

УДК 541.183

**РЕШЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЗАДАЧИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ
С УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ МЕТОДОМ
АППРОКСИМИРУЮЩИХ ФУНКЦИЙ
В СМЕШАННОДИФFUЗИОННОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

В работах [1—3] получены приближенные аналитические решения уравнений неравновесной динамики сорбции для некоторых типов молекулярной адсорбции, когда статика описывается изотермой Ленгмюровского типа, а также для ионного обмена по изотерме Б. П. Никольского и динамическо-

го осаждения по изотерме, предложенной В. В. Рачинским и А. А. Лурье [1, 5]. Влияние внешней и внутренней диффузий на кинетику массообмена рассматривалось отдельно, и, следовательно, полученные решения можно было использовать лишь при достаточно надежном установлении лим-

тирующей стадии переноса вещества из раствора к местам сорбции. Более общий случай характеризуется соизмеримым влиянием всех кинетических факторов или преобладанием одного из механизмов кинетики при определенных концентрациях с последующим уменьшением его роли в результате изменения концентрации сорбируемого вещества в области фронта сорбции и затем полным превалированием другого кинетического механизма, первоначально не являвшегося лимитирующим.

В данном сообщении рассматривается совместное влияние двух наиболее важных кинетических факторов — внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии при одновременном вкладе продольных эффектов (осевая квазидиффузия) в общее размытие фронта для динамической задачи, начальные и граничные условия которой соответствуют фронтальной хроматографии [4]. Ограничимся, как и во всех прежних работах, описанием процесса на стадии параллельного переноса стационарного фронта, что позволяет перейти к координатам, связанным с фронтом $z = x - vt$, $v = uh(1+h)^{-1}$, и записать следующую систему уравнений динамики с коэффициентом сорбции, связанным с фронтом D^* , внешнедиффузионной (β_1) и внутридиффузионной (β_2) кинетики

$$\varphi - \dot{\vartheta} = \frac{D^*h}{v} \cdot \frac{d\varphi}{dz}; \quad \frac{d\dot{\vartheta}}{dz} = \frac{\beta_1 h}{v} [F_p(\dot{\vartheta}) - \varphi];$$

$$\frac{d\dot{\vartheta}}{d\varphi} = \frac{\beta_2}{v} [\dot{\vartheta} - f(\varphi)], \quad (1)$$

где $\varphi \in [0 \div 1]$ — безразмерные линейные концентрации сорбируемого вещества в подвижной и неподвижной фазах; $F_p(\dot{\vartheta})$, $f(\varphi)$ — уравнения статистики (изотермы) сорбции. Исключив dz из системы (1), получим два уравнения с неразделяющимися переменными

$$G_1 \frac{d\varphi}{d\dot{\vartheta}} = \frac{\varphi - \dot{\vartheta}}{F_p(\dot{\vartheta}) - \varphi}; \quad G_2 \frac{d\varphi}{d\dot{\vartheta}} = \frac{\varphi - \dot{\vartheta}}{\dot{\vartheta} - f(\varphi)}, \quad (2)$$

где $G_1 = D^*\beta_1 h^2 v^{-2}$, $G_2 = D^*\beta_2 h v^{-2}$ — безразмерные параметры размытия фронтов ($0 \div \infty$).

Решение каждого из этих уравнений $\varphi = F_i(q_0 G_i \dot{\vartheta})$, где $q_0 = df/d\varphi|_{\varphi=0}$, представляет собой межфазное соотношение концентраций в зоне стационарного фронта, имея которое, можно из уравнения динамики вывести уравнение стационарного фронта для неподвижной фазы (колоночная задача)

$$z_i(\dot{\vartheta}) = \frac{D^*h}{v} \int \frac{F_i d\dot{\vartheta}}{F_i - \dot{\vartheta}} + \text{const};$$

$$F_i = \frac{dF_i}{d\dot{\vartheta}}, \quad i = 1, 2, \quad (3)$$

где индексы 1 и 2 обозначают соответственно внешне- и внутридиффузионную задачу.

Уравнения (2) в аналитическом виде решаются при помощи аппроксимирующей функции $\varphi = F_i(q_0 G_i \dot{\vartheta})$, соответствующей в достаточной мере их точному решению во всем интервале изменен аргументов q_0 , G_i , $\dot{\vartheta}$ и позволяющей при этом выполнить

аналитическое интегрирование в уравнении (3).

В работах [1, 2] на примере изотермы ленгмюровского типа $\dot{\vartheta} = f(\varphi) = q_0 \varphi [1 + (q_0 - 1)\varphi]^{-1}$ нами показано, что весьма удовлетворительные результаты дает аппроксимация

$$\varphi = (1 + G_i)^{-1} \dot{\vartheta} \{1 + G_i [A(\dot{\vartheta}) - \dot{\vartheta} A(\dot{\vartheta}) + \dot{\vartheta}]^{-1}\},$$

$$A(\dot{\vartheta}) = A_0 k (k - \dot{\vartheta})^{-1}.$$

Там же приводятся формулы для определения параметров $A_0 = A(0)$ и k (параметр асимметрии), а также выводится уравнение стационарного фронта $z_1(\dot{\vartheta})$. В сообщении [3] дано приближенное аналитическое решение этой задачи для внутридиффузионной кинетики и предельно выпуклых (прямоугольных) изотерм путем введения функции заполнения $\omega(\varphi)$, вид которой не конкретизировался, а уравнение стационарного фронта было получено в форме $z_2(\omega)$. Лишь в некоторых частных случаях удалось преобразовать уравнение выходной кривой к виду $z_2(\varphi)$.

Распространим метод аппроксимирующих функций на динамическую задачу при совместном действии внешне- и внутридиффузионных факторов для изотерм, не только симметричных относительно оси $\dot{\vartheta} = 1 - \varphi$ (ленгмюровского типа), но и соответствующих более широкому классу кривых второго порядка

$$\varphi = F_p(\dot{\vartheta}) = \dot{\vartheta} (a + b\dot{\vartheta}) (1 + g\dot{\vartheta})^{-1};$$

$$a + b = 1 + g, \quad a < 1, \quad (4)$$

которые при $b=0$ переходят в ленгмюровскую изотерму, выраженную в безразмерных концентрационных величинах φ , $\dot{\vartheta} [0 \div 1]$.

Как и в работе [1], найдем функцию $\varphi = F_i(\dot{\vartheta})$ для получения в результате вычислений аналитического вида именно колоночной кривой $z_i(\dot{\vartheta})$ — распределение концентраций вещества в твердой фазе зоны стационарного фронта, которую можно построить по данным радиохроматографического эксперимента.

Аппроксимирующая функция (т. е. межфазное соотношение концентраций в зоне фронта), являющаяся по нашим представлениям, модифицированной изотермой [1, 2], здесь берется в виде, аналогичном (4).

$$F_i(\dot{\vartheta}) = \dot{\vartheta} (A_i + C_i \dot{\vartheta}) (1 + C_i \dot{\vartheta})^{-1};$$

$$A_i + B_i = 1 + C_i, \quad (5)$$

где индекс i тот же, что и в (3), но с параметрами, зависящими от статических коэффициентов a , b , g и от динамического параметра размытия G_1 или G_2 . Они определяются при подстановке выражений (4) и (5) в уравнения (2). После выполнения необходимых преобразований при $\dot{\vartheta}=0$ определяем

$$A_1 = \frac{(\alpha_0 G_1 - 1) + \sqrt{(\alpha_0 G_1 - 1)^2 + 4G_1}}{2G_1};$$

$$A_2 = \frac{\sqrt{\alpha_0 (G_2 - 1)} + \sqrt{\alpha_0 (G_2 - 1)^2 + 4G_2}}{2G_2 \alpha_0^{-1/2}}, \quad (6)$$

где $\alpha_0 = dF_p/d\dot{\vartheta}|_{\dot{\vartheta}=0} = a$, $F_p(\dot{\vartheta})$ — уравнение статистики сорбции. Параметры C_i

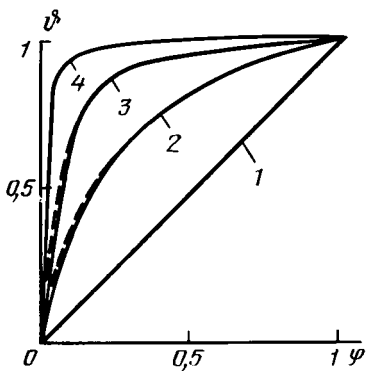


Рис. 1. Соотношения концентраций сорбируемого вещества при внутридиффузионной кинетике (пояснения в тексте).

1 — $G_2=0$; 2 — $G_2=1$; 3 — $G_2=5$; 4 — изотерма при $q_0=100$ или при $b=0$, $a=0,01$ в формуле (4); пунктир — точное решение из [3].

находим при $\vartheta=1$, т. е. при другом конце области существования аргумента ϑ

$$C_i = [y \pm$$

$$\pm \sqrt{y^2 + 4(p_i - 1)(2 - A_i - p_i)}] 0,5^2(p_i - 1)^{-1}, \quad (7)$$

где $y = 3 - A_i - 2p_i$, $p_1 = A_1$, $p_2 = A_2$ (6) при подстановке в эти формулы α_1 вместо α_0 для соответственно внутренней и внешней диффузии, причем

$$\alpha_1 = dF_p/d\vartheta \Big|_{\vartheta=1} =$$

$$= (1 + g)^{-2} (2 - a - ag + 3g + g^2).$$

Для улучшения аппроксимации находим C_i' , соответствующий условию $dF_i/d\vartheta=1$,

которое реализуется при $\vartheta' = (\sqrt{1 + C_i} - 1) / C_i'$. После подстановки в (2) выражений (4), (5), ϑ' получаем

$$C_i' = 0,5G_i^{-2} (1 - a)^{-2} \{M_i \pm [M_i^2 - 4G_i^2 (1 - a)^2 N_i]^{1/2}\}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{где } M_i &= (A_i - 1)^2 (1 + G_i)^2 - \\ &- 2G_i g (1 - a) (1 + G_i) (A_i - 1) - \\ &- G_i^2 (1 - a)^2; N_i = 2g (A_i - 1) \times \\ &\times (1 + G_i) [G_i (1 - a) + \\ &+ (A_i - 1) (1 + G_i) (1 + 0,5g)] \end{aligned}$$

В качестве окончательного значения берем $\bar{C}_i = 0,5 (C_i + C_i')$ и тогда из (5) находим $B_i = 1 + \bar{C}_i - A_i$. Сравнение правой и левой частей уравнений (2) при подстановке аппроксимирующих функций (5) для конкретных значений констант a , b , g , G_i показывает хорошее соответствие в самом широком интервале изменения значений G_i и параметров крутизны изотермы (4). Небольшой вариацией параметров \bar{C}_i и A_i можно добиться наилучшего соответствия аналитического приближения (5) точному

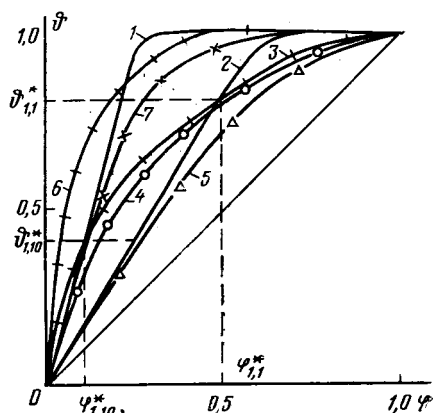


Рис. 2. Соотношения концентраций $\vartheta(\varphi, G_i)$ в зоне стационарного фронта при ленгмюровской изотерме; $q_0=100$ или $b=0$, $a=0,01$ в формуле (4).

1 и 2 — внешдиффузионная кинетика, соответственно $G_1=10$ и $G_1=1$; 3 и 6 — внутридиффузионная кинетика, соответственно $G_2=1$ и $G_2=5$; 4, 5 и 7 — совместный учет факторов β_1 и β_2 , соответственно $G_1=1$ и $G_2=1$, $G_1=10$ и $G_2=1$, $G_1=10$ и $G_2=5$. $\vartheta_{1,1}^*$ и $\vartheta_{1,10}^*$ см. в тексте — формула (9).

решению в практически важной области надежно определяемых концентраций $\vartheta[0,1 \div 0,9]$, например, радиохроматографическими методами по колоночной кривой $z(\vartheta)$, правда, за счет некоторой потери точности на концах интервала изменения концентраций ϑ , φ , т. е. в областях, близких к нулевому значению и насыщению ϑ , $\varphi \approx 1$. Но и экспериментальные ошибки, как известно, вблизи таких значений ϑ и φ также существенно возрастают.

Сравнение результатов расчета соотношений концентраций по аппроксимирующей формуле (5) с учетом (6), (7), (8) для ленгмюровской изотермы ($q_0=100$) с точным решением, полученным в [3] для прямоугольной изотермы ($q_0 \rightarrow \infty$), показывает небольшое расхождение ($\sim 5 \div 10\%$) лишь при малых значениях φ , когда ленгмюровскую изотерму даже с параметром крутизны $q_0=100$ еще нельзя считать предельно выпуклой, т. е. когда не выполняется условие $f(\varphi) \approx 1$. При прочих значениях φ и ϑ кривые практически полностью совпадают (рис. 1).

Таким образом, получены межфазные соотношения концентраций в зоне стационарного фронта, представляющие собой аналитические выражения, удовлетворяющие уравнениям (2) с достаточной для практического использования точностью. Из выражений (5), (6), (7), (8) можно получить значение ϑ_{G_1, G_2}^* , условно соответствующее концентрационной границе преимущественного влияния внешне- или внутридиффузионного механизма на лимитирующую стадию кинетики.

$$\begin{aligned} \vartheta_{G_1, G_2}^* &= 0,5W_1^{-1} (A_1 - A_2)^{-1} \times \\ &\times [W_2 \pm \sqrt{W_2^2 - 4W_1 (A_1 - A_2)}], \quad (9) \end{aligned}$$

где $W_1 = B_1 \bar{C}_2 - B_2 \bar{C}_1$, $W_2 = A_2 \bar{C}_1 - A_1 \bar{C}_2 +$

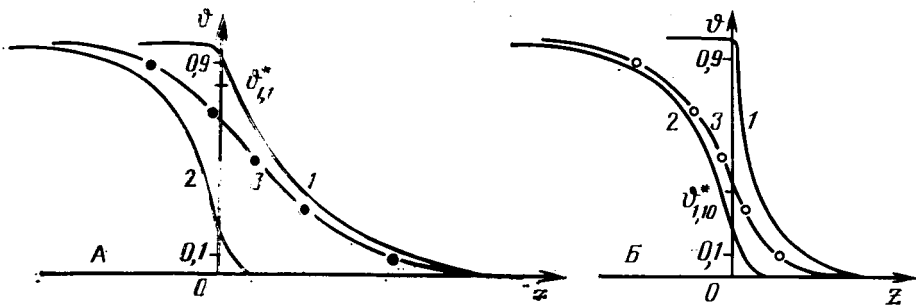


Рис. 3. Профили стационарного фронта в неподвижной фазе (колоночные кривые) $z(\phi)$ (11) при $q_0=100$ и $b=0$, $a=0,01$ (4) — лэнгмюровская изотерма. $A - G_1=G_2=1$; $B - G_1=10$, $G_2=1$; 1 — внешнедиффузионная кинетика; 2 — внутридиффузионная кинетика; 3 — совместный учет кинетических факторов (смешаннодиффузионная область).

$+ B_2 - B_1$.

На рис. 2 эти закономерности иллюстрируются при некоторых значениях G_i , причем интервал концентраций $\phi[0 \rightarrow \phi^*]$ соответствует лимитированию кинетики в основном внешнедиффузионном массообменом, а при $\phi[\phi^* \div 1]$ скорость массопереноса вещества к местам сорбции определяется главным образом внутридиффузионным фактором. В окрестности точки ϕ^* стадия, определяющая скорость, не может быть выявлена определенно. Для сглаживания кривой, описывающей соотношение концентраций в зоне фронта при совместном влиянии внешней и внутренней диффузии, можно использовать следующее выражение, аналогичное (5),

$$\varphi = F^*(\phi) = \phi (A^* + B^*\phi) (1 + C^*\phi)^{-1}, \quad (10)$$

где $A^* = \alpha_{i,0}^* = dF_i/d\phi \big|_{\phi=0}$, причем берется та производная, значение которой при соответствующих величинах G_i больше. Параметр C^* определяется из выражения (7), куда подставляется значение A^* вместо A_i и $\alpha_{i,1}^* = dF_i/d\phi \big|_{\phi=1}$ вместо

ρ_i , причем берется меньшая производная при тех же величинах G_i и зависящих от них констант A_i , B_i и \bar{C}_i .

Соотношение (10) представляет собой приближенное аналитическое решение некоторого уравнения кинетики, справедливого для смешанно-диффузионной области, но вид которого мы здесь установить не можем. Ясно только одно, что использование по Я. М. Биксону внешнедиффузионного уравнения из системы (1) с параметром $\beta^* = \beta_1\beta_2(\beta_1 + \beta_2)^{-1}$, как это делается во многих работах, в общем случае смешанно-диффузионных задач некорректно. Степень отклонения кривой (10) от кривых, описывающих соотношение концентраций при действии только одного из рассмотренных кинетических факторов, зависит от соотношения кинетических констант β_1 и β_2 (1) и при $D^* = \text{const}$, определяется соотношением безразмерных динамических параметров размытия G_1 и G_2 (2), т. е. зависит и от входной концентрации n_0 , которая при данной крутизне изотермы сорбции обуславливает распределительное отношение h (рис. 2).

Имея выражение (10), можно из общей формулы (3) вывести уравнение стационар-

ного фронта, описывающее колоночную кривую $z^*(\phi)$ при совместном влиянии обоих кинетических (β_1, β_2) и продольных (D^*) эффектов

$$z^*(\phi) = \frac{D^*h}{v(A^* - 1)} \times$$

$$\times [A^* \ln \phi - (2 + C^* - A^*) \ln(1 - \phi) - (A^* - 1) \ln(1 + c^*\phi)] + \text{Const.} \quad (11)$$

Константу интегрирования в (11) можно вычислить по формуле [4]

$$\text{Const} = -(1 + h)^{-1} \left\{ \int_0^1 z^*(\phi) d\phi + h \int_0^1 z^*(\varphi) d\varphi \right\}, \quad (12)$$

где $z^*(\varphi)$ находится элементарным интегрированием уравнения (3) при ϕ ; выражаемом из (10) через переменную ϕ

$$\phi = (2B^*)^{-1} [C^*\varphi - A^* + \sqrt{(C^*\varphi - A^*)^2 + 4B^*\varphi}] \quad (13)$$

с использованием подстановки Эйлера

$$r = [(C^*\varphi)^2 - 2(A^*C^* - 2B^*)\varphi + A^{*2}]^{1/2} + \sqrt{m}\varphi, \quad m = C^{*2}.$$

Тогда уравнение выходной кривой $z^*(\varphi)$, соответствующее профилю стационарного фронта в жидкой фазе, имеет вид

$$z^*(\varphi) = \frac{2B^*D^*h}{v} \left[R_1 \ln(r - A^*) + \frac{R_3}{2Q_1} \ln(Q_1r^2 + Q_2r + Q_3) + \frac{R_2 - Q_2}{\sqrt{\Delta}} \ln(2Q_1r - Q_2 - \sqrt{\Delta}) \times \right. \\ \left. \times (2Q_1r + Q_2 + \sqrt{\Delta})^{-1} \right] + \text{Const}, \quad (14)$$

$$\text{где } \Delta = Q_2^2 - 4Q_1Q_3,$$

$$Q_1 = \sqrt{m}(d_1 - \sqrt{m}),$$

$$Q_2 = d_1(d_2 + A^*\sqrt{m}) + \sqrt{m}(A^*\sqrt{m} - d_2),$$

$$\begin{aligned}
 Q_3 &= d_2 (A^* d_1 + A^* \sqrt{m} - d_2), \\
 d_1 &= 2B^* - C^*, \\
 d_2 &= 2B^* - A^* C^*, \\
 R_1 &= 2A^* (d_2 + A^* \sqrt{m}) Q^{*-1}, \\
 R_2 &= [Q_3 (2d_2 + A^* \sqrt{m}) - \\
 &\quad - A^{*2} \sqrt{m} (A^* Q_1 + Q_2)] Q^{*-1}, \\
 R_3 &= [\sqrt{m} (A^* Q_2 + Q_3) - \\
 &\quad - A^* Q_1 (2d_2 + A^* \sqrt{m})] Q^{*-1}, \\
 Q^* &= A^{*2} Q_1 + A^* Q_2 + Q_3.
 \end{aligned}$$

На рис. 3 представлены профили фронтов $z(\phi)$, соответствующие колоночным кривым. Кривая 3 $z^*(\phi)$, описывающая распределение концентраций с совместным учетом внутри- и внешнедиффузионных кинетических факторов β_2 и β_1 при $D^* = \text{const}$, имеет признаки, характерные как для внутренней диффузии — завал фронта в области ϕ , близкой к насыщению, так и для внешней — затянутый «хвост» при малых значениях ϕ . Это особенно наглядно при

сравнении с кривыми 2 и 1. При $G_2=1$ и $G_1=10$ (рис. 3, Б) лимитирующая стадия практически всецело определяется внутренней диффузией, что хорошо видно на рис. 2, поэтому у кривой 3 и «хвост» при низких концентрациях ϕ проявляется слабо и кривые 3 и 2 практически совпадают.

Из уравнения (11) можно определить ширину фронта $\delta_r = z^*(\phi_i) - z^*(1 - \phi_i)$, где ϕ_i — концентрация, надежно определяемая в эксперименте (обычно 0,05 или 0,1), и тогда, имея экспериментальное значение зоны размытия $\delta_{\text{экс}}$, по методике, изложенной в [1], можно найти величину D^* и величину β^* , которая представляет собой эффективный кинетический параметр смешанно-диффузионной области. В ряде случаев (рис. 2) влияние каждого из механизмов кинетики оценивают отдельно.

Таким образом, получено приближенное решение неравновесной задачи динамики сорбции в аналитическом виде при одновременном рассмотрении внешне- и внутридиффузионных кинетических факторов и продольных квазидиффузионных эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С. Использование аппроксимирующих функций для решения задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 169—174. — 2. Каменев А. С. Феноменологическое решение некоторых задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения с использованием аппроксимирующих функций. — Автореф. канд. дис. М., 1981. — 3. Каменев А. С. Решение задачи неравновесной динамики

сорбции с учетом продольных эффектов при помощи аппроксимирующих функций. Сооб. 3-е. — Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 11, с. 2879—2880. — 4. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. — 5. Рачинский В. В., Лурье А. А. Изотерма осаждения. — Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 6, с. 1365—1368.

Статья поступила 18 ноября 1983 г.

SUMMARY

Approximated analytical solution of unequilibrium sorption dynamics has been received taking into account axial effects in diffusion-mixed kinetic field. With example of Langmuire type isotherm fields of concentrations are shown the limiting stage of which can be gel- or film- diffusion.