_0^*)]^{-1}, \quad (5)$$

$$N = [\xi'_1(1 + P)^2 - \xi'_0(1 + Ps_0)^2] \times \\ \times (1 - s_0)^{-1} [2 + P(1 + s_0)]^{-1}, \quad (6)$$

$$M = P(1 + \xi'_1) + \xi'_1 - 2N, \quad K = 1 + P - \\ - N - M. \quad (7)$$

Входящие граничные значения параметров  $s_0$  и  $\xi_0$  и производных  $\xi'_0, \xi'_1$  концах области их существования находят из уравнения (3) после соответствующих преобразований

$$\xi_0 = 0,5G_2^{-1} \{H_1 \pm [H_1^2 + 4G_2(s_0 + \eta)]^{1/2}\}, \quad (8)$$

где

$$H_1 = G_2s_0 - s_0 - \eta, \quad s_0 = R^{-1/\lambda}, \quad \sigma_0 = \xi_0/s_0.$$

Значение  $1_1$  определяется после выполнения предельного перехода в правой части (3) при  $|\xi|=1$ , тогда

$$\xi'_1 = 0,5 [H_2 \pm (H_2^2 + 4\theta'_1)^{1/2}], \quad (9)$$

где  $H_2 = 1 - \theta'_1 - \theta'_1(R + 1)G_2^{-1}$ , причем

$$\theta'_1 = (R - 1)^{-1}, \quad \sigma'_1 = (\xi'_1 - 1)R^{-1}.$$

И, наконец, значение  $\xi'_0$  находим после дифференцирования уравнения (3) по  $s$  при  $s=s_0$ , тогда имеем

$$\xi'_0 = \frac{(\xi_0 - 1)[\eta + s_0^2 \xi_0^2 (\xi_0 - 1) \times \\ \times (s_0 - \xi_0)(2\xi_0 - s_0) + \\ + \theta'_0 R^{1/\lambda} (R - 1)^{1/\lambda}]}{s_0^2 (\xi_0 - 1) R^{1/\lambda} + \eta (s_0 - 1)},$$

причем

$$\theta'_0 = \lambda R^{2/\lambda} (R^{1/\lambda} - 1)^{-1}, \quad \sigma'_0 = R^{1/\lambda} [\xi'_0 - \\ - (R - 1)^{1/\lambda} \theta'_0 \xi_0^2].$$

Таким образом найдено приближенное аналитическое решение поставленной задачи в параметрической форме (4), поскольку изотерму (2) при любых  $\lambda$  нельзя представить в явном виде. Это решение затем может быть использовано для подстановки в уравнение динамики  $\xi - 1 - D^* h v^{-1} d(\theta\xi)/ds$  с целью получения уравнения стационарного фронта в той же параметрической форме

$$z(s) = D^* h v^{-1} \int \{ \xi(s) [\ln \theta(s)]'_s + \\ + \xi'_s \} [\xi(s) - 1]^{-1} ds + \text{Const}, \quad (11)$$

частные решения которого при соответствующих  $\lambda$  сводятся к сумме табличных интегралов и для некоторых из них приводятся в [1].

Более подробно рассмотрим решение этой задачи при изотермах Фрейндлиха, которые выпуклы при  $k < 1$  и в безразмерных концентрациях имеют вид

$$\theta = f(\varphi) = \varphi^k, \quad \varphi = F(\theta) = \theta^{1/k}. \quad (12)$$

Они довольно хорошо аппроксимируют изотерму Никольского (2) при  $\lambda < 1$ , а в комбинации с линейной функцией в форме (13) при  $\lambda > 1$  (пример на рис. 1 для  $R = 4,5, \lambda = 1/3 \rightarrow k = 0,2$  и  $R = 2, \lambda = 1/3 \rightarrow k = 0,5$  — отмечено треугольниками), а также экспериментальные данные по статике ионообмена, особенно в средней части интервала  $\varphi$  и  $\theta$  (0,1—0,9). Кроме того, изотермы Фрейндлиха часто используются для описания статической сорбции в почвогрунтах, заряженных и

не имеющих заряда соединений, в частности, гербицидов, пестицидов и их остатков.

Решение уравнения (1) аппроксимируется функцией

$$\varphi = F(\vartheta) = p\vartheta + q\vartheta^{1/m}, \quad m < 1, \quad \varphi' = p + qm^{-1}\vartheta^{-m/m}, \quad (13)$$

константы которой находим также из крайних, входящих в (1), параметров. При  $\vartheta \rightarrow 0$  член  $\vartheta^{k-1} \rightarrow \infty$  и параметры  $p$  и  $q$  равны

$$p = [(4\eta G_2 + \eta^2)^{1/2} - \eta] (2G_2)^{-1} = [(4G_1 + 1)^{1/2} - 1] (2G_1)^{-1}; \quad q = 1 - p, \quad (14)$$

что соответствует предельно выпуклой изотерме, так как у степенной функции  $d\vartheta/d\varphi|_{\varphi=0} \rightarrow \infty$  при любых  $k < 1$ . Выполняя в правой части уравнения (1) предельный переход при  $\vartheta \rightarrow 1$ , получаем формулу для нахождения показателя степени  $m_0$

$$r = \{(1 - K) + [(1 - K)^2 + 4kK]^{1/2}\} (2k)^{-1}, \quad (15)$$

где  $K = (1 + k\eta) G_2^{-1}$  причем  $m_0 = (1 - p)(r - p)^{-1}$ .

Для корректировки приближенного решения в средней области изменения аргумента  $\vartheta$  (до  $\sim 0,8$ ) найдем также значение показателя степени, соответствующее условию  $dF(\vartheta)/d\vartheta = 1$ . Оно реализуется при  $\vartheta_1 = m_1 / (1 - m_1)^{-1}$ , подстановка этого значения аргумента в соотношение (1) приводит к трансцендентному уравнению

$$G_2 Q_1 Q_2 = (p + qm_1 - 1) (Q_1 + \eta Q_2), \quad (16)$$

$$Q_1 = m_1^{m_1} (1 - k)^{k/(1 - m_1)} - (p + qm_1),$$

$$Q_2 = 1 - m_1^{m_1} (k - 1)/(1 - m_1) (p + qm_1)^k,$$

которое можно решить приближенно (например, графическим методом) с необходимой точностью определения  $m_1$ , но без которого можно обойтись при изотермах умеренной крутизны ( $k \lesssim 0,5$ ) или небольших значениях динамических параметров ( $G_i \lesssim 0,5$ ). В противном случае в качестве окончательного значения показателя степени берем усредненную величину типа  $\bar{m} = 0,5(m_0 + m_1)$  или  $\bar{m} = (m_1 m_0)^{1/2}$  и тем самым улучшаем аппроксимацию решения в середине интервала  $\vartheta \sim (0,1 \div 0,9)$ .

Используя соотношение (13), нетрудно получить уравнение стационарного фронта, в данном случае в виде распределения сорбируемого вещества вдоль неподвижной фазы (колоночная кривая)

$$z(\vartheta) = \frac{D^* h}{v(1 - p)} \int \left( p + \frac{1 - p}{m} \vartheta^{1/m} \right) \times \left( 1 - \vartheta^{1/m} \right)^{-1} d \ln \vartheta, \quad (17)$$

которое решается в квадратурах и тогда

$$z(\vartheta) = \frac{D^* h}{v(1 - p)} \left[ \frac{1 - p(1 - m)}{1 - m} \times \right.$$

$$\left. \times \ln \left( 1 - \vartheta^{1/m} \right) - p \ln \vartheta \right] + \text{Const.} \quad (18)$$

Имея выражение (18), можно при помощи соотношения (13) перейти к нахождению выходной кривой  $z(\varphi)$  графическим способом. Заметим, что в ряде случаев ионного обмена можно воспользоваться простой формулой (18), так как выражение (11) часто приводит к весьма громоздким выкладкам [1].

Соответствие приближенных выражений (4) и (13) точному решению уравнения (1) устанавливали по совпадению правой и левой частей (1) при подстановке конкретных значений параметров, изменяя  $\eta$  от 0,1 до 10 для весьма выпуклых изотерм ( $R=10$ ,  $\lambda=1/2, 1/3$ ) или  $k \lesssim 0,2$ . Погрешность по параметру  $\vartheta$  не превышает  $\sim 5 \div 10\%$  в точках максимального отклонения, что меньше погрешностей, характерных для ионообменной хроматографии и динамики сорбции в почвах. Условия непрерывности и гладкости аппроксимирующих функций в необходимом интервале изменения аргументов позволяют считать такую проверку корректной и достаточной. При изотермах умеренной крутизны, например, при катионообмене, характеризующемся небольшой селективностью [3], приближенное решение аппроксимирует точное с погрешностью менее  $1 \div 3\%$  по  $\vartheta$  во всем интервале изменения концентраций.

На рис. 1, а в качестве примера представлены межфазные соотношения концентраций для изотермы Фрейндлиха ( $k = 0,2$ ) и некоторых значений динамических параметров  $G_i$ . Для сравнения приводятся случаи чисто внешнедиффузионной кинетики (кривые 2 и 5), имеющие в области малых относительных концентраций, как и в [2], почти прямолинейные участки довольно значительной длины, позволяющие точно и легко определить производную  $dF(\vartheta, G_1)/d\vartheta$  при  $\vartheta=0$  графическим способом, если функция  $F(d, G_1)$  получена экспериментально. Таким образом можно найти значение  $G_1$ , а также идентифицировать лимитирующую стадию сорбции в начальном участке интервала изменения концентраций сорбируемого вещества. При увеличении концентрации в сторону насыщения сорбента эти кривые существенно отклоняются от таковых, описывающих распределение концентраций при совместном учете внешней и внутренней диффузий. Это свидетельствует об увеличении лимитирующего вклада внутренней диффузии в общую скорость межфазного массообмена и доказывает неадекватность описания суммарных кинетических эффектов внешнедиффузионным уравнением с аддитивным коэффициентом (по Биксону — Тодесу), особенно при резко выпуклых изотермах.

При слабо выпуклых изотермах ( $k=0,5$ , рис. 1, б) расхождение между решениями для чисто внешнедиффузионной задачи и задачи с совместным учетом обеих кинетик меньше, но это касается изотерм Фрейндлиха и Никольского с  $\lambda < 1$ , имеющих асимметрию представленного здесь типа. Происходит как бы «придавливание» динамической кривой, описывающей внешнедиффузионное решение, слабо выпуклой частью изотермы при  $\vartheta \rightarrow 1$ , что гораздо слабее выражено при лэнгмюровских изотермах, симметричных относительно оси  $1 - \varphi$  [2] и особенно для кри-

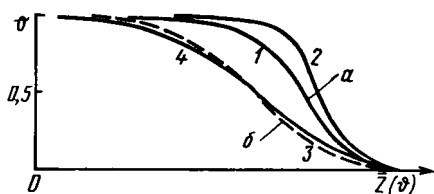


Рис. 2. Профили стационарного фронта (колоночные кривые) для изотермы Фрейндлиха.

*a* —  $k=0,2$ ; *б* —  $k=0,5$ . Совместная кинетика: 1, 3 —  $G_1 = G_2 = 1$ . Внешнедиффузионная: 2 —  $G_1 = 1$ ; 4 —  $G_1 = 0,6$ . Профили совмещены в точке  $u=0,01$ .

вых обратного типа асимметрии, таких как, например, изотерма Никольского (2) с  $\lambda > 1$  и большими  $R$  (кривая 7, рис. 1, б). Таким образом, использование кинетического уравнения внешнедиффузионного типа с аддитивным параметром, учитывающим все лимитирующие факторы массообмена между твердой и жидкой фазами, оправдано лишь в некоторых частных случаях. В общем случае решения для каждого типа кинетики имеют принципиальные различия, определяющие форму выходной и колоночной кривых.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С. Использование метода аппроксимирующих функций в неравновесной ионообменной хроматографии. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 2, с. 163—168. — 2. Рачинский В. В., Каменев А. С., Мошаров В. Н. Решение задачи смешаннодиффузионной динамики сорбции с учетом продольных эффектов при помощи комбинированного управления кинетики. —

На рис. 2, а даны профили стационарного фронта, соответствующие распределению сорбируемого вещества в неподвижной фазе (колоночная кривая)  $z(\theta)$ . Хорошо виден завал фронта в области относительно больших  $\theta$ , определяемый внутридиффузионным замедлением скорости суммарного массопереноса, в то время как при (лимитирует пленочная диффузия) фронты практически совпадают. Это соответствует межфазным кривым 5 и 6 (рис. 1, а). На рис. 2, б приведены профили  $z(\theta)$  для слабовыпуклой ( $k = 0,5$ ) изотермы Фрейндлиха, причем динамические параметры подобраны так, чтобы межфазные соотношения (рис. 1, б) для совместной и внешнедиффузионной кинетики практически не различались. Профили  $z(\theta)$  при этом тоже мало различаются, хотя характерные особенности фронтов все же проявляются, но для грубого приближения этим можно пренебречь и описывать суммарный кинетический эффект уравнением внешнедиффузионного типа с соответствующим коэффициентом [4]. Однако в общем случае соизмеримого влияния продольных и обоих кинетических факторов, видимо, следует использовать обобщенное уравнение (1) и идентифицировать лимитирующий механизм массопереноса по виду динамических кривых межфазного распределения концентраций.

Жур. физ. хим., 1986, т. 60, № 4, с. 1001—1004. — 3. Рима н В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. — М.: Мир, 1973. — 4. Тодес О. М., Биксо н Я. М. К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте. — Докл. АН СССР, 1950, т. 75, № 5, с. 727—731.

Статья поступила 30 апреля 1986 г.

#### SUMMARY

An approximate analytical solution of non-equilibrium problem on unlikely charged ions exchange dynamics in mixed-diffusion kinetic field has been obtained using the combined kinetic equation with due regard for longitudinal effect. Similar solution was obtained for dynamics with Freundlich isotherm.