

КИНЕТИКА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МАССОПЕРЕНОСА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН СОРБИРУЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ В МОДЕЛЯХ СОРБЕНТОВ-НАНОКОМПЗИТОВ

© 2019 г. А. И. Калиничев^{а,*}

^а Российская академия наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

* e-mail: kalin_phyche@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 18.10.2018 г.

Принята к публикации 19.12.2018 г.

Представлены результаты теоретического компьютерного моделирования-исследования сорбционной кинетики много- $n(6)$ -компонентного массопереноса (ММП) в современных сорбционных комбинированных матрицах наноконкомпозитах (НК), где активные нуль-зарядные наночастицы, (НЧ⁰) например, металла (Me⁰) внедрены в процессе синтеза внутрь исходной матрицы ионита, образуя “наносайты”. Продемонстрированы визуально примеры много- $(n = 6)$ -компонентных $\{X_n(L, T)\}$ -концентрационных волн, распространяющихся вдоль расстояния (L) с течением времени (T) при ММП через планарную матрицу селективных бифункциональных НК. Демонстрируются варианты вытеснительного режима (ВР) для ММП в НК при движении концентрационных волн для двух сорбирующихся селективных компонентов в сорбенте в зависимости от различных параметров ММП процесса: $X_{1,2,6}^0$ -входных концентраций в НК сорбенте и двух $K_S^{1,2}$ -параметров селективности 1,2-сорбирующихся компонентов. Для визуализации результатов расчета сорбционного процесса ММП разработан дополнительно метод создания научных компьютерных анимаций (названных “НКА.avi” видеофайлы). Компьютерные видеофайлы представляют визуально результаты компьютерного моделирования сорбционной кинетики ММП НК в виде распространяющихся $\{X_n(L, T)\}$ -много- $(n = 6)$ -компонентных концентрационных волн в современных сорбционных НК-материалах. Концентрационные волны $n(6)^{ни}$ -компонентов распространяются через мембрану толщиной (L) с течением времени (T). Демонстрация движения и взаимодействия шестикомпонентных $\{X_n(L, T)\}$ -концентрационных волн в НК сорбентах на демонстрационном экране визуализирует процесс в создаваемых компьютерных устных презентациях и облегчает его восприятие для научной аудитории.

Ключевые слова: НК-сорбенты, НК-модель, агломераты наночастиц, наносайты, концентрационные волны, взаимодействие сорбат–сорбент-компонентов

DOI: 10.1134/S0044453719090073

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе рассматривается кинетика много- $n(6)$ -компонентного массопереноса (ММП) для “расширенной” системы с увеличенной варианностью ($увелK^{(2)} = 6$) для шести компонентов-ионов (по сравнению с рассмотренными ранее предшествующими НК-моделями [1–4], где вариантность $предK^{(1)} = 5$) в НК: $\{X_n(L, T)\} = \{(R_k P_i)_{m(1,2)}^+, P_{i(3,4)}^+, An_5^-(\text{анионы}) \text{ и } R_{k(6)}^0\}$ -наносайты} (справа от символов приведены индексы, обозначающие номер компонента в ММП НК-системе). Компоненты концентрационной $\{X_n\}$ -

композиции включены в ММП внутри комбинированной матрицы НК сорбента. Агломераты НЧ⁰(Me⁰) образуют в матрице активные “наночастицы”, определенные далее как “наносайты” [1–4].

В результате синтеза внутри НК-матрицы расположены агломераты нуль-заряженных наночастиц (НЧ⁰), где для примера НЧ⁰ представляет металл⁰ (Me⁰) в матрице НК-ионита (рис. 1а). Агломераты НЧ⁰ (Me⁰ для ионитов) обычно внедряются в изучаемую, результирующую, комбинированную планарную матрицу-мембрану НК-сорбента (рис. 1), образованную в результате

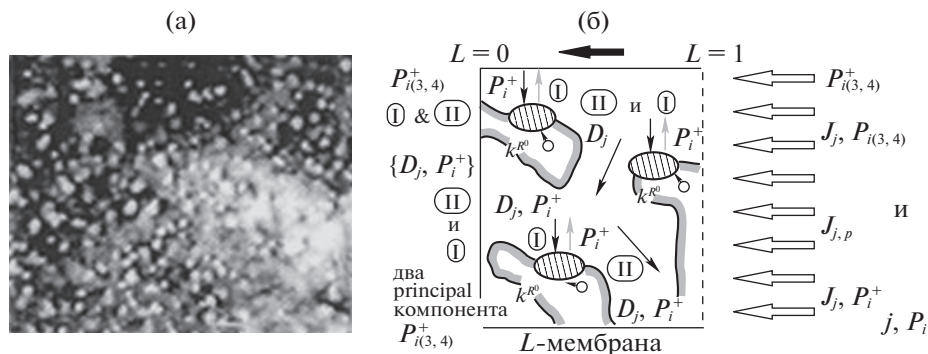


Рис. 1. СЭМ-микрофото НК [5] (а); схема ММП $увел k^{(2)}$ (6)-НК-модели: $J_{k,m,p}$ -потоки масс и $R_{k(6)}^0$ -“наносайты” (штрих) (б). Парные $\{P_{i(3,4)}^+; m_{1,2}\}$ -“сорбат–сорбент”-компоненты; I–ММП-маршрут; II– $\{D_{3-5}\}$, со-маршрут, ($j = An\bar{5}$) (б).

предварительного экспериментального синтеза при внедрении $НЧ^0$ [5].

В статье проведено теоретическое компьютерное исследование ММП в кинетическом процессе внутри мембраны комбинированного НК-сорбента.

МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МАССОПЕРЕНОСА В НК-СОРБЕНТАХ

Процесс ММП в матрице современного НК сорбента включает в себя процесс “адсорбции–десорбции” для диффузионно подвижных ($D_{3,4} > 0$) принципиальных $P_{i(3,4)}^+$ -компонентов сорбата (из вышеупомянутой $n(6)$ -компонентной $\{X_n\}$ -композиции) на сорбционно активных центрах $R_{k(6)}^0$ -“наносайтах” матрицы-мембраны НК-сорбента (рис. 1).

Активные “наносайты”-центры адсорбции (которые вводятся в процессе синтеза НК, см. далее) введены в теоретическое рассмотрение на основе разработанных ранее НК-моделей. Такие предшествующие НК-модели включают композицию с вариантностью $пред k^{(1)} = 5$ и с наличием только одного целевого P_3^+ -компонента сорбата [1–4].

В отличие от предшествующих НК-моделей рассмотренная здесь “расширенная” НК-модель имеет увеличенный термодинамический параметр $увел k^{(2)}$ (6)-вариантность. Известный из термодинамики неравновесных процессов [6] интегральный, k -параметр: вариантность, использованный в данной статье для рассматриваемой в НК ММП системы, характеризует “степень свободы” систем ММП в НК-сорбентах, которые будут рассматриваться далее на основе феноменологического подхода термодинамики неравно-

весных процессов [6]. Рассмотренная в данной работе “расширенная” $n(6)$ -компонентная $увел k^{(2)}$ (6)-НК-модель является более вариативной, а ее принципиальное отличие в том, что “расширенный” вариант $увел k^{(2)}$ (6)-НК-модели с $\{X_n\}$ -композицией включает два $P_{i(3,4)}^+$ -целевых принципиальных сорбат-компонента (а не один, P_3^+ , как в предшествующих статьях [1–4]).

Рассматриваемая (усовершенствованная) НК-модель с большей $увел k^{(2)}$ (6)-вариантностью позволяет рассмотреть взаимодействие в НК-сорбенте двух $P_{i(3,4)}^+$ -сорбирующихся целевых компонентов на активных R_6^0 -наносайтах бифункциональной НК-матрицы мембраны, для которой иллюстрации и схемы представлены на рис. 1 и рис. 2.

На рис. 1а представлена на СЭМ-микрофото [5] конфигурация экспериментальной, комбинированной НК-матрицы мембраны с включенными внутрь агломератами $НЧ^0$ (в виде “светлых” точек внутри матрицы, рис. 1а).

В более вариативную $n(6)$ -компонентную, “усовершенствованную” $увел k^{(2)}$ (6)-НК-модель включены в рассмотрение два целевых сорбирующихся, $P_{i(3,4)}^+$ -компонента сорбата. В итоге, разработанная здесь $увел k^{(2)}$ (6)-НК-модель обладает увеличенной $увел k^{(2)}$ (6)-термодинамической вариантностью (рис. 1б), в то время как предыдущие $пред k^{(1)}$ -НК-модели [1–4] обладают пониженной $пред k^{(1)}$ (5)-вариантностью ($пред k^{(1)} < увел k^{(2)}$), и содержат только один сорбирующийся, P_3^+ -компонент-сорбат [1–4].

Представленные на рис. 1 схемы разработанной комбинированной, бифункциональной

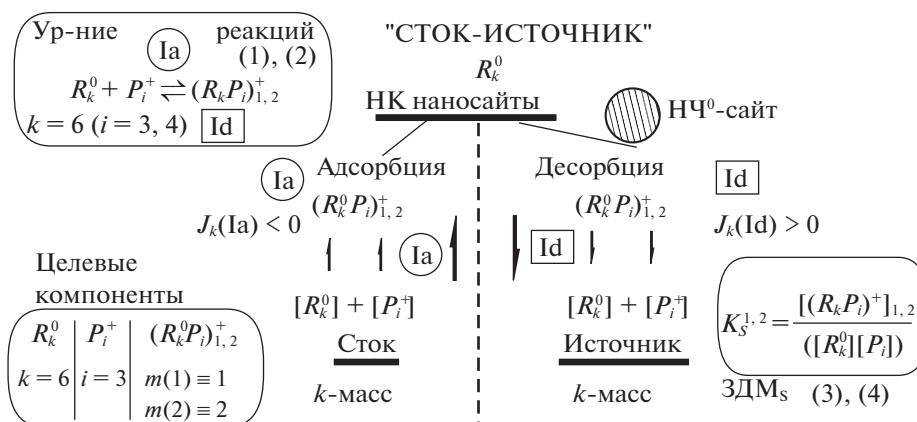
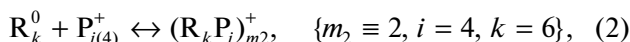
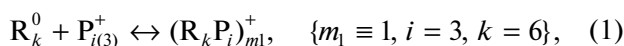


Рис. 2. Сток (Ia)–источник (Id) уравнения (1) и (2) (а – адсорбции; d – десорбции) и (3), (4). Пояснения в тексте.

увел $k^{(2)}(6)$ -“НК-модели” реализуют две возможности ММП в НК-сорбенте:

1) “трансформация масс” на селективном ММП НК (I)-маршруте, с участием $R_{k(6)}^0$ -наносайтов (рис. 1б, и рис. 2), а также

2) диффузионный ($D_{i(3,4)} > 0$, ММП со-маршрут, (II), рис. 1б) для упомянутой концентрационной композиции $\{X_n\} = \{(R_k P_i)_{(1,2)}^+, P_{i(3,4)}^+, An_5^-\}$; $R_{k(6)}^0$ -“наносайты” (рис. 1б). В рассматриваемой здесь $n(6)$ -компонентной системе ММП в НК для подвижных ($D_{3,4} > 0$) принципиальных $P_{i(3,4)}^+$ -компонентов сорбата (см. рис. 1б), имеют место: “селективные две реакции (1) и (2) “адсорбции–десорбции” с соответствующими двумя соотношениями (3) и (4) закона действующих масс (ЗДМ_S); $K_S^{1,2}$ – два параметра селективности для принципиальных компонентов ($m_1, m_2 \equiv 1, 2$) в НК-сорбенте (см. ниже)



и соответствующие ЗДМ_S соотношения:

$$K_S^1 = [R_k P_i]_{m1} / ([R_k^0][P_{i(3)}]), \quad \{m_1 \equiv 1, i = 3, k = 6\}, \quad (3)$$

$$K_S^2 = [R_k P_i]_{m2} / ([R_k^0][P_{i(4)}]), \quad \{m_2 \equiv 2, i = 4, k = 6\}, \quad (4)$$

где $m_1 \equiv 1, m_2 \equiv 2$, и $K_S^{m1} \equiv K_S^1, K_S^{m2} \equiv K_S^2$ – два коэффициента, характеризующие селективность целевых компонентов “ $P_{i(3,4)}$ –сорбат и $(R_k P_i)_{m(1,2)}$ -НК-сорбент” в ММП НК-процессе, а “[–]–квадратные” скобки означают соответствующие переменные концентрации компонентов: $[P_{i(3,4)}]$,

$[R_{k(6)}^0], [(R_k P_{i(3,4)})]_{(1,2)}$ (см. также рис. 2). Далее парные соотношения реакций (1) и (2), а также сопутствующие ЗДМ_S (3), (4)–соотношения для сорбат($[P_i]$)–сорбент $[R_k P_i]_{m(1,2)}$ и $[R_{k(6)}]$ – концентраций в рассматриваемой увел $k^{(2)}(6)$ -НК-модели имеют место (1) и (2), а также схему на рис. 2.

Целевые $\{P_{i(3,4)}\}$ -компоненты сорбата, вступают в “парные” реакции (1) и (2), а именно, “прямые” (адсорбция →, вправо): и “обратные (десорбция ←, влево): с активными” наносайтами, $R_{k(6)}^0$ в НК (рис. 1б и (1), (2)). В результате парных (←обратных) (1) и (2)-реакций десорбции (1), (2) для $(R_k P_i)_{(1,2)}^+$ -компонентов–“комплексов” при десорбции в НК-сорбенте образуются фиксированные $R_{k(6)}^0$ -наносайты, выполняющие роль сорбента (1^{-e} слагаемое в (1), (2)), а также целевые подвижные ($D_{3,4} > 0$), $P_{i(3,4)}$ -компоненты сорбата (второе слагаемое в (1), (2)).

Двум парным реакциям (1), (2) соответствуют законы действующих масс (ЗДМ_S) [6], которые представлены количественно двумя ЗДМ_S-соотношениями (3), (4), выраженных посредством $[R_k P_i]_{m(1,2)}$; $[P_{i(3,4)}]$ и $[R_k^0]$ -концентраций целевых компонент–участников процесса адсорбции (Ia)–десорбции (Id) сорбирующихся $[R_k P_i]_{m(1,2)}$; $i_{3,4}; k_6$ -принципиальных компонентов (рис. 2) в двух реакциях (1) и (2). Два ЗДМ_S соотношения (3), (4) определяют два $K_S^{m(1,2)}$ -коэффициента селективности, которые задают вытеснительное поведение целевых $X_{1,2,6}(L, T)$ -концентрационных волн, показанное как результат компьютерного моделирования–исследования для принципиальных 1,2,6-компонентов (см. далее).

На многодиффузионном $\{D_{3-5}\}$ ММП НК (II)-со-маршруте, сопутствующем “трансформации масс” на селективном (I)-маршруте (рис. 1б),

проходит процесс многокомпонентной $\{D_{3-5}\}$ -диффузии, а именно, диффузия ($D_{3,4} > 0$) подвижных $P_{i(3,4)}$ -компонентов сорбата, совместно с несорбирующимися, но диффундирующими анионами (Ap_5^-) в порах НК-мембраны (где $\{D_{3-5} > 0\}$, рис. 1б).

Диффузионные J_{P_i} -потоки ($P_{i(3,4)}^+$, рис. 1б) в порах НК-сорбента-мембраны) описываются классическими соотношениями Нернста–Планка [1–4, 6] с учетом влияния электрического поля. Диффузионный ММП со-маршрут, II (рис. 1б) для подвижных ($D_{3,4} > 0$) принципиальных $P_{i(3,4)}^+$ -компонентов сорбата (рис. 1б) включает несорбирующиеся (но диффундирующие, $D_5 > 0$, (Ap_5^- -анионы), где в качестве одного из примеров НК здесь рассматривается шестикомпонентная $увелk^{(2)}(6)$ -НК-модель ионита, содержащая в матрице НК агломераты нуль-зарядных $HЧ^0$ металла (Me^0 , рис. 1).

Кардинальным для рассматриваемого процесса ММП является компонент $R_{k(6)}^0$ -“наносайты” [1–4], которому в рассматриваемой здесь $n(6)$ -компонентной $увелk^{(2)}(6)$ -НК-модели целенаправленно приписывается роль активных $R_{k(6)}^0$ -наносайтов сорбента (рис. 1). Агломераты $HЧ^0$ (активные центры $R_{k(6)}^0$ -наносайты) введены в рассмотрение в НК-модели ранее, и названы “наносайтами” [1–4], расположенными в матрице НК (рис. 1а).

Наносайты обозначены для $увелk^{(2)}(6)$ -НК-модели в системе ММП НК под наибольшим номером: шестой компонент ($R_{k(6)}^0$). Принципиальный шестой компонент $R_{k(6)}^0$ (“наносайты”) выделен на рис. 1б (штрихованные “области”), а также на рис. 2. Ключевой $R_{k(6)}^0$ -компонент играет роль сорбента для принципиальных подвижных ($D_{3,4} > 0$) $P_{i(3,4)}^+$ -компонентов сорбата, фиксирован в НК-матрице, и потому не диффундирует ($D_6 = 0$) в процессе ММП в НК (см. $R_{k(6)}^0$, рис. 1, 2).

Тем не менее следует подчеркнуть, что концентрационные $X_{k(6)}(L, T)$ -волны фиксированного ($D_6 = 0$) $R_{k(6)}^0$ -компонента распространяются в НК-матрице (см. рис. 3). Это атипичное распространение $X_{k(6)}(L, T)$ -концентрационных волн будет визуальным представлено в заключение и объяснения будут даны.

Процесс ММП в НК рассматривается в данной системе шестикомпонентной $\{X_n\}$ -композиции (см. выше) с учетом “адсорбции–десорбции” на ММП (I)-маршруте диффундирующих и сорбиру-

ющихся $P_{i(3,4)}^+$ -принципиальных компонентов (см. рис. 2).

Комбинированный процесс с двумя (I, $K_S^{1,2}$ -селективный) и (II, $\{D_{3-5}\}$ -многодиффузионный) со-маршрутами ММП в НК изображен схематически на рис. 1б, и рис. 2, где соответственно “штрихованные области” есть активные $R_{k(6)}^0$ -“наносайты” (т.е. $HЧ^0$ -агломераты).

Применение разработанных ранее [1–4] и усовершенствованной здесь бифункциональной НК-модели ММП (с расширением прежней термодинамической $предk^{(1)}(5)$ -вариантности с одной “парой” принципиальных $\{P_3$ и $(R_k P_3)_1^+\}$ “сорбат–сорбент” компонентов [1–4] до усовершенствованной здесь $увелk^{(2)}(6)$ -НК-модели с двумя парами компонентов, а именно: диффундирующими $P_{i(3,4)}$ (где $D_{3,4} > 0$) и фиксированными $\{(R_k P)_i\}_{1,2}^+$ (где $D_{1,2} = 0$)-компонентами. Таким образом, два подвижных $P_{i(3,4)}^+$ -сорбат компонента и два фиксированных $(R_k P)_i\}_{1,2}^+$ -компонента вместе с $R_{k(6)}^0$ -наносайтами сорбента составляют группу принципиальных 1–4,6-компонентов в $увелk^{(2)}(6)$ -НК-модели (рис. 1б). Один диффузионно подвижный Ap_5^- -компонент (анионы) из $\{X_n\}$ -композиции не участвует в сорбционном ММП процессе (маршрут, I) в НК. Однако, этот Ap_5^- -компонент играет важную роль в ММП процессе: он диффузионно подвижен ($D_5 > 0$) и участвует в стремлении ММП НК-системы к поддержанию электронейтральности в порах НК.

Участие принципиальных компонентов: $(R_{k(6)} P)_i\}_{1,2}^+$, $P_{i(3,4)}^+$ и $R_{k(6)}^0$ с учетом ЗДМ_S соотношений (3), (4) (см. выше) приводит к $\{K_S^{1,2}\}$ -селективной сорбционной “трансформации масс” для принципиальных пяти ($P_{i(3,4)}^+$ -сорбат, $(R_k P)_i\}_{1,2}^+$ -сорбент и $R_{k(6)}^0$ -компонентов (рис. 1б).

Далее будет показано, что “трансформация масс” на селективном (I)-маршруте (посредством двух (1) и (2), реакций адсорбции–десорбции и двух соответствующих ЗДМ_S, (3) и (4)-соотношений см. рис. 2) приводит к необычному распространению $X_{1,2,6}$ -концентрационных волн недиффундирующих 1,2,6-компонентов (где $D_{1,2,6} = 0$) через матрицу НК (см. рис. 3а,б, демонстрирующие движение $X_{1-4,2,6}(L, T)$ концентрационных волн, (см. кривые 1 (пунктир), 2 (сплошная) и 3 (штрих-пунктир): движение во времени (от T^1 к T^3) и вдоль L по горизонтали (к выходу, $L = 0$ от входа, $L = 1$) на рис. 3а,б.

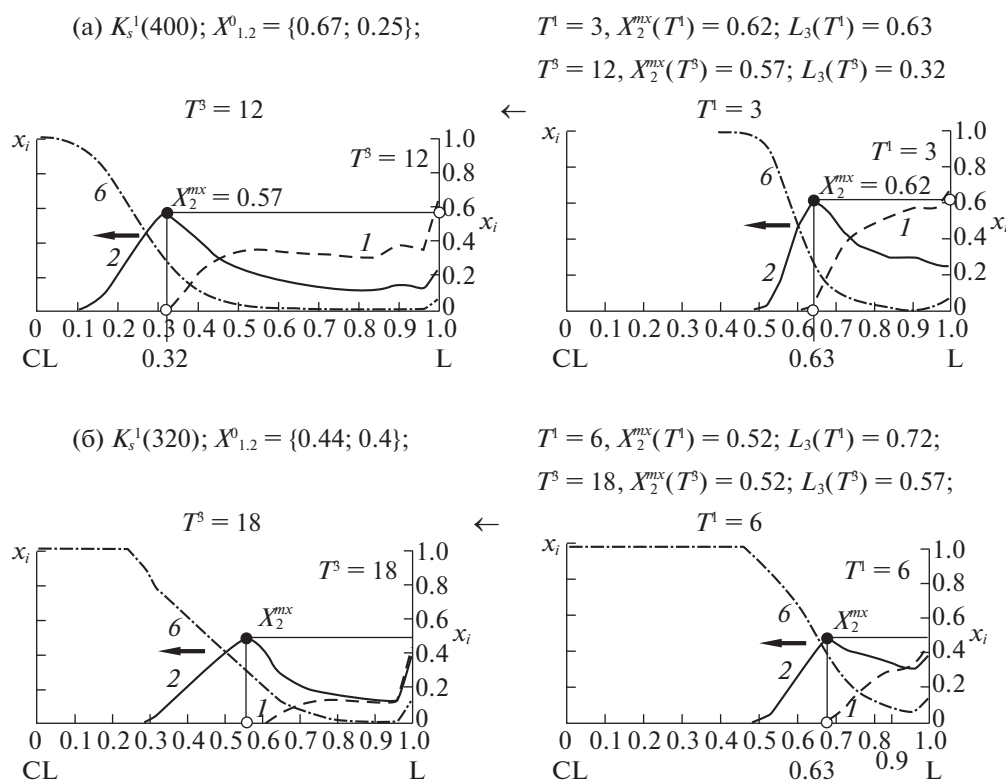


Рис. 3. Движение $X_{1-4,6}(L, T)$ -волн, со временем T : $T^{1,3}$ -серии (а; б). ВР для $X_{1,2,6}(L, T)$ -волн в НК X_6 -интегральная $R_{k(6)}$ -волна. Рисунки-фреймы для $\{X_{1-4,6}(L, T)\}$ -волн. $\{D_3 = 0.1; D_4 = 0.055; D_5 = 0.02\}$. Селективности $(K_S^{1,2})$. $X_{1,2}^0$ -концентрации на входе; безразмерные параметры: L , $(T^3 > T^1)$, $K_S^{1,2}$, $\{D_{3-5}\}$, X_{II} . Пояснения в тексте.

На основе разработанной $увел k^{(2)}(6)$ -НК-модели, и соответствующего механизма трансформации масс: “сток-источник” (рис. 2), а также уравнений материального ММП неравновесной термодинамики [6] реализовано компьютерное решение уравнений, включенных в численное моделирование ММП НК-процесса.

Численное компьютерное моделирование (на основе математического метода “прогонки” с применением многократных итераций [1–4]) осуществлено для представленной $n(6)$ -компонентной сорбционной НК ММП системы, которая основана на описании процесса шестью кинетическими дифференциальными уравнениями материального баланса (система уравнений баланса масс с вариантностью $k^{(1)} = 5$ даны ранее в [1–4]).

При компьютерном моделировании в данной работе в дифференциальные $n(6)$ -уравнения материального баланса включены принципиальные характеристики и параметры (безразмерные) усовершенствованной $увел k^{(2)}(6)$ -НК-модели (см. рис. 2 и 3).

МЕХАНИЗМ СТОК-ИСТОЧНИК И ТРАНСФОРМАЦИЯ МАСС

На рис. 1б и рис. 2 изображены две стадии реакции (1): адсорбции (“прямая”, Ia на рис. 2), и (“обратная”, Id (рис. 2) для селективного ММП (I)-маршрута и для одного из двух принципиальных $P_{i(3,4)}^+$ -компонентов сорбата (Ia, Id, рис. 2).

Дополнительно на рис. 2 записано уравнение реакции (1), (2) (с индексами $\{i_{3,4}; m_{1,2}$ (где $m_1 \equiv 1; m_2 \equiv 2\}$) и соответствующее соотношение $K_S^{1,2}$ -ЗДМ_S (3). На рис. 2, возле уравнения (1) указано соответствие стрелок в реакции (1) – упомянутым стадиям: Ia, адсорбции и Id, десорбции.

Другая “пара индексов – $\{i_4; m_2\}$ ” в уравнении реакции (2) и соответствующее K_S^2 -ЗДМ_S соотношение (4) отражены на рис. 2, и этот вариант полностью идентичен изображенному при замене: $\{m_1, i_3\}$ на $\{m_2, i_4\}$, где $m_1 \equiv 1; m_2 \equiv 2$.

Таким образом, следующее объяснение (для реакции (1), (2) и $K_S^{1,2}$ -ЗДМ_S-соотношения (3) полностью применимо и для другого рассматриваемого случая: второй реакции (2) и соответству-

ющего K_S^2 -ЗДМ_S-соотношения (4): на селективном ММП-маршруте (I, рис. 1б, и рис. 2) в результате использования двух реакций (1), (2) для каждого из двух целевых $P_{i(3,4)}$ -компонентов сорбата происходят две стадии реакции (1), (2) изображенной (для компонента $m_1 \equiv 1$, $m_2 \equiv 2$) на рис. 2: “адсорбция” (Ia, на рис. 2), и “десорбция” (Id, на рис. 2).

На рис. 2 приведена схема работы механизма: сток (Ia) — источник (Id) на примере уравнения реакции (1), (2) и соответствующего $K_S^{1,2}$ -ЗДМ_S соотношения (3), (4) (см. рис. 2, справа, внизу в рамке).

В двух реакциях (1) и (2) при участии $R_{k(6)}^0$ компонента в результате адсорбции (где $[R_{k(6)}^0]$ -“убывает”) компонент $R_{k(6)}^0$ играет роль: “ k -стока” (Ia) на рис. 2), где происходит переход адсорбция (Ia, см. (1), (2) рис. 2) из “свободного” $R_{k(6)}^0$ -компонента в “связанный, $(R_k P_{i(3,4)})_{m(1,2)}^+$ -комплексы” (рис. 2, (Ia)), а затем обратно при десорбции (Id), (рис. 2, (Id)).

“Трансформация k -масс” на маршруте (I) происходит для любой из стадий (Ia и Id, рис. 2): “селективных реакций (1), (2) (рис. 2) с учетом соответствующего” $K_S^{1,2}$ -ЗДМ_S соотношения (3), (4) (внизу справа в рамке) для каждой пары: $\{m_1; i_3\}$ (1) или $\{m_2; i_4\}$ (2) из четырех участников $\{m(1,2); P_{i(3,4)}\}$ ММП в НК сорбционного процесса.

Обратный переход (Id) в уравнении реакции (1) (рис. 2) от “ $(R_k P_i)_{m1}$ -компонента” в $R_{k(6)}^0$; $(P_i)^+$ -компоненты в (1) при десорбции, ведет к тому, что $[R_{k(6)}^0]$ -“возрастает” и тогда к нему применяется термин [6] “ k -источник”, (Id) на рис. 2.

Совместный механизм “сток—источник” [6] наглядно изображен на рис. 2 для $m_{1,2}$ -компонентов (где “ k -сток” (Ia)-слева от вертикали), а “ k -источник” (Id)-справа от вертикали на рис. 2.

Как было указано ранее действия механизма “сток—источник” для уравнений реакции (2); (4) — демонстрируются на том же рис. 2, если заменить индексы $\{m_1; i_3\}$ (рис. 2) на индексы $\{m_2; i_4\}$ для реакции (2) и K_S^2 -ЗДМ_S (4).

В итоге созданная $n(6^{\text{ти}})$ -компонентная $k^{(2)}(6)$ -модель ММП в НК приобретает механизм “трансформации масс”, называемый в неравновесной термодинамике [6] “сток (Ia) — источник (Id)”, и представленный на рис. 2.

В соответствии с выше приведенным объяснением “темные стрелки” (направленные “вверх”, слева от вертикали) показывают уменьшение

массы $R_{k(6)}^0$ -компонента, за счет перехода части k -массы в состав $(R_k P_i)_{m1,2}$ -“комплекса”.

Наоборот, “темные стрелки” (направленные “вниз”, справа от вертикали”, рис. 2) показывают увеличение массы $R_{k(6)}^0$ -компонента, за счет Id, (десорбции и “распада $(R_k P_i)_{m1}$ -комплексов”), и следовательно показывают соответствующий переход части k -массы обратно в “свободное состояние” $R_{k(6)}^0$ -компонента (см. рис. 2).

Механизм “сток—источник” [6] на (I)-маршруте ММП влияет на направления $J_k(I)$, $J_p(I)$; $J_m(I)$ -потоков масс компонентов следующим образом (рис. 2):

а) на этапе адсорбции (Ia) в реакции (1) соотношения для потоков $k(6), i_3, m_{1,2}$ -компонентов принимают вид: $J_k(Ia) < 0$; $J_{i(3)}(Ia) < 0$; $J_{m(1,2)}(Ia) > 0$, (см. рис. 2, слева от вертикали — “сток” k -масс);

б) на этапе десорбции (Id) в реакции (1) соотношения для потоков $k(6), i_3, m_{1,2}$ -компонентов принимают вид: $J_{k(6)}(Id) > 0$; $J_{i(3,4)}(Id) > 0$; $J_{m1,2}(Id) < 0$ (см. рис. 2, справа от вертикали, “источник” k -масс).

Ключевой и принципиальный для моделирования ММП в НК $R_{k(6)}^0$ -компонент (“наносайты”) замыкает рассматриваемую $n(6)$ -компонентную ММП НК систему и определяет наличие “адсорбции (Ia)—десорбции (Id)” на рис. 2 (см. объяснение выше). Естественно, что $R_{k(6)}^0$ -компонент определяет возможность реализации компьютерного расчета с использованием важнейшего механизма неравновесной термодинамики [6] “сток-(слева от вертикали (адсорбция), темная стрелка вверх); источник (справа от вертикали (десорбция), темная стрелка вниз)” (рис. 2).

Далее компьютерный расчет шести кинетических дифференциальных уравнений ММП в НК планарной матрице-мембране (рис. 1б и рис. 2) с учетом реакций (1), (2) и ЗДМ_S (3),(4) соотношений представляет как результат распространяющиеся $X_{1-6}(L, T)$ концентрационные волны (во времени T , и в L -пространстве, см. компьютерные расчетные волны на рис. 3.

В процессе компьютерного моделирования (численного расчета) учитываются (включаются) механизмы $k^{(2)}(6)$ -НК модели, такие как “трансформация масс” в реакциях (1) и (2), “сток—источник”, (рис. 2) в бифункциональной (с наличием двух ММП (I) и (II)-со-маршрутов) в НК матрице (рис. 1б и рис. 2).

В результате перечисленных механизмов и уравнений в среде, НК-матрице распространяются недиффундирующие (так как $D_{1,2,6} = 0$), и принципиальные $\{X_{1,2,6}(L, T)\}$ -концентрационные волны, которые по типу их движения можно

назвать “атипичными” или необычными” (рис. 3, $T^{1,3}$ -серии; распространяющиеся $X_{1,2,6}(L, T)$ -концентрационные волны).

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ММП СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА И НК-МОДЕЛЬ

Феноменологическая бифункциональная НК-модель ММП содержит в малом объеме большое количество активных НК ($R_{k=6}^0$)-“наносайтов”, которые играют в теоретическом рассмотрении кардинальную роль НК-сорбента. Компонент $R_{k(6)}^0$ намеренно включен в авторскую НК-модель, здесь и ранее [1–4]. Активные $R_{k(6)}^0$ -“наносайты” являются центрами селективной ($K_S^{1,2}$) адсорбции-десорбции (селективный ММП маршрут, I) по отношению к принципиальным двум диффузионно подвижным $P_{i(3,4)}^+$ -компонентам сорбата в НК (см. рис. 1б и рис. 2).

Из соотношений ЗДМ_S реакций (1), (3) и (2), (4) следует, что пять принципиальных компонент: $(R_6P_i)_{m(1,2)}$ и $R_{k(6)}^0$ (а также диффузионно подвижные ($D_{3,4} > 0$), $P_{i(3,4)}^+$ -компоненты) принимают активное участие в селективном ММП (I)-маршруте (где ЗДМ_S-соотношения (рис. 2) играют существенную роль, благодаря $K_S^{1,2}$ -факторам селективности).

Ясно также, что только два диффузионно подвижных ($D_{3,4} > 0$), принципиальных $P_{i(3,4)}^+$ -компонента принимают участие одновременно в двух со-маршрутах ММП НК: (I), селективный ($K_S^{1,2}$) и (II), $\{D_{3-5}\}$ -многодиффузионный (рис. 1б).

Принципиальные, диффундирующие и сорбирующиеся $P_{i(3,4)}^+$ -компоненты сорбата обладают различной $K_S^{1,2}$ -селективностью ($K_S^1 > K_S^2$) в соответствии с приведенными (выше в тексте) ЗДМ_S-соотношениями (3), (4) и (рис. 2).

Естественно, что величины $K_S^{1,2}$ -селективностей (3), (4) сильно влияют на сорбируемость $\{(P)_{i(3,4)}^+$ -сорбат и $(R_kP_i)_{1,2}^+$ -сорбент}-компонентов, а также и на поведение соответствующих принципиальных $\{X_{1-4,6}\}$ -концентрационных волн (рис. 3). В ряде случаев “атипичное” поведение продемонстрировано на рис. 3а, для $X_{1,2,6}$ -концентрационных волн, полученных в результате компьютерного моделирования-исследования.

Благодаря наличию различных величин селективностей ($K_S^1 > K_S^2$) для специфических, необычных и недиффундирующих $X_{1,2,6}(L, T)$ -концентра-

ционных волн, (так как $D_{1,2,6} = 0$, но тем не менее распространяющихся) возникает вытеснительный режим (ВР) в НК-планарной матрице, где 1 – вытеснитель, а 2 – вытесняемый компоненты на рис. 3а.

Для сорбционной ММП НК-кинетики визуальное продемонстрировано распространение атипичных $X_{1,2,6}$ -концентрационных волн посредством созданных многоцветных научных компьютерных анимаций (НКА) на конференциях и симпозиумах. Здесь (вместо анимаций на устных презентациях) на рис. 3 представлены “остановленные видео-изображения” по две рамки-фрейма (т.е. кадры изображений из НКА анимаций) в тексте статьи на каждой из двух “вертикалей” на рис. 3.

Профили распространяющихся $X_{1-4,6}(L, T)$ -концентрационных волн во времени (T) и пространстве (L) наглядно (т.е. в движении) представлены на рис. 3 (а, б) при различных значениях параметров НК-модели $\{K_S^{1,2}; X_{1,2,6}^0$ и $D_{3-5} > 0$ см. подрисовочные подписи}.

Причина “атипичного, и необычного” поведения недиффундирующих $\{X_{1,2,6}(L, T)\}$ -концентрационных волн (рис. 3, где $D_{1,2,6} = 0$) состоит в комбинированном свойстве, выражаемом бифункциональностью (т.е. наличием (I) и (II) со-маршрутов ММП в НК, см. рис. 1б, и рис. 2).

Комбинация двух рассматриваемых ММП со-маршрутов в НК-матрице, а именно со-маршрутов: Селективный, (I) и (II), “Многодиффузионный” ($\{D_{3-5} > 0\}$) ведет к “трансформации масс” (рис. 1б и 2), которая включает и обуславливает их поведение с распространением $\{X_{1,2,6}\}$ -атипичных волн (рис. 3).

Таким образом, в данной работе современное компьютерное моделирование кинетики ММП НК-процесса, основанное на принципах термодинамики неравновесных процессов [1–4, 6–8], дает приближенное математическое компьютерное решение феноменологических дифференциальных ММП НК-уравнений, выраженных $n(6)$ -уравнениями (в частных производных), включая предложенную $n(6)$ -компонентную $увел K_S^{(2)}(6)$ -НК-модель для бифункциональной ММП НК-системы в комбинации с введением двух упомянутых (I) и (II)-ММП со-маршрутов (рис. 1б и рис. 2).

В соответствии с данным ранее определением $\{X_n(L, T)\}$ -волн на рис. 3а (${}_a K_S^1 = 400$); ${}_б({}_б K_S^1 = 320)$ распространение вдоль L -расстояния в НК-мембране ($0 \leq L \leq 1$, проходит в направлении к выходу из НК-матрицы (где $L = 0$, см. рис. 3).

ВОЛНОВАЯ W-КОНЦЕПЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН

В представлении результатов моделирования используется фундаментальная волновая (W)-концепция термодинамики неравновесных процессов [6–8]. Здесь уместно определить понятие “распространение концентрационных $X_n(L, T)$ -волн”, следуя фундаментальной работе [9], как, “распространение возмущения (т.е. здесь “концентраций”) в среде, (в НК- L -матрице) с течением времени (T)”.

В данной работе на основе волновой (W)-концепции изучается взаимодействие многокомпонентных, $\{X_n(L, T)\}$ -концентрационных волн $n(6)$ -компонентов при их распространении через планарную НК-мембрану (см. схему на рис. 1б). Здесь, а также, особенно, в устных презентациях [1–4, 10, 11] распространение взаимодействующих $\{X_n(L, T)\}$ -концентрационных волн $n(6)$ -компонентов демонстрируется на основе разработанного и использованного ранее метода визуализации [1–4, 10, 11], в котором после компьютерной обработки численных результатов моделирования создаются многоцветные научные компьютерные анимации (НКА), с использованием различных цветов для каждого из рассматриваемых $n(6)$ -компонентов в многоцветных НКА.avi-видеофайлах.

Упомянутый метод визуализации используется около 15 лет на различных научных семинарах, а также на международных и Всероссийских конференциях [1, 10, 11].

Фундаментальная феноменологическая (W)-“волновая” концепция многокомпонентных $\{X_n(L - \text{расстояние}, T - \text{время})\}$ -концентрационных волн широко используется в термодинамике неравновесных процессов [6–8] во многих родственных научных областях для теоретического описания многокомпонентного транспорта в кинетике и динамике M сорбционных систем ММП. Волновая W-концепция распространяющихся $\{X_n(L, T)\}$ -волн, и ее использование в многокомпонентной кинетике и динамике сорбции подробно рассматривается в работах [1–4, 7, 8].

Интерференция-взаимодействие недиффундирующих, (ввиду отсутствия коэффициентов диффузии, $D_{1,2,6} = 0$), но при этом распространяющихся $\{X_{1,2,6}(L, T)\}$ -концентрационных волн приносит (в рассмотренных фронтальных режимах, на рис. 3) “хроматографический” вытеснительный режим (ВР) в поведение двух интерферирующих волн, а именно: поведение $X_1(L, T)$ -волны 1-вытеснителя (пунктир), и $X_2(L, T)$ -концентрационной волны вытесняемого 2 – компонента (сплошная) на рис. 3а.

Необычные, недиффундирующие (но тем не менее, распространяющиеся) $X_{1,2,6}(L, T)$ -волны рас-

считаны в результате примененной здесь разработанной $увел^{k(2)}(6)$ -модели НК ММП (рис. 1б, рис. 2) и компьютерного численного моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В компьютерном моделировании кинетического ММП процесса через планарную НК-мембрану (рис. 1б) реализуется переменная $[R_{k(6)}^0]$ -концентрация, где волновые X_6 -кривые, (штрих-пунктир) показаны в принципиальной сорбционной $X_{k(6)}(L, T)$ -концентрационной волне 3а.

Концентрационная $X_6(L, T)$ -волна в области безразмерных нормированных концентраций ($1 \geq X_6(L, T) \geq 0$) для “свободных” $R_{k(6)}^0$ -“наносайтов” (рис. 3, кривые б, штрих-пунктир) носит интегральный характер с плавным, ниспадающим (от 1 до 0) $X_{k(6)}(L, T)$ -профилем (см. интегральные кривые б, штрих-пунктир на рис. 3).

Движение $X_6(L, T)$ -волны для двух вариантов (а, б) осуществляется к выходной плоскости ($kL = 0$, рис. 3). Скорость этой $X_6(L, T)$ -интегральной волны тем больше, чем больше величина K_S^1 -селективности 1-вытеснителя (в частности ${}_a T^3 = 12 < {}_6 T^3 = 18$, где ${}_a K_S^1 = 400 > {}_6 K_S^1 = 320$).

Физический смысл возникновения и распространения такой “интегральной” $R_{k(6)}^0$ -волны (в $T^{1,3}$ -серии; рис. 3а (${}_a K_S^1 = 400$); (${}_6 K_S^1 = 320$) кривые б, штрих-пунктир) понятен – это результат изменения (“трансформации масс” компонентов, рис. 2) концентраций принципиальных составляющих $\{m_{1,2}; P_{i(3,4)}; R_{k(6)}^0\}$ в процессе адсорбции(1а)–десорбции(1д) для двух ЗДМС-реакций (1) и (2) и соответствующих соотношений ЗДМС (3), (4), $K_S^{1,2}$, см. также рис. 2). Принципиально важный результат, связанный с распространением атипичных (необычных) $X_{1,2}(L, T)$ -волн визуально подтверждается наличием “интегральной кривой, б” (штрих-пунктир) $X_{k(6)}$, распространяющейся в пространстве (L) с течением времени (см. рис. 3а,б, $T^{1,3}$ -серии).

Движение во времени $T^{1,3}$ (сверху–вниз) сопровождается наличием ВР для принципиальных $X_{m(1,2)}$ -концентрационных волн в сорбенте: 1 – вытеснитель (пунктир), 2 – вытесняемый компонент (сплошная), где 1, 2 – принципиальные, сорбирующиеся и недиффундирующие ($D_{1,2} = 0$) компоненты.

Сравнение $X_{1,2}$ -профилей на рис. 3 показывает кардинальное влияние K_S^1 -селективности 1-вытеснителя не только на эффективность ВР (где

X_2^{mx} -концентрация пика), но также и на время- (T^3) процесса ММП в НК.

При визуальном сравнении рис. 3а и 3б очевидно, что процесс ВР в случае 3а-варианта (${}_a K_S^1 = 400$) проходит не только намного быстрее: ${}_a T^3(12) < {}_6 T^3(18)$, чем в 3б-варианте (${}_6 K_S^1(320)$), но и по величине (X_2^{mx}) и положению (L_3) пика концентрирования (рис. 3а) заведомо превосходит рис. 3б. Численные соотношения подтверждают этот визуальный вывод для ВР: ${}_a L_3 = 0.3) < {}_6 L_3 = 0.6) {}_a X_2^{\text{m}} = (0.62-0.57) > {}_6 X_2^{\text{m}} = 0.52$.

Для ММП НК сорбционной кинетики визуально продемонстрирована (посредством созданных многоцветных компьютерных НКА-анимаций для устных презентаций, а здесь для “остановленных черно-белых видеоизображений”, см. рис. 3а,б), что причина атипичного поведения недиффундирующих ($D_{1,2,6} = 0$) $\{X_{1,2,6}(L, T)\}$ -концентрационных волн (рис. 3) состоит в комбинированном свойстве, выражаемом бифункциональностью НК-матриц с комбинацией двух ММП со-маршрутов: $K_S^{1,2}$, селективный, (I) и (II)-многодиффузионный, $\{D_{3-5} > 0\}$ (см. рис. 1б и рис. 2).

Применение фундаментальных концепций неравновесной термодинамики [6] с включением разработанной, “расширенной” ${}_{\text{увел}}k^{(2)}(6)$ -бифункциональной НК-модели (с повышенной вариантностью, ${}_{\text{увел}}k^{(2)}(6)$, рис. 2) приводит к неизвестному ранее (для НК) результату, а именно: возникает вытеснительный режим, ВР в кинетике НК ММП, когда в процессе участвуют две “пары” целевых компонентов: “ $P_{i(3,4)}$ -сорбат” – “ $(R_k P_i)_{1,2}$ -сорбент” (рис. 2).

Кардинальное отличие принципиально расширенной бифункциональной НК-модели с увеличенной ${}_{\text{увел}}k^{(2)}(6)$ -вариантностью от предшествующих ${}_{\text{пред}}k^{(1)}(5)$ НК-моделей [1–4], (где ${}_{\text{увел}}k^{(2)}(6) > {}_{\text{пред}}k^{(1)}(5)$) дает возможность проводить теоретическое исследование ММП кинетики в НК с учетом взаимодействия принципиальных сорбирующихся $\{(R_k P_i)_{1,2}^+; P_{i(3,4)}^+\}$ -компонентов на $R_{k(6)}^0$ -“наносайтах” в НК-сорбенте (рис. 2 и 3). Результат показывает наличие ВР и его зависимость от определяющих параметров сорбционных НК ММП систем, а именно от параметров двух селективностей ($K_S^{1,2}$ -величин) и от входных $X_{m(1,2)}^0$ -концентраций (рис. 3).

Показано атипичное, (необычное) поведение $X_{1,2,6}$ -концентрационных волн: (где 1,2,6-компоненты не обладают диффузионной подвижностью, $D_{1,2,6} = 0$) и, тем не менее, $X_{1,2,6}$ -волны распространяются в среде НК.

Физический смысл распространения атипичных волн: движение $X_{1,2,6}$ -волн проходит за счет “трансформации масс” в реакциях адсорбции–десорбции (Ia и Id на рис. 2) соответствующего механизма “сток (слева)–источник (справа)” (рис. 2), включая движение диффундирующих ($D_{3,4} > 0$) принципиальных $P_{i(3,4)}$ -компонентов сорбата.

Многокомпонентные (и соответственно многоцветные) распространяющиеся и взаимодействующие концентрационные волны в кинетике и динамике ММП-процессов эффективно представляются на экране в виде визуальных анимаций (“НКА.avi”-видеофайлов) в устных презентациях для научных аудиторий с активным восприятием поведения многокомпонентных $X_{1,2,6}(L, T)$ -концентрационных волн в НК-матрицах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalinichev A.I. In: “IEX2012” El. Book, Ed. by M. Cox, Lond. Soc. Chem. Ind. (SCI), S. Fundam. 2012. P. 1–18.
2. Kalinichev A.I. Prot. Met. & Phys. Chem. Surf.: 2013. V. 49. № 6. P. 627. Springer Ed. doi: <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&ID=https://doi.org/10.1134/S2070205113060051>
3. Kalinichev A.I. Advances in Nanoparticles. 2013. V. 2. № 2 P. 1: (SCIRP). May27. E-J-I doi: <https://doi.org/10.4236/anp.2013.22028> ID: 31894.
4. Kalinichev A.I. Review in “Nanotechnology Reviews” NTREV. (Ed. by Jae. Seung. Lee. S. Korea). 10.08.2014. V. 3. № 5. P. 465–496. online: 2014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/ntrev-2014-0007>
5. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И. и др. Нанокompозиты металл–ионообменник. М.: “Наука”, 2009. 390 с.
6. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. (Гл. 2; 4). М.: “Мир”. 1967. 543 с.
7. Helfferich F, Klein G. Multicomponent Chromatography. Theory of Interference. N.Y., M. Dekker Inc. 1970. 360 p.
8. Калиничев А.И. // Успехи Химии. 1996. V. 65. № 2. С. 103. v065n02A ВЕН000201. <https://doi.org/10.1070/RC1996>
9. Witham G.B. Linear and Nonlinear Waves. Wiley & Sons Inc. N.Y. 1974. 625 p.
10. Kalinichev A., Hoell W. in: “IEX 2004”. Book S. Fundam. Ed. by M. Cox (Soc. Chem. Ind. (SCI), Lond. Proceedings. Book in “IEx Thechnology for Today and Tomorrow”; S. Fundamentals. Ed. by M. Cox (UK), Soc. Chem. Ind. (SCI). www.soci.org, Lond. 2004. P. 349–356. Cambridge (4–8 July 2004).
11. Kalinichev A., Hoell W. In: “IEX 2008. Book S. Fundam. Ed. by M. Cox. Soc. Chem. Ind. (SCI), Lond. Proceedings. Book “Recent Advances in IEx Theory & Practice”. S. Fundam. Ed. by M. Cox (UK). Cambridge (9–11 July 2008) www.soci.org, Lond. 2008. P. 85–93.