Доклады Академии наук СССР
1974. Том 217, № 4

УДК 541.183 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ВЕРИГИН, А. В. ШИБАНОВ

О ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ В ПОТОКЕ С ПЕРЕМЕННОЙ СКОРОСТЬЮ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 11 IV 1974)

При вытеснении из сорбционной колонны одного раствора другим может происходить равновесная адсорбция (или десорбция) ионов растворенных веществ, сопровождающаяся конвективной диффузией их в порах сорбента ([1]). В зонах вытесняющего и вытесняемого растворов, содержащих разные ионы, а также в разграничивающей их промежуточной зоне параметры диффузии и сорбции обычно различны. Здесь приводится автомодельное решение одномерной задачи для так называемой упругой фильтрации, сопровождающейся деформациями растворов и пористого материала (сорбента), с учетом зональных различий параметров диффузии и равновесной сорбции. При таком режиме фильтрации скорость потока будет переменной, зависящей от координаты x и времени t.

Уравнения фильтрации, диффузии и равновесной адсорбции (или десорбции) в сорбционной колонне имеют вид ([4]):

$$a\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}=\frac{\partial S}{\partial t}; \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[D^*(v^*)\frac{\partial C}{\partial x}\right]-\frac{\partial(v^*C)}{\partial x}=n\frac{\partial C}{\partial t}; \qquad n=n_0(1+\Gamma), \tag{2}$$

где S — гидродинамический напор в потоке фильтрующейся жидкости, a — коэффициент пьезопроводности, C — концентрация веществ в жидкой фазе, v^* — скорость фильтрации, n_0 — пористость, D^* — коэффициент конвективной диффузии, который в дальнейшем будем считать независящим от v^* и постоянным, Γ — коэффициент Генри.

Уравнение (1) при граничных условиях $S(0,t)=H_0$, $S(x,0)=S(\infty,t)=0$ имеет следующее решение:

$$S=H_0\operatorname{erfc}\lambda; \qquad \lambda=x/2\sqrt{at}; \tag{3}$$

$$v^*=-k\,\partial S/\partial x=kH_0e^{-\lambda^2}/\sqrt{\pi at}, \tag{4}$$

где k — коэффициент фильтрации для пористого материала.

Подставляя (3) в (2), получим ([4]):

$$D^*\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-\frac{kH_0}{\sqrt{\pi at}}e^{-\lambda^2}\left(\frac{\partial C}{\partial x}-\frac{C\lambda}{\sqrt{at}}\right)=n\frac{\partial C}{\partial t}. \tag{5}$$

Для расчета процесса адсорбции (или десорбции) веществ, находящихся в жидкой фазе, выделим в фильтрационном потоке с переменной скоростью следующие зоны: 1) зона фильтрации вытесняющей жидкости (растворитель 1 и растворенное вещество 1); в этой зоне равновесная адсорбция (или десорбция) происходит по изотерме Генри с угловым коэффициентом Γ_1 ($0<x<l$); 2) промежуточная зона смеси ионов растворенного вещества 1 с молекулами растворителя 2 (при адсорбции) или ионов растворенного вещества 2 с молекулами растворителя 1 (при десорбции);

равновесная адсорбция (или десорбция) в этой зоне происходит с коэффициентом Γ_2 ($l<x<l^*$); 3) зона фильтрации вытесняемой жидкости (растворитель 2 и растворенное вещество 2) с коэффициентом Γ_3 ($l^*<x<\infty$). Здесь l и l^* — координаты границ зоны 2.

Таким образом, молекулы вытесняющего 1 и вытесняемого 2 растворителей не смешиваются друг с другом.

Для определенности, ниже рассматривается равновесная адсорбция, а затем указывается, как полученные решения можно распространить и на равновесную десорбцию. В случае адсорбции величина l будет координатой границы между растворителями 1 и 2, а величина l^* — координатой границы проникновения ионов вещества 1 в растворитель 2 ($l^*>l$). При этом граница $x=l$ непроницаема для растворителей 1 и 2 и проницаема для ионов вещества 1, а граница $x=l^*$ непроницаема для ионов растворенных веществ 1 и 2.

Допустим, что в (4) $\exp(-\lambda^2)\approx 1$ (это выполняется с точностью до 5% при $\lambda\leqslant 0{,}22$), тогда скорость v^* будет зависеть только от t:

$$v^*=kH_0/\sqrt{\pi a t}.$$

Аналогичная зависимость $v^*(t)$ ранее использовалась в ([5]) при изучении динамики адсорбции для произвольной ломаной нелинейной изотермы.

В этом случае для рассматриваемых зон вместо (5) получим систему уравнений:

$$D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}-v_i\frac{\partial C_i}{\partial x}=\frac{\partial C_i}{\partial t},\quad i=1,2,3, \tag{6}$$

где i — номер зоны; $D_i=D_i^*/n_i$; $v_i=kH_0/n_i\sqrt{\pi a t}$; $n_i=n_0(1+\Gamma_i)$; Γ_i — постоянные изотермы адсорбции данной соли по Генри для первой, второй и третьей зон.

Уравнения (6) будем решать при следующих граничных условиях:

$$C_1(0,\ t)=C_0,\quad C_3(x,\ 0)=C_3(\infty,\ t)=C_e; \tag{7}$$

$$C_1(l,t)=C_2(l,t),\quad D_1^*\frac{\partial C_1(l,t)}{\partial x}=D_2^*\frac{\partial C_2(l,t)}{\partial x}; \tag{8}$$

$$C_2(l^*,t)=C_3(l^*,t),\quad D_2^*\frac{\partial C_2(l^*,t)}{\partial x}=D_3^*\frac{\partial C_3(l^*,t)}{\partial x}. \tag{9}$$

На движущихся границах l и l^* должны выполняться кинематические условия ([3, 4])

$$n_2C_2(l^*,t)\frac{dl^*}{dt}=v^*C_2(l^*,t)-D_2^*\frac{\partial C_2(l^*,t)}{\partial x}, \tag{10}$$

$$n_1\frac{dl}{dt}=v^*=\frac{kH_0}{\sqrt{\pi a t}}. \tag{11}$$

Автомодельные решения уравнений (6) имеют вид:

$$C_i=A_i\,\mathrm{erfc}\,(\alpha_i\lambda-\beta_i)+B_i,\quad i=1,\ 2,\ 3, \tag{12}$$

где

$$\lambda=x/2\sqrt{at},\quad \alpha_i=\sqrt{a/D_i},\quad \beta_i=kH_0/n_i\sqrt{\pi a D_i}.$$

Уравнение (5) без предположения $\exp(-\lambda^2)\approx 1$ также имеет автомодельное решение ([4]). В этом случае такое решение, с пренебрежением третьим слагаемым в левой части (5), было получено в работах ([2, 4]). Это решение распространяется также на первое условие (9), условие (10) и $C(l^*,\ t)=C_e=\mathrm{const}$.

После подстановки (12) в (7) — (9) и решения полученной системы алгебраических уравнений относительно постоянных A_i, B_i найдем выражения для концентраций C_i:

$$\frac{C_1-C_0}{C_e-C_0}=\frac{1}{f}[\operatorname{erfc}(\alpha_1\lambda-\beta_1)-\operatorname{erfc}(-\beta_1)],\tag{13}$$

$$\frac{C_2-C_e}{C_e-C_0}=\frac{\psi_1}{f}[\operatorname{erfc}(\alpha_2\lambda-\beta_2)-\operatorname{erfc}(\alpha_2\lambda^*-\beta_2)]+\frac{\psi_2}{f}\operatorname{erfc}(\alpha_3\lambda^*-\beta_3);\tag{14}$$

$$\frac{C_3-C_e}{C_e-C_0}=\frac{\psi_2}{f}\operatorname{erfc}(\alpha_3\lambda-\beta_3),\tag{15}$$

где

$$f=f(\lambda_0,\lambda^*,\alpha_i,\beta_i,D_i^*)=\operatorname{erfc}(\alpha_1\lambda_0-\beta_1)-\operatorname{erfc}(-\beta_1)-$$
$$-\psi_1[\operatorname{erfc}(\alpha_2\lambda_0-\beta_2)-\operatorname{erfc}(\alpha_2\lambda^*-\beta_2)]-\psi_2\operatorname{erfc}(\alpha_3\lambda^*-\beta_3);\tag{16}$$

$$\psi_1=\frac{D_1^*\alpha_1}{D_2^*\alpha_2}\exp[(\alpha_2\lambda_0-\beta_2)^2-(\alpha_1\lambda_0-\beta_1)^2];\tag{17}$$

$$\psi_2=\frac{D_2^*\alpha_2}{D_3^*\alpha_3}\psi_1\exp[(\alpha_3\lambda^*-\beta_3)^2-(\alpha_2\lambda^*-\beta_2)^2];\tag{18}$$

$$\lambda^*=l^*/2\sqrt{at},\quad \lambda_0=l/2\sqrt{at}.\tag{19}$$

Используя (14), из кинематических условий (10), (11) получим уравнения для определения λ^*, λ_0:

$$\lambda^*=\frac{kH_0}{n_2a\sqrt{\pi}}+\frac{D_2^*\alpha_2}{n_2a\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\psi_1\exp[-(\alpha_2\lambda^*-\beta_2)^2]}{fC_e/(C_e-C_0)+\psi_2\operatorname{erfc}(\alpha_3\lambda^*-\beta_3)};\tag{20}$$

$$\lambda_0=kH_0/n_1a\sqrt{\pi}.\tag{21}$$

При равновесной десорбции координата l будет границей проникновения ионов вещества 2 в растворитель 1, а l^* — границей между растворителями 1 и 2 ($l^*>l$). Тогда уравнения (6), граничные условия (7) — (9), а также решения (13)—(18) остаются в силе. Кинематические условия для нахождения λ_0 и λ^* (следовательно, l и l^*) в случае десорбции имеют вид

$$n_1C_1(l,t)\frac{dl}{dt}=v^*C_1(l,t)-D_1^*\frac{\partial C_1(l,t)}{\partial x};\tag{22}$$

$$n_2\,dl^*/dt=v^*=kH_0/\sqrt{\pi at},\tag{23}$$

где, как и прежде, $l=2\lambda_0\sqrt{at}$, $l^*=2\lambda^*\sqrt{at}$.

Из (22) и (23), используя (13), получим следующие выражения для определения λ_0 и λ^*:

$$\lambda_0=\frac{kH_0}{n_1a\sqrt{\pi}}+\frac{D_1\alpha_1}{a\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\exp[-(\alpha_1\lambda_0-\beta_1)^2]}{fC_0/(C_e-C_0)+\operatorname{erfc}(\alpha_1\lambda_0-\beta_1)-\operatorname{erfc}(-\beta_1)};\tag{24}$$

$$\lambda^*=kH_0/n_2a\sqrt{\pi},\tag{25}$$

где функция f определяется по (16) — (18).

Из найденных решений, как частный случай, можно получить некоторые ранее известные результаты. Например, в случае равновесной десорбции при $D_2\to\infty$, $D_3\to\infty$ и конечном D_1 получающиеся выражения совпадают с ([4]). То же для случая $D_1=D_2=D_3=D$ и $\Gamma_i=0$ ($n_1=n_2=n_3=n_0$), т.е. когда процессов десорбции не происходит.

Поступило
1 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *М. М. Дубинин*, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935. [2] *Н. Н. Веригин*, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1369 (1953). [3] *Н. Н. Веригин*, ЖФХ, т. 32, № 9, 2097 (1958). [4] *Н. Н. Веригин, Б. С. Шержуков*, Сборн. Развитие исследований по теории фильтрации в СССР, «Наука», 1969, стр. 237. [5] *П. П. Золотарев*, Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, 1373.