

# 固-液反应体系 $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 内化学振荡的动力学模型<sup>\*</sup>

吴平霄<sup>1</sup> 吴金平<sup>2</sup> 李才伟<sup>3</sup> 杨问华<sup>2</sup>

WU PingXiao, WU JinPing, LI CaiWei and YANG WenHua

1. 华南理工大学环境科学与工程系, 广州 510640; 2. 中国地质大学应用化学系, 武汉 430074;

3. 中山大学计算机科学系, 广州 510275.

1. Department of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. Department of Computer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China.

1999-06-06 收稿, 2000-06-18 改回.

Wu PX, Wu JP, Li CW and Yang WH. 2001. The dynamical model of chemical oscillation in  $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  solid-liquid reaction system. *Acta Petrologica Sinica*, 17(4):669-672

**Abstract** This study is based on the physical chemistry elementary principle to propose that the surface adsorption catalytic mechanism of HF is the key to dissolving oscillation of  $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  solid-liquid reaction system. Meanwhile a dynamical model of this system is proposed in order to study its non-linear dynamical genesis. Although this mathematical model is based on CSTR reaction apparatus, it is applicable to the foliate flow reaction apparatus also.

**Key words** Solid-liquid reaction system, Chemical oscillation, Dynamical model, Hopf branch

**摘要** 本文根据物理化学基本原理, 提出 HF 的表面吸附催化机制对于  $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  固-液反应体系溶解振荡起着关键性作用。同时建立了该体系的动力学模型, 研究其振荡现象的非线性动力学起因。虽然这一数学模型是基于 CSTR 反应器为对象而建立的, 不过其基本的结论对叠层式流动反应器的情况也是适用的。

**关键词** 固-液反应体系; 化学振荡; 动力学模型; Hopf 分叉

**中图分类号** P574

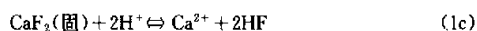
张荣华等(1991)曾报道了  $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  固-液反应体系内的化学振荡现象, 本文将建立该体系的动力学模型, 以研究其振荡现象的非线性动力学起因。

## 1 $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的固-液界面溶解反应机理模型

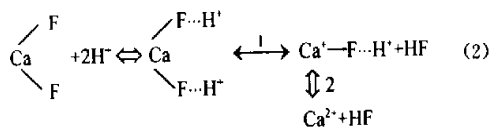
$\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  体系溶解反应式可写成:



总反应式为:



但上述反应不应是真实的反应步骤或机理。这是因为溶液为酸性, 其  $\text{H}^+$  浓度较高, 而 HF 为弱酸, 因而  $\text{CaF}_2$  中的氟主要不是直接以  $\text{F}^-$  的形式从固体表面溶解而进入液相中, 而可能的主要反应步骤应为:



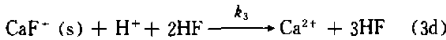
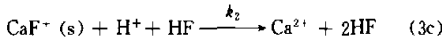
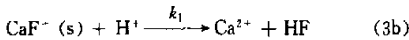
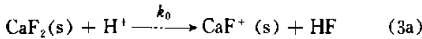
\* 本文为国家自然科学基金重点项目(编号:49633120)和国家自然科学基金(编号:49070079)成果之一。

第一作者简介: 吴平霄, 男, 1969年生, 博士后, 副教授, 矿物学专业。

其中第①步应是快溶解步骤,而第②步则应是慢步骤,因为在第②步中Ca<sup>+</sup>上存在一个净的正电荷,它将吸引Ca<sup>+</sup>与F<sup>-</sup>间的成键电子对,而使得Ca<sup>+</sup>-F<sup>-</sup>·H<sup>+</sup>难于形成Ca<sup>2+</sup>+HF。由于第①步快第②步慢,这样在固相附近的溶液中就会HF过剩(相对于溶液中的Ca<sup>2+</sup>),而在固相表面则有钙元素过剩,根据固体在溶液中的吸附理论易知,这时在固相表面将主要吸附HF,其主要形式应为:



这种吸附将有利于分散Ca<sup>+</sup>-F<sup>-</sup>上的正电荷,从而有利于Ca<sup>+</sup>-F<sup>-</sup>·H<sup>+</sup>形成Ca<sup>2+</sup>+HF,即被吸附的HF对CaF<sup>+</sup>的溶液具有催化作用,并且这种催化作用随着吸附HF分子数目的增加而增强。若溶解过程处于离平衡足够远的非平衡态,则综上所述,CaF(s)溶解的界面反应历程可表成:



其中k<sub>i</sub>(i=0,1,2,3)为溶解反应速率常数,且根据前面的讨论应有k<sub>1</sub><k<sub>2</sub><k<sub>3</sub><k<sub>0</sub>。

## 2 溶解反应系统动力学数学模型及其分析

设CaF<sub>2</sub>(s)晶体总的表面积为S,并且在下面所讨论的时间范围可以看作一常数,若CaF<sup>+</sup>(s)在晶体表面所占的分数为θ,则CaF<sub>2</sub>(s)在晶体表面所占的分数为(1-θ)。在固-液界面层中H<sup>+</sup>和HF的浓度分别用x、y来表示,在对流边界层δ以外的H<sup>+</sup>和HF的浓度用x<sub>∞</sub>、y<sub>∞</sub>表示。并且假定溶液对流速度足够强,其扩散边界层的特征厚度和对流边界层的厚度δ相当。于是,可以得到描述界面层中固液两相组成随时间演化的方程:

$$\frac{dx}{dt} = -k_0s(1-\theta)x - k_1s\theta x - k_2s\theta xy - k_3s\theta xy^2 + D_1 \frac{x_\infty - x}{\delta} \quad (4a)$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_0s(1-\theta)x + k_1s\theta x + k_2s\theta xy + k_3s\theta xy^2 + D_2 \frac{y_\infty - y}{\delta} \quad (4b)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_0s(1-\theta)x + k_1s\theta x + k_2s\theta xy$$

$$k_3s\theta xy^2 \quad (4c)$$

其中D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>分别为H<sup>+</sup>和HF在溶液中的扩散系数。前面的讨论已指出k<sub>0</sub>≫k<sub>i</sub>(i=1,2,3),这意味着一旦Ca<sup>+</sup>F<sup>-</sup>(s)·H<sup>+</sup>溶解,而在表面出现新的CaF<sub>2</sub>(s),CaF<sub>2</sub>(s)立刻就会失去一个F<sup>-</sup>而再次在表面形成Ca<sup>+</sup>F(s)。于是应有 $\frac{d\theta}{dt} \approx 0$ ,这样方程组(4)就成为:

$$\frac{dx}{dt} = -K_1x - K_2xy - K_3xy^2 + \mu_1(x_\infty - x) \quad (5a)$$

$$\frac{dy}{dt} = K_1x + K_2xy + K_3xy^2 + \mu_2(y_\infty - y) \quad (5b)$$

其中已定K<sub>1</sub>=2k<sub>1</sub>sθ、K<sub>2</sub>=2k<sub>2</sub>sθ、K<sub>3</sub>=2k<sub>3</sub>sθ、μ<sub>1</sub>= $\frac{D_1}{\delta}$ 、μ<sub>2</sub>= $\frac{D_2}{\delta}$ 。假定溶解反应是在CSTR反应器中进行,则x<sub>∞</sub>、y<sub>∞</sub>在整个液相是相同的,其随时间的演化应满足如下方程:

$$\frac{dx_\infty}{dt} = -\mu_1(x_\infty - x_0) - \lambda(x_\infty - x_0) \quad (5c)$$

$$\frac{dy_\infty}{dt} = -\mu_2(y_\infty - y_0) - \lambda y_\infty \quad (5d)$$

其中x<sub>0</sub>为由外界输入反应器内的HCl溶液的浓度,λ为溶液在反应器中停留时间的倒数。定义如下标度变量:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{k_3^2}{k_2^2} t & \bar{x} &= \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} x & \bar{y} &= \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} y & \bar{x}_\infty &= \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} x_\infty \\ \bar{y}_\infty &= \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} y_\infty & y_0 &= \sqrt{\frac{K_2}{K_3}} y_0 & a_1 &= \frac{K_1 K_2}{K_3^2} & a_2 &= \left(\frac{K_2}{K_3}\right)^{\frac{3}{2}} \\ \bar{\mu}_i &= \mu_i \frac{K_2}{K_3} & (i=1,2) & & \bar{\lambda} &= \lambda \frac{K_2}{K_3} \end{aligned} \quad (6)$$

将以上标度变量代入方程组(5)并将 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 、 $\bar{x}_\infty$ 、 $\bar{y}_\infty$ 、 $\bar{\mu}_i$ 、 $\bar{\lambda}$ 、 $\bar{y}_0$ 仍记作x、y、x<sub>∞</sub>、y<sub>∞</sub>、μ<sub>i</sub>、λ、y<sub>0</sub>得:

$$\frac{dx}{dt} = -a_1x - a_2xy - xy^2 + \mu_1(x_\infty - x) \quad (6a)$$

$$\frac{dy}{dt} = a_1x - a_2xy + xy^2 + \mu_2(y_\infty - y) \quad (6b)$$

$$\frac{dx_\infty}{dt} = -\mu_1(x_\infty - x_0) + \lambda(x_0 - x_\infty) \quad (6c)$$

$$\frac{dy_\infty}{dt} = -\mu_2(y_\infty - y_0) - \lambda y_\infty \quad (6d)$$

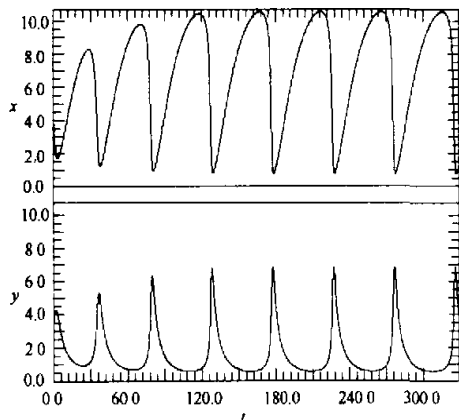
在非平衡溶解条件下必有液相深处  $\text{H}^+$  的浓度大于固液界面处的  $\text{H}^+$  浓度, 即有  $x_\infty > x$ , 而液相深处的 HF 浓度必小于固液界面处的 HF 的浓度, 即有  $y > y_\infty$ , 为了简化对上述方程的定性分析, 我们考虑  $x_\infty \gg x, y \gg y_\infty$ , 则这时方程组(6)的定态解为:

$$x_s = \mu_1 x_{\infty, s} / (\alpha_1 + \alpha_2 \frac{\mu_1}{\mu_2} x_{\infty, s} + \frac{\mu_1^2}{\mu_2^2} x_{\infty, s}^2) \quad (7a)$$

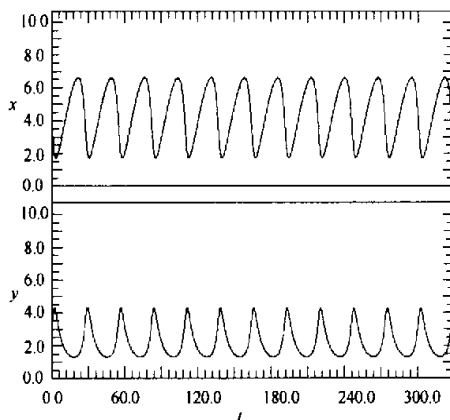
$$y_s = \frac{\mu_1}{\mu_2} x_{\infty, s} \quad (7b)$$

$$x_\infty = \frac{\lambda}{\mu_1} x_{\infty, s} \quad (7c)$$

而  $x_{\infty, s}$  则由下式确定:



a)



b)

图1 方程组(6)的数值解

a)  $\alpha_1=0.1 \alpha_2=0.3 \mu_1=1.0 \mu_2=10 \lambda=200 x_0=25$ ; b)  $\alpha_1=0.05 \alpha_2=0.2 \mu_1=2.0 \mu_2=10 \lambda=80 x_0=18$

Fig. 1 The numerical solution of equation group (6)

### 3 讨论

前面的理论建模与分析及计算机数值模拟给出了固-液反应系统  $\text{CaF}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  内的化学振荡行为。这就从非线性动力学机制这一层次对张荣华等(1991)所报道的  $\text{CaF}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  溶解反应体系内的振荡现象作出了合理的解释。从界面溶解反应方程(3)及其后面的一系列分析可知, HF 在萤石表面的吸附催化机制对于溶解振荡起着关键性作用。因为萤石表面所吸附的 HF 分子越多, 则对  $\text{Ca}^+ - \text{F}$  上的正电荷分散作用愈强, 因而越有利于反应(2)中第 2 步进行。

$$\lambda(x_0 - x_{\infty, s})(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{\mu_1}{\mu_2} x_{\infty, s} + \frac{\mu_1^2}{\mu_2^2} x_{\infty, s}^2) = \mu_1 x_{\infty, s} \quad (8)$$

可以证明, 在

$$\mu_1^2 x_{\infty, s}^2 > \mu_2^2 \alpha_1 + \mu_2 (\alpha_1 + \alpha_2 \frac{\mu_1}{\mu_2} x_{\infty, s} + \frac{\mu_1^2}{\mu_2^2} x_{\infty, s}^2) \quad (9a)$$

或:

$$\mu_1^2 x_{\infty, s}^2 > \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{\mu_1 \mu_2 x_{\infty, s}^2}{\lambda(x_0 - x_{\infty, s})} \quad (9b)$$

时定态失稳, 并经 Hopf 分叉而出现稳定的周期振荡解。

图 1 给出了方程组(6)在不同参数下的数值解。

于是总反应(1c)就进行得越快, 因而溶液中 HF 浓度就越高, 则越有利于  $\text{Ca}^+ - \text{F}$  吸附更多的 HF, 如此循环往复, 就形成了一个吸附催化溶解的非线性自反馈环。这正是方程组(4)具有极限环振荡解的根本且唯一的原因所在。这里需加说明的是, 张荣华等(1991)报道的溶解反应是在叠层式流动反应器中进行的, 而本文为讨论问题的方便, 方程(6)则是以 CSTR 反应器为对象而建立的, 不过可以验证, 其基本的结论对叠层式流动反应器的情况也是适用的。另外, 方程(6)还存在多个定态解, 当适当考虑反应方程(3)的逆反应时, 方程(6)中还会出现滞后现象。这也是  $\text{CaF}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  反应体系内所观察到的现象(张荣华等, 1992)。

**致谢** 本文是在中国科学院院士叶大年教授的启发下完成的,在此向叶大年教授表示衷心感谢。本文工作为国家自然科学基金资助项目。

## References

Zhang Ronghua, Borosik M and Crerar D. 1991. The discovery of Chemical Oscillation in  $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  Solid-Liquid Reaction System. Chinese Science Bulletin, 36 (23): 1836 ~ 1837 (in Chinese)

Zhang Ronghua, Hu Shuming, Hellman R and Crerar D. 1992. The chemical dynamics and materials moving of minerals in hydrothermal fluids. Beijing: Science Press, 122 ~ 123 (in Chinese)

## 附中文参考文献

张荣华, Borosik M and Crerar D. 1991. 固液反应体系  $\text{CaF}_2\text{-HCl} + \text{H}_2\text{O}$  内化学振荡的发现. 科学通报, 36(23): 1836-1837

张荣华, 胡书敏, Hellman R, Crerar D. 1992. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 122-123