

УДК 541.183

НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА С НЕЛИНЕЙНОЙ КИНЕТИКОЙ И УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Серию сообщений [1—5] завершает настоящая работа, в которой рассматривается нелинейная задача при динамическом обмене разнозарядных ионов. Статические закономерности ионообмена, как обычно, описываются изотермой Никольского, которую с учетом [2] представим в виде (обмен двух ионов)

$$R \frac{1 - \phi}{\phi^\lambda} = \frac{1 - \varphi}{\varphi^\lambda}; \quad \lambda = \frac{Z_1}{Z_2}, \quad (1)$$

где R — константа ионного обмена, при $R > 1$ изотерма выпуклая по отношению к

вытесняющему иону Z_2 ; Z_i — заряды обменивающихся ионов; φ , ϕ — безразмерные концентрации иона с Z_2 соответственно в фазах раствора и ионита. При $\lambda = 1$ изотерма (1) обращается в лэнгмюровскую, для которой искомые решения получены в работах [2, 3]. При $\lambda \neq 1$ представим изотерму (1) в параметрическом виде [2].

$$\phi = \frac{1 - Rs^\lambda}{s - Rs^\lambda}; \quad \varphi = \phi s = \frac{1 - Rs^\lambda}{1 - Rs^\lambda}, \quad (2)$$

где s — равновесный параметр, область

существования которого изменяется от $s_0 = R^{-1/\lambda}$ при $\theta=0$ до $s_1=1$ при $\theta=1$. Уравнение внешнедиффузионной кинетики с нелинейными параметрами [3] также представим в параметрическом виде, соответствующем фронтальной динамике ионообмена

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{\beta_1(\theta)h}{v} [F(\theta) - \varphi] \rightarrow \frac{d\theta(\xi)}{dz} = \frac{\beta_1(\xi)h}{v} [s - \xi(s)], \quad (3)$$

где $\beta_1(\theta) = \beta_{0,1} W(\theta)$ [4]; $\xi = \varphi/\theta$ — неравновесный параметр, изменяющийся от ξ_0 до 1 и соответствующий распределению концентраций вытесняющего иона между фазой раствора и ионита в зоне стационарного фронта, движущегося со скоростью $v = uh(1+h)^{-1}$, $h = n_0/N_0$, $z = x - vt$. Уравнение динамики запишется

$$\varphi - \theta = \frac{D^*h}{v} \cdot \frac{d\varphi}{dz} \rightarrow \xi - 1 = \frac{D^*h}{v} \cdot \frac{d(\theta\xi)}{dz}, \quad (4)$$

где D^* — коэффициент продольного массопереноса. Исключая координату dz и вводя новые обозначения $W(\theta) = W(\xi)$, получаем уравнение

$$\frac{d(\theta\xi)}{d\theta(\xi)} = [G_{0,1}W(\xi)]^{-1} \frac{\xi - 1}{s - \xi}; \quad G_{0,1} = D^*h^2\beta_{0,1}v^{-2}, \quad (5)$$

где $W(\xi)$ — некоторая функция, описывающая изменение лимитирующего фактора в зависимости от концентрации, величины $G_{0,1}$ и крутизны изотермы R ; $G_{0,1}$ — динамический параметр при линейной ($R=1$) изотерме. В работе [4] на примере лангмюровских изотерм произвольной крутизны было показано, что функция $W(\theta)$ хорошо аппроксимируется выражением $W(\theta) = (d\varphi/d\theta)^{-1/2}$, следовательно, $W(\xi) = [d(\theta\xi)/d\theta(\xi)]^{-1/2}$. Выберем в качестве независимой переменной равновесный параметр s , тогда, подставив в соотношение (5) это выражение и изотерму (2), после дифференцирования по параметру s и ряда преобразований получим уравнение

$$G_{0,1}^2 \frac{\xi'\theta + \xi\theta'}{\theta'} = \left[\frac{\xi(s) - 1}{s - \xi(s)} \right]^2; \quad \xi' = \frac{d\xi}{ds}, \quad \theta' = \frac{d\theta}{ds}, \quad (6)$$

решение которого и является решением поставленной задачи. Поскольку переменные здесь не разделяются, ищем аппроксимирующую функцию в виде, использованном нами в работе [1],

$$\xi = \frac{K + Ms + Ns^2}{1 + Ps},$$

$$K + M + N = 1 + P, \quad (7)$$

тогда $\varphi = \xi\theta$ описывает межфазное соотношение концентраций. При $\theta=0$, $s=s_0$, $\xi=\xi_0$ из выражения (6) получаем кубическое уравнение

$$\xi_0^3 - \frac{2G_{0,1}^2s_0^2 + 1}{G_{0,1}^2} \xi_0^2 + \frac{G_{0,1}^2s_0^2 + 2}{G_{0,1}^2} \times$$

$$\times \xi_0 - \frac{1}{G_{0,1}^2} = 0; \quad s_0 = R^{-1/\lambda}, \quad (8)$$

из которого нетрудно установить параметр ξ_0 по формуле Кардано или приближенно графическим способом. При $\theta=1$, $s_1=\xi_1=1$ в правой части уравнения (6) необходимо выполнить предельный переход, после чего получаем кубическое уравнение для определения значения

$$\xi_1' = d\xi/ds|_{s=1}$$

$$\xi_1'^3 - \frac{2G_{0,1}^2 + \theta_1' - G_{0,1}^2\theta_1'}{G_{0,1}^2} \times \times \xi_1'^2 + (1 - 2\theta_1') \xi_1' + \theta_1' = 0; \quad \theta_1' = \frac{1}{R-1}, \quad (9)$$

которое решается аналогично предыдущему, причем величину θ_1' ищем из дифференцирования уравнения (2) по s при $s_1=1$. Для того чтобы определить все параметры, входящие в (7), нужно найти $\xi_0' = \frac{d\xi}{ds}|_{s=s_0}$ при дифференцировании соотношений (5) по s при

$$s=s_0, \quad \xi=\xi_0 \quad (8)$$

$$\xi_0' = (1 - \xi_0)^2 [(1 - s_0)(1 - \xi_0) - G_{0,1}^2(s_0 - \xi_0)^3]^{-1}. \quad (10)$$

Имея крайние значения ξ_0 , ξ_0' , ξ_1' и $\xi_1=1$, можно определить входящие в формулу (7) параметры

$$P = [2(1 - \xi_0) - (1 - s_0)(\xi_1' + \xi_0')] \times \times [(1 - s_0)(\xi_1' + \xi_0's_0) - (1 - \xi_0)(1 + s_0)]^{-1}, \quad (11)$$

$$N = [\xi_1'(1 + P)^2 - \xi_0'(1 + Ps_0)^2] \times \times (1 - s_0)^{-1} [2 + P(1 + s_0)]^{-1}, \quad (12)$$

$$M = P(1 + \xi_1') + \xi_1' - 2N; \quad K = 1 + P - M - N \quad (13)$$

и таким образом получить приближенное аналитическое решение поставленной задачи.

В случае внутридиффузионной кинетики удобней выбрать в качестве независимой переменной равновесный параметр $g = f(\varphi)/\varphi$, а неравновесный γ определим как $\gamma = \theta/\varphi$, тогда уравнение изотермы (1) запишется в форме

$$\varphi = \frac{R - g^\lambda}{Rg - g^\lambda}; \quad g_0 = R^{1/\lambda};$$

$$\varphi_1' = \frac{d\varphi}{dg} \Big|_{g=1} = R(1 - R)^{-1}, \quad (14)$$

а уравнение кинетики в форме

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{\beta_2(\varphi)}{v} [\theta - f(\varphi)] \rightarrow \frac{d\theta(\gamma)}{dz} = \frac{\beta_2(\gamma)}{v} [\gamma(g) - g], \quad (15)$$

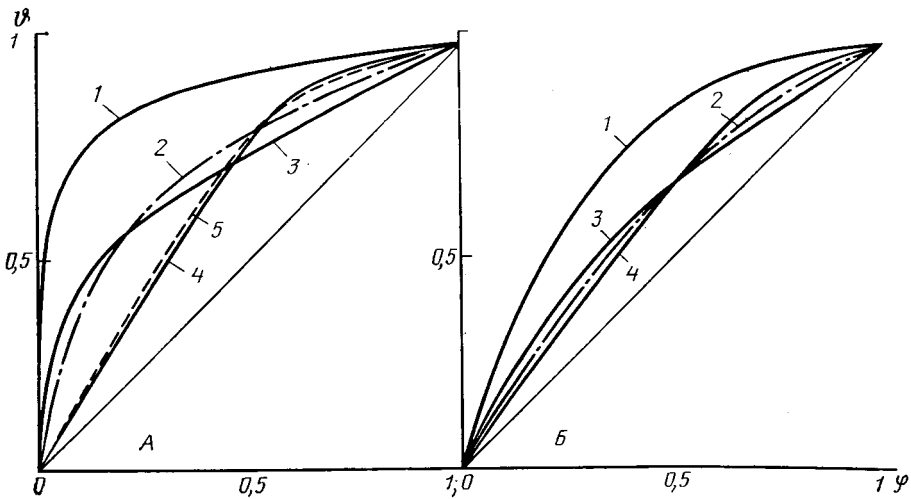


Рис. 1. Межфазные соотношения концентраций при динамике ионообмена с $\lambda=1/2$ (А) и $\lambda=2$ (Б) для $R=10$, $G_{0i}=1$.

1 — изотермы; 2 и 3 — внутренняя диффузия, соответственно линейный и нелинейный варианты; 4 и 5 — внешняя диффузия, соответственно линейный и нелинейный варианты массообмена.

где $\beta_2(\gamma) = \beta_{0,2}\omega(\gamma)$, $\omega(\gamma)$ — функция описывающая изменения лимитирующих факторов массопереноса в зависимости от концентрации $\varphi(\gamma)$, где $\gamma=f(g)$, степени сродства иона к обменнику (параметры R и λ), а также от отношения величин D^* и $\beta_{0,2}$.

Динамическое уравнение (4) в новых обозначениях запишем в виде

$$1 - \gamma = D^*h\nu^{-1}d\varphi(\gamma)/dz, \quad (16)$$

а после исключения координаты dz из (15) и (16) получим соотношение ($\gamma' = d\varphi/dg$, $\varphi' = d\varphi/dg$)

$$\frac{\gamma'\varphi + \varphi'\gamma}{\varphi'} = G_{0,2}\omega(\gamma) \frac{\gamma - g}{1 - \gamma}; \quad (17)$$

$$G_{0,2} = D^*h\beta_{0,2}\nu^{-2},$$

которое также будем решать методом аппроксимирующих функций. В работе [3] нами показано, что функцию $\omega(\gamma)$ можно выразить через производную от искомого межфазного соотношения концентраций, т. е. $\omega[\gamma(g)] = [d(\gamma\varphi)/d\varphi(g)]^{1/2}$. Тогда уравнение (17) преобразуется так:

$$\frac{\gamma'\varphi + \varphi'\gamma}{\varphi'} = G_{0,2}^2 \left[\frac{\gamma(g) - g}{1 - \gamma(g)} \right]^2;$$

$$\gamma(g) = \frac{k + mg + ng^2}{1 + pg} \quad (18)$$

и требует для решения такого же подхода, как и (6). Формулами для определения параметров p , n , m соответственно являются (11), (12), (13), куда вместо s и ξ подставляются g и γ , а необходимые краевые значения вычисляются из соотношений, получающихся после соответствующих преобразований уравнения (18) при граничных условиях для g и γ ,

$$\gamma_0^3 - (2 + G_{0,2}^2)\gamma_0^2 + (2g_0G_{0,2}^2 + 1)\gamma_0 - g_0^2G_{0,2}^2 = 0, \quad (19)$$

$$\gamma_1^3 + (1 - G_{0,2}^2)\varphi_1'\gamma_1^2 + 2G_{0,2}^2\varphi_1'\gamma_1 - G_{0,2}^2\varphi_1' = 0, \quad (20)$$

$$\gamma_0' = G_{0,2}^2(1 - \gamma_0)[G_{0,2}^2(1 - g_0) - (1 - \gamma_0)^2]^{-1}, \quad (21)$$

первые два из которых решаются аналогично (8), (9) с учетом величин g_0 и φ_1 из (14). Таким образом, решение внутридиффузионной нелинейной задачи также получено. Совпадение результатов приближенных и точных вычислений при подстановке в исходные уравнения (6) и (18) конкретных статических (h , R , λ), динамических (D^*) и кинетических ($\beta_{0,1}$, $\beta_{0,2}$) параметров оказалось так же, как и в [1—3], вполне достаточным для того, чтобы считать приведенные выше аналитические решения пригодными для практического использования. Небольшой вариацией параметров ξ_1' , γ_1' и ξ_0' , γ_0' всегда можно добиться необходимой точности аппроксимирующего решения в нужном интервале изменения s и g .

На рис. 1, А и 1, Б представлены графики, которые иллюстрируют различные межфазные распределения концентраций в случае линейной и нелинейной кинетики при $G_{0,1}=1$, для ионообмена по изотерме (1) с $R=10$ и $\lambda=1/2$ и 2. Видны довольно значительные различия кривых 2 и 3, соответствующих внутридиффузионной задаче, особенно при $\lambda=1/2$ (высокое сродство иона Z_2 к обменнику). Обращает на себя внимание подъем динамической характеристики в сторону изотермы на участке OQ , что соответствует малому заполнению ионита, большей движущей силе внутренней диффузии и, следовательно, ее скорости. Лимитирующая стадия обмена смещается при данном $G_{0,2}$ в сторону продольного массопереноса. Далее по мере заполнения ионита ионом Z_2 и вытеснения иона Z_1 , перво-

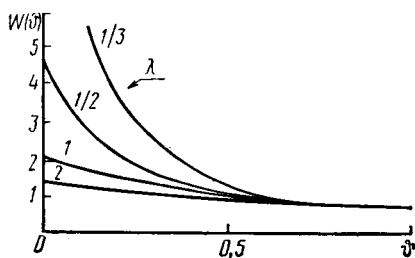


Рис. 2. Зависимость $W(\theta)$ при различных λ в случае внутридиффузионной кинетики. $R=10$, $G_{0,2}=1$.

начально заряжавшего смолу, градиент концентраций падает и более медленной стадией становится гелевая диффузия. Эти динамические особенности межфазного распределения приводят к большему обострению фронта при малых концентрациях и большему завалу в области, близкой к насыщению ионита, по сравнению с линейным вариантом массообмена. Аналогичные закономерности, но более слабо выраженные, свойственны динамике ионообмена при $\lambda=2$ и прочих фиксированных условиях (рис. 1, Б).

Общие тенденции обмена ионов в нелинейном динамическом режиме при различных λ показаны на рис. 2 и 3. Видно, что для одинакового значения R конкуренция за лимитирующую стадию вдоль фронта концентрационного распределения $W(\theta)$ при внутридиффузионной кинетике сильно зависит от величины λ , определяющей крутизну изотермы на начальном участке когда градиент концентраций особенно велик при большом средстве иона к обменнику ($\lambda = 1/2, 1/3$). В зоне насыщения, когда $\theta \rightarrow (R-1)^{-1}$, независимо от λ все $W(\theta)$ выходят на платоподобный участок и различия в конкурентоспособности лимитирующих факторов сглаживаются.

Что касается внешнедиффузионной кинетики (рис. 1, А и 3), то практически во всей области изменения θ функция $W(\theta) \approx \text{Const}$, и при данном параметре $G_{0,1}$ относительный вклад отдельных факторов в общий скоростьопределяющий режим мало зависит от θ и λ , поэтому межфазное распределение концентраций вдоль фронта фактически совпадает с таковым при линейном массообмене.

Подставляя выражения $\xi(s)$ (7) и $\gamma(g)$ (18) в уравнения динамики (4) или (16), получим уравнения стационарного фронта в параметрической форме

$$z(s) = \frac{D^*h}{v} \int \left\{ \xi(s, R, \lambda, G_{0,1}) \frac{d}{ds} \times \ln \theta(s, R, \lambda) + \frac{d\xi}{ds} \right\} \frac{ds}{\xi - 1} + \text{Const}, \quad (22)$$

$$z(g) = \frac{D^*h}{v} \int \frac{d}{dg} \ln \varphi(g, R, \lambda) \times \times [1 - \gamma(g, R, \lambda, G_{0,2})]^{-1} dg + \text{Const}, \quad (23)$$

решение которых при различных значениях λ описано в [2] и из которых затем нетрудно перейти к традиционной записи $z(\varphi)$ или $z(\theta)$. Все замечания, сделанные в со-

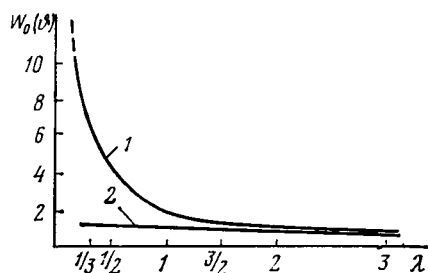


Рис. 3. Зависимость начальных значений $W_0(\theta)$ и λ при $G_{0,i}=1$, $R=10$. 1 — внутридиффузионная кинетика; 2 — внешнедиффузионная кинетика.

общении [2] относительно оптимальных режимов разделения ионов, остаются в силе и для данного случая.

На рис. 4 показано различие в колоночном распределении вещества $z(\theta)$ для линейного и нелинейного режимов массопереноса при внутридиффузионной кинетике на примере изотермы (1) с $R=10$, $\lambda=1/2$ и $G_{0,2}=1$. Особенно четко выражен завал фронта при относительно больших значениях θ , когда величина $\omega(\theta, G_{0,2})$ становится < 1 и динамическое соотношение концентраций более чем при линейном режиме с постоянным значение $\omega(\theta)$ тяготеет к соотношению Зельдовича ($\varphi = \theta$), в то время как при $\theta \sim 0$ оно весьма основательно стремится к изотерме, обуславливая этим дополнительное обострение фронта концентраций обменивающегося иона.

Для изотерм с $\lambda > 1$, характеризующих ионообмен при слабом средстве вытесняющего иона к обменнику, когда вытеснение достигается главным образом за счет повышенной концентрации последнего, все закономерности перераспределения вещества, связанные с нелинейностью изотермы, сглаживаются и динамические кривые мало отличаются от таковых при линейной кинетике [2], особенно для небольших начальных величин параметров ($G_{0,i} \leq 1$), что, как известно, чаще всего наблюдается в практике колоночной динамики обмена. То же характерно и для динамического ионообмена по внешнедиффузионному кинетическому механизму, поэтому графический материал мы здесь не приводим.

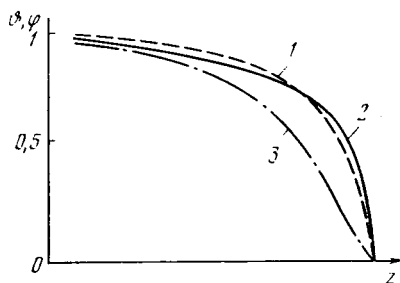


Рис. 4. Профили стационарных фронтов $z(\theta)$ (колоночное распределение вытесняющего иона) для внутридиффузионной кинетики при $G_{0,2}=1$, $R=10$, $\lambda=1/2$.

1 и 2 — соответственно линейный и нелинейный варианты массообмена; 3 — выходная кривая $z(\varphi)$ при нелинейной кинетике.

Таким образом, получено решение неравновесной динамической задачи обмена разнозарядных ионов с учетом продольных эффектов и показано, что нелинейные закономерности межфазного массообмена, связанные с конкуренцией за лимитирующую стадию процесса между диффузионными и продольными квазидиффузными факторами, проявляются в зависимости от степени заполнения ионита (градиента концентраций), но резко выражены лишь для сильно выходящих изотерм во внутريدиффузионной кинетической области. Для изотерм умеренной крутизны, характеризующих, например, слабоселективный катионный обмен, рассмотренными выше эффектами в первом приближении можно пренебречь.

Следует отметить, что на графике межфазного распределения концентраций сорбируемого или обменивающегося вещества

в зоне стационарного фронта при внешнедиффузионной кинетике и изотермах любого вида [4, 5] участок в области малых относительных концентраций практически прямолинейный, т. е. $dF(\phi)/d\phi = \text{Const}$ при фиксированных $R, \lambda, G_{0,1}$ на некотором интервале ϕ , достаточном для графического определения производной (тангенса угла наклона) по экспериментально полученной зависимости $\phi = F(\phi)$. Это можно рассматривать как важное подспорье для идентификации лимитирующей стадии массопереноса и определения динамического параметра G_1 , характеризующего относительный вклад продольных и кинетических эффектов в общее размытие концентрационного фронта, аналогично случаю линейной динамики сорбции и обмена ионов, эксперименты с которыми рассмотрены нами в [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С. Феноменологическое решение некоторых задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения с использованием аппроксимирующих функций. — Автореф. канд. дис. М., 1981. — 2. Каменев А. С. Использование метода аппроксимирующих функций в неравновесной ионообменной хроматографии. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 2, с. 163—168. — 3. Каменев А. С. Динамика сорбции с нелинейной кинетикой внутريدиффузионного типа в присутствии продольных эффектов. Изв.

ТСХА, 1984, вып. 6, с. 175—179. — 4. Каменев А. С. Неравновесная динамика сорбции во внешнедиффузионной кинетической области при нелинейном массообмене. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 3, с. 189—192. — 5. Каменев А. С. Динамическая сорбция при изотермах Фрейндлиха с нелинейной кинетикой массообмена. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 5, с. 176—179.

Статья поступила 11 апреля 1985 г.

SUMMARY

The solution of non-linear ion-exchange dynamic equation by arbitrary ion-charges for the film and gel kinetics is obtained in view of axial diffusion.