

文章编号:1671-6833(2011)01-0038-05

基于元胞自动机的固液吸附动力学模型研究

李红萍^{1,2}, 刘国际¹, 李延升³, 雒廷亮¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州, 450001; 2. 三门峡市环境监测站, 河南 三门峡, 472000;
3. 许昌学院 化学化工学院, 河南 许昌, 461000)

摘要: 根据固液吸附机理和元胞自动机的特征, 建立生物质吸附动力学的元胞自动机模型, 以数字矩阵为表现形式, 以 matlab 为开发工具实现模型的可视化编程, 并进行了仿真实验. 结果表明, 该模型能够形象地描述固-液吸附的演化行为, 实现了生物质吸附剂对亚甲基蓝吸附过程的动态可视化模拟, 演化动力学符合拟二级动力学方程. 通过对所建模型的应用分析, 为固液吸附系统建模、仿真提供了新思路.

关键词: 元胞自动机; 固液吸附; 动力学; 仿真

中图分类号: X703; TP11

文献标志码: A

0 引言

固液界面吸附 (Adsorption at the Solid-liquid), 也称固体自溶液中的吸附、溶液吸附或液相吸附. 液相吸附应用十分广泛, 如染色、脱色、原水和废水处理、饮料的净化、液相中某些组分的分离和提纯等^[1]. 由于固液界面吸附涉及吸附剂、吸附质、溶剂及各种外界因素的复杂关系, 因此远比固气界面吸附复杂得多, 液相吸附的理论研究也相对滞后, 大多是沿袭气体吸附的理论模型适当地进行经验性修正, 所得某些参数物理意义并不十分清楚. 目前, 研究水处理过程中固-液吸附模型的文献多是采用传统的数学分析方法^[2-5], 有关的方程式及其求解过程复杂冗长, 未能描绘出固液界面吸附系统的复杂特征, 不能实现废水处理中液相吸附过程的可视化, 限制了人们对吸附脱色机理的深入研究, 尤其在动态模拟能力、动力学特征、可视化方面都存在一些不可避免的缺陷, 不方便控制和应用, 而这些缺陷正是元胞自动机的优势所在.

元胞自动机 (Cellular Automaton, 简称 CA), 也有人译为细胞自动机、点格自动机、分子自动机或单元自动机, CA 是散布在规则格网 (Lattice Grid) 中的每一元胞 (Cell) 取有限的离散状态, 遵

循同样的作用规则, 依据一定的局部规则同步更新, 在离散的时间维上演化的动力学系统^[6]. 大量元胞通过简单的相互作用而构成动态系统的演化, 整个元胞空间则表现为在离散的时间、离散的空间上的变化, 通过简单的局部演化规则, 逼真地模拟复杂的现象^[7-9]. 正是由于 CA 具有利用简单的、局部规则的和离散的方法描述复杂的、全局的、连续的能力, 使得它能够对复杂的动态系统建模, 为众多的物理、化学、生物系统提供简单的模型, 因此, 近年来人们对 CA 的研究越来越受到关注.

笔者以适宜于复杂系统建模的元胞自动机作为研究工具, 通过“矩阵实验室 (MATLAB)”编写演化程序, 从物理学的角度分析、仿真模拟固液吸附过程, 建立了固液界面吸附的元胞自动机模型 (ASLCAM), 并以生物质吸附剂对染料废水中亚甲基蓝的吸附动力学过程为实例进行佐证.

1 固液界面的吸附机理

固体表面与液体接触时, 固液界面能有自发减小的趋势, 液体中的一种或多种组分可在固液界面富集, 同时降低界面能而被吸附去除. 吸附现象发生时, 固体表面不是被溶质占据, 就是被溶剂占据而不能有空白部分, 各组分之间的竞争作用

收稿日期: 2010-08-27; 修订日期: 2010-10-01

基金项目: 河南省重点科技攻关项目 (082102363101); 河南省教育厅科技攻关资助项目 (2008A11018)

作者简介: 李红萍 (1967-), 女, 河南孟州人, 教授级高工, 博士生, 主要从事固体废物综合利用及废水处理技术研究. 通讯联系人: 刘国际 (1964-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: guojiliu@zzu.edu.cn.

是不可避免的,吸附剂、溶质(吸附质)和溶剂之间相互作用,同时又与温度、压力、溶解度等因素相关,关系错综复杂。

一般在固液吸附平衡的动力学实验中,采用密封振荡平衡多瓶法,即将预处理过的固体吸附剂和已知浓度的溶液加入一系列可密封的容器中,恒温振荡一定时间直至达到吸附平衡,分别分析吸附前后溶液的浓度变化,得到相应的吸附动力学参数。吸附可分为两个阶段:初始较短时间内快速吸附阶段和随后的慢速吸附过程。

吸附剂在流体中的吸附速度大体上可以分为以下3种,其中最慢的起控制作用^[10]:

①吸附质扩散到吸附剂颗粒周围流体界膜表面的迁移速度;

②吸附剂颗粒界膜内被吸附组分的扩散速度;

③吸附剂内部表面上的吸附反应速度。

对于生物质吸附体系而言,第③种速度是很快,故它的影响可以忽略不计。显然,恒温搅拌状态下,第①种速度较第②种速度要快得多,因此,吸附剂颗粒界膜内被吸附组分的扩散速度是吸附过程的控制步骤,笔者即以此为固液扩散控制步骤进行研究。

2 元胞自动机建模

2.1 模型假设和限制条件

根据吸附机理和其动力学行为特征,基于对实际固液吸附复杂系统的简化考虑,给出模型的边界限制条件如下:

(1) 吸附剂为球形颗粒^[11],半径为 R ,如图1所示;

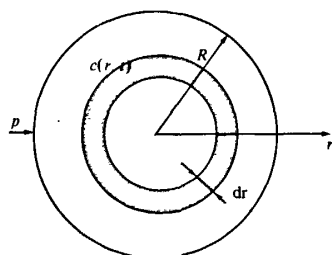


图1 吸附剂颗粒的物理模型

Fig.1 Physical model of absorption granules

(2) 颗粒外表面压力 P 在扩散过程中保持不变;

(3) 颗粒内部温度 T 分布均匀,且在吸附扩散过程中保持不变;扩散系数在某一瞬时沿径向

r 保持不变;

(4) 颗粒内外部多孔结构均匀稳定,吸附质在颗粒内均匀分布,外表面的吸附质浓度随吸附时间 t 变化,忽略吸附过程③所消耗的时间;

(5) 在达到吸附平衡之前,吸附速度大于解吸附速度,可认为吸附质 A 扩散到吸附剂 B 表面后,即以 p 的概率发生吸附,吸附所消耗的时间忽略不计;

(6) 只考虑吸附体系中的相对运动,即认为吸附剂 B 不动,吸附质 A 在搅拌的作用下不断运动,直到被吸附为止;

(7) 认为吸附剂 B 在分散介质中与水分子结合表面形成界膜,忽略吸附剂溶胀的影响;

(8) 达到吸附平衡时,吸附速度等于解吸速度,宏观上看,吸附过程已到尾声。

2.2 ASLCAM 的结构设计

在密封的恒温振荡吸附体系中,混合液的组成是均匀一致的,溶液浓度随吸附反应时间而变化,振荡提供的反应推动力足以克服界膜的扩散阻力,因此可以利用二维 CA 描绘反应容器中任一吸附剂颗粒随时间的演化过程,即可模拟体系的固液吸附过程。

该元胞自动机由元胞、元胞空间、邻居及局部规则四部分组成。以元胞 0 代表分散介质(溶剂),元胞 1 代表吸附质分子,元胞 2 代表吸附剂的吸附位,元胞 3 代表吸附了吸附质的吸附位,共有四类元胞。

2.3 ASLCAM 的演化规则

本模型的演化规则是根据固液吸附机理和溶液浓度变化的动力学行为而设计。演化规则具有局限性,模型中每个元胞的演化均依赖于相邻的元胞状态。在任一离散时刻,元胞空间中的所有元胞同时依据规则并行演化。

联系模型的假设,本元胞自动机的演化规则是:

- (1) 元胞 1 扩散到元胞 2 周围;
- (2) 扩散到元胞 2 周围的元胞 1 以概率 p 演化为元胞 0,同时该元胞 2 演化为元胞 3;
- (3) 达到吸附平衡时,吸附速度等于解吸速度,宏观上看,吸附过程已到尾声。

就二维体系而言,元胞 1 的上、下、左、右四个邻居中,如果有一个为元胞 2,则该演化过程即有可能发生。左上、左下、右上、右下四个邻居与元胞 1 的接触部分只有一个点,无须考虑其对演化的影响。

3 仿真实验结果与分析

3.1 CA 仿真实验

不失一般性,以 150×100 的二维面域代表吸附体系,以数字矩阵作为其表现形式,利用 matlab 编程软件编写该元胞自动机的演化程序. 其中: c_0 为吸附质的初始浓度, φ 为吸附剂的孔隙率, w 为吸附剂的投加量(以占溶液体积的总量比例表示), p 为演化概率, k 为演化次数(对应吸附时间 t), 元胞 0、1、2、3 的数量为 m_0 、 m_1 、 m_2 、 m_3 , 且 m_0 、 m_1 、 m_2 、 m_3 及 k 均为变量. 吸附过程的表现形式为元胞 1 演化为元胞 0, 同时元胞 2 演化为元胞 3 的过程, 该过程即为整个元胞自动机的演化.

初始时刻 $t = 0$ 时, $k = 0$, 取 $c_0 = 1.0\%$ 、 $\varphi = 40\%$ 、 $w = 0.4\%$, 假设 $p = 20\%$, 认为 m_3 的数量占初始元胞 1 的数量的 90% 时, 即吸附总量占 90% 时体系吸附达到平衡, 演化过程结束. 令平衡时的 m_3 值为 $m_{3,\infty}$. 运行程序得到元胞自动机演化图, 见图 2.

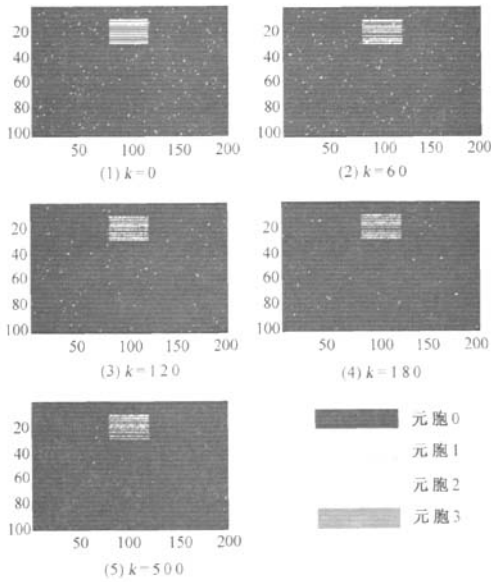


图 2 固-液吸附元胞自动机演化图

Fig.2 The evolvement sketches of cellular automata for adsorption process of solid vs. liquid

3.2 仿真实验结果分析

由图 2 可以看出, (1) $k = 0$ 为演化的初始状态, 随着演化次数的不断增加, 从 (2) 到 (5) 体系中代表元胞 1 的数量 m_1 逐渐减少, 同时吸附剂上元胞 3 的数量逐渐增加, 生动形象地描绘出固液吸附的全过程. 显然, 任一时刻 t 时, m_3 的演化率

与 m_1 的转化率相等, 亦即对应吸附体系中吸附质脱除率与吸附剂吸附率相同. 运行程序, 即可得 $m_3/m_{3,\infty}$ 随 k 演化的动力学曲线, 见图 3.

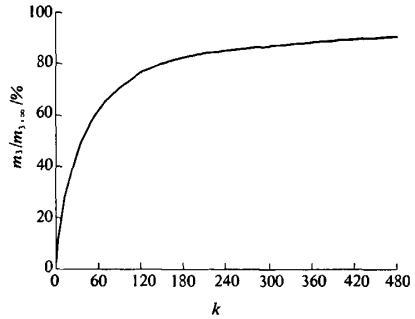


图 3 $m_3/m_{3,\infty} \sim k$ 的演化曲线图

Fig.3 The evolution graph of $m_3/m_{3,\infty} \sim k$

如图 2、图 3 所示, 在初始阶段随着演化次数 k 的增大 m_3 迅速增大, 而后增速逐渐缓慢, 直至接近平衡时趋稳; 与 m_1 先迅速减小而后缓慢减小的变化趋势正好相反.

设该吸附演化过程的拟动力学级数为 n , 反应速率常数为 K_c , 对 $m_3/m_{3,\infty} \sim k$ 数据进行动力学拟合分析, 则

$$dm_3/dk = K_c(m_{3,\infty} - m_3)^n \quad (2)$$

对式 (2) 分离变量, 积分, 得当 $n = 1$ 时,

$$m_3 = m_{3,\infty} (1 - e^{-K_c k}) \quad (3)$$

当 $n \neq 1$ 时,

$$m_3^{1-n} - (m_{3,\infty} - m_3)^{1-n} = K_c k (1 - n) \quad (4)$$

分别取 $n = 1, 2$, 对图 3 中的 $m_3 - k$ 数据进行拟合, 得到 K_c 值及拟合度 R^2 , 见表 1.

表 1 不同 n 时, $K_c \sim k$ 拟合结果

Tab.1 The results of fitting $K_c \sim k$ at different n

n	m_3	K_c	R^2
1	$m_3 = m_{3,\infty} (1 - e^{-K_c k})$	6.5×10^{-4}	0.9266
2.0	$m_3^{1-n} - (m_{3,\infty} - m_3)^{1-n} = K_c k (1 - n)$	1.1×10^{-5}	0.9977

从表 1 可以看出, $n = 2$ 时, 拟合度接近 1.0, 因此, 拟二级动力学方程可以较好的描述该吸附过程的动力学行为.

4 实例分析与仿真

以林业废弃物松针落叶对染料废水中的亚甲基蓝 (MB) 的吸附体系为例, 利用 ASLCAM 对其吸附动力学进行模拟仿真和分析.

4.1 吸附实例^[12-13]

在选定的温度下, 在一系列 100 mL 锥形瓶中, 分别加入 50.0 mL 初始浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

的 MB 溶液和用量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸附剂,以 $135 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速震荡吸附,采用多瓶法分别于不同的吸附时间间隔取样,吸取离心上清液,于 MB 最大吸收波长 665 nm 下测定吸光度,根据标准曲线计算溶液中染料浓度和吸附量. 吸附量 q , 吸附率 p 分别按下式计算

$$q = V(c_0 - c) \times 10^{-3} / m \quad (5)$$

$$p = (c_0 - c) / c_0 \times 100 \quad (6)$$

式(5)中, q 为单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为 MB 初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为 t 时刻溶液中 MB 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂投加量, g ; p 为去除率, $\%$. 均与元胞自动机参数关联. 以实验所得 MB 吸附数据 q , p 对吸附时间 t 作图, 见图 4.

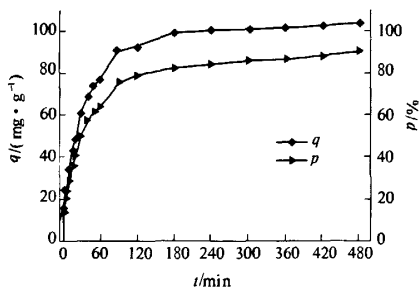


图 4 松针吸附水中亚甲基蓝的实验数据

Fig. 4 The curve of pine needle absorption MB

4.2 吸附动力学拟合分析

由图 3 与图 4 比较可以看出,松针吸附亚甲基蓝的动力学数据曲线与程序拟合得到的曲线相似.

设该吸附过程的拟动力学的级数为 n , 反应速率常数为 K , 分别取 $n = 1, 2$, 对图 3 中的 $p-t$ 数据拟合, 得到的 K 值及拟合度 R^2 见表 2. 表 2 中 t 为吸附时间, min ; q_{∞} 为平衡吸附量, $106 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 2 不同的 n 时, $q-t$ 拟合结果

Tab. 2 The results of fitting $q-t$ at different n

n	吸附动力学方程	K	R^2
1	$q = q_{\infty} (1 - e^{-Kt})$	2.5×10^{-2}	0.9823
2.0	$q = Ktq_{\infty}^2 / (1 + Ktq_{\infty})$	5.29×10^{-4}	0.9978

由表 2、图 5、图 6 可以看出, $n = 2$ 时, 即拟二级动力学方程对实验数据拟合度接近 1.0, 拟合较好. 因此该吸附过程符合拟二级动力学. 这一点与元胞自动机的结论一致, 因此本文的元胞自动机模拟是成功的.

作为一个新兴的研究方法, 元胞自动机的演化

规则和重要参数是根据生物质吸附过程的有关动力学参数而设计的演化模型. 因此对于其它吸附体系, 同样可以通过输入相应的实际参数, 运行元胞自动机程序也可以得到直观、快速地演化结果.

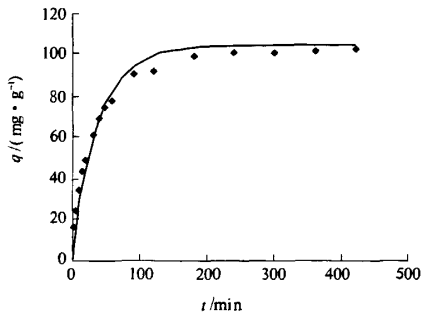


图 5 拟一级动力学方程拟合曲线

Fig. 5 The fitting - curve of pseudo - first - order kinetics equation

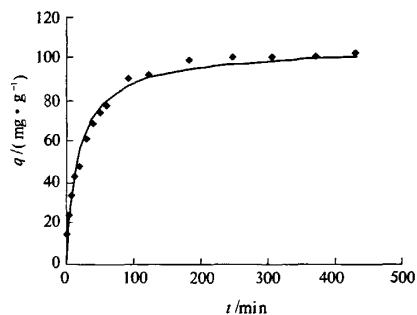


图 6 拟二级动力学方程拟合曲线

Fig. 6 The fitting-curve of pseudo-second-order kinetics equation

4 结论

笔者以元胞自动机为研究手段, 数字矩阵作为其表现形式, 利用 matlab 可视化编程得到吸附动力学方程, 并且生动、形象地模拟了固-液吸附过程; 利用 CA 模型对生物质吸附过程进行了仿真模拟. 结果表明: 吸附过程属于拟二级动力学反应, 与松针对亚甲基蓝的吸附实验结论一致. 对于其它的固液吸附体系, 也可以通过设定相应的参数, 规定相应的演化规则, 模拟其过程.

笔者为吸附模拟领域的研究提供了一种新的模拟研究方法, 通过理论分析得到有关的元胞自动机参数, 使元胞自动机模拟上升到更高的理论层次.

参考文献:

[1] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出

- 版社,2005.173-175.
- [2] 谢云霞.多重分形表面的吸附模型[J].四川理工学院学报:自然科学版,2006,19(3):107-110.
- [3] 桑华俭,俞文正,陈丹,等.粉末活性炭对水中五氯酚的吸附效果研究及模型建立[J].电力建设,2009,30(10):62-66.
- [4] LAZIC V, BARBINI R, COLAO F, et al. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001,56(29):807-820.
- [5] KOWALCZUK P, COOPER W J, WHITEHEAD R F, et al. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Relationships between fluorescence and its components, absorption coefficients and organic carbon concentrations [J]. Marine Chemistry, 2010, 118(30):22-36.
- [6] 王鹏,杨明,靳桢.细胞自动机及 MATLAB 仿真[J].中北大学学报:自然科学版:2006,27(5):388-391.
- [7] WOLFRAM S. A new kind of science [M]. Wolfram media, Inc. 2002, 1-50.
- [8] CHOPARD B, DROZ M 著.物理系统的元胞自动机模拟[M].祝玉学,赵学龙译.北京:清华大学出版社,2003:1-47.
- [9] 于乃功,阮晓刚.细胞自动机及其在菌体生长建模仿真中的应用[J].系统仿真学报,2004,16(12):2651-2654.
- [10] 北川浩,铃木谦一郎著.吸附的基础与设计[M].鹿政理译.北京:化学工业出版社,1983.48-55.
- [11] 徐敬玉,王勤,陈光明.多孔颗粒吸附速度机理的研究[J].太阳能学报,2006,27(10):1049-1053.
- [12] 李红萍,韩秀丽,刘国际.气体膨胀液体处理松针落叶对水体中亚甲基蓝的吸附研究[J].高校化学工程学报,2010,24(6):1059-1064.
- [13] 叶勇,杨俊亮,刘艳红,等.偏端霉素衍生物与 DNA 相互作用的圆二色谱测定[J].郑州大学学报:医学版,2009,44(6):1161-1163.

Study on the model of solid-liquid adsorption kinetics based on cellular automata

LI Hong-ping^{1,2}, LIU Guo-ji^{1*}, LI Yan-sheng³, LUO Ting-liang¹

(1. School of Chemical Engineering & Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Sanmenxia Environmental Monitoring Station, Sanmenxia 472000, China; 3. School of Chemistry & Chemical Engineering, Xuchang College, Xuchang 461000, China)

Abstract: According to mechanism of solid-liquid adsorption processes and the characteristics of cellular automata (CA), the model for biomass adsorption kinetics was constructed. The visual programming of this CA model was actualized using matlab and digital matrix. Simulations were made with practical parameters. The experiment results show that the CA simulation model well describes the evolution behavior of the solid-liquid adsorption processes. The CA model simulates adsorption processes for biosorption of methylene blue dynamically and visually, the adsorption kinetics was best described by the mimetic-second order rate equation. The application of this model was analyzed and the new mean was offered for similar solid-liquid adsorption systems.

Key words: cellular automata; solid-liquid adsorption; kinetics; simulation