

УДК 541.183

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ С НЕЛИНЕЙНОЙ КИНЕТИКОЙ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ТИПА В ПРИСУТСТВИИ ПРОДОЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Рассматривая проблему нелинейности межфазного массообмена при неравновесной динамической сорбции в присутствии продольных эффектов, прежде всего остановимся на внутридиффузионной задаче, точное аналитическое решение которой найдем для прямоугольной изотермы, и на основании этого построим приближенное аппроксимирующее решение на примере изотермы ленгмюровского типа произвольной крутизны.

При моделировании кинетических процессов адсорбции, ионного обмена и т. п. традиционно [3, 4] в зависимости от лимитирующего механизма используются уравнения внешнедиффузионного типа ( $n$ ,  $N$ -линейные концентрации соответственно в подвижной и неподвижной фазах)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta_1 [n - F_p(N)] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{d\phi}{dz} = \frac{\beta_1 h}{v} [F_p(\phi) - \phi], \quad (1)$$

где  $\beta_1$  — кинетическая константа массообмена для пленочной диффузии;  $F_p(\phi)$  — изотерма, и уравнение внутридиффузионного типа

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta_2 [f(n) - N] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{d\phi}{dz} = \frac{\beta_2}{v} [\phi - f(\phi)], \quad (2)$$

где  $\beta_2$  — константа массообмена для гелевой диффузии;  $f(\phi)$  — уравнение изотермы. На асимптотической стадии фронтальной хроматографии при выпуклой изотерме эти уравнения, как показано в (1) и (2), переходят в выражения, записанные через обычную производную, которые уже представлены в безразмерных концентрациях  $\phi = n/n_0$ ,  $\phi = N/N_0$  с использованием подвижной координаты  $z = x - vt$ ,  $v = uh(1+h)^{-1}$ , где  $u$  — средняя скорость жидкой фазы;  $h = n_0/N_0$  — распределительное (ионное) отношение. В этих же координатах уравнение динамики имеет вид [2]

$$\phi - \phi = \frac{D^*h}{v} \frac{d\phi}{dz}, \quad (3)$$

где  $D^*$  — константа продольной квазидиффузии. Если внешнедиффузионный параметр  $\beta_1$  при постоянном режиме течения раствора обычно считается постоянной величиной, то внутридиффузионный параметр  $\beta_2$  в общем случае динамики сорбции зависит от концентрации вещества в твердой фазе, т. е. от степени отработки сорбционного слоя (заполнения), и допущение  $\beta_2 = \text{const}$  годится лишь для первого приближения. Таким образом, будем считать, что в соотношении (2)  $\beta_2 = \beta_2(\phi) = \beta_{0,2} W_2(\phi)$ , где  $W_2(\phi)$  — функция заполнения, зависящая от концентрации и степени родства данного вещества к сорбенту или обменнику. Математи-

чески это соответствует большему или меньшему параметру крутизны изотермы  $q = df/d\varphi|_{\varphi=0}$ ,  $\beta_{0,2}$  — значение диффузионной константы при  $q=1$  (линейная изотерма). Заметим, что в [5] для внутридиффузионной задачи было использовано модельное уравнение внешнедиффузионного типа (1) с нелинейной функцией  $\omega(\vartheta)$ .

При рассмотрении в качестве переменной величины концентрации в жидкой фазе  $\varphi$  параметр  $\beta_2$  можно представить как  $\beta_2 = \beta_{0,2}\omega(\varphi)$ , где  $\omega(\varphi)$  — функция заполнения твердой фазы, выраженная через  $\varphi$ , поскольку в общем случае выпуклых изотерм и при наличии продольных эффектов ( $D^*$ ) имеем  $\vartheta = F(\varphi, q, \beta_{0,2}, D^*)$ .

Исключая координату  $z$  из (2) и (3), получим уравнение с неразделяющимися переменными

$$\frac{dF}{d\varphi} = G_{0,2}\omega_2(\varphi) \frac{F - f(\varphi)}{\varphi - F}; \quad G_{0,2} = \frac{D^*h\beta_{0,2}}{v^2}, \quad (4)$$

решение которого дает межфазное соотношение концентраций в зоне стационарного фронта  $\vartheta = F(q, G_{0,2}, \varphi)$ , где  $G_{0,2}$  — безразмерный динамический параметр  $[0 \div \infty]$ ;  $f(\varphi)$  — изотерма сорбции. Ищем неизвестную величину  $\vartheta$  в виде комбинации изотермы  $f(\varphi)$ , функции заполнения  $\omega_2$  и параметра  $G_{0,2}$

$$\vartheta = F(\varphi) = \frac{\varphi\omega_2(\varphi) + G_{0,2}f(\varphi)}{\omega_2(\varphi) + G_{0,2}}, \quad (5)$$

подставив которую в уравнение (4), будем иметь

$$\omega_2' = \frac{(G_{0,2} + \omega_2)(G_{0,2}f' + \omega_2) - G_{0,2}\omega_2(f - \varphi)}{(\omega_2 + G_{0,2})^2}, \quad (6)$$

где  $f' = df/d\varphi$ ,  $\omega_2' = d\omega_2/d\varphi$ .

Оказывается, что задавая значение  $\vartheta$  в виде (5), можно найти точное аналитическое решение уравнения (4) для любых  $G_{0,2}$  и предельно выпуклой (прямоугольной) изотермы, когда  $f(\varphi) \approx 1$  при всех значениях  $\varphi$ , кроме некоторых, близких к нулю. Тогда из соотношения (6)

$$G_{0,2}\omega_2'(1 - \varphi) = \omega_2(\omega_2 + G_{0,2})(1 - G_{0,2}\omega_2 - \omega_2^2), \quad (7)$$

откуда после разделения переменных получаем выражение, удобное для интегрирования

$$\frac{d\varphi}{\varphi - 1} = G_{0,2} \frac{d\omega_2}{\omega_2(\omega_2 + G_{0,2})(\omega_2 - a)(\omega_2 - b)}, \quad (8)$$

в котором  $a$  и  $b$  — корни уравнения  $\omega_2^2 + G_{0,2}\omega_2 - 1 = 0$ . После интегрирования искомое соотношение находим в виде  $\varphi(\omega_2)$

$$\varphi = 1 - K\psi(\omega_2, G_{0,2}) = 1 - K \frac{\omega_2 + G_{0,2}}{\omega_2} \left( \frac{\omega_2 - a}{\omega_2 - b} \right)^m, \quad (9)$$

где  $m = G_{0,2}(4 + G_{0,2})^{-1/2}$ ;  $K$  — постоянная интегрирования, определяемая из условия  $K = \psi^{-1}(G_{0,2}, \omega_2)/\varphi = 0$ . Значение  $\varphi = 1$  соответствует подстановке в (9) корня  $\omega_{1,2} = a$ . Следует отметить, что в случае предельно выпуклой изотермы нельзя точно указать значение  $\omega_{0,2} = \omega_2(0)$ , поскольку числа, близкие к нулю, из области существования переменной  $\varphi$  при выводе формулы (9) исключаются. Однако можно показать, что константа  $K$  очень близка к единице.

Из соотношения (9) невозможно получить аналитическую зависимость в виде  $\omega_2(\varphi, G_{0,2})$  при любых  $G_{0,2}$ , но нетрудно вывести уравнение стационарного фронта  $z(\omega_2, G_{0,2})$ , используя формулы (5), (9) и уравнение динамики (3). Ряд алгебраических преобразований и последующее интегрирование приводят к такому результату:

$$z(\omega_2) = \frac{D^*(1+h)}{u\sqrt{4+G_{0,2}}} \ln \frac{(\omega_2 + a)\omega_2^k \sqrt{4+G_{0,2}}}{(\omega_2 - b)^a} + \text{Const}, \quad (10)$$

откуда, используя связь (5), переходим к профилям в виде  $z(\varphi)$  или  $z(\vartheta)$ . Константу интегрирования в (10) нетрудно определить графическим способом.

Для получения аналитического решения данной задачи при выпуклых изотермах произвольной крутизны ( $1 < q < \infty$ ) применим развиваемый нами метод аппроксимирующих функций. Из уравнений (4), (5) и (6) находим соотношение

$$d\vartheta/d\varphi = [\omega_2(\varphi)]^2 \text{ или } \vartheta = \int \omega_2^2(\varphi) d\varphi + \text{Const.} \quad (11)$$

где  $\omega_2(\varphi)$  — еще не конкретизированная функция заполнения для произвольных выпуклых изотерм, которая при малых значениях  $\varphi$  существенно отличается от (9). Ориентировочный вид соотношения  $\omega_2(\varphi)$  легко найти из формулы (9) при  $G_{0,2} \gg 1$ , когда  $m \sim 1$ . В этом случае и при некоторых других  $G_{0,2}$ , когда  $m = 1/2, 1/3$  и т. п.,  $\omega_2(\varphi)$  представляет собой комбинацию радикалов и квадратных трехчленов. Из (4) при этих же условиях следует  $\omega_2(\varphi) \rightarrow (f')^{1/2}$ , что на основании интеграла (11) дает  $\vartheta \rightarrow f(\varphi)$  в соответствии с общей теорией динамики сорбции [2]. Исходя из этого предположим, что динамическое соотношение концентраций  $\vartheta = F(q, \varphi, G_{0,2})$  в зоне стационарного фронта («динамическая изотерма») получится путем некоторой модификации уравнения статики  $f(\varphi)$  и перейдет в последнее при  $G_{0,2} \rightarrow \infty$  [1]. Тогда на основании (11) квадрат функции заполнения  $\omega_2^2(\varphi)$  является полным дифференциалом выражения  $F(q, \varphi, G_{0,2})$ .

Рассмотрим в качестве примера изотерму ленгмюровского типа более общего вида (кривая второго порядка)

$$\vartheta = f(\varphi) = \frac{\varphi(q + p\varphi)}{1 + r\varphi}; \quad q + p = 1 + r, \quad (12)$$

которая переходит в традиционную форму при  $p=0$ . Поскольку при  $p \neq 0$  симметрия относительно оси  $1-\varphi$  отсутствует, это выражение также можно в ряде случаев подойти для аппроксимации экспериментальных данных по статике обмена разновалентных ионов. Представим искомую функцию  $\omega_2(\varphi)$  в виде многочлена

$$\omega_2(\varphi) = [(A + 2B\varphi + C\varphi^2)(1 + C\varphi)^{-2}]^{1/2}, \quad (13)$$

который после подстановки в (11) и интегрирования дает соотношение концентраций

$$\vartheta = \varphi(A + B\varphi)(1 + C\varphi)^{-1} + \text{Const} \quad (14)$$

и у которого постоянная интегрирования при  $\varphi = \vartheta = 0$  оказывается равной нулю, а значит при  $\varphi = \vartheta = 1$  имеем  $A + B = 1 + C$ . Неизвестные параметры выражений (13) и (14) определяются из граничных соотношений при подстановке их в исходные уравнения. Отсюда следует

$$A = \omega_{0,2}^2; \quad C_1 = [A - 1 - (1 - \omega_{1,2}^2)](1 - \omega_{1,2}^2)^{-1}, \quad (15)$$

где  $\omega_{0,2} = \omega_2(\varphi=0)$  и  $\omega_{1,2} = \omega_2(\varphi=1)$  действительные корни уравнения  $\omega_2^3 + G_{0,2}\omega_2^2 - \omega_2 - G_{0,2}f_{0,1} = 0$ , получающегося из (6) соответственно при  $\varphi=0$  и  $\varphi=1$ . Кроме этого, для улучшения аппроксимации найдем  $C_{2,3}$ , при котором  $F_{\varphi^*} = 1$ . Это соответствует значению  $\varphi^* = (\sqrt{1 + C_{2,3}} - 1)C_{2,3}^{-1}$ , а также значению  $\omega_2(\varphi^*) = 1$ .

После необходимых преобразований определяем

$$C_{2,3} = \frac{H_1 \pm [H_1^2 - 4G_{0,2}^2(1-q)^2 H_2^{1/2}]}{2G_{0,2}^2(1-q)^2}, \quad (16)$$

где  $H_1 = (A-1)^2(1+G_{0,2}^2) - G_{0,2}(1-q)[2r(A-1)(1+G_{0,2}) + G_{0,2}(1-q)]$ ,

$$H_2 = 2r(A-1)(1+G_{0,2})[G_{0,2}(1-q) + (A+1)(1+G_{0,2})(1+0,5r)]. \quad (17)$$

В качестве окончательного значения этого параметра для формул (13) и (14) возьмем среднее  $\bar{C} = 0,5(C_1 + C_{2,3})$  и вычислим

$B=1+\bar{C}-A$ . Проверка аппроксимации производилась путем подстановки в исходные соотношения конкретных значений параметров  $G_{0,2}$  и  $q, p, r$  для изотерм, далеких от линейной, с одной стороны, но и не обладающих свойствами прямоугольной, с другой. Числовой анализ показал удовлетворительное совпадение аналитических приближений (5) и (14) между собой и их соответствие точному решению уравнения (4) практически во всей области существования параметра  $\varphi$  (0,05÷0,95) для любых реальных значений  $G_{0,2}$ . При этом аналитическое решение в форме (14) намного удобнее для дальнейших выкладок по интегрированию уравнения динамики (3), из которого находим уравнение стационарного фронта в общем виде

$$z(\varphi) = \frac{D^*h}{v(1-A)} \int \frac{1+C\varphi}{\varphi(1-\varphi)} d\varphi + \text{Const.} \quad (18)$$

Оно легко интегрируется и дает уравнение выходной кривой

$$z(\varphi) = \frac{D^*h}{v(A-1)} \ln \frac{(1-\varphi)^{1+C}}{\varphi} + \text{Const.} \quad (19)$$

Профиль колоночного распределения вещества  $z(\theta)$  легко получить графически по соотношениям (5) или (14) и также графическим путем определить константу интегрирования в (19). Можно выразить  $\varphi(\theta)$  из уравнения (14)

$$\varphi = 0,5B^{-1} \{ (C\theta - A) + \sqrt{(C\theta - A)^2 + 4\theta B} \}, \quad (20)$$

после чего применить формулу [2]

$$\text{Const} = -\frac{1}{1+h} \left[ h \int_0^1 z_0(\varphi) d\varphi + \int_0^1 z_0(\theta) d\theta \right], \quad (21)$$

что, однако, связано с весьма громоздкими выкладками.

В ряде случаев, когда асимметрия изотермы (12) велика, или при очень выпуклых, но еще не прямоугольных изотермах ( $q \sim 50 \div 100$ ) можно значительно улучшить аппроксимацию формулой (14) путем введения переменного параметра  $C(\varphi) = C_0(k - \varphi)k^{-1}$ , где  $k = C_0(C_0 - C_1)^{-1}$ . Константа  $C_0$  может определяться как  $C_2, C_3$  (16) или  $\bar{C}$  в зависимости от конкретного вида изотермы (12), значений  $q, p, r$  и  $G_{0,2}$ . В числителе функции заполнения (13) добавится член  $C_0k^{-1}(A-1)(1-\varphi)\varphi^{-2}$ , а уравнение стационарного фронта запишется

$$z(\varphi) = \frac{D^*h}{vk(A-1)} \int \frac{C_0\varphi^2 - kC_0\varphi - k}{\varphi(1-\varphi)} d\varphi + \text{Const.} \quad (22)$$

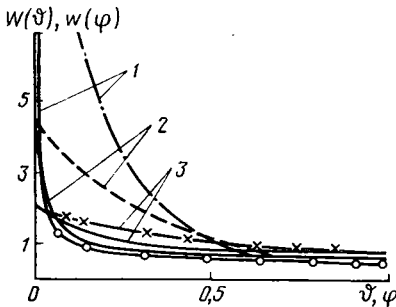


Рис. 1. Зависимость функций заполнения  $W_2(\theta)$  и  $W_2(\varphi)$  от концентрации в соответствующих фазах сорбционного фронта при  $G_{0,2}=1$ . Сплошные линии —  $W_2(\varphi)$ , прерывистые —  $W_2(\theta)$ .

1 — для прямоугольной изотермы; 2 — для лэнгмюровской (12),  $q=100$ ; 3 — для лэнгмюровской при  $q=10$ .

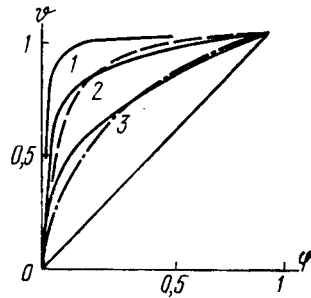
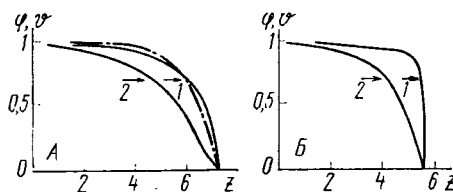


Рис. 2. Соотношения концентраций между фазами стационарного фронта при  $G_2 = \text{const}$  (прерывистые) и  $G_2 = G_{0,2}W_2(\varphi)$  (сплошные) для изотермы лэнгмюровского типа (12),  $q=100$ .

1 — изотерма; 2 —  $G_{0,2}=5$ ; 3 —  $G_{0,2}=1$ .

Рис. 3. Профили стационарного фронта при нелинейном массообмене для ленгмюровской изотермы при  $q=100$ . 1 —  $z(\vartheta)$  — колоночная кривая (пунктир при  $G_{0,2}=\text{const}$ ); 2 —  $z(\varphi)$  — выходная кривая; А —  $G_{0,2}=1$ ; Б —  $G_{0,2}=5$ .



После интегрирования получим

$$z(\varphi) = \frac{D^*h}{v k(A-1)} [(kC_0 + k - C_0) \ln(1 - \varphi) - k \ln \varphi - C_0 \varphi] + \text{Const}. \quad (23)$$

При действии изотерм средней выпуклости и малой степени асимметрии (обычные ленгмюровские) значения  $C_0$  и  $C_1$  близкие,  $k$  — велико ( $\rightarrow \infty$ ) и тогда уравнение (23) переходит в более простое (19). Имея соотношения (13) и (5), можно получить выражение для функции заполнения  $\omega_2(\vartheta)$  и найти нелинейный кинетический параметр  $\beta_2(\vartheta)$  в уравнении кинетики (2). Однако вследствие большой громоздкости это малоудобно для дальнейших операций, так что при необходимости проще представить  $\omega_2(\vartheta)$  графически или, используя краевые значения, аппроксимировать более подходящей функцией. На рис. 1—3 графически представлены некоторые из полученных выше результатов, которые позволяют сделать вывод о том, что коэффициент внутридиффузионного массообмена  $\beta_2$  зависит от концентрации сорбируемого вещества и, следовательно, вдоль профиля фронта от  $\vartheta=1$  до  $\vartheta=0$  (или от  $\varphi=1$  до  $\varphi=0$ ) значение фактора относительной конкуренции за лимитирующую стадию между внутридиффузионным массообменом и эффектом продольного квазидиффузионного массопереноса ( $G_2 = D^* \beta_{0,2} \omega_2(\vartheta) h v^{-2}$ ) все время изменяется (рис. 1). Это приводит к соответствующей деформации межфазного соотношения концентраций (рис. 2) и влияет на форму выходной и колоночной кривых (рис. 3). Пренебрегать этим явлением, т. е. считать  $\beta_2(\vartheta) = \text{Const}$  можно лишь при грубом оценочном приближении или при действии слабовыпуклых (близких к линейным —  $df/d\varphi \approx 1$ ) изотерм, когда погрешность, возникающая за счет такого допущения, будет соизмерима с ошибками эксперимента.

Полученные решения — точное для прямоугольной изотермы и приближенное аппроксимирующее для выпуклых изотерм с произвольной степенью крутизны ( $df/d\varphi|_{\varphi=0} = q > 1$ ) — проявляют одинаковые тенденции, состоящие в уменьшении коэффициента  $\beta_2(\vartheta)$  при увеличении концентрации  $\vartheta$ , что феноменологически соответствует уменьшению движущей силы диффузии в материале сорбента по мере уменьшения количества активных мест, т. е. заполнения или отработки сорбента. Указанные эффекты нагляднее проявляются при высоком средстве данного вещества к сорбенту или обменнику (выпуклая изотерма) и достигают максимума при необратимой сорбции (прямоугольная изотерма).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С. Решение задачи неравновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов при помощи аппроксимирующих функций. Сообщ. III — Журн. физ. химии, 1982, № 11, с. 2879—2880. — 2. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. — 3. Сенявин М. М. Ионный обмен. М.: Химия, 1980. — 4. Се-

нявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Венцианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. — 5. Цабек Л. К. Динамика сорбции в пористых средах для внутридиффузионной кинетики. — Журн. физ. химии, 1974, № 8, с. 2057—2059.

Статья поступила 11 апреля 1984 г.

#### SUMMARY

The analytical solution of dynamic sorption equation by the non-linear gel-kinetics is obtained in view of axial diffusion for Langmuir-isotherms and square-isothermes.