

## АСИМПТОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ В ТЕОРИИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ

Е. В. Веницианов

(Москва)

Рассмотрены асимптотические свойства интегродифференциальных уравнений, описывающих однокомпонентную одномерную модель многостадийной динамики сорбции для предельных случаев, когда одна из кинетических стадий является лимитирующей.

**1. Исходная система.** Рассматривается процесс извлечения растворенного или взвешенного компонента из жидкой (газообразной) фазы, фильтрующейся сквозь сорбирующий слой. Уравнения сохранения компонента в одномерном приближении в случае однородного движения жидкости запишем в виде [1,2]

$$(1.1) \quad v \partial c / \partial x + \varepsilon \partial c / \partial t + \partial a / \partial t = D_l \partial^2 c / \partial x^2$$

$$(1.2) \quad a = \frac{3}{R^3} \int_0^R a_s(r; t, x) r^2 dr$$

$$(1.3) \quad \begin{aligned} \partial a / \partial t &= \beta (c - c^*), \quad a_s^* = f(c^*), \quad \partial (a_s r) / \partial t = \\ &= D_i \partial^2 (a_s r) / \partial r^2 \end{aligned}$$

Здесь  $c(x, t)$  — концентрация в жидкой фазе, рассчитанная на единицу объема жидкой фазы;  $a(x, t)$  — макроконцентрация компонента в сорбенте, рассчитанная на единицу объема фильтра;  $a_s(r; t, x)$  — локальная концентрация в сорбенте, состоящем из сфер радиуса  $R$ ;  $c^*$ ,  $a^*$  — равновесные концентрации на поверхности раздела фаз;  $x$  — координата по направлению скорости фильтрации ( $x = 0$  соответствует входу в слой сорбента);  $v$  — скорость фильтрации,  $t$  — время,  $r$  — переменный радиус внутри сферических элементов сорбента,  $\varepsilon$  — макропористость слоя сорбента,  $D_l$  — коэффициент продольной диффузии,  $D_i$  — коэффициент диффузии внутри зерен сорбента,  $\beta$  — коэффициент массопереноса из потока к поверхности элементов сорбента.

Уравнение (1.1) описывает сохранение массы сорбируемого вещества, (1.2) — связь локальной концентрации в сорбенте с макроконцентрацией, уравнения (1.3) представляют соответственно уравнение внешнедиффузионной кинетики, уравнение термодинамического равновесия (изотермы) (далее, если особо не оговорено, будем полагать  $f(c^*) = \Gamma c^*$ , где  $\Gamma$  — постоянная Генри) и уравнение диффузии внутри зерен сорбента.

Полагая слой сорбента полубесконечным, рассмотрим следующую краевую задачу:

$$(1.4) \quad c(0, t) = c_0, \quad a(x, 0) = a_s(r; 0, x) = 0$$

Остальные условия для различных конкретных задач приведены в пп. 2, 3.

Модель (1.1) — (1.4) является многостадийной, поскольку учитывает три кинетические стадии — внешнюю, внутреннюю и продольную диффузию, и гетерофазной, поскольку учитывает две фазы вещества. В определенном смысле она является простейшей, поскольку не учитывает многокомпонентности и многофазности состояний, как, например, диссоциации, комплексообразования.

Для определения характерных критериев задачи найдем характерные масштабы времени  $\tau$  и длины  $\xi$  соответствующих одностадийных моделей. Для внешней диффузии при  $D_i = \infty$ ,  $D_l = 0$  характерное время  $\tau_e = \Gamma / \beta$  и характерная длина  $\xi_e = v / \beta$ , для внутренней диффузии при  $\beta = \infty$ ,  $D_l = 0$  соответственно  $\tau_i = R^2 / D_i$ ,  $\xi_i = vR^2 / \Gamma D_i$ , для продольной диффузии при  $\beta = D_i = \infty$  соответственно  $\tau_l = D_l \Gamma / v^2$ ,  $\xi_l = D_l / v$ . Система (1.1) — (1.3), записанная в безразмерных переменных (для любой пары  $\tau$  и  $\xi$ ), включает безразмерные величины

$$(1.5) \quad H = \tau_i / \tau_e = \beta R^2 / D_i \Gamma, \quad \Delta = \tau_l / \tau_e = D_l \beta / v^2 \\ I = \tau_i / \tau_l = R^2 v^2 / \Gamma D_i D_l$$

Будем называть лимитирующей наиболее медленную кинетическую стадию многостадийного процесса. Скорость сорбции зависит от последовательного действия внешнего и внутреннего массопереноса и определяется той стадией, диффузионное сопротивление которой больше. С другой стороны, влияние продольной диффузии тем больше, чем больше диффузионный поток. Следовательно, отношение масштабов времени в соответствии с критериями (1.5) и определяет лимитирующую стадию.

Ниже рассматриваются асимптотические свойства нестационарных процессов сорбции, когда одна из стадий является лимитирующей. В нестационарных условиях переход к одностадийным моделям в целом не является корректным, так как на определенных этапах процесса вклад нелимитирующих стадий может быть определяющим. Действительно, величины  $H$ ,  $\Delta$ ,  $I$  характеризуют отношение потоков вещества, только когда соответствующие градиенты концентраций фаз имеют в безразмерных переменных один и тот же порядок величин. Но, например, для краевых условий (1.4) градиенты в жидкой и твердой фазах достигают максимального значения в начале процесса, поэтому влияние внешней и продольной диффузии может быть значительным, несмотря на величину критериев (1.5).

Рассмотрим те этапы процесса, когда необходим учет многостадийности и укажем асимптотические границы этих этапов.

2. Внешняя диффузия как лимитирующая стадия ( $\tau_e \gg \tau_i$ ,  $\tau_e \gg \tau_l$ ). В начале динамического сорбционного процесса, отвечающего условиям (1.4), необходимо учитывать как внешнюю, так и продольную диффузию,

поэтому положим  $H = 0$ ,  $\Delta \ll 1$ . Тогда систему (1.1) — (1.4) и краевые условия для полубесконечного слоя  $x \geq 0$  представим в виде

$$(2.1) \quad \begin{aligned} \partial u / \partial X + \varepsilon \Gamma^{-1} \partial u / \partial T + \partial q / \partial T &= \Delta \partial^2 u / \partial X^2 \\ \partial q / \partial T &= u - q \quad (X \geq 0, T \geq 0) \\ u(0, T) &= 1, \quad q(X, 0) = 0, \quad (\partial u / \partial X)_{X \rightarrow \infty} = 0 \\ u &= c / c_0, \quad q = a / \Gamma c_0, \quad X = x / \xi_e, \quad T = t / \tau_e \end{aligned}$$

Так как в начале сорбции концентрация  $q$  мала, вместо системы (2.1) рассмотрим с теми же краевыми условиями уравнение

$$\partial u / \partial X + \varepsilon \Gamma^{-1} \partial u / \partial T + u = \Delta \partial^2 u / \partial X^2$$

Решение этой задачи имеет вид [3]

$$(2.2) \quad \begin{aligned} u(X, T) &= 1/2 (\exp Y_- \operatorname{erfc} Z_- + \exp Y_+ \operatorname{erfc} Z_+) \\ Y_{\pm} &= X / 2\Delta \pm X [\Delta^{-1} + (2\Delta)^{-2}]^{1/2} \\ Z_{\pm} &= \varepsilon^{1/2} \Gamma^{-1/2} T^{-1/2} X / 2 \pm \varepsilon^{-1/2} \Gamma^{1/2} T^{1/2} [1 + 1 / (4\Delta)]^{1/2} \end{aligned}$$

Анализ решения (2.2) позволяет установить временные границы влияния продольной диффузии. Назовем этот этап  $\Delta$ -зоной.

Если в системе (2.1) положить  $\Delta = 0$ , то получим решение, при условиях (1.4) имеющее скачок в момент  $T^0 = \varepsilon X / \Gamma$ :

$$(2.3) \quad T < T^0, \quad u = 0; \quad T = T^0, \quad u = \exp(-X)$$

Учет продольной диффузии при любом  $X$  и любом сколь угодно малом  $\Delta$  приводит к непрерывному возрастанию концентрации с нулевого значения. Для  $T \ll \varepsilon X^2 / (4\Delta\Gamma)$  решение (2.2) представимо в виде

$$u = u_0 = \operatorname{erfc} \left( \frac{\varepsilon^{1/2} X}{2 \sqrt{\Delta\Gamma T}} \right) + O \left[ \sqrt{\frac{\Delta\Gamma T}{\varepsilon X^2}} \exp \left( -\frac{\varepsilon X^2}{4\Delta\Gamma T} \right) \right]$$

который с точностью до второго слагаемого является решением задачи

$$\varepsilon \Gamma^{-1} \partial u_0 / \partial T = \Delta \partial^2 u_0 / \partial X^2, \quad u_0(X, 0) = 0, \quad u_0(0, T) = 1$$

Следовательно, для достаточно малых времен  $T$  продольная диффузия преобладает не только над внешнедиффузионным массопереносом, но и над конвективным. Таким образом, «левая» граница  $T_{el}^*$   $\Delta$ -зоны при любом  $X \neq 0$  определена равенством  $T_{el}^* = 0$ .

Определим «правую» границу  $\Delta$ -зоны. Рассмотрим решение задачи (2.1) при выходе на стационарный режим. При  $T \rightarrow \infty$  из (2.2) следует  $u^0 = Y_-$ , что при  $\Delta \ll 1$  совпадает с выражением (2.3) для одностадийной внешнедиффузионной модели. Правой границей  $\Delta$ -зоны будем называть момент  $T_{el}^{**}(X)$ , когда решение (2.2) с заданной точностью  $\delta$  достигает значения  $u^0$ , т.е.  $[u^0 - u(X, T_{el}^{**})] / u^0 = \delta$ . Для  $X \gg \Delta$  с точностью до членов порядка  $E / X^2$  граница  $\Delta$ -зоны определяется выражением

$$(2.4) \quad T_{el}^{**} = T^0 + \Delta \varepsilon \varphi^2 / (2\Gamma)$$

Здесь  $\varphi$  определяется из уравнения  $\delta = \operatorname{erfc}(\varphi/2)$ .

Таким образом, ширина  $\Delta$ -зоны увеличивается с ростом  $X$  и зависит от сорбционных свойств системы; чем меньше коэффициент  $\Gamma$ , как, например, при регенерации сорбентов, тем значительнее роль продольной диффузии.

В пределах  $\Delta$ -зоны допустимо использовать решение (2.2). Оценим интервал времени  $0 \leq T \leq T_0$ , в пределах которого применимо упрощенное уравнение, т. е. величина  $q < \delta_1$ , где  $\delta_1$  — допустимая погрешность в определении  $q$ . Из решения уравнения внешнедиффузионной кинетики следует

$$\delta_1 = \exp(-T_0) \int_0^{T_0} (\exp \tau) u(X, \tau) d\tau < \exp(-X) [1 - \exp(-T_0)]$$

откуда находим выражение для оценки  $T_0 > -\ln(1 - \delta_1 \exp X)$ .

Поскольку в пределах  $\Delta$ -зоны  $u < u^0$ , приведенная оценка занижена. Таким образом, решение (2.2) справедливо в пределах  $\Delta$ -зоны и при выполнении условия  $T < T_0$ .

Определим теперь зону влияния внутридиффузионной кинетики на заключительных этапах сорбции при условии, что лимитирующей стадией по-прежнему является внешняя диффузия. Этот этап назовем  $i$ -зоной. На заключительных этапах градиенты в растворе достигают минимального значения, поэтому положим  $\Delta = 0$ ,  $H \ll 1$ .

Рассмотрим систему (1.1) — (1.3), дополненную условием отсутствия стоков в центре зерен  $\lim_{r \rightarrow 0} (r \partial a_s) / \partial r = 0$ , при условии  $D_l = 0$ . Применяя к системе преобразование Лапласа по времени и рассматривая разложение в окрестности  $t = \infty$ , получим

$$(2.5) \quad \begin{aligned} u_i(X_i, T_i) &= 1 - X_i / T_i + 1/2 T_i^{-2} (X_i / 15 + X_i^2 / 2) + \\ &+ O(T_i^{-3}) \\ u_{ie}(X_i, T_i) &= 1 - X_i / T_i + 1/2 T_i^{-2} (X_i / 15 + X_i^2 / 2 + \\ &+ X_i / H) + O(T_i^{-3}) \end{aligned}$$

Здесь  $u_{ie}$  — решение для  $H \neq 0$ ,  $u_i$  соответствует  $H = \infty$  (одностадийный внутридиффузионный процесс),  $X_i = x / \xi_i$ ,  $T_i = t / \tau_i$ .

Границу зоны влияния внутридиффузионной кинетики, или  $i$ -зоны, определим из условия  $|u_{ie} - u_i| = \delta_{ie}$ , где  $\delta_{ie}$  — точность определения границы. Из разложений (2.5) получим для левой границы  $i$ -зоны выражение

$$(2.6) \quad T_{ei}^* = \sqrt{X_i / (2H\delta_{ie})}$$

Правая граница определена выражением  $T_{ei}^{**} = \infty$ , поскольку решения (2.5) асимптотически приближаются к единице при  $T_i \rightarrow \infty$ . Из (2.6) следует, что с уменьшением  $H$ , т. е. с уменьшением вклада внутренней диффузии, величина  $T_{ei}^*$  увеличивается, как  $H^{1/2}$ , а  $i$ -зона соответственно сужается. Отметим также уменьшение  $i$ -зоны с ростом  $X$ .

Для нелинейных изотерм положение  $i$ -зоны оценивается по формуле (2.6), где  $H = \beta R^2 / (D_i \gamma)$ ,  $\gamma$  — угловой коэффициент касательной к изотерме в точке  $u = q = 1$ .

3. Внутренняя диффузия как лимитирующая стадия ( $\tau_i \gg \tau_e$ ,  $\tau_i \gg \tau_l$ ). В этом случае влияние нелимитирующих стадий существенно на начальном этапе сорбции. Рассмотрим решение за пределами  $\Delta$ -зоны, когда можно положить  $\Delta = 0$ .

Для одностадийной внутридиффузионной модели, как показано [4], приближенное решение для  $T_i \ll 1$  имеет вид

$$u_i = \exp(3X_i) \operatorname{erfc}[3X_i/(2T_i^{1/2})]$$

Отсюда следует, что  $u_i(X_i, 0) = 0$  для любого  $X_i > 0$ . С другой стороны, при совместном учете внутренней и внешней диффузии решение для  $T \leq T^\circ$  совпадает с (2.3). Следовательно, при любом сколь угодно большом  $H$  существует определенный этап, который будем называть  $e$ -зоной, когда ход процесса определяется нелимитирующей внешнедиффузионной стадией.

Для малых времен  $T_i$  последнее уравнение (1.3) можно записать в виде

$$(3.1) \quad \begin{aligned} \partial a_s / \partial t &= D_i \partial^2 a_s / \partial y^2 \\ y = 0, D_i \partial a_s / \partial y &= \beta \omega^{-1} [V - a_s (1 - \varepsilon) / \Gamma], \quad t = 0 \\ a_s &= 0 \end{aligned}$$

Здесь  $y$  — координата вдоль нормали к поверхности сорбента,  $y = R - r$ ,  $\omega$  — удельная поверхность сорбирующей загрузки,  $V$  — концентрация жидкой фазы, с которой происходит массообмен. Для малых времен  $T_i$  положим  $V = c_0 \exp(-\beta x/v)$ .

Решение задачи (3.1) имеет вид [3]

$$\begin{aligned} a_s &= \Gamma V (1 - \varepsilon)^{-1} \{ \operatorname{erfc}[y / (2 \sqrt{D_i t})] - \exp(hy + h^2 D_i t) \times \\ &\times \operatorname{erfc}[y / (2 \sqrt{D_i t}) + h \sqrt{D_i t}] \} \\ h &= \beta (1 - \varepsilon) / (\omega \Gamma D_i) \end{aligned}$$

Отсюда следует приближенное выражение для поверхностной концентрации

$$a_s(0, t) = 2V\Gamma h \sqrt{D_i t} / [\sqrt{\pi} (1 - \varepsilon)] + O(h^2 D_i t)$$

Переходя к безразмерным переменным  $X$ ,  $T$  и используя для определения  $u$  уравнение внешнедиффузионной кинетики (1.3), получим решение при совместном учете внешней и внутренней диффузии в виде

$$(3.2) \quad \begin{aligned} T < T^\circ, \quad u_{ei} &= 0; \quad T \geq T^\circ, \quad u_{ei} = \\ &= \exp(-X) \{ 1 + {}^{2/3}\pi^{-1/2} X [H(T - T^\circ)]^{1/2} \} \end{aligned}$$

Из сравнения (3.2) и (2.3) следует, что величина скачка концентраций определяется внешней диффузией, а прирост концентрации происходит за счет внутренней диффузии, т. е. лимитирующей стадии.

Правую границу  $e$ -зоны  $T_{ei}^{**}$  определим из условия  $(u_{ei} - u_e)/u_e = \delta_{ei}$ . В том же приближении, в котором получено решение (3.2), решение  $u_e$  следует непосредственно из уравнения кинетики (1.3) и (2.3) в виде  $u_e = \exp(-X) [1 + X(T - T^\circ)]$ . Следовательно, правая граница  $e$ -зоны определяется равенством

$$T_{ei}^{**} = T^\circ + 9\pi\delta_{ei}^2 / (4HX^2)$$

Ширина  $e$ -зоны обратно пропорциональна  $H$ , т. е. тем уже, чем сильнее влияет лимитирующая стадия.

Рассмотренные асимптотические свойства системы (1.1) — (1.3) указывают также области, где преобладает определенный (параболический для  $\Delta$ -зоны и  $i$ -зоны и гиперболический для  $e$ -зоны) характер исходной системы.

Поступила 29 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964.
2. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В., Галкина Н. К., Комарова И. В., Никашина В. А. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., «Наука», 1972.
3. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.
4. Золотарев П. П., Радушкевич Л. В. О приближенном аналитическом решении внутренне-диффузионной задачи динамики адсорбции в линейной области изотермы. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 8.