

УДК 541.183

ДИНАМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ ПРИ ИЗОТЕРМАХ ФРЕЙНДЛИХА
С НЕЛИНЕЙНОЙ КИНЕТИКОЙ МАССООБМЕНА

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

В предыдущих сообщениях [2, 3] была рассмотрена динамическая сорбция на примере выпуклых изотерм ленгмюровского типа, симметричных относительно оси $\vartheta = 1 - \varphi$, и более общих кривых второго порядка, входящих в класс дробно-рациональных функций, которые непрерывны в области существования аргумента и имеют производные на концах этого интервала. Такими кривыми можно описывать экспериментальные данные по статике физической адсорбции и некоторых случаях ионного обмена. В частности, было показано, что функции заполнения, описывающие нелинейность кинетических коэффициентов $\beta_1 = \beta_{0,1} W_1(\vartheta)$ для внешнедиффузионной задачи и $\beta_2 = \beta_{0,2} \omega_2(\varphi)$ для внутридиффузионной в соответствующих модельных уравнениях кинетики

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_{0,1} h}{v} W_1(\vartheta) [F(\vartheta) - \varphi],$$

$$\frac{d\vartheta}{dz} = \frac{\beta_{0,2}}{v} \omega_2(\varphi) [\vartheta - f(\varphi)], \quad (1)$$

выражаются приближенно через производную от функций $F(\vartheta)$, $F(\varphi)$, являющихся решением уравнений

$$\frac{d\varphi}{d\vartheta} = G_{0,1}^{-1} W_1^{-1}(\vartheta) \frac{\varphi - \vartheta}{F(\vartheta) - \varphi},$$

$$\frac{d\vartheta}{d\varphi} = G_{0,2} \omega_2(\varphi) \frac{\vartheta - f(\varphi)}{\varphi - \vartheta} \quad (2)$$

и представляющих собой межфазное соотношение концентраций в зоне стационарного фронта при $0 < G_{0,i} < \infty$, где D^* — квазидиффузионный коэффициент продольного массопереноса в уравнении динамики

$$\varphi - \vartheta = D^* h v^{-1} d\varphi/dz. \quad (3)$$

Здесь $G_{0,1} = D^* \beta_{0,1} h^2 v^{-2}$, $G_{0,2} = D^* \beta_{0,2} h v^{-2}$ — безразмерные динамические константы для линейной изотермы; $v = u h (1 + h)^{-1}$, $z = x - vt$ даны в [2]; $F(\vartheta)$, $f(\varphi)$ — уравнения статике (изотермы).

Точные решение уравнений (2) получены для прямоугольных изотерм в виде $\vartheta(W_1)$ и $\varphi(\omega_2)$, а для выпуклых изотерм произвольной крутизны найдены аппроксимирующие функции $F(\alpha, \varphi, G_{0,2})$ и $F(\alpha^{-1}, \vartheta, G_{0,1})$, где $\alpha = df/d\varphi|_{\varphi=0}$ — параметр крутизны изотермы, и с их помощью выведены уравнения стационарного фронта из динамического уравнения (3) в виде $z(\vartheta)$

или $z(\varphi)$ соответственно для внешне- и внутридиффузионной задач.

В продолжение работ данного цикла была рассмотрена изотерма Фрейндлиха, которая, в частности, используется при моделировании сорбции различных веществ из почвенного раствора в разных горизонтах почвы. Она записывается в форме 4 (выпуклая при $n < 1$) и представляет собой в

$$\vartheta = f(\varphi) = \varphi^n \text{ или } \varphi = F(\vartheta) = \vartheta^{1/n} \quad (4)$$

общем случае иррациональную функцию. Производная ее в начальной точке $\alpha = n\varphi^{n-1} |_{\varphi=0}$ не определена ($\rightarrow \infty$ при любых $n < 1$), в то время как производная обратной функции $\alpha^{-1} = dF/d\vartheta =$

$$n^{-1}\vartheta^{\frac{1-n}{n}} \Big|_{\vartheta=0} = 0 \text{ при любых значениях } n < 1.$$

Тем не менее решение внутридиффузионной задачи ищем в виде такой же комбинации, как и в [2]

$$\vartheta = F(\varphi) = [\varphi\omega_2(\varphi) + G_{0,2}f(\varphi)] \times [\bar{G}_{0,2} + \omega_2(\varphi)]^{-1}, \quad (5)$$

где $\omega_2(\varphi)$ — функция заполнения твердой фазы, выраженная через аргумент φ , т.е. через концентрацию сорбируемого вещества в жидкой фазе. При условиях, соответствующих краевым точкам области существования φ ($0 \div 1$), из соотношения (5) получаем уравнение только для определения $\omega_{2,1} = \omega_2(\varphi = 1)$ при данном $G_{0,2}$

$$\omega_2^3 + G_{0,2}\omega_2^2 - \omega_2 - G_{0,2}n\varphi^{n-1} = 0, \quad (6)$$

из которого нельзя получить $\omega_{2,0} = \omega_2(\varphi = 0)$ в силу вышесказанного о функции (4). Однако из выражений (5) и (2) можно найти значение $\omega_2^*(\varphi^*)$, соответствующее условию $\omega_2^* = 1$, $dF/d\varphi |_{\varphi=\varphi^*} = 1$, поскольку здесь выполняется соотношение [2]

$$\omega_2(\varphi) = (dF/d\varphi)^{1/2},$$

$$F(\varphi) = \int \omega_2(\varphi) d\varphi + \text{Const.} \quad (7)$$

Аппроксимирующее выражение $F(\varphi)$ записываем в виде, аналогичном изотерме (4), т.е. $\vartheta = F(\varphi) = \varphi^k$, но с иным показателем степени k , значение которого и есть предмет поисков при данных n и $G_{0,2}$. При этом на основании (7) функция

заполнения запишется $\omega_2(\varphi) = \sqrt{k\varphi^{\frac{k-1}{2}}}$, а опорные значения параметра k , который должен зависеть от концентрации, т.е. $k = k(\varphi)$, находим из уравнения (6): k_1 при

$\varphi = 1$ и k^* при $\varphi = \varphi^* = k^* \frac{1}{1-k^*}$ из трансцендентного уравнения

$$1 + G_{0,2} = k^* \left(G_{0,2}k^* \frac{n-1}{1-k^*} + 1 \right). \quad (8)$$

Оно решается приближенно с необходимой точностью известными методами [1]. Значениям k_1 и k^* соответствуют величины функций заполнения $\omega_{2,1}$ и ω_2^* , которые не могут быть реализованы при постоянном k , однако введение зависимости $k(\varphi)$ отрицательно скажется на возможности интегрирования в квадратурах динамического уравнения (3) для получения вы-

ходной кривой $z(\varphi)$ и тем самым сведет на нет более высокую точность аппроксимации. Поэтому окончательно представим приближенное аналитическое решение поставленной задачи в виде

$$\omega(\varphi) = \omega_1\varphi^{\frac{k^*-1}{2}} = \sqrt{k_1\varphi^{\frac{1-k^*}{2}}}; \quad \varphi^{k^*} = F(\varphi, n, G_{0,2}), \quad (9)$$

получаемое при соответствующей комбинации опорных значений k_1 и k^* .

Проверка точности аппроксимации осуществлялась, как обычно, подстановкой в уравнение (2) конкретных значений параметров, соответствующих наиболее неблагоприятным условиям — малым значениям n при средних $G_{0,2}$ ($0,1 \div 10$), и показала вполне удовлетворительное совпадение точного и приближенного решений ($\approx 3 \div 5\%$ по аргументу φ) во всем интервале его изменения.

Уравнение стационарного фронта легко выводится из (3) и (9) в форме выходной кривой

$$z(\varphi) = \frac{D^*h}{v} \int \frac{d\varphi}{\varphi(1-\varphi^{k^*-1})} = \frac{D^*h}{v(1-k^*)} \ln(1-\varphi^{1-k^*}) + \text{Const.} \quad (10)$$

Что касается внешнедиффузионной задачи, то ее решение, как и в [3], ищем в виде

$$\varphi = \Psi(\vartheta) = [\vartheta W(\vartheta) + G_{0,1}F(\vartheta)] \times [W(\vartheta) + G_{0,1}]^{-1}, \quad (11)$$

где $W(\vartheta)$ — функция заполнения твердой фазы. Из выражений (2), (11) и (4) получаем кубическое уравнение, аналогичное (6), для нахождения граничных значений функции заполнения $W_0(\vartheta=0)$ и $W_1(\vartheta=1)$,

$$W^3 + \frac{G_{0,1}}{n}\vartheta^{\frac{1-n}{n}}W^2 - W - G_{0,1} = 0, \quad (12)$$

из которого следует, что значение W_0 при данном $G_{0,1}$ одинаково для любых $n < 1$. Из совместного решения уравнений (2) и (11) следует, что

$$W(\vartheta) = [d\Psi(\vartheta)/d\vartheta]^{-1/2},$$

$$\Psi(\vartheta) = \int W(\vartheta)^{-2}d\vartheta + \text{Const.} \quad (13)$$

Функцию заполнения для этого случая ищем в виде [3]

$$W(\vartheta) = (p + G_{0,1})^{1/2} (p + G_{0,1}F'_0)^{-1/2}; \quad F'_\vartheta = m\vartheta^{m-1}, \quad m > 1, \quad (14)$$

и тогда межфазное соотношение концентраций на основании (13) после интегрирования запишем

$$\varphi = [p\vartheta + G_{0,1}\vartheta^m] (p + G_{0,1})^{-1}. \quad (15)$$

Параметры p и m выражаются формулами

$$p = G_{0,1}(W_0^2 - 1), \quad m = (p + G_{0,1} - pW_1^2)G_{0,1}^{-1}W_1^{-2}, \quad (16)$$

где W_0 и W_1 находим из уравнения (12). Для улучшения аппроксимации находим

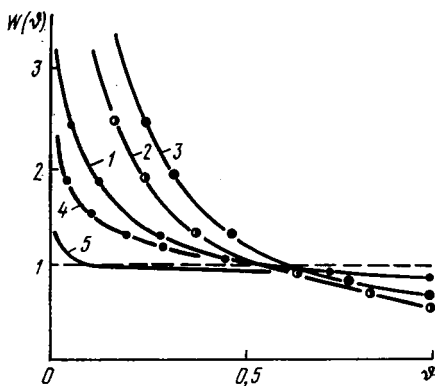


Рис. 1. Зависимость функции заполнения $W(\phi)$ от концентрации ϕ в твердой фазе при внутридиффузионной кинетике для изотерм (4) и различных $G_{0,2}$. 1 — $n=0,30$, $G_{0,2}=1$; 2 — $n=0,3$, $G_{0,2}=5$; 3 — $n=0,05$, $G_{0,2}=1$; 4 — $n=0,05$, $G_{0,2}=0,2$; 5 — $n=0,3$, $G_{0,2}=0,2$.

также m^* , при котором $F'_{\phi^*} = 1$ Тогда

$\phi^* = m^* \frac{1}{1-m^*}$ и справедливо трансцендентное уравнение (8), из которого приближенно определяется параметр m^* с необходимой точностью. Окончательное значение показателя степени в (14) и (15) выбирается в зависимости от конкретных величин n и $G_{0,1}$ как m_1 , m^* или $\bar{m}=0,5$ (m_1+m^*), исходя из наилучшего совпадения правой и левой частей уравнения (2). Из соотношений (3) и (15) находим выражение для колоночной кривой $z(\phi)$ в общем виде

$$z(\phi) = \frac{D^*h}{G_{0,1}v} \int \frac{p + G_{0,1}F'_{\phi}}{F(\phi) - \phi} d\phi + \text{Const}, \quad (17)$$

которое после интегрирования можно представить в форме

$$z(\phi) = \frac{D^*h}{G_{0,1}v} \left[\frac{p + mG_{0,1}}{m-1} \ln(1 - \phi^{m-1}) - p \ln \phi \right] + \text{Const}. \quad (18)$$

Таким образом, решения (5) и (11) внутри- и внешдиффузионной задач с учетом продольных эффектов при нелинейных коэффициентах массопереноса, зависящих от сродства сорбируемого вещества к сорбенту и относительного вклада в лимитирующую стадию диффузионных и продольных

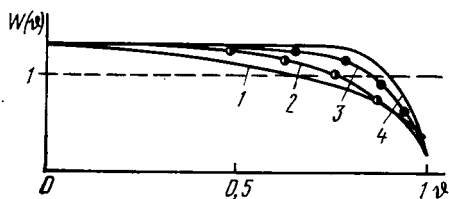


Рис. 2. Зависимость функции заполнения $W(\phi)$ от концентрации ϕ при внешдиффузионной кинетике и $G_{0,1}=1$ (изотерма 4).

1 — $n=0,3$; 2 — $n=0,2$; 3 — $n=0,1$; 4 — $n=0,05$.

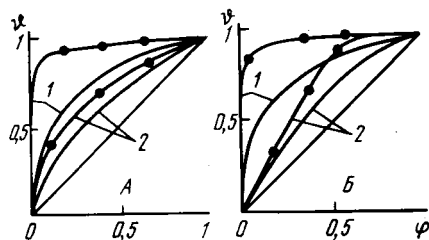


Рис. 3. Межфазные соотношения концентраций при $G_{0,1}=G_{0,2}=1$ для изотермы (4) при $n=0,05$ (прерывистая линия) и $n=0,3$ (сплошная линия).

А — внутридиффузионная кинетика; Б — внешдиффузионная кинетика; 1 — изотермы; 2 — соотношения концентраций в зоне фронта для соответствующих изотерм.

факторов, мы аппроксимируем с достаточной точностью соответственно выражениями (9) и (15), которые позволяют в дальнейшем провести аналитическое интегрирование уравнения динамики (3) с целью получения выходного (10) и колоночного (18) распределений концентраций данного вещества пофазно. Функции заполнения твердой фазы, описывающие нелинейность диффузионных сил массопереноса в зависимости от крутизны изотермы (4) и параметров $G_{0,1}$ и $G_{0,2}$, представлены в виде (9) и (14), причем выражение $w(\phi)$ (9) легко перевести в форму $W(\phi) = \sqrt{k_1} \phi^r$, где $r = (k^* - 1) / 2k^*$, для удобства сравнения динамических закономерностей при гелевом и пленочном механизмах кинетики.

На рис. 1—4 иллюстрируются некоторые результаты, полученные при различных статических и динамических условиях. В частности, по данным рис. 1 можно сделать вывод о том, что при малых концентрациях вещества (слабое заполнение) для резко выпуклой изотермы ($n=0,05$) и для изотермы умеренной крутизны ($n=0,3$) лимитирующим фактором является продольный массоперенос [$G_2(\phi) > G_{0,2}$], тогда как по мере заполнения сорбента ($\phi \rightarrow 1$) движущая сила диффузии уменьшается и более медленной стадией становится кинетика [$G_2(\phi) < G_{0,2}$]. На рис. 2 показаны аналогичные закономерности, проявляющиеся при внешдиффузионной кинетике, которые, однако, более сглажены, и существен-

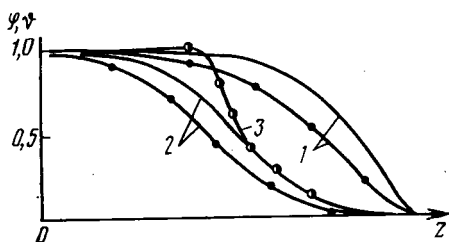


Рис. 4. Профили стационарного фронта в твердой фазе (сплошная линия) $z(\phi)$ и жидкой (прерывистая) $z(\phi)$ для изотермы (4) при $n=0,3$ и $G_{0,1}=G_{0,2}=1$.

1 — внутридиффузионная кинетика; 2 — внешдиффузионная кинетика; 3 — $n=0,05$, $G_{0,1}=1$ (см. в тексте).

ные изменения $W(\theta)$ в зависимости от крутизны изотермы проявляются главным образом в области концентраций, близких к насыщению ($\theta \rightarrow 1$). В этом случае внешнедиффузионный перенос становится стадией массообмена, определяющей скорость. При большинстве значений θ функция заполнения мало зависит от крутизны изотермы.

Показанные на рис. 4 профили стационарного фронта отражают тенденции, свойственные динамике сорбции при гелевой кинетике (кривые 1) — завал фронта при больших относительных концентрациях,

а при пленочной (кривые 2 и 3) — затянутый «хвост» в области малых заполнений, что соответствует динамическим концентрационным кривым, представленным на рис. 3. Кривая 3 (рис. 4), соответствующая профилю колоночного распределения концентраций для сильно выпуклой изотермы ($n = 0,05$), свидетельствует об обострении фронта в области, близкой к насыщению, при практически неизменном распределении концентрации по слою сорбента («хвост») при малых заполнениях твердой фазы — размытие уменьшается за счет как бы подтягивания верхней части фронта вперед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука, 1965. — 2. Каменев А. С. Динамика сорбции с нелинейной кинетикой внутридиффузионного типа в присутствии продольных эффектов. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 6, с. 175—179. — 3. Каменев А. С.

Неравновесная динамика сорбции во внешнедиффузионной кинетической области при нелинейном массообмене. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 3, с. 189—192.

Статья поступила 11 апреля 1985 г.

SUMMARY

The approximate analytical solution of non-balanced sorption dynamic equation by non-linear film and gel kinetics is obtained for the Freundlich-isotherms as a function of concentration and isotherm-slope in view of axial diffusion.