У статті розглянуто питання про розробку математичної моделі процесу твердофазного екстрагування. Проблема сформульована виходячи з уявлень про лімітуючу роль в цьому процесі дифузійного механізму перенесення цільових компонентів в анізотропних капілярно-пористих твердих тілах з урахуванням нелінійної залежності швидкості від концентрації

Ключові слова: коефіцієнт дифузії, анізотропне екстрагування, концентрація

В статье рассмотрен вопрос о разработке математической модели процесса твердофазного экстрагирования. Проблема сформулирована исходя из представлений о лимитирующей роли в этом процессе диффузионного механизма переноса целевых компонентов в анизотропных капиллярно-пористых твердых телах с учетом нелинейной зависимости скорости от концентрации

Ключевые слова: коэффициент диффузии, анизотропное экстрагирование, концентрация

This article describes the development of a mathematical model of solid-phase extraction. The problem is formulated based on the concepts of rate-limiting role in this process, the diffusion mechanism of transfer target components in the anisotropic capillary-porous solids, taking into account the nonlinear dependence of rate on concentration

Keywords: diffusion coefficient, anisotropic extraction, concentration

УДК 66.061.4

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ В АНИЗОТРОПНОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

М.В. Ненько
Кандидат технических наук, доцент
Кафедра машин и аппаратов химических производств*
Контактный тел.: (06453) 5-98-30

В.В. Гончаров
Ассистент
Кафедра общей физики и технической механики
*Институт химических технологий
Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганская обл., Украина, 93009
Контактный тел.: 050-623-71-78
E-mail: gonch_vit@rambler.ru

1. Введение

Исследования, о которых идет речь в статье, относятся к процессам и аппаратам химической технологии. В известных из литературы диффузионных моделях [1-3] используются линейные градиентные законы переноса массы (например, закон Фика), надежность которых ограничивается следующими основными условиями: 1) диффузия квазистационарна в масштабе поры или капилляра твердой фазы и 2) скорости массопереноса на границе твердой и жидкой фаз линейно зависят от концентрации целевого компонента. Учесть влияние структуры твердой фазы на диффузионный поток можно с помощью метода пространственного осреднения концентраций, который широко применяется в фильтрационных процессах. Однако в некоторых случаях для получения кинетических закономерностей необходимо учитывать существенное изменение физических свойств (плотности, вязкости, коэффициента диффузии) по толщине диффузионного слоя, что приводит к более сложным зависимостям скорости массопереноса от концентрации.

В настоящей работе сделана попытка перейти к нелинейной теории массопереноса в анизотропном твердом теле применительно к процессу диффузионного извлечения концентрированных растворов сахаров из гидролизованной древесины. Известно, что диффузионные свойства образца древесины (щепы) зависят от направления диффузионных потоков по отношению к расположению волокон, составляющих капиллярную структуру [4].

2. Экспериментальная часть

Построение модели заключается в описании изменения во времени массового содержания (по извлекаемому веществу) частиц твердой фазы и связанного с ним изменения концентрации извлекаемого вещества в экстрагенте, окружающего их, т.е. в установлении закономерности изменений во времени суммарного диффузионного потока целевого компонента через поверхность отдельной частицы твердой фазы и обобщения этой закономерности для множества частиц, участвующих в реальном процессе экстрагирования.

Модель построена по аналогии с опубликованной ранее [3]. В прямолинейной системе координат (x_1, x_2, x_3), связанной с призматическим образцом (частицей) и ориентированной в направлении его ребер, безразмерную концентрацию сахаров можно выразить уравнением

$$b(x_1,x_2,x_3,\tau)=\frac{c_т(x_1,x_2,x_3,\tau)-c_p}{c_{т0}-c_p}, \qquad (1)$$

где τ - время, c_{m0} и c_m – начальная и текущая концентрации целевого компонента в твердой фазе, c_p – равновесная концентрация.

Предполагая нелинейную (в отличие от литературной [3]) зависимость концентрации сахаров в образце (см. рисунок 1) от местной координаты, можно записать

$$b_i=\begin{cases}\left[1-\dfrac{x_i}{\delta_i(\tau)}\right]^f & \text{при } x_i<\delta_i(\tau) \text{ и } \tau>0,\\ 1 & \text{при } x_i\ge\delta_i(\tau) \text{ и } \tau>0,\\ 1 & \text{при } x_i>0 \quad \text{и } \tau=0,\end{cases} \qquad (2)$$

где f – некоторое положительное число (дробное или целое);

δ – глубина проникновения, характеризующая профиль концентрации для каждого момента времени (эта глубина возрастает со временем).

Описание диффузионного процесса извлечения при допущении того, что концентрация целевого компонента на поверхности образца постоянна и равна равновесной (в течение всего процесса), будет иметь вид:

$$\frac{\partial c_т(\bar{r},\tau)}{\partial\tau}=-\mathrm{div}[\bar{D}\,\mathrm{grad}\,c_m(\bar{r},\tau)], \qquad (3)$$

$$c_т(x_1, x_2, x_3, 0)=c_{т0},\ c_{ж0} \text{ для } \tau=0,$$

где $c_ж$ -начальная концентрация целевого компонента во внешнем экстрагенте;

D – эффективный коэффициент диффузии, представляющий собой произведение коэффициента молекулярной диффузии и безразмерной внутренней проводимости твердой пористой фазы, который является симметричным тензором второго порядка;

$\bar{r}$ – радиус-вектор.

Интегрируя уравнение (3) по объему внутреннего раствора, содержащегося в твердой частице, и применив к интегралу справа теорему Остроградского, получим

$$\int_{\alpha V_n}\frac{\partial c_т}{\partial\tau}dV=-\int_{S_n}\overline{n\cdot D}, \qquad (4)$$

где $\bar{n}$ – нормаль к поверхности грани;

S_n– площадь поверхности призматического образца, доступного для массообмена, равная

$$S_n=\sum_{i=1}^{3}\alpha_i S_i,\quad \alpha_i=\begin{cases}\alpha, i=1\\ 1, i=2,3\end{cases} \qquad (5)$$

В координатах x_i, используя выражение (5) и отметив, что D_{ij}= 0, а D_{ii}=D_i, уравнение (4) можно записать

$$\int_{\alpha V_n}\frac{\partial c_m}{\partial\tau}dV=-\sum_{i=1}^{3}D_i\int_{\alpha_i S_i}\left.\frac{\partial c_m}{\partial x_i}\right|_{x_i=0}dS_i, \qquad (6)$$

где $V_n=l_1l_2l_3=\prod_{i=1}^{3}l_i$ – объем подобласти призматического образца щепы (см. рис. 1), соприкасающейся с внешним раствором по поверхности граней S_i=l_jl_k (i, j, k=1,2,3; $i\ne j\ne k$).

Причем S_1 – поверхность грани, нормальной по отношению к направлению древесных волокон; S_2 и S_3 – поверхности граней проницаемые диффузионными потоками меньшей интенсивности; α -доля поверхности грани, пропорциональная доле объема образца, заполненного раствором целевого компонента.

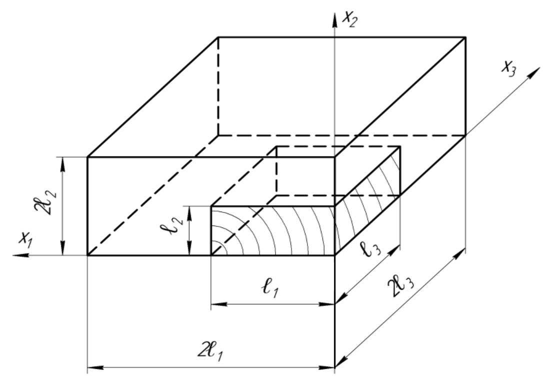

Рис. 1. Образец и координатная система

С учетом уравнения (1) можно записать

$$\frac{\partial c_m}{\partial\tau}=\Delta\frac{\partial}{\partial\tau}b=\Delta\frac{\partial}{\partial\tau}\prod_{i=1}^{3}b_i(x_i,\tau)=\Delta\sum_{i=1}^{3}b_jb_k\frac{\partial b_i}{\partial\tau}, \qquad (7)$$

где $\Delta=c_{т0}-c_p,\ \ i\ne j\ne k$.

Дифференцируя выражение (2), получим

$$\frac{\partial b_i}{\partial\tau}=\begin{cases}f\left[\dfrac{x_i}{\delta_i(\tau)}\right]^{f-1}\dfrac{x_i}{\delta_i^2}\dfrac{d\delta_i}{d\tau} & \text{при } x_i<\delta_i(\tau) \text{ и } \tau>0,\\ 0 & \text{при } x_i\ge\delta_i(\tau) \text{ и } \tau>0,\\ 0 & \text{при } x_i>0 \quad \text{и } \tau=0,\end{cases} \qquad (8)$$

Далее

$$\frac{\partial c_m}{\partial x_i}=\Delta\frac{\partial}{\partial x_i}b=\Delta\sum_{i=1}^{3}b_jb_k\frac{\partial b_i}{\partial x_i}, \qquad (9)$$

где $i\ne j\ne k$.

Уравнение (8) справедливо для всех моментов времени, кроме τ=0, когда в совокупности точек (0, x_j, x_k) имеет место скачок концентрации:

$$\left.\frac{\partial b_i}{\partial x_i}\right|_{x_i=0} = -\frac{f}{\delta_i(\tau)},\ \tau > 0 \tag{10}$$

Тогда правая часть уравнения (6) после преобразований будет иметь вид:

$$\int\limits_{\alpha V_n} \frac{\partial c_m}{\partial \tau} dV = \alpha\Delta \int\limits_{V_n} \sum_{i=1}^{3} b_j b_k \frac{\partial b_i}{\partial \tau} dV =$$
$$= \alpha\Delta \sum_{i=1}^{3} \int\limits_{V_n} b_j b_k \frac{\partial b_i}{\partial \tau} dV = \alpha\Delta \sum_{i=1}^{3} I \tag{11}$$

Для определения суммарного диффузионного потока через поверхности граней призматического образца щепы с размерами ребер l_1, l_2 и l_3 вычислим интеграл I в виде суммы частных интегралов с учетом деления образца на подобласти, представляющие собой (поочередно): зону совместного возмущения всех трех составляющих диффузионного потока; зону, соответствующую действию двух составляющих диффузионного потока; зону возмущения под воздействием одной составляющей; зону совсем невозмущенную.

Итак, частные интегралы примут вид:

$$I_1 = \int_0^{\delta_k}\int_0^{\delta_j}\int_0^{\delta_i} (1-\frac{x_k}{\delta_k})^f (1-\frac{x_j}{\delta_j})^f \cdot f(1-\frac{x_i}{\delta_i})^{f-1} \frac{x_i}{\delta_i^2} \cdot \frac{d\delta_i}{d\tau} dx_i dx_j dx_k =$$
$$= \delta_k \delta_j \frac{d\delta_i}{d\tau} [\frac{f}{2(f+1)^2} - \frac{f(f-1)}{3(f+1)^2} + \frac{f(f-1)(f-2)}{1\cdot 2\cdot 4(f+1)^2} - \cdots] =$$
$$= \delta_k \delta_j \frac{d\delta_i}{d\tau} \cdot \frac{f}{(f+1)^2} (\frac{1}{2} - \frac{1}{3} c_{f-1}^1 + \frac{1}{8} c_{f-1}^2 - \cdots),$$

где c_{f-1}^n – число сочетаний

$$c_{f-1}^1 = \frac{(f-1)(f-2)\cdots(f-n)}{1\cdot 2\cdots n}.$$

$$I_2 = \int_{\delta_k}^{\ell_k}\int_0^{\delta_j}\int_0^{\delta_i} 1(1-\frac{x_j}{\delta_j})^f \cdot f(1-\frac{x_i}{\delta_i})^{f-1} \cdot \frac{x_i}{\delta_i^2} \cdot \frac{d\delta_i}{d\tau} dx_i dx_j dx_k =$$
$$= (l_k - \delta_k)\delta_j \frac{d\delta_i}{d\tau} [\frac{f}{2(f+1)} - \frac{f(f-1)}{3(f+1)} + \frac{f(f-1)(f-2)}{1\cdot 2\cdot 4(f+1)} - \cdots] =$$
$$= (l_k - \delta_k)\delta_j \frac{d\delta_i}{d\tau} \cdot \frac{f}{f+1} - (\frac{1}{2} - \frac{1}{3} c_{f-1}^1 + \frac{1}{8} c_{f-1}^2 - \cdots),$$

$$I_3 = \int_0^{\delta_k}\int_{\delta_j}^{\ell_j}\int_0^{\delta_i} (1-\frac{x_k}{\delta_k})^f \cdot 1 \cdot f(1-\frac{x_i}{\delta_i})^{f-1} \cdot \frac{x_i}{\delta_i^2} \frac{d\delta_i}{d\tau} dx_i dx_j dx_k =$$
$$= (l_j - \delta_j)\delta_k \frac{d\delta_i}{d\tau} [\frac{f}{2(f+1)} - \frac{f(f-1)}{3(f+1)} + \frac{f(f-1)(f-2)}{1\cdot 2\cdot 4(f+1)} - \cdots] =$$
$$= (l_j - \delta_j)\delta_k \frac{d\delta_i}{d\tau} \frac{f}{f+1} (\frac{1}{2} - \frac{1}{3} c_{f-1}^1 + \frac{1}{8} c_{f-1}^2 - \cdots),$$

$$I_5 = \int_{\delta_k}^{\ell_k}\int_{\delta_j}^{\ell_j}\int_0^{\delta_i} f(1-\frac{x_i}{\delta_i})^{f-1} \cdot \frac{x_i}{\delta_i^2} \cdot \frac{d\delta_i}{d\tau} dx_i dx_j dx_k =$$
$$= (l_k - \delta_k)(l_j - \delta_j) \frac{d\delta_i}{d\tau} [\frac{f}{2} - \frac{f(f-1)}{3} + \frac{f(f-1)(f-2)}{8}] =$$
$$= (l_k - \delta_k)(l_j - \delta_j) \frac{d\delta_i}{d\tau} \cdot f(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} c_{f-1}^1 + \frac{1}{8} c_{f-1}^2 - \cdots).$$

Интегралы I_4, I_6, I_7 и I_8 равны 0, так как $\frac{\partial b_i}{d\tau} = 0$ для $\delta_i \le x_i \le l_i$. Отсюда

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + I_5 = \delta_k \delta_j [\frac{f}{2(f+1)^2} - \frac{f(f-1)}{3(f+1)^2} + \frac{f(f-1)(f-2)}{8(f+1)^2} - \cdots] +$$
$$+ (l_k - \delta_k)\delta_j [\frac{f}{2(f+1)} - \frac{f(f+1)}{3(f+1)} + \frac{f(f-1)(f-2)}{8(f+1)} - \cdots] +$$
$$+ (l_j - \delta_j)\delta_k [\frac{f}{2(f+1)} - \frac{f(f-1)}{3(f+1)} + \frac{f(f-1)(f-2)}{8(f+1)} - \cdots] +$$
$$+ (l_k - \delta_k)(l_j - \delta_j) [\frac{f}{2} - \frac{f(f-1)}{3} + \frac{f(f-1)(f-2)}{8} - \cdots] =$$
$$= [\frac{1}{2} - \frac{f-1}{3} + \frac{(f-1)(f-2)}{1\cdot 2\cdot 4} - \cdots] f(\delta_k \frac{f}{f+1} - l_k)(\delta_j \frac{f}{f+1} - l_j) =$$
$$= (\delta_k \frac{f}{f+1} - l_k)(\delta_j \frac{f}{f+1} - l_j) f(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} c_{f-1}^1 + \frac{1}{8} c_{f-1}^2 - \cdots).$$

Подставляя выражения для частных интегралов в уравнение (11), получим

$$\int\limits_{\alpha V_n} \frac{\partial c_m}{\partial \tau} dV = \alpha\Delta f(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} c_{f-1}^1 + \frac{1}{8} c_{f-1}^2 - \cdots) \sum_{i=1}^{3} \Phi_{kj} \frac{d\delta_i}{d\tau}, \quad i \ne j \ne k \tag{12}$$

где

$$\Phi_{kj} = (l_k - \delta_k \frac{f}{f+1})(l_j - \delta_j \frac{f}{f+1}). \tag{13}$$

Аналогично поступая с правой частью уравнения (6), производим интегрирование по площади контакта твердой частицы и внешнего раствора

$$-\int\limits_{\alpha_i S_i} \left.\frac{\partial c_m}{\partial x_i}\right|_{x_i=0} dS_i =$$
$$= -\alpha_i \int\limits_{S_i} \left.\frac{\partial c_m}{\partial x_i}\right|_{x_i=0} dS_i = \Delta \sum_{i=1}^{3} \alpha_i \int\limits_{S_i} b_j b_k \left.\frac{\partial b_i}{\partial x_i}\right|_{x_i=0} dS_i = \tag{14}$$
$$= -\Delta \sum_{i=1}^{3} \alpha_i I^*,$$

где $dS_i = dx_j dx_k$;

$$\alpha_i \begin{cases} \alpha, & i = 1; \\ 1, & i = 2; \\ 1, & i = 3. \end{cases} \tag{15}$$

Вычислим интеграл I^* в виде суммы частных интегралов

$$I_1^* = \int_0^{\delta_k}\int_0^{\delta_j} (1-\frac{x_k}{\delta_k})^f (1-\frac{x_j}{\delta_j})^f (-\frac{f}{\delta_i(\tau)}) dx_j dx_k = \frac{\delta_k \delta_j}{(f+1)^2} \cdot \frac{f}{\delta_i},$$

$$I_2^* = \int_{\delta_k}^{\ell_k}\int_0^{\delta_j} 1 \cdot (1-\frac{x_j}{\delta_j})^f (\frac{-f}{\delta_i(\tau)}) dx_j dx_k = (l_k - \delta_k) \frac{\delta_j}{f+1} \cdot \frac{(-f)}{\delta_i},$$

$$I_3^* = \int_0^{\delta_k}\int_{\delta_j}^{\ell_j}(1-\frac{x_k}{\delta_k})^f \cdot 1(\frac{-f}{\delta_i})dx_j dx_k = (l_j - \delta_j)\frac{\delta_k}{f+1}\cdot\frac{(-f)}{\delta_i},$$

$$I_5^* = \int_{\delta_k}^{\ell_k}\int_{\delta_j}^{\ell_j} 1\cdot 1\frac{(-f)}{\delta_i}dx_j dx_k = (l_k - \delta_k)(l_j - \delta_j)\frac{(-f)}{\delta_i}.$$

Отсюда

$$I^* = I_1^* + I_2^* + I_3^* + I_5^* =$$
$$= \frac{(-f)}{\delta_i}[\frac{\delta_k\delta_j}{(f+1)^2} + (l_k - \delta_k)\frac{\delta_j}{f+1} + (l_j - \delta_j)\frac{\delta_k}{f+1} + (l_k - \delta_k)(l_j - \delta_j)] =$$
$$= -\frac{f}{\delta_i}(l_k - \delta_k\frac{f}{f+1})(l_j - \delta_j\frac{f}{f+1}).$$

Таким образом

$$-\int_{\alpha_i S_i}\frac{\partial c_m}{\partial x_i}\bigg|_{x_i=0} dS_i = \Delta f\sum_{i=1}^{3}\alpha_i D_i \Phi_{kj}\frac{1}{\delta_i} \qquad (16)$$

Приравнивая правые части уравнений (12) и (16), получим

$$\alpha\Delta f(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}c_{f-1}^1 + \frac{1}{8}c_{f-1}^2 - \cdots)\sum_{i=1}^{3}\Phi_{kj}\frac{d\delta_i}{d\tau} = \Delta f\sum_{i=1}^{3}\alpha_i D_i \Phi_{kj}\frac{1}{\delta_i} \qquad (17)$$

Ввиду симметричности этого уравнения можем записать

$$\alpha(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}c_{f-1}^1 + \frac{1}{8}c_{f-1}^2 - \cdots)\frac{d\delta_i}{d\tau} = \alpha_i D_i\frac{1}{\delta_i}. \qquad (18)$$

Решая уравнение (18), находим

$$\delta_i = \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\alpha}D_i\frac{\tau}{\frac{1}{2} - \frac{1}{3}c_{f-1}^1 + \frac{1}{4}c_{f-1}^2 - \cdots}}, \quad i = 1,2,3 \qquad (19)$$

Результирующий диффузионный поток через поверхность призматического образца с учетом уравнения (16) будет иметь вид:

$$j(\tau) = \sum_{i=1}^{3}D_i\int_{\alpha_i S_i}\frac{\partial c_m}{\partial x_i}\bigg|_{xi=0} dS_i = \Delta f\sum_{i=1}^{3}\alpha_i D_i \Phi_{jk}\frac{1}{\delta_k} \qquad (20)$$

При расчете процесса экстрагирования по предложенной модели показатель степени f определяется в зависимости от физических свойств жидкой среды в твердой фазе (в частности, от вязкости), капиллярной структуры твердой фазы и т.п. Для известной величины f определяют по уравнению материального баланса средние концентрации целевого компонента в жидкой и твердой фазах по формулам

$$<c_т(\tau)> = <c_{т0}> - \frac{1}{\alpha V_п}\int_0^{\tau} j(\tau)d\tau, \qquad (21)$$

$$<cж(\tau)> = <cж0> + \frac{1}{A_ж V}\int_0^{\tau} j(\tau)d\tau, \qquad (22)$$

где $V_ж$ – удельный объем внешнего раствора, отнесенный к единице проницаемой для диффузии доли площади внешней поверхности образца;

A_n– общая площадь поверхности образца, доступная для массообмена.

4. Вывод

Предложенная математическая модель более точно описывает реальный процесс массопереноса (по сравнению с известными моделями) в твердом призматическом образце с анизотропными свойствами в зависимости от направления диффузионных потоков. Бóльшая точность модели достигается благодаря учету нелинейности распределения концентраций сахаров в образце.

5. Литература

1. Аксельруд, Г. А. Массообмен в системе твердое тело-жидкость [Текст] / Г. А. Аксельруд. – Львов: Изд. Львовского гос. унив.-та, 1970. –186 с.
2. Лысянский, В. М. Процесс экстракции сахара из свеклы [Текст] / В. М. Лысянский. – М.: Пищ. пром-сть, 1973. –224 с.
3. Риц, В. А. Исследование процесса экстрагирования из твердой фазы применительно к гидролизному производству микробиологической промышленности [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / В. А. Риц. – Л., 1976.-170 с.
4. Ненько, М. В. Математична модель нестаціонарного анізотропного твердофазного екстрагування [Текст] / М. В. Ненько, В. В. Гончаров // Хімічна промисловість України. – 2011. – №1(102) – С. 10 – 13.