



УДК 544

Сорбционные задачи в преподавании курса «Введение в макрокинетику» на химическом факультете МГУ

© 2021 Иванов В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 1.05.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3629

Цель материала обратить внимание на необходимость преподавания макрокинетики на химических факультетах университетов. Макрокинетика изучает химические реакции и процессы межфазового переноса в реальных условиях их макроскопического протекания с учетом диффузионного и конвективного переноса веществ и переноса теплоты в пространстве. К таким процессам относится подавляющее большинство реальных технологических и природных процессов: процессы горения и взрыва, работа каталитических реакторов, перенос веществ через мембраны, биохимические процессы в биологической клетке, разделение веществ в противоточных колоннах (например, ректификация); хроматографические, ионообменные и сорбционные процессы в колоннах, химические процессы в атмосфере, в водных объектах, в почвах и т.д. Однако в программы различных базовых химических курсов (например, физической химии) включают лишь некоторые фрагменты макрокинетики, что не позволяет сформировать достаточное представление о принципах макрокинетического моделирования и его значении в химии. Задачей курса макрокинетики является формирование представлений о том, как использовать знания по химической термодинамике и феноменологической кинетике из курса физической химии для описания реальных химических процессов. Он должен быть сконцентрирован на рассмотрении основных принципов моделирования химических процессов.

Такой курс включает три основных раздела: 1) Уравнения баланса в неравновесных системах, 2) Процессы в неподвижных средах, 3) Процессы в движущихся средах. Первый раздел является наиболее важным в плане формирования «макрокинетического мышления». В нем демонстрируются принципы построения макрокинетических моделей любых химических процессов, которые дополняют и объединяют основные разделы физической химии – химическую термодинамику и химическую кинетику. Второй и третий разделы строятся на рассмотрении конкретных макрокинетических задач, которые используются для иллюстрации ключевых положений макрокинетического моделирования и являются своеобразным продолжением материала курса физической химии. Эти разделы можно рассматривать как своеобразный практикум по использованию знаний первого раздела. В них должны рассматриваться процессы, с которыми приходится сталкиваться большинство химиков в процессе своей работы. В число таких задач входят перенос вещества через мембрану, каталитические гомогенные и гетерогенные реакции, сорбционные и хроматографические процессы, ректификационное разделение смеси веществ. При этом оказалось, что для того чтобы проиллюстрировать и доказать базовые моменты химической макрокинетики, удобно в достаточно большой степени сконцентрироваться на сорбционных процессах. Это связано с тем, что сорбционные процессы сами по себе понятны всем химикам. Для них в рамках курса возможно получать достаточно простые аналитические решения и проводить численные расчеты.

Ключевые слова: макрокинетика, диффузия, конвекция, теплопроводность, импульс, мембранные процессы, каталитические процессы, хроматографические и сорбционные процессы, разделение веществ, ректификация.

Введение

Понятие макрокинетики было введено почти 75 лет назад советским физиком

Д.А. Франк-Каменецким в его известнейшей книге [1]. Книга претерпела еще три переиздания у нас в стране, а также переводилась за рубежом (в том числе в

США). По поводу такого «долгожительства» книги в предисловии к 4-ому ее изданию 2008 года [2] академик А.А. Берлин написал: «За десятилетия, прошедшие после выхода первого издания, значение макрокинетических методов еще более возросло. Они применяются во множестве новых задач фундаментальной и прикладной науки». Там же он дал определение: «Химическая макрокинетика изучает химические реакции и процессы межфазового переноса в реальных условиях их макроскопического протекания с учетом диффузии и конвективного переноса реагентов и продуктов реакции и переноса теплоты в пространстве».

Это определение подчеркивает значение макрокинетике, связанное с тем, что подавляющее большинство реальных технологических и природных процессов протекает именно в таких условиях, далеких от идеального перемешивания. К таким процессам относятся: процессы горения и взрыва, превращение веществ в каталитических реакторах, перенос веществ через мембраны, биохимические процессы в биологической клетке (можно сказать, что биологическая клетка – это сложная макрокинетическая система), разделение веществ в противоточных колоннах (ректификация, разделение изотопов); хроматографические процессы, ионообменные и сорбционные процессы в колоннах, химические процессы в естественной среде (в атмосфере, в водных объектах, в почвах и геологических объектах) и т.д.

Возникает вопрос, в достаточной ли степени учебные программы химических факультетов университетов уделяют внимание макрокинетике?

Некоторые фрагменты макрокинетике включают в программы различных базовых химических курсов. Например, в программу физической химии обычно включают рассмотрение вопросов о скоростях реакций в реакторе идеального вытеснения, о кинетике гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями на примере кинетической

задачи Зельдовича-Тиле [3, 4] и этим ограничиваются. Однако рассмотрение лишь этих вопросов не позволяет сформировать достаточное представление о принципах макрокинетического моделирования химических процессов и его значении в химии.

Какой же должна быть программа курса макрокинетике для студентов химических факультетов университетов? Курсы макрокинетике могут быть посвящены отдельным областям науки и технологии, которые упомянуты выше. В подтверждение этого можно упомянуть, что на химическом факультете МГУ профессором А.Х. Воробьевым на кафедре химической кинетике читается курс макрокинетике, программа которого в значительной степени концентрируется на таких специфических вопросах как «...Тепловой взрыв, цепное воспламенение, колебательные реакции (брюсселятор). ...Химические волны. Волна просветления в фотохимической реакции. Волна горения. ...Теория теплового взрыва и горения. ...Тепловые и диффузионные пламена. Устойчивость пламени. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» [5]. В литературе можно найти книги, посвященные «макрокинетике процессов в пористых средах», «макрокинетике гетерогенных процессов», «макрокинетике горения» и т.д. [6-9].

Но в ВУЗах химического профиля особое значение должно придаваться преподаванию общего курса макрокинетике, который бы закладывал основы построения макрокинетических моделей любых химических процессов, дополнял и объединял основные разделы физической химии – химическую термодинамику и химическую кинетику, показывал практические возможности макрокинетического моделирования. Впервые программа такого отдельного общего курса «Химическая макрокинетика» была создана в нашей стране в 1977 году М.С. Сафоновым, профессором химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, рабо-

тавшим в то время на кафедре физической химии [10]. Курс читался для общего потока студентов химического факультета МГУ в течение 5 лет. Но затем, после того как его автор возглавил кафедру химической технологии того же факультета, отдельные части этого курса вошли в курс химической технологии. К сожалению, учебное пособие по курсу макрокинетики им не было опубликовано, в 2001 г. очень ограниченным тиражом было опубликовано лишь небольшое пособие, рассматривающее лишь один, но наиболее важный раздел курса - дифференциальные уравнения сохранения массы, импульса и энергии [11]. Здесь также можно упомянуть, что в 2015 году сотрудниками этой кафедры было опубликовано учебное пособие по химической технологии [12], в котором имеется раздел под названием «Макрокинетический анализ в химической технологии», но он написан не в том ключе, каким видел Сафонов преподавание макрокинетики.

С 2015 года на кафедре физической химии химического факультета МГУ в дополнение к общему курсу физической химии читается курс «Избранные главы физической химии: введение в макрокинетику». Слово «введение» подчеркивает то обстоятельство, что курс сконцентрирован на рассмотрении основных, общих принципов макрокинетического моделирования химических процессов. В нем значительное внимание уделено сорбции и сорбционным процессам, но лишь для иллюстрации и подтверждения этих принципов. Далее обсудим основные задачи, структуру и основные положения курса, а также то, почему рассмотрение сорбционных процессов позволяет иллюстрировать ряд общих положений макрокинетики.

Задачи курса макрокинетики

Задача курса «Введение в макрокинетику» – дать практическое представление о том, как использовать знания по хими-

ческой термодинамике и феноменологической кинетике из курса физической химии для описания реальных химических процессов. Автор настоящего материала придерживается точки зрения, которую в свое время он зафиксировал в своих конспектах лекций М.С. Сафонова: *«Каждый химик должен уметь формулировать проблему с помощью математического языка, но не обязательно должен уметь находить полное решение (это делают специалисты математики). ...Рассмотрение макрокинетической задачи включает: 1) формулировку задачи, 2) детализацию уравнений баланса, 3) постановку дополнительных условий, 4) решение задачи, 5) анализ решения. ...Умения химика должны быть достаточными для 1-3 и 5 пунктов, а в 4-ом возможно участие профессиональных математиков»* (здесь приходится сослаться лишь на собственные конспекты, отмечая простоту и четкость определения задач курса макрокинетики).

Важно поставить вопрос, что же студенты-химики должны вынести из курса макрокинетики? Этот вопрос тем более важен, что в университетах страны начинают тестирование остаточных знаний по основным предметам специальности. Это означает, что проверяться должны не только усвоение материала того или иного курса студентами, но и сбалансированность самого курса с точки зрения его усвоения. Нельзя требовать запоминания конкретных математических задач и конкретных решений. Курс должен формировать твердые представления о том, что включает в себя макрокинетическое моделирование химических процессов, знание фундаментальных уравнения макрокинетики и умение их детализировать для конкретных процессов, знание проблемы постановки дополнительных условий. Студентов в таком курсе целесообразно знакомить с макрокинетическими задачами, с которыми в той или иной степени сталкиваются практически все химики. Даже если в будущей работе

им не придется самим заниматься макрокинетическим моделированием химических процессов, у них не должно возникнуть принципиальных затруднений при чтении научных статей, включающих такое моделирование.

Структура курса

Курс включает три основных раздела: (1) «Уравнения баланса в неравновесных системах (законы сохранения вещества, энергии и импульса)», (2) «Процессы в неподвижных средах» и (3) «Процессы в движущихся средах». Первый раздел является наиболее важным в плане формирования «макрокинетического мышления». Его положения должны надежно закрепляться в качестве остаточных знаний из курса макрокинетики. Второй и третий разделы строятся на рассмотрении конкретных макрокинетических задач, которые, однако, используются для иллюстрации ключевых положений макрокинетического моделирования. Эти разделы можно рассматривать как своеобразный практикум по использованию знаний первого раздела. Задачи должны быть в основном «решаемыми» в рамках аудиторных занятий, достаточно типичными из области химических процессов. В число таких задач входят перенос вещества через мембрану, каталитические гомогенные и гетерогенные реакции, сорбционные и хроматографические процессы, ректификационное разделение смеси веществ. При этом оказалось, что для того чтобы проиллюстрировать и доказать базовые моменты химической макрокинетики, удобно в достаточно большой степени сконцентрироваться на сорбционных процессах. Это связано с тем, что сорбционные процессы сами по себе понятны слушателям, практически всем химикам приходится сталкиваться с ними, и, наконец, для них в рамках курса возможно получать достаточно простые аналитические решения. Опыт показал, что если математическое рассмотрение тех или иных процессов сопровождать сведениями о их значении в современной

химической технологии и в других химических областях, то лектор может в конце курса услышать от слушателей такие желанные слова «Спасибо за интересный курс».

Далее рассмотрим те базовые моменты по каждому из разделов, которые должны надежно закрепляться студентами.

Первый раздел – «Уравнения баланса в неравновесной системе. Законы сохранения вещества, энергии и импульса»

1. Все аспекты макрокинетического описания химических систем строятся на основе фундаментального уравнения баланса экстенсивной величины

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\operatorname{div} \vec{\Phi} + \sigma \quad (1)$$

где $\varphi(t, x, y, z)$, $\vec{\Phi}(t, x, y, z)$ и $\sigma(t, x, y, z)$ – плотность, плотность потока и мощность внутреннего источника экстенсивной величины (например, массы, энергии, импульса, электрического заряда, энтропии и т.д.). Это уравнение является не менее значимым и фундаментальным, чем, к примеру, выражения 1-ого и 2-ого законов термодинамики. Следует особо подчеркнуть, что для понимания этого уравнения, также как и всех других уравнений, на лекциях необходимо проделывать его математический вывод.

2. Полное макрокинетическое описание химической системы предполагает совместное рассмотрение: (1) уравнений баланса массы среды в целом и отдельных компонентов химической системы, которые определяют эволюцию концентрационных профилей компонентов химической системы в пространстве, (2) уравнения баланса энергии, которое в конечном итоге определяет эволюцию температурных профилей в системе и (3) уравнений баланса импульса, которые определяют распределение скоростей движения фаз в пространстве.

3. Уравнения баланса (1) для массы (количества) компонентов химической

системы записывают через плотности компонентов или концентрации

$$\left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + w_i \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + w_i \quad (3)$$

где $\rho_i, c_i, \vec{J}_i, w_i$ – плотность (кг/м³), концентрация (моль/м³), плотность потока (кг/м²·с или моль/м²·с), мощность источника компонента (кг/м³·с или моль/м³·с), которая характеризует скорость возникновения компонента химической системе в данной точке пространства и в случае химических реакций ассоциируется со скоростью химической реакции.

Также макрокинетическое рассмотрение химической системы требует учета так называемого уравнения сохранения массы системы в целом

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\operatorname{div}(\rho \cdot \vec{v}) \quad (4)$$

где ρ и \vec{v} – плотность (кг/м³) и скорость (м/с) движения среды в целом (скорость конвективного движения).

Безусловно, в рамках курса макрокинетики, а также при проверочных тестах необходимо рассматривать детализацию уравнений (2)-(4) для ряда частных случаев. Однако в данном тексте на этом останавливаться не будем.

4. В курсе физической химии большое внимание уделяется тепловым эффектам химических процессов, но не рассматривается распространение теплоты и температурных волн. Химики должны знать, что в этом случае в основе также лежит фундаментальное уравнение (1), записываемое в форме

$$\left(\frac{\partial \rho u}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\operatorname{div} \vec{q} + a \quad (5)$$

где u – удельная внутренняя энергия (Дж/кг), ρ – плотность вещества (кг/м³), \vec{q} – плотность потока энергии (Дж/(м²·с)), a – мощность источника (скорость производства) энергии (Дж/(м³·с)). Это уравнение можно рас-

сматривать как макрокинетическую, более общую форму 1-ого закона термодинамики (6), записанного здесь для открытой термодинамической системы или закрытой системы с химической реакцией

$$dU = \delta Q + \delta A + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (6)$$

где U, Q и A – внутренняя энергия, теплота и работа (Дж), n_i – число молей i -ого компонента системы, μ_i – его химический потенциал (Дж/моль). Поток энергии в уравнении (5) определяется кондуктивным переносом теплоты в пространстве (δQ в уравнении (6)) и переносом внутренней энергии вещества в пространстве ($\sum_i \mu_i \cdot dn_i$ в уравнении (6)), а функ-

ция мощности производства энергии определяется совершаемой в системе работой (δA в уравнении (6)).

Дальнейшие математические манипуляции с уравнением (5) (которые рассматриваются в курсе макрокинетики) более сложные, чем в случае баланса массы (концентрации) вещества. Из курса макрокинетики необходимо вынести, что все формы уравнений распределения температуры в пространстве (с которыми химикам приходится сталкиваться) вытекают из уравнения переноса энергии (5) – это и уравнение теплопроводности в неподвижной среде, учитывающее только кондуктивный перенос теплоты по закону Фурье

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\operatorname{div}(-\lambda \cdot \operatorname{grad} T) \quad (7)$$

и уравнение температуропроводности

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x,y,z} = \chi \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) = \chi \cdot \Delta T \quad (8)$$

и более общее уравнение, учитывающее и перенос энергии при конвективном движении среды, и кондуктивный перенос теплоты, и теплоту химической реакции

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x,y,z} = -\rho c_p \vec{v} \cdot \operatorname{grad} T - \operatorname{div}(-\lambda \cdot \operatorname{grad} T) - w \cdot \Delta H_\xi \quad (9)$$

где λ – коэффициент теплопроводности (Дж/(м·К·с)), χ – коэффициент температуропроводности с размерностью (м²/с),

c_p – теплоемкость среды при постоянном давлении (Дж/кг), w – скорость химической реакции (моль/м³·с), $\Delta_r H_\xi$ – дифференциальное изменение энтальпии (дифференциальная теплота) химической реакции (Дж/(моль)).

5. Расчет поля скоростей движения фаз в химическом реакторе тоже основывается на общем уравнении баланса экстенсивной величины (1). Однако в этом случае переносимой экстенсивной величиной является векторная величина импульса (количества движения). Из-за того, что импульс является векторной величиной, в отличие от массы и энергии, уравнения баланса составляются по каждому из трех независимых направлений в декартовой системе координат и записывают для каждого из трех компонентов вектора плотности импульса по отдельности

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} = -\text{div} \bar{\tau}_x + \bar{F}_x \quad (10a)$$

$$\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} = -\text{div} \bar{\tau}_y + \bar{F}_y \quad (10б)$$

$$\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t} = -\text{div} \bar{\tau}_z + \bar{F}_z \quad (10в)$$

где v_x, v_y, v_z – компоненты вектора скорости (м/с), $\bar{\tau}_x, \bar{\tau}_y, \bar{\tau}_z$ – потоки импульсов трех компонентов импульса (Н/м²=кг/м·с²), $\bar{F}_x, \bar{F}_y, \bar{F}_z$ – источники импульса, которыми являются компоненты векторов действующих сил (Н/м³=кг/м²·с²).

Результатом рассмотрения этих уравнений баланса для вязкой среды являются известные уравнения Навье-Стокса

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\bar{v} \cdot \text{grad} v_x + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_x - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + g_x \quad (11a)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} = -\bar{v} \cdot \text{grad} v_y + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_y - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} + g_y \quad (11б)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\bar{v} \cdot \text{grad} v_z + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_z - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} + g_z \quad (11в)$$

где η – динамический коэффициент вязкости (Н·с/м²=кг/м·с), g_x, g_y, g_z – составляющие вектора ускорения свободного падения (м/с²).

Второй раздел – «Процессы в неподвижных средах (диффузионная кинетика)»

Этот раздел включает рассмотрение (решение) трех задач, иллюстрирующих влияние диффузии в химических процессах. Важно подчеркнуть, что во всех из них приходится обращаться к понятиям сорбционного равновесия на границах раздела фаз, даже если в данном процессе сорбция является не главной.

1. Диффузия через двухслойную мембрану

Решается одномерная стационарная задача о диффузионном переносе вещества через два слоя мембраны, а также рассматривается вопрос о существовании внешедиффузионных слоев слева и справа от мембраны. Студенты знакомятся с конкретизацией уравнения баланса (3) для одномерного случая при отсутствии конвективного переноса и функции источника компонента, знакомятся с понятиями граничных условий 1-ого и 2-ого рода, с необходимостью использовать условия сорбционных равновесий на границах раздела фаз. Из решения находят, что скорость процесса определяется концентрациями слева и справа от мембраны и коэффициентами сорбционного равновесия на границах раздела фаз, а также коэффициентом массопереноса или обратным ему сопротивлением массопереноса, которое аддитивно складывается из составляющих для всех диффузионных слоев.

Таким образом, у студентов появляется представление о новой форме кинетического уравнения, по сравнению с тем, что преподается в курсе феноменологической химической кинетики.

2. Необратимая каталитическая реакция 1-ого порядка в таблетке катализатора

Данная задача обычно рассматривается в общем курсе физической химии в таком же виде, как это сделал когда-то Эрнест Тиле [13]. В ней демонстрируется, как на реакцию, протекающую на стенках цилиндрических пор катализатора, оказывает влияние диффузия вещества в них. Однако, следуя общей методологии и задачам макрокинетики, а также, учитывая необходимость использования решения для отдельной частицы катализатора при моделировании каталитического аппарата в целом, кажется предпочтительным рассматривать процесс для частиц катализатора определенной формы.

В курсе макрокинетики рассматриваются частицы в виде плоских дисков квазигомогенного строения. В этой задаче студенты знакомятся с конкретизацией уравнения баланса (3) для одномерного случая при отсутствии конвективного переноса и с использованием уравнения скорости 1-ого порядка в качестве функции источника компонента. В этой задаче при постановке граничных условий также приходится говорить о сорбционном равновесии на поверхности частиц.

3. Диффузия вещества в сферическом зерне, определение коэффициента диффузии

Эта задача обычно достаточно хорошо знакома химикам, работающим в области сорбции и хроматографии. Но рассмотрение ее в курсе макрокинетики обусловлено тем, что она иллюстрирует общий подход к определению коэффициентов диффузии в твердых частицах сорбентов, катализаторов и т.д. Рассматриваемое решение до сих пор используется в научной литературе в очень большом количестве публикаций.

Третий раздел – «Процессы в движущихся средах»

Этот раздел включает формулировку, решение и анализ ряда макрокинетиче-

ских задач в химических процессах с одномерным движением фаз, демонстрируется то, что конвективное движение фаз способно кардинально влиять на протекание химических процессов. Выделим наиболее значимые положения, вытекающие из их рассмотрения.

1. Химическая реакция в проточном реакторе

Задача о протекании необратимой реакции 0-ого и 1-ого порядка в проточном реакторе с идеальным движением фаз обычно рассматривается и в общем курсе физической химии. Здесь же, помимо того, что еще раз обращается внимание на преимущества проведения химических процессов в проточных реакторах, ставится вопрос о том, что структура потока по сечению аппарата неидеальная. В подтверждение этого на основе уравнений Навье – Стокса решается задача о структуре потока жидкости в цилиндрическом канале, доказываемое установление параболического профиля скоростей

$$v_z = \frac{p_1 - p_2}{4\eta L} \cdot (r_0^2 - r^2) \quad (12)$$

где L – длина канала, p_1 и p_2 – давления на входе в цилиндрический канал и на выходе из него, r_0 – радиус канала, r – радиальная координата. Также это решение показывает, что перепад давления в потоке быстро возрастает с уменьшением радиуса трубы. Последнее обстоятельство очень важно для хроматографии. Но главное, это то, что ставится вопрос о введении нового параметра – коэффициента продольного перемешивания по Тейлору, который позволяет формально учесть неоднородность структуры потока

$$J = \bar{v} \cdot \bar{c} - E \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (13)$$

где E – коэффициент продольного перемешивания, \bar{c} и \bar{v} – средние по сечению канала концентрация и линейная скорость движения фазы, z – координата вдоль оси канала. Обсуждаются величины коэффициента продольного пере-

мешивания в сравнении с величинами коэффициентов молекулярной диффузии и проблема постановки граничных условий при учете коэффициента продольной дисперсии. Понятие коэффициента продольной дисперсии очень важно для специалистов в области хроматографии и сорбции, но возможно еще важнее для тех, кто занимается моделированием и расчетом каталитических процессов.

2. Модели гетерофазных химических процессов в колоннах

В случае гетерофазных процессов в колонных аппаратах фундаментальное уравнение (1) применяется на основе квазинепрерывного рассмотрения фаз. При их записи необходимо учитывать, что в каждой из фаз может происходить химическая реакция с участием рассматриваемого компонента и процесс перераспределения компонента между фазами за счет сорбции, экстракции, кристаллизации, испарения или конденсации. В результате уравнения баланса (1) для двух контактирующих фаз записываются в виде уравнений (14а) и (14б), а также для гетерогенной системы в целом в виде уравнения (14с):

$$\chi_m \frac{\partial \bar{m}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_{i,m}}{\partial z} + W_{i,m} + W_{i,m \leftrightarrow c} \quad (14a)$$

$$\chi_c \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_{i,c}}{\partial z} + W_{i,c} - W_{i,m \leftrightarrow c} \quad (14b)$$

$$\chi_m \frac{\partial \bar{m}_i}{\partial t} + \chi_c \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_{i,m}}{\partial z} - \frac{\partial \bar{J}_{i,c}}{\partial z} + W_{i,m} + W_{i,c} \quad (14c)$$

\bar{m}_i, \bar{c}_i – концентрации компонента системы в двух контактирующих фазах (условно назовем их, соответственно, тяжелой и легкой), средние по той части площади сечения аппарата, которая занята данной фазой (моль/м³), $\bar{J}_{i,m}$ и $\bar{J}_{i,c}$ – векторы плотностей потоков компонента системы с двумя контактирующими фазами (моль/м²·с), $W_{i,m}, W_{i,c}$ – скорости возникновения компонента в фазах в результате химических реакций (моль/м³·с), $W_{i,m \leftrightarrow c}$ – скорость переноса компонента из одной фазы в другую в результате процессов перераспределения (моль /м³·с),

χ_m, χ_c – доли сечения аппарата, занятые одной и другой фазами. Независимыми являются любые два из трех уравнений (14а)-(14с).

В этих уравнениях используют две модели продольного переноса вещества:

Модель поршневого движения фаз или модель идеального вытеснения

$$\bar{J}_{i,m} = -w \cdot \bar{m}_i \quad (15a)$$

$$\bar{J}_{i,c} = v \cdot \bar{c}_i \quad (15b)$$

или *дисперсионную модель продольного переноса*

$$\bar{J}_{i,m} = -w \bar{m}_i - E_m \frac{\partial \bar{m}_i}{\partial z} \quad (16a)$$

$$\bar{J}_{i,c} = v \bar{c}_i - E_c \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial z} \quad (16b)$$

где v и w – линейные скорости движения фаз (объемы фаз в единицу времени через единицу площади сечения колонны) (м³/м²·с≡м/с), E_m, E_c – коэффициенты продольной дисперсии (диффузии) (м²/с); здесь за положительное направление координаты выбрано направление движения легкой фазы.

Если химическая реакция протекает только в одной из фаз, например в частицах катализатора, тогда функцию источника компонента $W_{i,m}$ в уравнениях можно детализировать, используя решение каталитической реакции в отдельной таблетке катализатора, о которой идет речь во втором разделе.

Если химическая реакция не происходит, а имеет место перераспределение веществ между фазами, тогда функцию $W_{i,m \leftrightarrow c}$ в уравнениях (14а) и (14б) часто детализируют, используя одно из выражений

$$W_{i,m \leftrightarrow c} = k_m [m_{i, \text{равн.}}(c_i) - m_i] \quad (17a)$$

$$W_{i,m \leftrightarrow c} = k_c [c_i - c_{i, \text{равн.}}(m_i)] \quad (17b)$$

где m_i и c_i – концентрации компонента в фазах (неравновесных) в данном сечении колонны; $m_{i, \text{равн.}}(c_i)$ – концентрация компонента в тяжелой фазе, которая установилась бы, если бы данная фаза пришла в равновесие с легкой фазой с концентрацией данного компонента c_i ; $c_{i, \text{равн.}}(m_i)$

– концентрация компонента в легкой фазе, которая установилась бы, если бы раствор пришел в равновесие с тяжелой фазой с концентрацией данного компонента m_i ; k_m и k_c – коэффициенты массопереноса. В лекциях дается математическое обоснование этих выражений на примере пленочной концепции пограничных слоев в системе пар-жидкость при линейной равновесной зависимости.

Таким образом, выстраивается иерархия макрокинетических моделей в зависимости от того, какие из уравнений (15а)-(15б), (16а)-(16б), (17а)-(17б) используются в балансовых уравнениях (14а)-(14с). Далее на примере ряда сорбционных задач исследуются особенности и применимость таких моделей.

3. Фронт сорбции (в рамках равновесной модели идеального вытеснения)

Здесь демонстрируется, как по-разному влияет форма равновесной зависимости на характер эволюции концентрационного сигнала – вогнутые изотермы способствуют размыванию сигнала, а выпуклые – его обострению. К обсуждению привлекаются те изотермы сорбции, которые изучаются в курсе физической химии в разделе «адсорбция».

4. Стационарный фронт ионообменной сорбции в рамках неравновесных моделей идеального вытеснения

Эти задачи позволяют студентам записать модели, решить их, провести расчеты сорбционных фронтов, показать, что уравнения (17а) и (17б) неэквивалентны с точки зрения описания формы сорбционного фронта, обсудить понятия внутридиффузионного и внешнедиффузионного механизмов лимитирования процесса. Демонстрируется, что моделей этого уровня сложности в основном достаточно для адекватного описания сорбционных фронтов.

5. Стационарный фронт ионообменной сорбции в рамках равновесной дисперсионной модели

Демонстрируется, что в случае стационарного процесса уравнения модели,

при которой фазы считаются равновесными, но учитывается продольная дисперсия в фазах, аналогичны по форме неравновесной модели идеального вытеснения. Обсуждается, что выбор модели для решения той или иной задачи математического моделирования определяется удобством математических преобразований. Равновесную дисперсионную модель чаще используют в нестационарных задачах, а неравновесные модели идеального вытеснения – в стационарных задачах.

6. Сравнение моделей неравновесной идеального вытеснения и неравновесной дисперсионной модели

Демонстрируется, что сопротивления межфазовому переносу и продольная дисперсия в первом приближении дают аддитивные вклады в размывание концентрационного профиля в массообменном аппарате. В ряде случаев обе модели можно с равным успехом применить для описания одного и того же процесса. При этом коэффициент массопереноса будет зависеть не только от скорости межфазового переноса, но и от продольного перемешивания, а коэффициент продольного перемешивания в равновесной дисперсионной модели будет суммарным образом характеризовать продольное перемешивание и сопротивление массопереносу.

7. Размывание импульсного сигнала в элюативной ионообменной хроматографии. Нахождение ВЭТС

В данном разделе выводится решение о размывании импульсного сигнала в хроматографической колонке в рамках равновесной дисперсионной модели, как это сделано в классической работе Глюкауфа [14]. Рассматривается вывод известных соотношений для расчета ВЭТС в хроматографической колонке, которые приводятся во всех книгах по хроматографии. Показывается, что понятие «теоретических тарелок», используемое в элюативной хроматографии, основано на макрокинетической трактовке материального баланса.

8. Разделение веществ в противоточных колоннах (на примере ректификации)

Этот пример связывает те знания, которые студенты получают в курсе физической химии в разделе «Коллигативные свойства растворов. Эмпирические законы Рауля для давления пара» с макрокинетическим описанием процесса ректификации бинарной смеси.

Заключение

Математическое моделирование является одним из основополагающих элементов при создании и эксплуатации реальных химических и биохимических

процессов, в которых в большинстве случаев значительную роль играют явления диффузии, конвекции и теплопередачи. Однако современные университетские курсы уделяют учету этих явлений слишком малое внимание. Курс химической макрокинетики должен формировать представления о том, как использовать знания по химической термодинамике и феноменологической кинетике из курса физической химии для описания реальных химических процессов. Такой курс должен включаться в программу университетского образования. Студентов в таком курсе целесообразно знакомить с макрокинетическими задачами, с которыми в той или иной степени сталкиваются практически все химики.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Список литературы

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 490 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Учебник-монография. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. 408 с.
3. Программа коллоквиумов по курсу физической химии. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/korobov/collokvium.html> (дата обращения: 20.07.2021)
4. Леванов А.В. Макрокинетические задачи в общем курсе физической химии. М. Химический факультет МГУ. 2016. 34 с.
5. Макрокинетика. http://www.chem.msu.ru/rus/lab/chemkin/vorobiev_3.html (дата обращения: 20.07.2021)
6. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С. др. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). АН СССР. Институт электрохимии. Отв. ред. член-корр. АН СССР В.Г. Левич. М.: Наука. 1971. 364 с.
7. Барам И.И. Макрокинетика гетерогенных процессов. Алма-Ата: Наука. 1986. 208с.
8. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука. 1988. 288 с.
9. Решетников С.М., Фролов В.М. Макрокинетика горения и микроструктура смешанного ракетного топлива (модель локального анизотропного распределения связующего). Киров: Вятский гос. университет. 2019. 274 с.
10. https://ru.wikipedia.org/wiki/Сафонов,_Михаил_Семёнович (дата обращения: 17.07.2021)
11. Сафонов М.С. Избранные главы химической технологии. Дифференциальные уравнения сохранения массы, импульса и энергии. Учебное пособие для студентов и аспирантов университетов РФ. М.: Химический факультет МГУ. 2001. 65 с.
12. Хейфец Л.И., Зеленко В.Л. Химическая технология: Теоретические основы. М.: Изд. центр Академия. 2015. 464 с.
13. Thiele E.W. // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1939. Vol. 31. pp. 916-920.
14. Glueckauf E. // *Trans. Faraday Soc.* 1955. Vol. 34. pp.34-44.

Sorption problems in the course “Introduction to Macrokinetics” at the Faculty of Chemistry, Moscow State University

© 2021 Ivanov V.A.

Lomonosov Moscow State University, Moscow

The purpose of the paper is to draw attention to the need to teach macrokinetics at chemical faculties at universities. Macrokinetics studies the chemical reactions and processes of interphase transfer under the real conditions of macroscopic processes with due consideration given to the diffusion and convective transfer of substances and the transfer of heat in space. Such processes include the overwhelming majority of real technological and natural processes: combustion and explosion processes, operation of catalytic reactors, substance transfer through membranes, biochemical processes in a biological cell, separation of substances in counter-current columns (for example, rectification); chromatographic, ion-exchange, and sorption processes in columns, chemical processes in the atmosphere, water bodies, soils, etc. However, the programmes of various basic chemical courses (for example, physical chemistry) only include some fragments of macrokinetics, which do not allow forming a sufficient understanding of the principles of macrokinetic modelling and its significance in chemistry. The goal of the course in macrokinetics is to shape an understanding of how the knowledge of chemical thermodynamics and phenomenological kinetics from the course of physical chemistry can be used to describe real chemical processes. It should focus on the basic principles of modelling chemical processes.

This course includes three main sections: 1) balance equations in nonequilibrium systems, 2) processes in stationary media, 3) processes in moving media. The first section contributes the most to the formation of “macrokinetic thinking”. It demonstrates the principles of constructing macrokinetic models of any chemical processes that complement and bring together the main sections of physical chemistry, i.e. chemical thermodynamics and chemical kinetics. The second and third sections focus on specific macrokinetic problems, which are used to illustrate the key concepts of macrokinetic modelling and continue the course of physical chemistry. These sections are aimed at practising the knowledge acquired in the first section. They should consider the processes that most chemists have to deal with in the course of their work. These tasks include substance transfer through membranes, catalytic homogeneous and heterogeneous reactions, sorption and chromatographic processes, and rectification separation of a mixture of substances. At the same time, it appeared to be more convenient to focus more on sorption processes in order to illustrate and prove the basic aspects of chemical macrokinetics. This is due to the fact that sorption processes are understandable to all chemists. They allow obtaining fairly simple analytical solutions and carrying out numerical calculations within the framework of the course.

Keywords: macrokinetics, diffusion, convection, thermal conductivity, impulse, membrane processes, catalytic processes, chromatographic and sorption processes, separation of substances, rectification.

References

1. Frank-Kamenetskij D.A. Diffuziya i teploperedacha v himicheskoj kinetike, M., Izd-vo AN SSSR, 1947, 490 p.
2. Frank-Kamenetskij D.A. Osnovy makrokinetiki. Diffuziya i teploperedacha v himicheskoj kinetike. Uchebnik-monografiya, Dolgoprudnyj: Izdatel'skij dom «Intellect», 2008, 408 p.
3. Programma kollokviumov po kursu fizicheskoj himii. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/korobov/collokvium.html> (data obrashcheniya: 20.07.2021)
4. Levanov A.V., Makrokineticheskie zadachi v obshchem kurse fizicheskoj khimii, M., Khimicheskij fakul'tet MGU, 2016. 34 p.
5. Makrokinetika. http://www.chem.msu.ru/rus/lab/chemkin/vorobiev_3.html (data obrashcheniya: 20.07.2021)
6. Chizmadzhev YU.A., Markin V.S. et al., Makrokinetika protsessov v poristyh sredah (Toplivnye elementy), AN SSSR, Institut elektrokhimii. Otv. red. chlen-korr. AN SSSR V.G. Levich., M., Nauka, 1971, 364 p.
7. Baram I.I., Makrokinetika geterogennykh protsessov, Alma-Ata, Nauka, 1986, 208 p.
8. Gladyshev G.P., Termodinamika i makrokinetika prirodnyh ierarhicheskikh protsessov, M., Nauka, 1988, 288 p.
9. Reshetnikov S.M., Frolov V.M., Makrokinetika goreniya i mikrostruktura smesevogo raketnogo topliva (model' lokal'nogo anizotropnogo raspredeleniya svyazuyushchego), Kirov, Vyatskij gos. univer-sitet., 2019, 274 p.

-
10. https://ru.wikipedia.org/wiki/Сафонов,_Михаил_Семёнович (date of appeal: 17.07.2021)
11. Safonov M.S. Izbrannye glavy khimicheskoy tekhnologii. Differentsial'nye uravneniya sohraneniya massy, impul'sa i energy, Uchebnoe posobie dlya studentov i aspirantov universitetov RF, M., Khimicheskij fakul'tet MGU, 2001, 65 p.
12. Hejfets L.I., Zelenko V.L. Khimicheskaya tekhnologiya. Teoreticheskie osnovy. M., Izd. tsentr Akademiya, 2015, 464 p.
13. Thiele E.W., *Industrial and Engineering Chemistry*, 1939, Vol. 31, pp. 916-920.
14. Glueckauf E., *Trans. Faraday Soc.*, 1955, Vol. 34, pp. 34-44.

Иванов Владимир Александрович – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Ivanov Vladimir A. – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: minilana@mail.ru