



## О теоретическом описании процессов внутридиффузионной сорбции и десорбции в ионообменных сорбентах

Груздева А. Н., Хамизов Р.Х.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

Золотарев П.П.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

---

### Аннотация

Анализ соответствующей литературы, которая имеется в настоящее время, показывает, что пока единственной моделью, в рамках которой можно учесть все основные эффекты, действующие в кинетике ионного обмена, является нелинейная феноменологическая диффузионная модель. В этой модели коэффициент внутренней диффузии  $D$  зависит от концентрации сорбируемого (десорбируемого) иона  $a$  заранее неизвестным образом, и указанная зависимость в общем случае должна быть определена из экспериментов путем решения так называемой «обратной» задачи. В связи с этим в работе рассматриваются некоторые важные свойства этой модели применительно к сорбционно-десорбционным кинетическим процессам

---

### Введение

Для описания любого физико-химического процесса, в том числе и сорбционного, как известно, может быть использована целая иерархия математических моделей разной степени детализации и сложности. Практическая значимость таких моделей определяется их соответствием экспериментальным данным при не очень сложных, доступных для современной вычислительной техники, методах расчета.

Одна модель может описывать лишь некоторые аспекты указанного процесса, но достаточно детально, а другая – все его основные проявления, но в значительно более сжатой форме. Ввиду сложности рассматриваемых процессов развитие и тех и других моделей важно. Они дополняют друг друга.

В ионообменных сорбционных процессах достаточно популярны математические модели, которые тем или иным способом прямо учитывают влияние электрического поля ионов на внутреннюю диффузию в ионитах [1-9]

Исторически первой и простейшей из них является модель Туницкого – Гельфериха [1-4]. Кроме всего, эта модель впервые четко указала на необходимость учета в теории ионного обмена зависимости коэффициента диффузии ионов в ионите от их концентрации. Указанная модель, однако, согласуется с экспериментом далеко не во всех случаях

---

(например, обзоры [5, 6]). Это свойственно и для других, более сложных, моделей такого рода.

Данное обстоятельство связано, в первую очередь, с тем, что влияние электрического поля ионов на ионный обмен является важным, но далеко не единственным фактором, который нужно учитывать в теории ионного обмена. Существенным, например, во многих случаях является изменение набухания ионита в процессе ионного обмена. Попытки теоретического рассмотрения роли кинетики набухания в ионном обмене были предприняты в работах [10-11]. Они, однако, не привели пока к созданию комплексной теоретической модели ионного обмена, которая учитывала бы в явном виде и электростатические эффекты, и эффекты набухания ионитов в процессе обмена, и ряд других факторов. В то же время они показали, что в первом приближении эффект набухания приводит к дополнительной зависимости коэффициента внутренней диффузии от концентрации.

В этой связи наиболее практически приемлемой в настоящее время, на наш взгляд, является феноменологическая нелинейная модель внутренней диффузии в ионите с переменным, зависящим от концентрации, коэффициенте внутренней диффузии  $D$  [5,6]. Будем придерживаться в работе именно этой модели. Зависимость коэффициента  $D$  от концентрации сорбируемого иона  $a$  будем, в общем случае, определять из соответствующих экспериментальных данных путем корректного решения так называемой «обратной» задачи.

Запишем уравнение внутренней диффузии для рассматриваемых сорбентов в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \text{div}[D(a)\text{grad}(a)]. \quad ()$$

Здесь  $a(x, y, z, t)$  – локальная концентрация сорбируемого (десорбируемого) иона в точке среды  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$ ,  $D(a)$  – переменный коэффициент внутренней диффузии. Предполагается, что, в общем случае, ионообменный сорбент имеет нежесткую структуру. [4-6].

Исходя из уравнения (1), сформулируем задачи внутридиффузионной кинетики сорбции и десорбции для рассматриваемых сорбентов и проанализируем их. Ради простоты ограничимся в дальнейшем одномерными моделями указанных процессов. Конкретно будем исследовать зерно сорбента в виде пластины (цилиндра или призмы с непроницаемой боковой поверхностью и проницаемыми торцевыми). Толщину зерна сорбента-пластины примем равной  $2b$ . Будем также считать, что одной торцевой поверхности такого зерна соответствует координата  $x = 0$ . Ввиду симметрии рассматриваемых процессов в указанном зерне можно при расчетах задействовать лишь половину такого зерна  $0 \leq x \leq b$ , где координата  $x = b$  соответствует его центру. В нем ( $x = b$ ), из-за симметрии процессов сорбции и десорбции, поток массы сорбтива должен отсутствовать.

При сделанных предположениях задачи кинетики внутридиффузионной сорбции и десорбции могут быть сформулированы следующим образом:

При сорбции будем иметь:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(a) \frac{\partial a}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq b \quad ()$$

$$a(0, t) = a_0, \quad a(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial a}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad ()$$

При десорбции основное уравнение переноса (2) остается прежним, а граничные и начальные условия будут такими

$$a(0, t) = a_1 \quad (a_1 < a_0), \quad a(x, 0) = a_0, \quad \left. \frac{\partial a}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad ($$

В важном частном случае, который в дальнейшем и будем рассматривать,  $a_1 = 0$ . Последние условия в (3) и (4) отображают факт отсутствия потока сорбируемого (десорбируемого) иона в центре рассматриваемого зерна сорбента из-за симметрии.

Часто (например [12-13,14,15]) зависимость  $D$  от  $a$  представляют в экспоненциальном виде:

$$D = D_0 \exp(\alpha \cdot a) \quad (5)$$

Здесь  $D_0$  и  $\alpha$  - некоторые постоянные, причем параметр  $D_0$ , который имеет размерность  $D$  - всегда положительная величина, а другая постоянная -  $\alpha$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Это соответствует возрастанию или убыванию величины  $D$  с ростом концентрации  $a$ .

Другой распространенной, но менее универсальной зависимостью  $D(a)$  является линейная, а именно:

$$D = D_0(1 + \lambda \cdot a), \quad (6)$$

где  $D_0$  и  $\lambda$  - постоянные и  $D_0 > 0$ .

Нетрудно видеть, что линейная зависимость (6) получается из формулы (5), когда  $\alpha \cdot a \ll 1$ , ( $\lambda \equiv \alpha$ ,  $\lambda \alpha \ll 1$ ).

В общем виде можно написать

$$D = D_0 \Psi(a) \quad (7)$$

Здесь  $\Psi(a)$  - некоторая безразмерная функция концентрации  $a$ .

В соответствии с физико-химическими особенностями рассматриваемых процессов будем считать, что функция  $\Psi(a)$  на участке  $0 \leq a \leq a_0$  является монотонно возрастающей или убывающей. Тогда в частных случаях (5) и (6) будем иметь:

$$\Psi(a) = \exp(\alpha \cdot a) \text{ и } \Psi(a) = (1 + \lambda \cdot a) \quad (8)$$

2. Обсудим теперь связь между процессами сорбции и десорбции в указанном зерне сорбента. Они описываются соответственно уравнениями и условиями (2), (3) и (2), (4).

В работе [16] была исследована задача внутридиффузионной кинетики десорбции в случае произвольных нелинейных изотерм сорбции (десорбции) для однороднопористых молекулярных сорбентов с жестким скелетом. Эта задача для зерна молекулярного сорбента рассмотренного выше типа (пластина) формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a_1 = f(c) \quad (9)$$

$$c(0, t) = 0, \quad c(x, 0) = c_0, \quad a_1(x, 0) = a_{10} = f(c_0), \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=b} = 0$$

Здесь  $c(x, t)$  и  $a_1(x, t)$  - локальные концентрации сорбтива в подвижной и неподвижной фазах (в единицах массы на единицу объема),  $a_1 = f(c)$  - уравнение произвольной изотермы сорбции,  $c_0$  и  $a_{10}$  - равновесные значения  $c$  и  $a_1$ ,  $D_*$  - коэффициент внутренней диффузии (например [17]), который в случае молекулярных сорбентов с жестким скелетом в первом приближении может считаться постоянным.

В этой работе было показано, что введением новых зависимых переменных

$$a'_1 = a_{10} - a_1, \quad c' = c_0 - c \quad (10)$$

Задача кинетики десорбции (9) сводится к задаче кинетики сорбции для некоторой другой изотермы - «изотермы соответствия»

$$a'_1 = a_{10} - f(c_0 - c') = \varphi(c'), \quad 0 \leq c' \leq c_0 \quad (11)$$

Эти «изотермы соответствия» были подробно изучены в [16] и ряде последующих работ (обзор[6]). В частности показано, что выпуклой изотерме  $a_1 = f(c)$  «соответствует» вогнутая изотерма (11), и наоборот. Даны способы построения изотерм  $a'_1 = \varphi(c')$  по известным изотермам  $a_1 = f(c)$  и приведены конкретные примеры.

Применение «теоремы соответствия» [16] позволяет сразу выписать решение ряда десорбционных задач для молекулярных сорбентов по известным решениям соответствующих задач кинетики сорбции.

Кроме того, применение этой теоремы позволяет использовать для решения десорбционных задач эффективные приближенные методы расчета, ранее разработанные для решения задач кинетики сорбции [18-19,20,21].

Для рассматриваемой в данной работе феноменологической модели десорбции (2), (4), для перехода к «соответствующей» сорбционной модели достаточно использовать только соотношение

$$a' = a_0 - a \quad (10')$$

Применяя (10') к (2), (4) для переменной  $a'$  будем иметь такую задачу кинетики сорбции

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_0 \Psi_1(a') \frac{\partial a'}{\partial x} \right]; \quad 0 \leq x \leq b$$

$$a'(0, t) = a_0, \quad a'(x, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial a'}{\partial x} \right|_{x=b} = 0 \quad ()$$

Здесь обозначено

$$\Psi_1(a') = \Psi(a_0 - a') \quad ()$$

Иначе говоря, задача внутридиффузионной кинетики десорбции (2), (4) при введении новой зависимой переменной  $a' = a_0 - a$  преобразуется в задачу внутридиффузионной кинетики сорбции для другой («соответствующей») зависимости коэффициента диффузии от концентрации

$$D_1(a') = D_0 \Psi_1(a') = D_0 \Psi(a_0 - a') \quad ()$$

Нетрудно видеть, что

$$\Psi_1(0) = \Psi(a_0), \quad \Psi_1(a_0) = \Psi(0) \quad ($$

Если, например,  $\Psi(a)$  на участке  $[0, a_0]$  - монотонно возрастающая функция  $a$ , то  $\Psi_1(a')$  - на таком же участке монотонно убывает и наоборот.

Кроме того, для зависимостей  $\Psi(a)$  и  $\Psi_1(a')$ ,  $D(a)$  и  $D_1(a')$  имеют место и такие соотношения:

$$\Psi(a_0/2) = \Psi_1(a_0/2), \quad D(a_0/2) = D_1(a_0/2) \quad ()$$

Применение преобразования (10') к (7) с учетом соотношений (14)-(16) позволяет легко построить зависимости «соответствия»  $\Psi_1(a')$  и  $D_1(a')$ , по известным зависимостям  $\Psi(a)$  и  $D(a)$ . В качестве примера применим (10') к формулами (5)-(8). Тогда для экспоненциальной зависимости (5) имеем:

$$\Psi_1(a') = e^{\alpha a_0} e^{-\alpha a'}, \quad D_1 = D_0 e^{\alpha a_0} e^{-\alpha a'} \quad ()$$

В случае линейной зависимости (6) получаем

$$\Psi_1(a') = (1 + \lambda a_0) - \lambda a', \quad D_1 = D_0 [(1 + \lambda a_0) - \lambda a'] \quad ($$

Легко проверить, что зависимости (17) и (18) обладают всеми свойствами перечисленными ранее для произвольных  $\Psi_1(a')$  и  $D_1(a')$ .

3. Рассмотрим некоторые известные решения задачи внутридиффузионной кинетики сорбции (2), (3) при переменном  $D = D(a)$  коэффициенте внутренней диффузии и применение к этим решениям сформулированной выше «теоремы соответствия». Ряд таких решений приведен в работах [12-15, 18]. Следует отметить, что указанные решения, как показано в этих работах, в общем случае должны зависеть от формы зависимости коэффициента внутренней диффузии от концентрации  $a - D(a)$ .

Нас будут интересовать прежде всего случаи ионообменных сорбционно-кинетических процессов, в которых изменение концентрации  $a$  сравнительно невелики,

невелики и изменения  $D(a)$  (например, процессы, происходящие в так называемых «химических сенсорах» [22] и т.п.). Поэтому важно знать, как упростится теоретическое описание таких процессов в указанных случаях. Этому и будет посвящен дальнейший анализ.

Наиболее простой вид решение такого рода принимают для так называемого «полубесконечного зерна» сорбента ( $b \rightarrow \infty$ ). Это соответствует начальной стадии внутридиффузионной кинетики сорбции в зерне конечного размера  $b$ . Если к тому же в рассматриваемом диапазоне изменения концентрации  $a$  —  $[0, a]$  изменения  $D(a)$  не очень велики, то имеет место [13,18] такое приближенное решение указанной задачи (на начальной стадии)

$$\frac{a(x,t)}{a_0} = \begin{cases} [1 - x/h(t)]^n, & 0 \leq x \leq h(t) \\ 0, & h(t) \leq x < \infty \end{cases} \quad (9)$$

$$h(t) = \sqrt{2n(n+1)D(a_0)t}, \quad j(0,t) = a_0 \left[ \frac{D(a_0)n}{2(n+1)t} \right]^{1/2}$$

здесь  $j(0,t)$  — диффузионный поток сорбтива через торцевую поверхность рассматриваемого зерна сорбента  $n$  — целая степень ( $n > 1$ ), которая может варьироваться.

Как показано в [13, 18], оптимальным указанное приближенное решение (19) является при ( $n=3$ ). Оно дает вполне удовлетворительное совпадение с соответствующим численным решением [12] при линейной зависимости (6) коэффициента  $D$  от концентрации  $a$ .

Вводя естественное понятие кинетической кривой сорбции для данного сорбента

$$F_s(t) = \frac{1}{b} \int_0^b \frac{a(x,t)}{a_0} dx, \quad F_s(0) = 0, \quad (10)$$

с учетом соотношений (19) после несложных преобразований для начального участка кинетической кривой сорбции получим

$$F_s(t) \approx k \left( \frac{t}{t_s} \right)^{1/2}, \quad t_s = \frac{b^2}{D(a_0)} = \frac{b^2}{D_0 \Psi(a_0)} \quad (11)$$

здесь  $t_s$  — характерное время сорбции,  $k$  — некоторая численная постоянная (её при желании можно выписать, используя решения [13, 18] или формулы (19)).

Иначе говоря, при не очень больших изменениях величины  $D(a)$  в характерное время сорбции  $t_s$  входит, в первом приближении, только значение коэффициента диффузии при максимальной концентрации  $a = a_0$ .

Обсудим теперь начальную стадию процесса внутридиффузионной десорбции для рассматриваемого зерна сорбента (уравнение и условия (2), (4)).

Применением преобразования (10') задача десорбции (2), (4) сводится, как уже указывалось к задаче сорбции для другой зависимости коэффициента внутренней диффузии от  $a'$  — зависимости «соответствия» —  $D_1(a')$  — (14). В частности, для начальной стадии процесса сорбции в условиях небольших изменений, используя (21) будем иметь

$$F'_s(t) \approx k \left( \frac{t}{t'_s} \right)^{1/2}, \quad t'_s = \frac{b^2}{D_1(a_0)} = \frac{b^2}{D_0 \Psi_1(a_0)} \quad (12)$$

Учитывая соотношения (15), вместо (22) для времени  $t'_s$  получаем

$$t'_s = \frac{b^2}{D_0 \Psi(0)} = \frac{b^2}{D(0)} \quad (13)$$

Переходя теперь к начальной стадии процесса внутридиффузионной десорбции и вводя характерное время десорбции –  $t_d$  и кинетическую кривую десорбции  $F_d$ , будем, очевидно, иметь

$$t_d = t'_s, \quad dF_d = -dF'_s, \quad F_d(0) = 1 \quad (1)$$

После несложных преобразований из (24) с учетом (22) и (23), для начального участка  $F_d$  получаем

$$F_d(t) \approx 1 - k \left( \frac{t}{t_d} \right)^{1/2}, \quad t_d = \frac{b^2}{D(0)} = \frac{b^2}{D_0 \Psi(0)} \quad (2)$$

Формулы (23) – (25) показывают, что при небольших изменениях  $D(a)$  в характерное время десорбции и выражение для начального участка кинетической кривой десорбции входит не вся зависимость коэффициента внутренней диффузии от концентрации  $D(a)$ , а только значение  $D$  при концентрации  $a = 0$ .

Наряду с изложенным, могут быть развиты различные прямые методы решения десорбционных задач для рассматриваемой модели. Обсуждению и сравнительному анализу таких методов будет посвящена отдельная работа. Здесь отметим только, что задача о начальной стадии внутридиффузионной кинетики десорбции является автомодельной. Все величины в ней и, прежде всего, концентрация  $a$ , зависят от одной автомодельной переменной

$$\xi = x / 2^{1/2} D_0^{1/2} t^{1/2} \quad (D = D_0 \Psi(a) - \text{см (7)}), \quad (3)$$

это значительно упрощает расчеты.

Решение этой задачи сводится к решению нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка.

$$\frac{d}{d\xi} \left[ \Psi(a) \frac{da}{d\xi} \right] + 2\xi \frac{da}{d\xi} = 0, \quad 0 \leq x \leq \infty; \quad a(0) = 0, \quad a(\infty) = a_0 \quad (4).$$

Из рассмотренной выше теоремы «соответствия» и приближенных выражений (21) и (25) следуют важные выводы.

1. Ввиду зависимости коэффициента внутренней диффузии  $D$  от концентрации  $a$  процессы сорбции и десорбции в рассматриваемых системах несимметричны даже при относительно небольших изменениях  $a$ .

2. Различие между указанными процессами сорбции и десорбции тем больше, чем больше разница между коэффициентами диффузии  $D(0)$  и  $D(a_0)$  ( $t_s \sim 1/D(a_0)$ ;  $t_d \sim 1/D(0)$ ).

3. Если коэффициент внутренней диффузии  $D$  возрастает с концентрацией. То процесс десорбции протекает медленнее, чем процесс сорбции. Если коэффициент  $D$  убывает с возрастанием концентрации  $a$ , то процесс десорбции протекает быстрее, чем процесс сорбции.

4. Если проводить аналогию между рассматриваемой моделью и известной сорбционно-кинетической моделью для молекулярных сорбентов с жестким скелетом [16, 17], то случай возрастания  $D$  с  $a$  аналогичен для последней случаю выпуклых изотерм сорбции, а случай убывания  $D$  с возрастанием  $a$  – вогнутых.

## Список литературы

1. Туницкий Н.Н., Чернева Е.П., Некрасов В.В. // ЖФХ. 1956. Т. 30. № 2. С. 2185 - 2189

2. Федосеева О.Н., Туницкий Н.Н., Чернева Е.П. // в сб. «Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. М.: Из-во АН СССР, 1959
3. Helfferich F., Ocker H.D. // Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 1957. V. 10. P. 213
4. Гельферих Ф. Иониты М.: Из-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с.
5. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. *Равновесие и кинетика ионного обмена*. Л.: Химия, 1970. 331 с.
6. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия. 1986. 280 с.
7. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993
8. Hwang Y.L., Helfferich F.G. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237
9. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем // Доклады РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53 – 57.
10. Храпцов Ю.И., Николаев Н.И. О диффузии в ионите с изменением объема // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 9. С. 2184 - 2189
11. Буренин А.А., Селеменев А.А., Шаруда В.А. Разрушение сферических гранул ионообменников при набухании. // в сб. «Теория и практика сорбционных процессов». Воронеж: из-во ВГУ. 1982. № 15. С. 6 – 13.
12. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon press, 1956. 347 p.
13. Розеншток Ю.Л. О приближенном решении задач диффузного переноса при переменном коэффициенте диффузии. // ЖФХ. 1965. Т. 39. № 5. С. 1135 - 1142
14. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 592 с.
15. Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова Думка, 1981. 392 с.
16. Золотарев П.П. О приближенном расчете процесса равновесной динамики десорбции // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1971. № 9. С. 1882 – 1886
17. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Из - ство АН СССР, 1962. 251 с.
18. Гудмен Т. // в сб. «Проблемы теплообмена». 4.1 М.: Атомиздат, 1967. С. 41
19. Золотарев П.П. Приближенное решение задачи о внутренней диффузии в зерне сорбента для нелинейной изотермы // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1969. № 3. С. 711 - 713
20. Золотарев П.П. Исследования по кинетике и динамике физической адсорбции // Автореферат докторской диссертации. М.: ИФХ АН СССР, 1974.
21. Золотарев П.П., Калиничев А.И. О приближенном вычислении кинетических кривых в случае внутридиффузионной кинетики и выпуклых изотерм адсорбции // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 7. С. 1651 - 1654
22. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов. // Сорбционные и хроматографические процессы, Воронеж, 2005, т. 5, вып. 4, с. 448 – 460.