

УДК 541.183

НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА СОРБЦИИ ВО ВНЕШНЕДИФFUЗИОННОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ПРИ НЕЛИНЕЙНОМ МАССООБМЕНЕ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

В предыдущем сообщении [2] рассматривался нелинейный характер массообмена в области стационарного фронта при соизмеримом вкладе в лимитирующую стадию процесса динамической сорбции внутренней (гелевой) диффузии β_2 и продольного массообмена D^* . Установлено, что взаимная «конкуренция» этих факторов зависит от крутизны изотермы сорбции при прочих равных условиях и концентрации сорбируемого вещества, т. е. их вклад в лимитирующую стадию изменяется вдоль по фронту, обуславливая соответствующий вид межфазного распределения концентрации и, следовательно, форму выходной $z(\varphi)$ и колонной $z(\theta)$ кривых.

На примере изотермы Ленгмюровского типа было также показано, что допущение независимости коэффициента внутридиффузионного массообмена β_2 от концентрации сорбируемого вещества при наличии продольных эффектов довольно грубое и некорректность его возрастает при увеличении крутизны изотермы. Там же приводится известное мнение о том, что в случае внешнедиффузионной кинетики, уравнение которой имеет вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} \beta_1 [n - F(N)], \quad (1)$$

коэффициент массообмена через пленку β_1 не зависит от концентрации и при стандартных динамических условиях является постоянным. Рассмотрим асимптотическую стадию фронтальной хроматографии, когда выполняются условия

$v = uh(1+h)^{-1}$, $h = n_0/N_0$, $F(N) = f^{-1}(n)$ — уравнение изотермы сорбции; $z = x - vt$ — подвижная координата; u — средняя скорость движения раствора через колонку. Тогда уравнение кинетики (1) запишется

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{\beta_1 h}{v} [F(\theta) - \varphi], \quad (2)$$

а уравнение фронтальной динамики примет вид

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

где $\varphi = n/n_0$, $\theta = N/N_0$ — безразмерные концентрации, в отличие от линейных n и N , соответственно в жидкой и твердой фазах. Предположим, что коэффициент β_1 зависит от концентрации θ , т. е. его можно представить как $\beta_1(\theta) = \beta_{0,1} W_1(\theta)$, где W_1 — функция, аналогичная функции заполнения $W_2(\theta)$ (2), которая здесь также описывает закономерности относительной конкуренции за лимитирующую стадию в зависимости от θ при соответствующей крутизне изотермы.

Исключая координату z из (2) и (3), по-

лучим уравнение, аналогичное рассмотренному в [1], но с нелинейным выражением $W(\theta)$

$$\frac{d\varphi}{d\theta} G_{0,1} W(\theta) = \frac{\varphi - \theta}{F(\theta) - \varphi};$$

$$G_{0,1} = \frac{D^* \beta_{0,1} (1+h)^2}{u^2}, \quad (4)$$

где $G_{0,1}$ — безразмерный динамический лагранж при линейной изотерме ($df/d\varphi = 1$), имеющий область существования $[0; \infty]$.

Уравнение (4) не решается в квадратурах, однако, применив такой же математический прием, как в (2), можно получить точное решение для предельно выпуклых изотерм $F(\varphi)$, для которых $F(\theta) = 0$ при всех θ , кроме некоторых, близких к единице. Искомое соотношение концентраций между твердой и жидкой фазами $\varphi = F(\theta)$, являющееся решением уравнения (4), представим как

$$\varphi = \frac{\theta W_1(\theta) + G_{0,1} F(\theta)}{G_{0,1} + W_1(\theta)}. \quad (5)$$

Подставляя его в (4) и выполняя ряд преобразований, получим выражение

$$W_1^2 [(G_{0,1} + W_1)(G_{0,1} F'_{\theta} + W_1) - G_{0,1} W'_{\theta} (F - \theta)] = [G_{0,1} + W_1]^2, \quad (6)$$

где $F'_{\theta} = dF/d\theta$, $W'_{\theta} = dW_1/d\theta$.

Из него при допущении предельно выпуклой изотермы выводим уравнение

$$G_{0,1} \theta W_1^2 W'_{\theta} = (G_{0,1} + W_1)^2 - W_1^3 (G_{0,1} + W_1), \quad (7)$$

у которого можно разделить переменные и привести к виду, удобному для интегрирования

$$\frac{d\theta}{\theta} = - \frac{G_{0,1} W_1^2 dW_1}{(G_{0,1} + W_1)(W_1^3 - W_1 - G_{0,1})}. \quad (8)$$

Кубический трехчлен в знаменателе можно разложить на множители $(W_1 - a)(W_1^2 + aW_1 + a^2 - 1)$, где a — действительный корень уравнения $a^3 - a - G_{0,1} = 0$, который при $G_{0,1} > 0$ всегда существует ($a > 1$). Тогда интеграл (8) перепишем в виде суммы простых интегралов

$$\int \frac{d\theta}{\theta} = \int \left[\frac{K}{W_1 + G_{0,1}} + \frac{QW_1 + R}{W_1^2 + aW_1 + a^2 - 1} + \right]$$

$$+ \frac{M}{W_1 - a} \Big] dW_1 + \text{Const}, \quad (9)$$

которые дают следующий результат (постоянная интегрирования равна единице, $\Delta = 3a^2 - 4$)

$$\theta = (W_1 + G_{0,1})^K (a - W_1)^M \times \\ \times (W_1^2 + aW_1 + a^2 - 1)^Q \psi(W_1), \quad (10)$$

$$\text{где } \psi(W_1) = \exp \frac{2R - aQ}{\sqrt{\Delta}} \arctg \frac{2W_1 + a}{\sqrt{\Delta}} \\ \text{при } \Delta > 0$$

$$\text{или } [(2W_1 + a - \sqrt{-\Delta}) \times \\ \times (2W_1 + a + \sqrt{-\Delta}) - 1] \frac{2R - aQ}{\sqrt{-\Delta}} \\ \text{при } \Delta < 0,$$

$$K = -1, \quad M = \frac{a^2 - 1}{3a^2 - 1},$$

$$Q = \frac{2a^2}{3a^2 - 1}, \quad R = \frac{a(a^2 + 1)}{3a^2 - 1}.$$

Из данного выражения при подстановке конкретных значений $G_{0,1}$ следует, что в большинстве случаев $\theta: W_1(\theta) \approx a$, т.е. параметр $\beta_1(\theta)$ практически во всем интервале возможных концентраций θ для прямоугольных изотерм является постоянным (рис. 1). Это соответствует эмпирическим

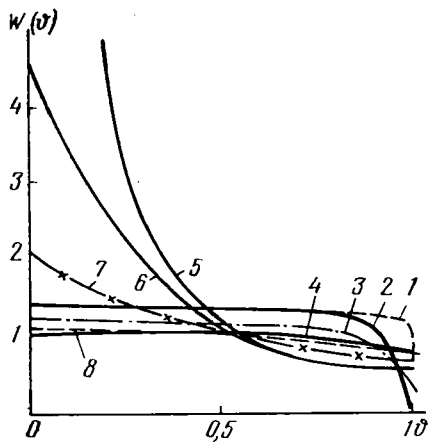


Рис. 1. Зависимость функции заполнения от концентрации сорбируемого вещества в неподвижной фазе стационарного фронта при $G_{0,1} = 1$ для прямоугольной и ленгмюровской изотермы (14) с различными коэффициентами $\alpha = b^{-1}$
1—4 внешнедиффузионная кинетика: 1 — прямоугольная изотерма ($\alpha = \infty$); 2 — $\alpha = 100$; 3 — $\alpha = 10$; 4 — $\alpha = 2$; 5—8 — внутривнутренняя кинетика: 5 — прямоугольная изотерма; 6 — $\alpha = 100$; 7 — $\alpha = 10$; 8 — $\alpha = 2$.

фактам и общепринятым допущениям, но здесь для необратимой сорбции получено чисто теоретическим путем.

Для распространения этого подхода на выпуклые изотермы произвольной крутизны и выявления кинетических и динамических закономерностей применим, как и в [1],

метод аппроксимирующих функций и найдем соответствующие выражения для $W_1(\theta)$ и $\varphi(\theta)$, которые не только хорошо описывают точное решение уравнения (4), но и достаточно удобны для интегрирования уравнения динамики (3). В противном случае аппроксимация теряет смысл. Исходя из соображений, аналогичных использованным в [2] на примере изотерм ленгмюровского типа обобщенного вида, можно предположить следующее соотношение:

$$W_1(\theta) = \left[\frac{(1 + C\theta)^2}{A + 2B\theta + BC\theta^2} \right]^{1/2}, \quad (11)$$

подставляя которое в уравнение (4) и выполняя интегрирование, получаем

$$\varphi = \frac{A + B\theta}{1 + C\theta} \theta; \quad A + B = 1 + C. \quad (12)$$

Неизвестные константы определяются из краевых условий таким образом

$$A = W_{1,0}^{-2}; \quad C_1 = [A - 1 - (1 - W_{1,1}^{-2})] \times \\ \times (1 - W_{1,1}^{-2})^{-1}, \quad (13)$$

где $W_{0,1}(\theta=0)$ и $W_{1,1}(\theta=1)$ находятся из уравнения $W_1^2 + G_{0,1}W_1^2 F \frac{1}{\theta} - W_1 - G_{0,1} = 0$, которое получается из (6) соответственно при $\theta=0$ и 1. В целях улучшения аппроксимирующих свойств выражений (11) и (12) в середине интервала $\theta[0,1-0.9]$ определим также вспомогательные значения $C_{2,3}$, соответствующие условию $dF/d\theta = 1$, которое реализуется при $\theta = (\sqrt{1 + C_{2,3}} - 1)/C_{2,3}$. Для изотермы ленгмюровского типа обобщенного вида, представленной как

$$\varphi = F(\theta) = \frac{\theta(b_1 + b_2\theta)}{1 + b_3\theta}; \\ b_1 + b_2 = 1 + b_3, \quad (14)$$

искомый параметр $C_{2,3}$ имеет вид

$$C_{2,3} = \frac{H_1 \pm |H_1^2 - 4G_{0,1}H_2(1 - b_1)^2|^{1/2}}{2G_{0,1}(1 - b_1)^2}, \quad (15)$$

где $H_1 = (A - 1)^2(1 + G_{0,1})^2 - 2b_3G_{0,1}(1 - b_1) \times \\ \times (1 + G_{0,1})(A - 1) - G_{0,1}^2(1 - b_1)^2,$
 $H_2 = 2b_3(A - 1)(1 + G_{0,1})[G_{0,1}(1 - b_1) + \\ + (A - 1)(1 + G_{0,1})(1 + 0.5b_3)].$

В качестве окончательного значения этого параметра в (12) берем наиболее подходящее из C_1, C_2, C_3 или $\bar{C} = 0.5(C_1 + C_{2,3})$ и вычисляем $B = 1 - C + A$. Проверка аппроксимации осуществляется путем сравнения правой и левой частей уравнения (4) при подстановке конкретных значений параметров, а также путем сравнения результатов, полученных по формулам (5), (11) и (12). Можно констатировать весьма удовлетворительное для практических нужд совпадение приближенного и точного решений (3—5% по параметру θ в диапазоне концентраций 0,05—0,95) при самых неблагоприятных статических и динамических условиях — сильно выпуклая, но еще не прямоугольная изотерма, средние (1÷10) значения параметра $G_{0,1}$. Эта операция обеспечивает достаточную уверенность в сходимости решений при выполнении условий непрерывности и дифференцируемости урав-

нения изотермы (14) во всей области существования аргумента θ .

Приближенная аналитическая зависимость (рис. 1) $W_1(\theta)$ (11) при различных коэффициентах крутизны $b_1 = dF/d\theta|_{\theta=0}$ изотермы (14) сохраняет в целом ту же тенденцию, что и точное решение (10) для прямоугольных изотерм (кривая 1), — довольно слабую зависимость от концентрации в твердой фазе при степени заполнения сорбента до $\theta \sim 0,7-0,8$, особенно при сильно выпуклых изотермах (кривая 2). Но в области концентраций, близких к насыщению, значение диффузионного коэффициента $\beta_1(\theta)$ резко снижается, т. е. движущая сила внешедиффузионного массопереноса уменьшается, и при таких концентрациях лимитирующая стадия практически целиком контролируется скоростью пленочной диффузии. Для слабо выпуклых изотерм (кривая 4) характер этих закономерностей более смазанный и монотонный, но при этом последние проявляются во всем интервале концентраций вдоль сорбционного фронта. Однако во всех случаях внешедиффузионной кинетики зависимость $\beta(\theta)$ гораздо слабее, чем при внутридиффузионной, для одинаковых значений $G_{0,i}$ (рис. 1).

Уравнение стационарного фронта — профиль колоночной кривой — можно получить из уравнения динамики (3) при подстановке в него соотношения (12). Интегрирование приводит к результату, аналогичному [1]:

$$z(\theta) = \frac{D^*h}{v(A-1)} [A \ln \theta - (2+C-A) \times \ln(1-\theta) - (A-1) \ln(1+C\theta)] + \text{Const}, \quad (16)$$

где постоянная интегрирования находится по методике, изложенной в [1]. Распределение концентраций по слою сорбента в случае прямоугольной изотермы аналитически выражается только как $z(W_1)$ и получается при подстановке соотношений (5) и (10) в уравнение кинетики (2). Для того, чтобы интегрирование было возможно, сделаем вполне законное допущение $\psi(W_1) = \text{const}$, в чем нетрудно убедиться, проведя конкретные расчеты при любых $G_{0,i}$. Тогда искомым интеграл запишется в виде

$$z(W_1) = \frac{v}{\beta_{0,1}h} \int \frac{[aK - MG_{0,1} - W_1 \times (K+M)] y(W_1) - Q(W_1 + G_{0,1}) \times (2W_1^2 - aW_1 - a^2)}{W_1(W_1 - a)y(W_1)} dW_1, \quad (17)$$

где $y(W_1) = W_1^2 + aW_1 + a^2 - 1$. Однако и эту запись можно упростить, положив $W_1 \approx a$, что действительно выполняется при большинстве значений аргумента θ (рис. 1) и позволяет пренебречь вторым членом числителя по сравнению с первым почти во всем интервале изменения θ . Это окончательно упрощает данное выражение

$$z(W_1) \approx \frac{v}{\beta_{0,1}h} \int \frac{aK - MG_{0,1} - (K+M)W_1}{W_1(W_1 - a)} \times$$

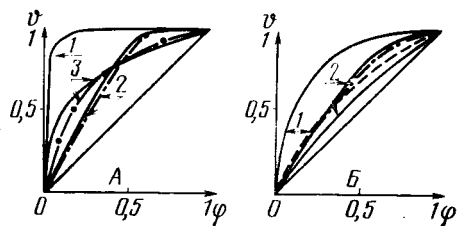


Рис. 2. Межфазное соотношение концентраций в зоне стационарного фронта при $G_1=1$ (штрих-пунктирная линия) и $G_1=G_{0,1}W_1(\theta)$ (сплошные) для ленгюровских изотерм (14) различной крутизны $\alpha = b - 1$.

A — $\alpha=100$; B — $\alpha=10$ и $\alpha=2$ (пунктирная); 1 — изотермы; 2 — внешедиффузионная кинетика; 3 — внутридиффузионная кинетика.

$$\times dW_1 + \text{Const}, \quad (18)$$

которое теперь легко берется в квадратурах и дает уравнение стационарного фронта для прямоугольных изотерм

$$z(W_1) \approx \frac{v}{\beta_{0,1}ha} [(MG_{0,1} - aK) \ln W_1 - M(G_{0,1} + a) \ln(a - W_1)] + \text{Const}, \quad (19)$$

где параметры a, K, M — те же, что и в (10), и которое легко перевести в вид $z(\theta)$, используя для перехода формулу (10).

На рис. 2, 3 и 4 представлены некоторые графические результаты, иллюстрирующие закономерности, собственные динамике сорбции при нелинейном массобмене между жидкой и твердой фазами в присутствии продольных эффектов как для внешне-, так и для внутридиффузионной кинетики. В частности, видно (рис. 2), что данные по внешедиффузионной модели при $\beta_1 = \beta_{0,1}W_1(\theta)$ практически идентичны результатам, полученным нами в [1] при $\beta_1 =$

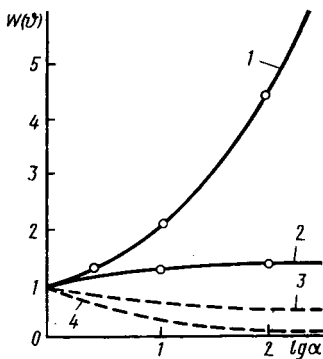


Рис. 3. Зависимость граничных значений функции заполнения $W_{0,i} = W_1(\theta=0)$ и $W_{1,i} = W_1(\theta=1)$ от крутизны изотермы сорбции при $G_{0,i}=1$ (сплошная линия — для $W_{0,i}$, пунктирная — для $W_{1,i}$).

1, 3 — внутридиффузионная кинетика; 2, 4 — внешедиффузионная кинетика (остальная экспликация дана в тексте).

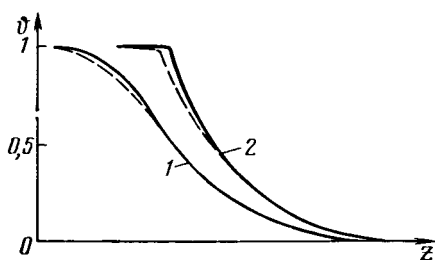


Рис. 4. Профили стационарного фронта в неподвижной фазе (колоночное распределение) $\delta(z)$ при внешнедиффузионной кинетике ($G_{0,1}=1$) для изотерм Ленгмюровского типа (пунктирная линия — при $G_1 = \text{Const}$).

1 — $\alpha=10$; 2 — $\alpha=100$.

$= \text{Const}$, особенно для изотерм, имеющих не очень большую крутизну (рис. 2, B). При одинаковом безразмерном динамическом параметре $G_{0,i}$ в области низких относительных концентраций (рис. 2, A) лимитирующим фактором является пленочная диффузия (2), а в области, близкой к насыщению, более медленной стадией кинетики становится гелевая диффузия (3), что хорошо проявляется при действии резко выпуклых изотерм. Рис. 3 иллюстрирует зависимость граничных значений функции заполнения от крутизны изотермы (14) в полулогарифмическом масштабе при $G_{0,i}=1$.

В области внутренней диффузии при идентичных динамических условиях лимитирующая стадия резко смещается в сторону продольного массопереноса при увеличении сродства данного вещества к сорбенту (1), т. е. при малой степени заполнения твердой фазы движущая сила гелевой диффузии возрастает и становится самой быстрой стадией массообмена. В случае внешнедиффузионного механизма кинетики увеличение крутизны изотермы мало влияет на скорость пленочного массообмена и имеет явную тенденцию к насыщению (2). При высоких относительных концентрациях, близких к предельному заполнению сорбента, диффузионный массоперенос в обоих случаях замедляется примерно в равной степени, хотя несколько резче это проявляется для пленочного кинетического механизма; в области таких концентраций продольный массоперенос становится более быстрой стадией и лимитирует кинетические эффекты (3 и 4).

Таким образом, степень конкуренции за лимитирующую стадию не остается постоянной вдоль профиля концентрации сорбируемого вещества при обоих кинетических механизмах и зависит от концентрации (степени обработки слоя) и сродства вещества к сорбенту (крутизны изотермы), что влияет на межфазное соотношение концентраций (рис. 2) и форму выходной и колоночной кривых (рис. 4). Для внешнедиффузионного кинетического механизма эти эффекты при концентрациях, далеких от насыщения сорбента, достаточно малы (рис. 1) и в первом приближении ими можно пренебречь, т. е. считать, что $\beta_1 \approx \text{Const}$.

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. Динами-

ка сорбции с нелинейной кинетикой внутридиффузионного типа в присутствии продольных эффектов. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 6, с. 175—179.

SUMMARY

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