

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СОРБЦИИ НА БАЗЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

М. Г. Токмачев, М. Ригель*), В. Хель*)

(кафедра математики)

E-mail: mike_tokm@yahoo.com

Представлены результаты математического моделирования и экспериментальных исследований ионообменного процесса между слабоконцентрированным раствором урана и зернами сорбента. На базе математического моделирования анализируется метод последовательного определения кинетических коэффициентов процесса сорбции и определяются границы его применимости.

Введение

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования и математическое моделирование кинетики ионного обмена между слабоконцентрированным раствором урана и зернами сорбента. Для определения коэффициентов кинетики используется метод их последовательного определения по экспериментальным данным. На базе математической модели найдены границы применимости данного метода.

Описание эксперимента

Кинетика диффузии исследовалась на экспериментальной установке с помощью метода ограниченного объема [1]. На рис. 1 показана схема установки, в которой кольцеобразный слой частиц ионита вращался в растворе. В эксперименте по методу

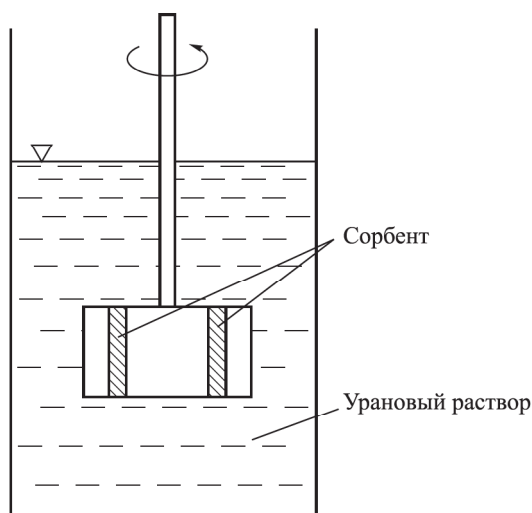


Рис. 1. Схема установки в эксперименте по методу ограниченного объема

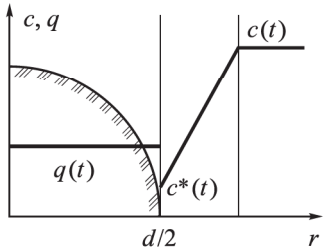
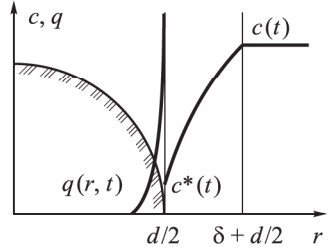
ограниченного объема линейная скорость потока ураносодержащего водного раствора, проходящего через гранулы сорбента под действием центробежной силы, в несколько раз выше, чем в технических ионообменных колоннах. Из-за этого влияние внешней диффузии уменьшается, что дает возможность экспериментально изучать диффузию в зерне при малых концентрациях вещества в растворе.

Математическая модель

Ионообменный процесс в системе «водный раствор – зерно» включает два этапа переноса: с одной стороны, внешняя диффузия через примыкающий к частице диффузионный слой Нернста, а с другой стороны, диффузия внутри зерна. В зависимости от ситуации один из этих этапов диффузии может определять скорость ионообменного процесса. В случаях малых размеров зерна сорбента, высокой концентрации функциональных групп и разбавленных растворов лимитирующей стадией является внешняя диффузия. При противоположных условиях протекание ионного обмена определяется диффузией в зерне [2, 3]. В промежуточных случаях следует учитывать влияние обоих механизмов на ионный обмен.

В математическую модель процесса входят уравнения массопереноса, уравнение изотермы ионного обмена на границе зерна сорбента (для мономолекулярной сорбции изотерма обмена задается уравнением Ленгмюра [2]), уравнение баланса вещества, а также начальные и граничные условия. Соответствующие математические выражения для модели, учитывающей только внешнюю диффузию [4], и модели, учитывающей как внешнюю, так и внутреннюю диффузию, приведены в таблице.

*) Исследовательский центр Карлсруэ, Германия.

Внешняя диффузия	Диффузия смешанного типа	
		
Уравнения массопереноса, базирующиеся на законе Фика		
$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = -\frac{\beta m a_s}{V} (c(t) - c^*(t)),$ где $a_s = \frac{6}{\rho d}$, $c^*(t) = c(t, r=d/2)$	$\frac{\partial q(t, r)}{\partial t} = D_g \left(\frac{\partial^2 q(t, r)}{\partial^2 r} + \frac{2}{r} \frac{\partial q(t, r)}{\partial r} \right), \quad (1)$ $0 < r < d/2,$ $\frac{\partial c(t, r)}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c(t, r)}{\partial^2 r} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(t, r)}{\partial r} \right),$ $d/2 < r < \delta + d/2$	
Изотерма ионного обмена в виде уравнения Ленгмюра		
$q(r=d/2) = q_{\max} \frac{K_L c(r=d/2)}{1 + K_L c(r=d/2)}$		(2)
Уравнение баланса вещества		
$c(t) + \frac{m \bar{q}(t)}{V} = c_0, \quad \text{где } \bar{q}(t) = \frac{3}{(d/2)^2} \int_0^{d/2} q(t, r) r^2 dr$		(3)
Начальные условия		
$c(0) = c_0, \quad q(0, r) = 0 \quad \text{для } 0 \leq r \leq d/2$		(4)
Граничные условия		
$\rho D_g \frac{\partial q(t, r=d/2)}{\partial r} = D_s \frac{\partial c(t, r=d/2)}{\partial r},$ $\frac{\partial q(t, r=0)}{\partial r} = 0$		(5)

В выражениях (1)–(5) a_s — эффективная внешняя поверхность зерна, м²/кг; c_0 — начальная концентрация; c^* — концентрация на поверхности зерна, моль/л; c — концентрация вещества в растворе, моль/л; D_g — коэффициент диффузии в зерне, м²/с; D_s — коэффициент диффузии в растворе, м²/с; d — диаметр зерна, м; K_L — концентрационная константа равновесия, л/моль; m — масса сорбента, г; q — содержание вещества в сорбированном виде, г/г; $q_{\max}$ — емкость сорбента, г/г; r — радиальная координата ($0 \leq r \leq \delta + d/2$), м; t — время, с; V — объем раствора, м³; β — коэффициент массопереноса в растворе, м/с; δ — толщина пленки Нернста вокруг зерна, м; ρ — плотность сорбента, г/л.

Для получения численных решений системы уравнений (1)–(5) была написана программа на языке C++ с использованием конечно-разностных методов и комбинации явных и неявных схем расчетов [5].

Результаты определения коэффициентов диффузии

В настоящей работе на базе математического моделирования проверена эмпирическая рекомендация, данная в [4, с. 286], о том, что даже в случае, когда на развитой стадии процесса лимитирующим фактором является диффузия в зерне, начало процесса сорбции определяется внешней диффузией, поскольку зерно не содержит целевого компонента (урана). Таким образом, коэффициент массопереноса в растворе, который пропорционален тангенсу угла наклона касательной к кривой изменения концентрации целевого компонента от времени в начале эксперимента, можно получить по следующей формуле:

$$\beta = -\frac{V}{m a_s c_0} \frac{\partial c(t=0)}{\partial t}. \quad (6)$$

После этого на основании данных о развитой стадии процесса сорбции можно определить коэффициент диффузии в зерне.

На рис. 2 показаны результаты математического

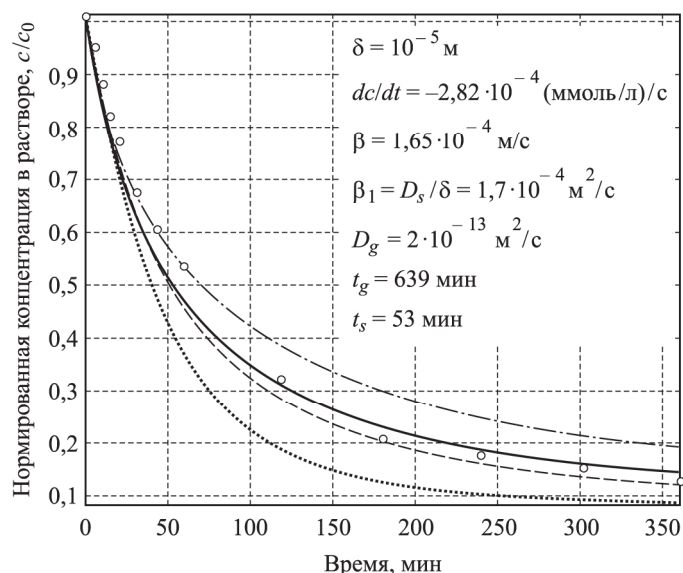


Рис. 2. Изменение концентрации урана в растворе от времени (в эксперименте по методу ограниченного объема, проведенном на ионите Lewatit MP62). Пунктирная кривая соответствует случаю внешней диффузии ($\beta = 1.7 \cdot 10^{-4}$ м/с); штриховая кривая — $D_g = 1 \cdot 10^{-13}$ м²/с; сплошная кривая — $D_g = 2 \cdot 10^{-13}$ м²/с (численные значения параметров, приведенные на рисунке, относятся к этому случаю); штрихпунктирная кривая — $D_g = 3 \cdot 10^{-13}$ м²/с. Квадраты соответствуют экспериментальным данным

моделирования, проведенного для проверки этого предположения. Верификация модели осуществлялась путем сравнения расчетных и экспериментальных данных. Для этого использованы результаты эксперимента, проведенного при следующих значениях параметров: $m = 0.4$ г; $\rho = 1020$ г/л; $V = 2.5$ л; $c_0 = 1$ мг/л; $d = 0.55$ мм. Экспериментально определенные параметры изотермы Ленгмюра для данного случая равны $q_{\max} = 30.9$ мг/г, $K_L = 3.0$ л/мг.

На первом этапе расчета использовалась модель внешней диффузии, с помощью которой определялся коэффициент массопереноса β по начальному углу наклона кривой. Получено, что в рамках этой модели значение $\beta = 1.7 \cdot 10^{-4}$ м/с дает наилучшее совпадение с экспериментальными данными в начале процесса (нижняя кривая на рис. 2). Далее это фиксированное значение коэффициента массопереноса применялось в модели смешанной диффузии, где варьировалось значение коэффициента внутренней диффузии до нахождения наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных значений (сплошная кривая на рис. 2). И наконец, проверялась корректность использования значения

коэффициента массопереноса, полученного на базе модели внешней диффузии, для модели смешанной диффузии с определенным выше значением коэффициента внутренней диффузии. Получено, что последняя модель дает значение $\beta = 1.65 \cdot 10^{-4}$ м/с коэффициента массопереноса (начальный угол наклона сплошной кривой), которое близко к истинному. При этом характерное время выравнивания концентрации в диффузионном слое Нернста в растворе вокруг зерна равно $t_s = \frac{V(\partial q/\partial c)}{\beta a_s(m(\partial q/\partial c) + V)} = 53$ мин, а характерное время выравнивания концентрации по зерну $t_g = \frac{d^2}{4\pi^2 D_g} = 639$ мин, т.е. диффузия

внутри зерна играет существенную роль. Это легко объяснить, если учесть, что используемая изотерма является выпуклой, т.е. в начале процесса сорбции $\partial q/\partial c \gg 1$. Таким образом, на начальном этапе на поверхности зерна создается большой градиент концентрации сорбированного вещества и, несмотря на низкий эффективный коэффициент внутренней диффузии, поток вещества внутрь зерна остается большим (формула (5)). Получается, что на начальной стадии процесса зерно сорбента поглощает все вещество, подошедшее к границе зерна из раствора, что эквивалентно случаю, когда лимитирующим фактором является внешняя диффузия. На развитой стадии процесса, когда фронт обмена переместится в глубь зерна от его границы, определяющую роль будет играть внутренняя диффузия.

Таким образом, из проделанной работы следует, что метод последовательного определения кинетических коэффициентов сорбции применим, когда $\rho D_g \frac{\partial q}{\partial c}(c=0) > D_s$, т.е. когда максимально возможный поток вещества внутри зерна в начале процесса больше потока снаружи.

Литература

1. Ladendorf K.F. Untersuchungen über die Austauschkinetik organischer Anionen an makroporösen Anionenaustauscherharzen: Dissertation. Karlsruhe, 1971.
2. Helfferich F., Plesset M.S. // J. Chem. Phys. 1958. **28**, N 3. P. 418.
3. Helfferich F. // Angew. Chem. 1956. **68**, N 22. P. 693.
4. Sontheimer H., Frick B.R., Fettig J. et al. // Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGH-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH). Karlsruhe, 1985.
5. Калиткин Н.Н. Численные методы. М., 1978.

Поступила в редакцию
26.10.2007