
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.4

О КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ ПСЕВДО-ВТОРОГО ПОРЯДКА В СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2020 г. Р. Х. Хамизов^{а,*}^аРоссийская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского, 119991 Москва, Россия

* e-mail: khamiz@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Рассмотрена проблема обоснования уравнения псевдо-второго порядка в кинетике сорбционных процессов. Показан простой способ преобразования кинетического уравнения Ленгмюра, записанного для процесса в ограниченном объеме, в полиномиальное соотношение в виде суммы разностных членов кинетических уравнений первого и второго порядков. Показано, что такое соотношение с хорошим приближением сводится к уравнению псевдо-второго порядка в существенно более широком диапазоне условий, определяемых равновесными и кинетическими характеристиками сорбента и параметрами эксперимента, чем было предсказано раньше. Установлено, что погрешности такого теоретического приближения несущественны или не превышают соответствующих погрешностей для начальной стадии кинетических экспериментов в ограниченном объеме. На основании полученных результатов сделан вывод, что применимость модели псевдо-второго порядка не зависит от механизмов, определяющих скорость сорбционного процесса, не требует привлечения представлений о хемосорбции или специальных уравнениях кинетики, лимитируемой химическими реакциями или диффузией.

Ключевые слова: кинетика, уравнение Ленгмюра, псевдо-первый порядок, псевдо-второй порядок

DOI: 10.31857/S0044453720010148

Кинетическая модель сорбции на основе уравнения псевдо-второго порядка стала необычайно популярной после появления работ [1, 2], в которых показан весьма простой и почти универсальный прием для описания экспериментальных данных. Большинство современных публикаций по кинетике сорбционных процессов связано с применением этой модели. Ежегодно публикуются десятки статей. Сошлемся только на некоторые обзоры и оригинальные работы последних лет с большим количеством цитируемой литературы [3–6]. Сложился однообразный подход к описанию кинетики сорбции, который состоит в следующем: результаты экспериментов сравнивают с линеаризованными интегральными формами кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t, \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (2)$$

где q_t и q_e — соответственно усредненная текущая и равновесная концентрации в сорбенте, k с раз-

ными индексами — константы скорости. При лучшем описании экспериментальных данных моделью (2) делается вывод о механизме хемосорбции или лимитирующем вкладе химических реакций [3], в противоположном случае чаще всего предполагается диффузионный механизм. Одна из причин такого подхода, который нельзя назвать корректным, связана с отсутствием теоретического обоснования кинетического уравнения псевдо-второго порядка: $dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$ и условий его применимости для сорбционных процессов. Другая, возможно, сложилась исторически из-за того, что впервые такая форма уравнения в качестве эмпирического соотношения была предложена для описания кинетики сорбции в процессах, которые интерпретировались как гетерогенные химические реакции [7].

Среди исследований, внесших важный вклад в развитие теоретических представлений об уравнениях псевдо-первого и псевдо-второго порядков следует отметить работы [8, 9], в которых была показана возможность приближенного вывода указанных уравнений с использованием кинетической модели Ленгмюра [10]. Однако эти выводы представляются нам математически громозд-

кими, не позволяющими в полной мере обосновать условия применимости различных моделей, а также противоречащими друг другу в предсказании таких условий. Еще одна проблема состоит в необходимости правильного прочтения классической работы Ленгмюра [10] с учетом современных знаний. Как видно из рассуждений и комментариев выдающегося автора, всякая адсорбция на поверхности различных материалов воспринималась им с позиций науки начала 20 века как “псевдо-химический” или химический процессы. При этом мало кто обращает внимание на то, что сами кинетические и равновесные зависимости, сформулированные в [10], не нуждаются в предположениях о механизме процесса: они получены на основе модели конденсации компонентов на поверхности и их обратного испарения.

Следует полагать, что возможность вывода уравнения псевдо-второго порядка из классической модели Ленгмюра, показанная в работах [8, 9], воспринималась многими исследователями как дополнительное доказательство связи этого уравнения с механизмом хемосорбции. Это было отмечено авторами статьи [11], в которой был проведен анализ работ теоретического характера. В работе [12] этих же авторов было показано что уравнение псевдо-второго порядка может быть применимо к процессам, лимитируемым диффузией в гранулах сорбента. В работах [13, 14] для доказательства отсутствия какой-либо связи между лимитирующим механизмом и видом соответствующих кинетических уравнений нами было взято разностное уравнение первого порядка, применяемое для приближенного описания диффузионных процессов, и показана возможность приближенного вывода из него уравнения псевдо-второго порядка. Было показано, что такой вывод возможен, когда исходное кинетическое уравнение становится нелинейным при одновременном выполнении двух условий: 1) непостоянстве во времени граничной концентрации сорбируемого компонента, характерном для кинетических экспериментов в ограниченном объеме (batch technique); 2) нелинейности равновесной изотермы сорбции.

В настоящей работе продолжено исследование по обоснованию связи уравнения псевдо-второго порядка с известными кинетическими моделями, выявлению особенностей этого уравнения и условий его применимости.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

По аналогии с уравнением кинетики накопления адсорбата из газовой фазы на поверхности адсорбента, изложенным в фундаментальной ра-

боте И. Ленгмюра [10], процесс сорбции из жидкости можно записать следующим образом:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{L,1}c_t(q_\Sigma - q_t) - k_{L,2}q_t, \quad (3)$$

где q_t – текущая концентрация компонента в фазе сорбента, $k_{L,1}$ (время⁻¹ концентрация⁻¹) и $k_{L,2}$ (время⁻¹) – кинетические коэффициенты процессов сорбции и десорбции, q_Σ – максимальное количество “мест”, доступных для сорбируемого компонента в сорбенте, а $(q_\Sigma - q_t)$ – концентрация “свободных” (незанятых) мест, c_t – текущая концентрация компонента в растворе.

При достижении равновесия ($q_t = q_e$, $c_t = c_e$) правая и левая части уравнения (3) становятся равными нулю, что приводит к известному выражению для равновесной изотермы Ленгмюра:

$$q_e = \frac{q_\Sigma(k_{L,1}/k_{L,2})c_e}{1 + A c_e} = \frac{q_\Sigma A c_e}{1 + A c_e},$$

где $A = k_{L,1}/k_{L,2}$ – константа Ленгмюра (с размерностью концентрация⁻¹). Для описания сорбционного процесса до момента достижения равновесия, необходимо решать кинетическое уравнение (3). Если концентрация компонента в растворе в ходе процесса массообмена не меняется и остается равной исходной концентрации, то мы имеем дело с постоянным граничным условием $c_t = c_0 = \text{const}$. С хорошим приближением такое условие может выполняться на практике, например, в динамическом или статическом процессе (в колонне или реакторе) при контакте зерен сорбента совокупного объема ω_V (или массы ω_m) с большим объемом раствора V так, чтобы выполнялось условие:

$$V c_0 \gg \omega q_e, \quad (4)$$

где q_e – равновесная концентрация в сорбенте.

В [13] было показано, что кинетика таких процессов, независимо от типа изотермы, может описываться известным кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t), \quad (5)$$

которое удобнее использовать вместо (3), оно содержит только одну кинетическую константу и имеет простую интегральную форму (1). Заметим, что в формулировки кинетических уравнений (3) и (5) не заложены никакие представления о механизмах: это может быть физическая адсорбция или хемосорбция, лимитируемые как диффузией, так и химической реакцией.

Уравнение (5) впервые было предложено как эмпирическое Лагергеном [15], впоследствии оно было обосновано рядом авторов, включая Глюкауфа и А.Н. Тихонова, при решении динамических диффузионных задач [16, 17].

При невыполнении условия (4), а именно, при проведении кинетического эксперимента в ограниченном объеме, в ходе процесса массообмена концентрация в растворе будет изменяться (уменьшаться со временем), причем из условия материального баланса: $\Delta cV = \Delta q\omega$ следует:

$$c_t = \left(c_0 - \frac{\omega}{V} q_t \right). \quad (6)$$

С учетом этого кинетическое уравнение Ленгмюра (3) для ограниченного объема может быть записано следующим образом:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{L,1}(q_\Sigma - q_t) \left(c_0 - q_t \frac{\omega}{V} \right) - k_{L,2} q_t. \quad (7)$$

Уравнение (7) может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dq_t}{dt} = k_{L,1}[(q_\Sigma - q_e) + (q_e - q_t)] \times \\ \times \left[\left(c_0 - \frac{\omega}{V} q_e \right) + \frac{\omega}{V} (q_e - q_t) \right] - k_{L,2} q_e + k_{L,2} (q_e - q_t). \end{aligned} \quad (8)$$

Кроме того, из уравнения (7) для условий равновесия: $dq_t/dt = 0$, $q_t = q_e$, следует:

$$c_0 - \frac{\omega}{V} q_e = \frac{k_{L,2} q_e}{k_{L,1}(q_\Sigma - q_e)}. \quad (9)$$

После простых преобразований уравнения (8) с учетом (9) получаем:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) + k_2(q_e - q_t)^2, \quad (10)$$

где

$$k_1 = k_{L,1} \left[\frac{q_\Sigma}{A(q_\Sigma - q_e)} + \frac{\omega}{V} (q_\Sigma - q_e) \right], \quad (11)$$

$$k_2 = k_{L,1} \frac{\omega}{V}. \quad (12)$$

Размерности параметров, входящих в соотношения (8)–(12) должны быть согласованы друг с другом. Например, если использовать часто применяемые на практике размерности: q – мг/г; c – г/л (мг/мл); V – л(мл); $(\omega = \omega_m)$ – г; t – с, то константа Ленгмюра A будет иметь размерность л/г (мл/мг) при размерностях соответствующих коэффициентов: $k_{L,1}$ – $\text{с}^{-1}\text{л/г}$ (с^{-1} мл/мг) и $k_{L,2}$ – с^{-1} , а кинетические коэффициенты в уравнении (10) будут иметь размерности: k_1 – с^{-1} и k_2 – с^{-1} г/мг.

Таким образом, из кинетического уравнения Ленгмюра, записанного для ограниченного объема, практически “в одну строчку” мы вывели выражение (10) в виде суммы разностных соотношений псевдо-первого и псевдо-второго порядков с коэффициентами, зависящими от заданных экспериментальных условий и характеристик сорбента. Отличительная особенность сделанных выкладок по сравнению с более громоздкой процедурой, выполненной в [9], заключается в том,

что параметр q_e не исключается из формул для кинетических коэффициентов k_1 и k_2 . Такое исключение представляется бесполезной процедурой, так как в других частях конечного уравнения (10) этот параметр и так присутствует. При необходимости значение q_e всегда можно рассчитать из исходных экспериментальных данных с помощью уравнения (9), если известны значения константы Ленгмюра A и предельной емкости сорбента q_Σ .

В работе [8] впервые была показана возможность приближенного вывода отдельных уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков из кинетического уравнения Ленгмюра. Однако, приведенные математические выкладки весьма громоздки, сделаны с большим количеством допущений и предположений. Вероятно, с этим связан вывод автора [8] о том, что кинетическая модель первого порядка более характерна для больших значений исходной концентрации сорбируемого компонента в растворе, а при малых значениях c_0 кинетическая модель второго порядка становится более приемлемой. Этот вывод представляется нам неправильным, доказательство чего приведено в работах [13, 14].

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ПСЕВДО-ВТОРОГО ПОРЯДКА

В случае строгого вывода уравнения (10), следящего выше, важно определить условия, при которых оно сводится к отдельным уравнениям первого или второго порядков. С формальной математической точки зрения, кажется очевидной тривиальная оценка, сделанная в [9], а именно: при $k_2(q_e - q_t) \gg k_1$ кинетика процесса может приближенно описываться с помощью уравнения псевдо-второго порядка. Такое неравенство, безусловно, требует выполнения более “мягкого” условия: $k_2 q_e \gg k_1$. Однако, большое количество экспериментальных данных свидетельствует о том, что такое условие может не выполняться, но при этом кинетика сорбционного процесса может хорошо описываться уравнением псевдо-второго порядка [6, 14, 18].

Покажем далее, что такая широкая применимость (“всеядность”) модели кинетики псевдо-второго порядка связана с особенностями интегрального уравнения (2), используемого для линеаризации экспериментальных данных, а также с особенностями, связанными с погрешностями кинетических опытов в ограниченном объеме.

1. В отличие от других моделей, в том числе, на основе уравнения первого порядка, область применения которых ограничена областью изменения $q_t(t)$, уравнение (2) с хорошим приближением описывает и равновесную часть, так как из $q_t \approx q_e$ следует: $t/q_t \approx t/q_e$. Для неопытных исследователей

это создает возможность “улучшения” применимости модели кинетики псевдо-второго порядка за счет включения в анализ все большего числа равновесных или близких к равновесию экспериментальных точек.

2. При этом, в отличие, например, от построения экспериментальных зависимостей с использованием соотношения (1), где все точки кинетической кривой одинаково значимы для величины коэффициента корреляции, при построении зависимостей на основе (2) начальные точки почти не играют роли: чем ближе процесс к равновесию, тем большее значение имеет соответствующая точка t/q_t для построения линеаризованной экспериментальной кривой. Величина же параметра $1/k_{II}q_e^2$ (третьей составной части уравнения (2)) несоизмеримо мала по сравнению с такими точками, что будет видно далее на графиках зависимостей $t/q_t = f(t)$.

3. При этом экспериментальные погрешности, допускаемые при проведении кинетических опытов в ограниченном объеме с получением данных, основанных только на измерениях текущей концентрации сорбируемого компонента в растворе, могут быть весьма большими именно для начальных точек кинетической кривой, когда $c_t \approx c_0$. Этот вопрос проанализирован весьма подробно в работах [13, 19], в которых показано, что относительная ошибка определения текущей концентрации компонента в сорбенте q_t , так же как и параметра t/q_t , определяется соотношением:

$$\frac{\Delta q_t}{q_t} \approx \frac{\Delta(t/q_t)}{t/q_t} > 2 \frac{\Delta c}{c} \frac{c_0}{c_0 - c_t},$$

где $\Delta c/c$ – относительная погрешность измерения концентрации компонента в растворе тем или иным аналитическим методом (прибором).

Возвращаясь к проблеме описания кинетического процесса в ограниченном объеме (с изменяющимися граничными условиями) при равновесной изотерме Ленгмюра, отметим, что условие применимости уравнения псевдо-второго порядка: $k_2(q_e - q_t) \gg k_1$, предложенное в [9], носит функциональный характер, его невозможно использовать на практике.

Попробуем найти практически полезное условие. Пусть $k_1 = \alpha k_2 q_e$, где α – некоторое положительное число. Тогда вместо (10) можно записать:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2[\alpha q_e(q_e - q_t) + (q_e - q_t)^2] = \left(\frac{\alpha + 2}{2}\right) q_e^2 + \left[\alpha + 1 - \left(\frac{\alpha + 2}{2}\right)^2\right] q_e^2 - (\alpha + 2)q_e q_t + q_t^2. \quad (13)$$

При выполнении условия:

$$\left|\alpha + 1 - \left(\frac{\alpha + 2}{2}\right)^2\right| \ll \left(\frac{\alpha + 2}{2}\right)^2 \quad (14)$$

вместо (13) можно записать искомое уравнение псевдо-второго порядка:

$$\frac{dq_t}{dt} \approx k_2 \left[\left(\frac{\alpha + 2}{2}\right) q_e - q_t\right]^2 = k_2(q_e^* - q_t)^2. \quad (15)$$

Условие (14) перепишем в виде:

$$\left|\alpha + 1 - \left(\frac{\alpha + 2}{2}\right)^2\right| \leq 0.1 \left(\frac{\alpha + 2}{2}\right)^2, \quad (16)$$

предполагая достаточность различия на один порядок модулей численных значений его левой и правой частей. Неравенство (16) имеет простое решение: $\alpha \leq 0.925$. Таким образом, можно записать первое условие, при котором кинетика сорбционного процесса в ограниченном объеме и при изотерме Ленгмюра вместо полинома (10) с хорошим приближением описывается уравнением псевдо-второго порядка:

$$k_1 \leq 0.9 k_2 q_e. \quad (17)$$

Покажем теперь, что приближенное описание выражения (10) с помощью уравнения псевдо-второго порядка может быть сделано (вопреки мнению авторов [9]) и при другом условии:

$$k_2 q_e \ll k_1. \quad (18)$$

Проинтегрируем уравнение (10), сведя его к выражению для табличного интеграла:

$$-\int_0^{q_t} \frac{d(q_e - q_t)}{[k_1 + k_2(q_e - q_t)](q_e - q_t)} = -\frac{1}{k_1} \ln \left| \frac{(k_2 q_e + k_1)(q_e - q_t)}{[k_2(q_e - q_t) + k_1]q_e} \right| = t.$$

Преобразуем и получим решение в виде:

$$q_t = q_e \frac{(k_2 q_e + k_1)[1 - \exp(-k_1 t)]}{[k_2 q_e [1 - \exp(-k_1 t)] + k_1]}. \quad (19)$$

При $k_2 q_e \ll k_1$ уравнение (19) сводится к соотношению: $q_t \approx q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$ – интегральному выражению для уравнения псевдо-первого порядка (5). Используя такое приближение, представим соотношение для q_t в виде суммы отдельных интегральных кинетических уравнений:

$$q_t = q_{t,I} + q_{t,II} \approx \left[q_e [1 - \exp(-k_1 t)] - \frac{(q_e - q_{e,I})^2 k_2 t}{1 + (q_e - q_{e,I}) k_2 t} \right] + \frac{q_{e,II}^2 k_2 t}{1 + q_{e,II} k_2 t}, \quad (20)$$

где $q_e - q_{e,1} = q_{e,II}$, а $q_{t,II} = q_{e,II}^2 k_2 t / [1 + q_{e,II} k_2 t]$ результат интегрирования уравнения псевдо-второго порядка: $dq_{t,II}/dt = k_2(q_{e,II} - q_t)^2$.

Заметим, что разделение функции q_t на $q_{t,I}$ и $q_{t,II}$ можно сделать бесконечно большим количеством способов при разном соотношении величин $q_{e,1}$ и $q_{e,II}$.

Рассмотрим отдельные части соотношения (20) для разных интервалов времени кинетического процесса. В интервале $0 < t \ll 1/(q_e - q_{e,1})k^2$ часть, находящаяся в квадратных скобках, сводится к выражению:

$$\begin{aligned} q_{t,I} &\approx q_e[1 - \exp(-k_1 t)] - (q_e - q_{e,1})^2 k_2 t \approx \\ &\approx q_e[1 - \exp(-k_1 t)] - (q_e - q_{e,1}) \times \\ &\times \{1 - \exp[-k_2(q_e - q_{e,1})t]\} \end{aligned} \quad (21)$$

(с учетом того, что $\exp(-x) \approx 1 - x$ при $x \ll 1$).

Из (21) можно оценить характерное время $t_{1/2}$ первого из двух кинетических процессов, составляющих сумму (20):

$$\begin{aligned} \frac{q_{e,1}}{2} &= q_e[1 - \exp(-k_1 t_{1/2})] - (q_e - q_{e,1}) \times \\ &\times \{1 - \exp[-k_2(q_e - q_{e,1})t_{1/2}]\} > \end{aligned} \quad (22)$$

$$> q_e[1 - \exp(-k_1 t_{1/2})] - (q_e - q_{e,1})[1 - \exp(-k_1 t_{1/2})].$$

Отсюда следует для $q_{t,I}$: $t_{1/2}|_{q_{t,I}} < -\ln(1/2)/k_1$ или $t_{1/2}|_{q_{t,I}} < 0.693/k_1$.

Характерное время второго кинетического процесса – последней части соотношения (20), описываемой уравнением псевдо-второго порядка, легко находится в виде: $t_{1/2}|_{q_{t,II}} = 1/(q_{e,II} k_1)$.

Очевидно, что для принятого условия ($k_2 q_e \ll k_1$): $t_{1/2}|_{q_{t,I}} \ll t_{1/2}|_{q_{t,II}}$.

Для упрощения дальнейшего анализа будем считать, что, начиная с какого-то момента времени, превышающего характерное время для первого кинетического процесса: $t > t_{1/2}|_{q_{t,I}}$, например, начиная с момента: $t \geq 1/k_1$, выполняется приближенное равенство (все более точное по мере увеличения времени): $q_{t,I} \approx q_{e,1}$. Тогда можно записать:

$$\begin{aligned} q_t &= q_{t,I} + q_{t,II} \approx q_{e,1} + \frac{q_{e,II}^2 k_2 t}{1 + q_{e,II} k_2 t} = \\ &= \frac{q_{e,1} + q_{e,1} q_{e,II} k_2 t + q_{e,II}^2 k_2 t}{1 + q_{e,II} k_2 t}. \end{aligned} \quad (23)$$

Возвращаясь к всевозможным способам разделения функции q_t на $q_{t,I}$ и $q_{t,II}$, выберем такое разделение, которое соответствует условию:

$$q_{e,1} \ll q_{e,II}^2 k_2 / k_1. \quad (24)$$

В соответствии с (24), в числителе последнего члена уравнения (21) можно пренебречь слагаемым $q_{e,1}$, имея ввиду, что такое приближение имеет максимальную погрешность в выбранный начальный момент времени $t = 1/k_1$. Тогда, помножив на t обратные величины крайних левой и правой частей соотношения (23), его можно преобразовать к виду:

$$\frac{t}{q_t} \approx \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e q_{e,II}}, \quad (25)$$

что с учетом выбранных условий (18) и (24) совпадает с видом уравнения (2).

Завершая эту часть анализа, рассмотрим правомерность сделанного выше приближения: $q_{t,I} \approx q_{e,1}$. Максимальную теоретическую погрешность в начальной точке $t = 1/k_1$ по аналогии с преобразованием в (22) можно оценить как:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta q}{q} &= \frac{q_{e,1} - q_{t,I}|_{1/k_1}}{q_{e,1}} < \\ < \frac{q_{e,1} - q_{e,1}[1 - \exp(-1)]}{q_{e,1}} \approx 0.37. \end{aligned}$$

Максимальная экспериментальная погрешность в этой же точке при средней относительной ошибке определения концентрации в растворе в 5%:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta q}{q} &> \frac{0.1c_0}{c_0 - c_t} = 0.1 \left(\frac{c_e + q_e \frac{\omega}{V}}{q_t \frac{\omega}{V}} \right) \approx \\ &\approx 0.1 \left[\frac{Vq_e}{\omega A(q_\Sigma - q_e)} + q_e \right] \approx \\ &\approx 0.1 \left[\frac{V}{\frac{\omega A(q_\Sigma - q_e)}{k_2 q_{e,II}} + 1} \right] \gg 0.1 \end{aligned}$$

при значении знаменателя $k_2 q_{e,II} / k_1 \ll 1$.

Таким образом, сделанные предположения находятся в рамках возможных экспериментальных погрешностей в кинетическом эксперименте в ограниченном объеме.

На рис. 1 показаны линеаризованные зависимости t/q_t от времени, соответствующие модели псевдо-второго порядка, для суммарного кинетического процесса, а также его составляющих. Также схематично показано изменение со временем погрешности такого приближения в сравне-

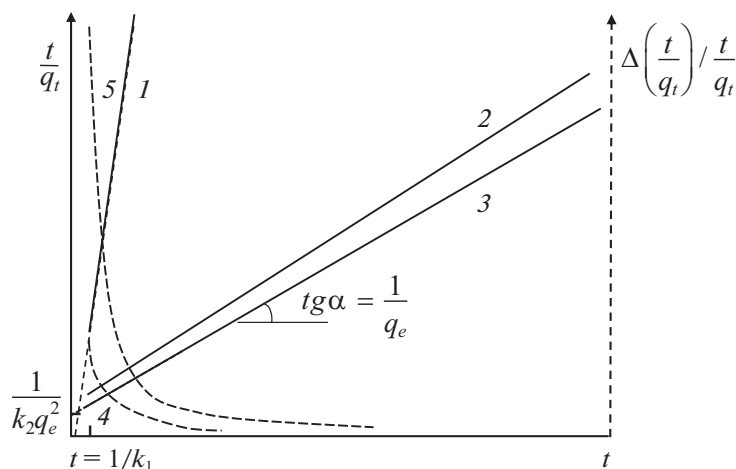


Рис. 1. Интегральные кинетические зависимости: $t/q_{t,I} = t/q_{e,I}$ (1) и $t/q_{t,II} = t/q_{e,II} + 1/(k_2 q_{e,II}^2)$ (2) и зависимость: $t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 q_{e,II}^2)$ (3) для суммарного кинетического процесса: $q_t \approx q_{t,I} + q_{t,II}$ при $t \geq 1/k_1$. Изменение во времени теоретической (4) и экспериментальной погрешностей (5) (штриховые линии, отнесенные к правой оси ординат).

нии с возможной экспериментальной погрешностью.

Проведенный анализ показывает, что при выполнении условий (17) и (18) кинетический процесс, моделируемый уравнением Ленгмюра для ограниченного объема, может быть приближенно описан уравнением псевдо-второго порядка. Для практических целей вместо (18) можно использовать соотношение: $k_2 q_e \leq 0.1 k_1$. Заметим также, что в ходе всех рассуждений и математических выкладок мы не делали связанных с этими выкладками предположений о механизме сорбционного процесса и о лимитирующих кинетических стадиях.

Таким образом, в рамках проблемы обоснования уравнения псевдо-второго порядка для описания сорбционных процессов показан вариант простого преобразования кинетической модели Ленгмюра, записанной для ограниченного объема с переменной граничной концентрацией компонента, в полиномиальное соотношение: $dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) + k_2(q_e - q_t)^2$. При соблюдении условий: $k_1 \leq 0.9 k_2 q_e$ или $k_2 q_e \leq 0.1 k_1$ указанное соотношение с хорошим приближением сводится к уравнению псевдо-второго порядка. Возможность использования этого уравнения не связана с кинетическим механизмом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ho Y.S., McKay G. // Chem. Eng. J. 1998. V. 70. P. 115.
2. Ho Y.S., McKay G. // Water Res. 2000. V. 34. P. 735.
3. Simonin J.-P. // Chem. Eng. J. 2016. V. 300. P. 254.
4. Largitte L., Pasquier R. // Chem. Eng. Res. Design. 2016. V. 109. P. 495.
5. Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Maghat H. // Karbala Int. J. Modern Sci. 2018. V. 4. P. 244.
6. Das S., Dash S.K., Parida K.M. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 2532.
7. Blanchard G., Maunaye M., Martin G. // Water Res. 1984. V. 18, № 12. P. 1501.
8. Azizian S. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 276. P. 47.
9. Liu Y., Shen L. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 11625.
10. Langmuir I. // J Am Chem Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
11. Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2009. V. 152. P. 2.
12. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. // Adsorption. 2013. V. 19. P. 1055.
13. Хамизов П.Х., Свешникова Д.А., Кучерова Е.А., Сняева Л.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1451.
14. Хамизов П.Х., Свешникова Д.А., Кучерова Е.А., Сняева Л.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1619.
15. Lagergren S. // Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. 1898. V. 24. P. 1.
16. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 7186.
17. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A. // Ibid. 2003. V. 19. P. 10852.
18. Haerifar M., Azizian S. // Chem. Eng. J. 2013. V. 215–216. P. 65.
19. Свешникова Д.А., Хамизов П.Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 6. С. 991.