

УДК 541.183

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СМЕШАННОДИФФУЗИОННОЙ ЗАДАЧИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Предлагается обобщенное уравнение кинетики, представляющее собой комбинацию по принципу последовательных реакций модельных феноменологических уравнений внутри- и внешнедиффузионного типов. Получены межфазные соотношения концентраций и колоночное распределение сорбируемого вещества в аналитическом виде методом аппроксимирующих функций для фронтальной динамики сорбции с учетом продольных эффектов на примере изотермы ленгмюровского типа произвольной крутизны.

Рассматривая конкретные кинетические механизмы, влияющие на скорость сорбционного процесса в целом, применительно к колоночной жидкостной хроматографии, можно выделить следующие из них: 1) массоперенос растворенного вещества из подвижной фазы через пленку к поверхности частиц неподвижной — внешняя диффузия; 2) перенос растворенного вещества через неподвижную фазу к сорбционным местам — внутренняя диффузия во внутрипористом пространстве сорбента; 3) химическая реакция на активных местах или центрах сорбента или обменника; 4) обратная внутренняя диффузия вещества, не вступившего в реакцию или десорбированного, и внешнедиффузионный перенос этого же вещества обратно в раствор [17].

Многочисленные эксперименты показали, что скорость химической реакции или физической адсорбции не может быть лимитирующим фактором, поэтому кинетика сорбции моделируется в рамках диффузионных представлений. В общем случае уравнения кинетики могут быть довольно сложными, например для сферических гранул среднего радиуса R имеет место система

$$\frac{\partial N'}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial N'}{\partial r} \right);$$

$$D \frac{\partial N'}{\partial r} = \beta (n - n'),$$

$$N = 4\pi M \int_0^R f[n'(r, t)] r^2 dr,$$

где D , β — коэффициенты внутренней диффузии и внешнего массообмена; $N' = f(n')$ — изотерма сорбции или обмена; r — микрокоордината; M — число гранул на единицу объема сорбционного слоя, решение которой в аналитическом виде получено методом интегральных преобразований лишь для линейных изотерм [7, 8, 13, 14]. В более общем случае задача ставится с привлечением концепции «бипористого сорбента» [4, 6, 18], где раздельно рассматривается процесс сорбции в макро- и микропорах гранулы сорбента с соответствующими коэффициентами диффузии и уравнениями равновесия (изотермами) для микропори-

стых образований и для системы транспортных макропор.

Для получения аналитических решений при действии изотерм произвольного вида применяются приближенные уравнения кинетики, вытекающие из концепции линейных движущих сил диффузии, согласно которой скорость процесса пропорциональна степени отклонения системы от равновесного состояния [15, 19]. Тогда внешне- и внутридиффузионные процессы описываются следующими модельными уравнениями:

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

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta_g [f(n) - N], \quad (2)$$

где β_f и β_g — соответственно коэффициенты внешнего (пленочного) и внутреннего (гелевого) массообмена; N и n — линейные концентрации вещества в твердой и жидкой фазах; $f(n)$ и $F(N)$ — статические уравнения равновесия.

Эти уравнения вместе с уравнением баланса

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} - D^* \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (3)$$

представляют феноменологический подход к решению неравновесной динамической задачи с учетом продольных эффектов (D^*), при котором сорбент рассматривается как квазигомогенная пористая среда; x и t — макрокоординаты; u — средняя скорость движения потока. В зависимости от лимитирующей стадии кинетики уравнение (3) при $D \neq 0$ решается совместно с (1) или (2) для получения межфазного соотношения концентраций и затем колоночного распределения. Общий случай, однако, характеризуется соизмеримым влиянием перечисленных факторов массопереноса, к тому же часто в зависимости от концентраций сорбируемого вещества лимитирующей сначала механизм уступает скоростьопределяющую стадию другому, что оказывает соответствующее влияние на межфазное и колоночное распределение вещества. Поэтому возникает вопрос о моделировании кинетики в смешаннодиффузионной области. В сообщениях [2, 3] рассматриваются временные характеристики лимитирующей ста-

дии указываются границы и степень влияния каждого из трех упомянутых механизмов, а также получены некоторые аналитические соотношения путем асимптотического разложения по малому параметру, который в нашей модели обозначается G . Известны критерии, определяющие области концентраций и те значения параметров, которые соответствуют преимущественному влиянию того или иного литерирующего фактора на общий массоперенос [2, 15, 16]. Имеются многочисленные публикации [1, 5, 10, 11, 12, 20], в которых кинетика описывается внешнедиффузионным уравнением (1), но константе β приписывается смысл аддитивного параметра, учитывающего все факторы размытия фронта по принципу последовательных сопротивлений: $\beta_0^{-1} = \sum_i \beta_i^{-1}$.

Однако согласно представлениям о движущей силе диффузии, разница между равновесной и неравновесной концентрацией в жидкой фазе и на поверхности сорбента, обуславливающая диффузию через пленку, не может быть причиной диффузии в самом сорбенте, следовательно, такой подход некорректен, что отмечается в [16]. Нами показано на примере изотерм лэнгмюровского типа по форме кривых межфазного соотношения концентраций, что это несоответствие очень сильно проявляется при увеличении крутизны изотерм [9]. Там же предложено комбинировать специальным образом решения, соответствующие каждой из лимитирующих стадий, для получения межфазного соотношения концентраций в зоне стационарного фронта, удовлетворяющего некоторому уравнению, описывающему кинетику в смешаннодиффузионной области, но вид которого установлен не был.

Можно заключить, что сами кинетические параметры не обладают свойством аддитивности, тогда как время протекания последовательных реакций таким свойством обладает. Преобразуя по этому принципу уравнения (1) и (2), получаем суммарное модельное уравнение кинетики сорбции или обмена феноменологического характера для смешаннодиффузионной области

$$= \frac{\partial N_f}{\partial t} \cdot \frac{\partial N_g}{\partial t} \cdot \left(\frac{\partial N_f}{\partial t} + \frac{\partial N_g}{\partial t} \right)^{-1} = \\ = \beta g \frac{[n - F(N)] [f(n) - N]}{n - F(N) + \eta [f(n) - N]},$$

где $\eta = \beta_2/\beta_1$ — относительный кинетический параметр.

Рассмотрим фронтальную динамику сорбции на асимптотической стадии, тогда после перехода к безразмерным концентрациям, введения движущейся вместе с фронтом системы координат $z = x - vt$, $a = uh(1+h)^{-1}$ и исключения z из выражений (3) и (4) получим уравнение, решение которого должно дать межфазное соотношение концентраций в зоне стационарного фронта при совместном учете продольных и обоих кинетических факторов размытия

$$\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{\varphi - \theta}{G_2 [\theta - f(\varphi)]} \times$$

$$\times \left[1 + \eta \frac{\theta - f(\varphi)}{F(\theta) - \varphi} \right], \quad (5)$$

где $\varphi = n/n_0$, $\theta = N/N_0$, $h = n_0/N_0$, $G_2 = D^* \beta g h v^{-2}$, $G_1 = D^* \beta_1 h^2 v^{-2}$, $\eta = G_2/G_1$, так как D^* одинаково.

Данное уравнение с неразделяющимися переменными будем решать традиционным методом аппроксимирующих функций, считая, что межфазное соотношение концентраций $\varphi = \Psi(\theta, G_1, G_2)$ является модифицированным уравнением конкретной изотермы [9].

Начнем с рассмотрения изотермы лэнгмюровского типа

$$\theta = q \varphi (1 + p \varphi)^{-1}, \quad \varphi = \theta (q - p \theta)^{-1}, \\ q - p = 1, \quad (6)$$

для которой аппроксимирующая функция имеет вид

$$\varphi = \psi(\theta) = \theta (A_1 + B \theta) (1 + C \theta)^{-1}, \\ A + B = 1 + C. \quad (7)$$

Выбор в качестве независимой переменной концентрации в неподвижной фазе θ позволит в дальнейшем получить уравнение колоночной кривой стационарного фронта $2(\theta)$. Подставляя (6) и (7) в соотношение (5), получаем конкретное выражение, из которого при крайних значениях аргументов находим константы аппроксимирующей функции (7):

$$A = \{H_1 + [H_1^2 + 4qG_2(G_2 - H_1)]^{1/2}\} (2qG_2)^{-1}, \quad (8)$$

где $H_1 = G_2 - 1 - q\eta$, $\varphi = \theta = 0$.

$$C_1 = 0,5 [H_2 \pm (H_2^2 + 4H_3)^{1/2}], \quad (9)$$

где $H_2 = \{q + \eta - G_2(3q - 4) - A[G_2(2 - q) + q + \eta]\} G_2^{-1}(q - 1)^{-1}$
 $H_3 = \{q + \eta - 2G_2(q - 2) - A[G_2(4 - q - A) + q + \eta]\} G_2^{-1}(q - 1)^{-1}$.

Для улучшения аппроксимации в средней части области существования φ и θ (0,05—0,95), где погрешность эксперимента может быть достаточно мала ($\approx 5-10\%$), найдем вспомогательный параметр C_2 , соответствующий условию $d\psi/d\theta = 1$, $\theta_2 = C_2^{-1} \cdot (\sqrt{1 + C_2} - 1)$. Такая подстановка в уравнение (5) приводит к многочлену высокой степени, не разрешимому в радикалах. Однако, произведя упрощения для сильно выпуклых изотерм ($q \geq 1$), трудно получить оценочное выражение

$$\frac{C_2^2 g - (2 - g - A) C_2 - 2(1 - A)}{C_2^2 G_2 + (1 - A)(g - 1) C_2 - 2(1 - A)^2} = \\ = \frac{\sqrt{1 + C_2}}{1 - A}, \quad (10)$$

где $g = G_2 + \eta$, из которого приближенно находим корень $(C_2 \leq C_1) > -1$. Это облегчается тем, что квадратные трехчлены в

левой части всегда могут быть разложены на простые множители и в ряде случаев поддаются сокращению. Заметим, что для аппроксимации решения при умеренно выпуклых изотермах ($q \lesssim 10$) вполне достаточно параметра C_1 из формулы (9). Имея C_1 и C_2 , можно для окончательного решения взять среднее значение $C_3 = 0,5(C_1 + C_2)$ или при необходимости ввести переменный параметр, например, по формуле $C_3 = C' - \theta(C' - C_1)$, где C' определяется из условия $C' = (C_2 - \theta_2 C_1) (1 - \theta_2)^{-1}$, $\theta_2 = \left(\sqrt{1 + C_2} - 1 \right) C_2^{-1}$, или по какому-либо другой формуле, не приводящем к серьезным затруднениям при дальнейшем интегрировании. Это обеспечивает достаточно хорошую аппроксимацию решения в нужном интервале ϕ и A без существенного усложнения функции (7).

Проверку соответствия точного и аппроксимирующего решений уравнения (5) производим, как обычно, путем сравнения его правой и левой частей, которые при подстановке изотермы (6) и динамического соотношения (7) принимают вид

$$[A + 2B\theta + BC_3\theta^2 + (A-1)(C'-C_1)\theta^2(1-\theta)](1+C_3\theta)^{-1} = \frac{\phi - \theta}{G_2[\theta - f(\phi)]} \left[1 + \eta \frac{\theta - f(\phi)}{F(\theta) - \phi} \right], \quad (11)$$

$$\text{где } F(\theta) = \frac{\theta}{q - p\theta}, \quad f(\phi) = \frac{q\phi}{1 + p\phi}, \\ \phi = \frac{\theta(A + B\theta)}{1 + C_3\theta}.$$

Дифференцируемость и непрерывность функций (6) и (7) во всей области существования аргумента θ обеспечивает корректность и достаточность такой проверки. Она осуществлялась при весьма значительных коэффициентах крутизны изотерм ($q \sim 10 \div 100$) в широком практически важном интервале изменения динамических параметров ($G_1, G_2 \sim 0,1 \div 10$) причем точность аппроксимации по параметру θ в точках максимального расхождения $\sim 7 \div 10\%$ для самых выпуклых изотерм и соответственно еще лучше ($\sim 3-5\%$) для умеренно- и слабо выпуклых.

На рис. 1, Б представлены межфазные соотношения концентраций (7) в более

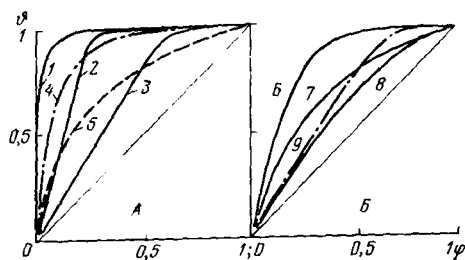


Рис. 1. Межфазные соотношения концентраций при раздельном (А) и совместном (Б) учете кинетики.

1 — изотерма (6) $q=100$; 2 — внешняя диффузия при $G_1=10$; 3 — то же при $G_1=1$; 4 — внутренняя диффузия при $G_2=5$; 5 — то же при $G_2=1$. Совместный учет кинетики: 6 — $G_2=5, G_1=10, \eta=0,5$; 7 — $G_2=1, G_1=10, \eta=0,1$; 8 — $G_1=G_2=1, \eta=1$; 9 — $G_2=5, G_1=1, \eta=5$.

привычном виде, как $\theta = \Psi^{-1}(\phi, G_1, G_2)$, для некоторых значений статических q и динамических G_i параметров. В сравнении с данными рис. 1, А, где даны те же варианты, но для раздельных кинетик, видны области концентраций, где лимитирует тот или иной вид кинетики, и области, в которых их влияние соизмеримо и идентификация не поддается. Видно также, что при одинаковых значениях G_i и при малых концентрациях вещества лимитирует внешняя диффузия, а в областях, близких к насыщению, скорость определяющая стадия переходит к внутреннему массообмену, причем кривые $\theta(\phi)$ при раздельном учете кинетики принципиально различаются. В частности, при $G_i = \text{Const}$ производная $d\psi/d\phi|_{\phi=0} \rightarrow \text{Const} \neq f(q)$, при $q \rightarrow \infty$ для внешнедиффузионного решения $d\psi/d\phi|_{\phi=0} \sim \sqrt{q} \rightarrow \infty$ при $q \rightarrow \infty$ внутридиффузионной задаче. Поэтому введение в уравнение (1) аддитивного кинетического параметра для совместного учета пленочной и гелевой диффузии некорректно, что особенно четко проявляется на примере резко выпуклых изотерм. Сделать вывод о лимитирующем факторе при той или иной концентрации можно лишь на основании анализа межфазного соотношения концентраций, полученного экспериментально и сравниваемого с теоретическими кривыми (рис. 1) [7].

Из уравнения баланса при подстановке в него аппроксимирующего соотношения (7) выводим уравнение стационарного фронта для твердой фазы $z(\theta)$ (колоночая кривая)

$$z(\theta) = \frac{D^*h}{v} \int \frac{\psi' d\theta}{\psi(\theta) - \theta} = \frac{D^*h}{v} \left\{ \frac{A}{A-1} \ln \theta + \left(1 - \frac{1+C_1}{A-1} \right) \right.$$

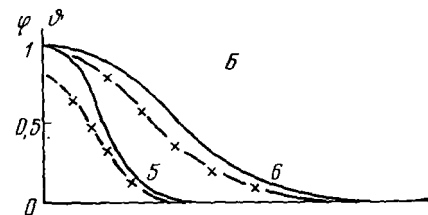
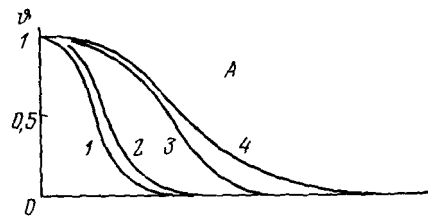


Рис. 2. Профили стационарных фронтов в неподвижной фазе $z(\Phi)$ при совместной кинетике и различных значениях параметров G_1 и G_2 для изотермы при $q=100$.

1 — $G_1=10, G_2=5, \eta=0,5$; 2 b 5 — $G_1=1, G_2=5, \eta=5$; 3 — $G_1=10, G_2=1, \eta=0,1$; 4 и 5 — $G_1=G_2=2, \eta=L$. Крестиками отмечены профили фронтов в жидкой фазе $z(\phi)$, соответствующие распределениям концентраций, представленным на рис. 1, Б (кривые 8 и 9).

$$\begin{aligned} & \times \ln(1 - \theta) - \ln |(C' - C_1) \theta^2 - C_1 \theta - 1| + \\ & + \frac{C' - C_1}{A - 1} \theta \} + \text{Const}, \quad (12) \end{aligned}$$

причем при $C' \rightarrow C_x$ или использовании в качестве C_3 среднего арифметического между C_1 и C_2 линейный член обращается в нуль и выражение (12) совпадает с полученным в [9]

$$\begin{aligned} z(\theta) = & \frac{D^*h}{z(A-1)} [A \ln \theta - (2 + \\ & + C_3 + A) \ln(1 - \theta) - \\ & - (A - 1) \ln(1 + C_3 \theta)] + \text{Const}. \quad (13) \end{aligned}$$

Все особенности, свойственные межфазному распределению концентраций, находят отражение в форме профиля стационарного фронта, который в случае соизмеримого влияния кинетики того и другого типов будет иметь пологую часть в области вы-

соких концентраций ($\theta \rightarrow 1$), когда лимитирует гелевая диффузия, и затянутый «хвост» при малых концентрациях, характерный для массообмена через пленку по нернстовской модели [9] (рис. 2).

Таким образом, учет кинетических и динамических констант в аддитивной форме, аналогично сложению сопротивлений при последовательном соединении (по Тодесу — Биксону), неправомерен, поскольку уравнение переноса заряда одинаково для любого участка цепи, тогда как уравнения массообмена, в частности гелевого и пленочного типов, принципиально отличаются. Поэтому концепцию последовательных реакций необходимо применять к каждой из лимитирующих стадий, характеризующихся своим кинетическим параметром, в соответствии со свойством аддитивности времени протекания процесса. В общем случае каждый из входящих в уравнения (4), (5) кинетических параметров должен зависеть от концентрации (заполнения сорбента).

ЛИТЕРАТУРА

1. Биксон Я.- М. К оценке длины работающего слоя сорбента в динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте. — Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 10, с. 1531—1538. — 2. Веницианов Е. В. Метод лимитирующей стадии в динамике сорбционных процессов. Сообщ. 1 — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 8, с. 1709—1713. — 3. Веницианов Е. В. То же. Сообщ. II, с. 1713—1717. — 4. Волощук А. М., Дубинин М. М., Золотарев П. П. Неоднородность пористой структуры адсорбентов и кинетика физической адсорбции. — В кн.: Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1973, с. 285—301. — 5. Зиканова А., Ко ч и р ж и к М., Ка д л е ц О. — Динамика адсорбции на микропористых адсорбентах. — В кн.: Кинетика динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 103—109. — 6. Золотарев П. П. Исследования по кинетике и динамике физической адсорбции. — Автореф. докт. дис. М., 1974. — 7. Калинин А. И. Вопросы теории изотермической динамики адсорбции одного и двух веществ при нелинейных изотермах. — Автореф. канд. дис. М., 1973. — 8. К а л и н и ч е в А. И., Золотарев П. П. Метод моментов в теории фронтальной неравновесной динамики адсорбции в случае слабо искривленных изотерм. — Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 6, с. 1583—1585. — 9. Каменев А. С. Решение неравновесной задачи динамики сорбции с учетом продольных эффектов методом аппроксимирующих функций в смешаннодиффузионной кинетической области. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 4, с. 152—156. — 10. М а т о р и н а Н. Н., С а ф о н о в а Н. Д., Ч м у т о в К. В. Роль внутренней и внешней диффузии в размытии фронта при различных скоростях потока для выпуклых изотерм сорбции. — Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 7, с. 1522—1526. — 11. П а н ч е н к о в Г. М., Р о з е н И. В., С к о б л о в В. А., Ц а б е к Л. К. Кинетические области адсорбции паров бензола на промышленных силикагелях. — Журн. физ. химии, 1968, т. 42, № 8, с. 2111—2114. — 12. Р а ч и н с к и й В. В. К теории стационарного фронта динамической сорбции. — В кн.: Исследование в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 24—34. — 13. Р о г и н е к и й С. З., Я н о в с к и й М. И., Б е р м а н А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. — М.: Наука, 1972. — 14. Т у п и ц к и й Н. Н., Ч е р н е в а Е. П. К теории динамики адсорбции и хроматографии. Сообщ. I. — Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 11, с. 1350—1354. — 15. С е н я в и н М. М. Ионный обмен. — М.: Химия, 1980. — 16. С е н я в и н М. М., Р у б и н ш т е й н Р. Н., В е н и ц и а н о в Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. — М.: Наука, 1972. — 17. Р и м а н В., У о л т о н Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. — 18. У л и н В. И. Некоторые теоретические вопросы кинетики сорбции. — Автореф. канд. дис. М., 1976. — 19. Т е л ь ф е р и х Ф. Кинетика ионного обмена. — В кн.: Ионный обмен. М.: Мир, 1968, с. 281—331. — 20. Ч м у т о в К. В., М а т о р и н а Н. Н., С а ф о н о в а Н. Д. Влияние кинетических факторов на размытие зон при выпуклой изотерме сорбции. — В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 124—130.

Статья поступила 1 марта 1985 г.

SUMMARY

A generalized kinetic equation which is a combination by sequential responses principle of model phenomenologic equations of intra- and extradiffusional types is proposed. Interphase concentration relations and column distribution of sorbed substance are obtained in analytical condition by the method of approximation functions for frontal sorption dynamics with consideration of longitudinal effects, isotherm of Lengmjur type of arbitrary steepness being used as illustration.