

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ
ПРОЦЕССА ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Ф.В.ЮСУБОВ, Р.И.ЗЕЙНАЛОВ, М.М.СЕЙДРЗАЕВА, Р.А.КЕРБАЛИЕВ

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
370601, Баку, проспект Азадлыг, 20

Разработан эффективный алгоритм определения диффузионных параметров. Определены закономерности изменения диффузионных параметров в различных условиях.

Как известно, при ведении практических расчетов, оптимизации и проектирования процесса физической адсорбции важную роль играет правильная оценка значений диффузионных параметров [1,2]. При этом необходимо отметить, что диффузионные параметры не являются постоянными величинами, а изменяются в зависимости от начальных условий процесса, как в пространстве, так и во времени. В литературе отсутствуют сведения о закономерностях влияния начальной концентрации адсорбтива, скорости исходного сырья и зернения адсорбента на диффузионные параметры процесса. Хотя, известно, что процессы, протекающие внутри зерен и на внешней поверхности взаимосвязаны.

Данная статья посвящена исследованию диффузионных параметров процесса физической адсорбции на примере процесса адсорбционной деароматизации жидких парафинов.

Наличие разработанной математической модели физической адсорбции [3] позволяет решить поставленную задачу.

Математическая модель процесса состоит из системы дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка. В основу разработки математической модели физической адсорбции была положена идея учета влияния как самих внутренних и внешних факторов на процесс, так и их совокупности, что позволило описать механизм процесса сравнительно менее сложными методами. Решение системы уравнений выполнено с помощью преобразований по Лапласу-Карсону. В результате из системы дифференциальных уравнений получены изображения искомым функций. Обратный переход от изображения функций к ее оригиналу (задача определения исходной функции) осуществлен с использованием известного метода.

При решении системы дифференциальных уравнений физической адсорбции важным моментом является определение аналитического выражения диффузионных параметров. Получили систему уравнений, из которой однозначно вычисляются экспериментально неопределяемые величины:

- D_0 - эффективный коэффициент диффузии;
- D_a - коэффициент диффузии адсорбируемого вещества в микропористых образованиях;

D_c - коэффициент диффузии в транспортных порах;

a^* - концентрация адсорбируемого вещества в микропористых образованиях;

C_c - концентрация адсорбтива в транспортных порах; коэффициенты K_c , K_a [4].

$$a_s = 2 \cdot K_a \cdot D_a \cdot \frac{1}{r_s} \cdot \tau \quad (1)$$

$$a = D_a \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot N \cdot K_a \cdot \tau \quad (2)$$

$$C_c = 2 \cdot K_c \cdot D_c \cdot \frac{1}{r} \cdot \tau - a \quad (3)$$

$$K_c = \frac{C}{R} \quad (4)$$

$$K_a = \frac{a}{r_0} \quad (5)$$

$$C_c = a / [b(a_m - a)] \quad (6)$$

$$C = 0.9 \cdot \left[-C_s(S_1) + \frac{16}{3} C_s(S_2) - \frac{16}{5} C_s(S_3) \right] \quad (7)$$

$$C_s = f(D_s)$$

Следовательно, для каждого значения a , c , τ , v , m , r , r_0 , R , r_s , x , b , a_m из системы (1)-(7) однозначно можно определить вышеперечисленные параметры. Программа для идентификации и расчета параметров динамики физической адсорбции написана на языке "Фортран" и реализована на ПЭВМ IBM PC. С помощью ее были рассчитаны изменения коэффициентов диффузии D_a , D_c и D_s в зависимости концентрации ароматических углеводородов в исходном сырье (при концентрации 0.42, 0.53 и 0.64 масс.%).

Как видно из кривых 1-3 (рис.1-3), коэффициенты диффузии D_a , D_c и D_s существенно зависят от концентрации ароматических углеводородов в исходном сырье. С увеличением начальной концентрации адсорбата, равной примерно 1 кг/100 кг, величина D_a уменьшается значительно (Рис.1). При содержании концентрации адсорбтива в транспортных порах выше 0.07 кг/100 кг до 0.3 кг/100 кг коэффициенты диффузии различаются значительно. При содержании ароматических углеводородов до 0.25 кг/100 кг величина в зависимости от C_0 незначительно изменяется (рис. 3). При значениях адсорбтива

от 0,25 кг/100 кг до 0,64 кг/100 кг коэффициент диффузии существенно зависит от C_0 при увеличении последней. Также получены значения коэффициентов диффузии D_a , D_c и D_3 при раз-

личной скорости потока исходного сырья ($0.95 \cdot 10^{-3}$, $0.83 \cdot 10^{-3}$, $1.34 \cdot 10^{-3}$ м/с) (см. таблицу).

Значения коэффициентов диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) при различной скорости v (м/с) потока исходного сырья.

	Значения коэффициентов D ($\text{м}^2/\text{с}$) при $v_1=0.95 \cdot 10^{-3}$ м/с			Значения коэффициентов D_3 ($\text{м}^2/\text{с}$) при скорости (м/с)	
	$D_a \cdot 10^{19}$	$D_c \cdot 10^9$	$D_3 \cdot 10^5$	$V_2=0.83 \cdot 10^{-3}$	$V_3=1.34 \cdot 10^{-3}$
9	0,450	0,625	20,00	25,00	30,00
36	0,425	0,600	12,28	21,33	27,83
45	0,375	0,470	10,51	19,33	25,66
54	0,300	0,300	9,38	17,66	24,33
63	0,255	0,275	8,60	17,16	23,33
72	0,150	0,160	8,20	12,53	21,66
81	0,100	0,08	7,96	16,60	22,66
90	0,09	0,050	8,10	16,83	23,00
99	0,075	0,035	10,08	39,33	26,50
108	0,060	0,025	17,66	58,00	37,16
117	0,040	0,018	24,00	62,50	72,83

Примечание: Значения коэффициентов D_a и D_c при скоростях V_1-V_3 совпадают.

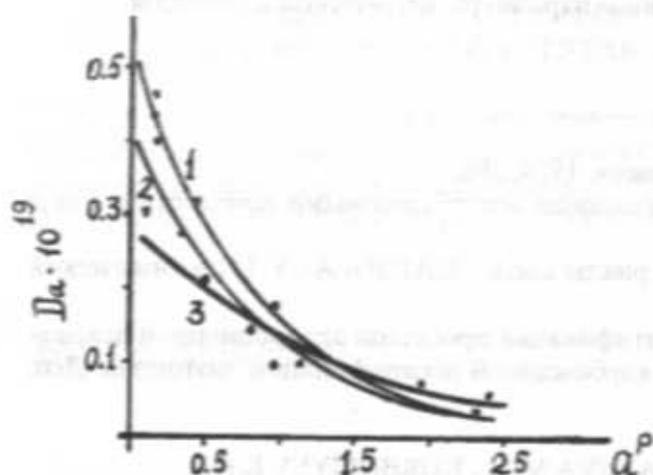


Рис.1. Зависимость коэффициента диффузии в микропористых образованных от концентрации адсорбата при значениях концентрации ароматики в исходном сырье: 1 - 0,42 кг/100 кг, 2 - 0,53 кг/100 кг, 3 - 0,64 кг/100 кг.

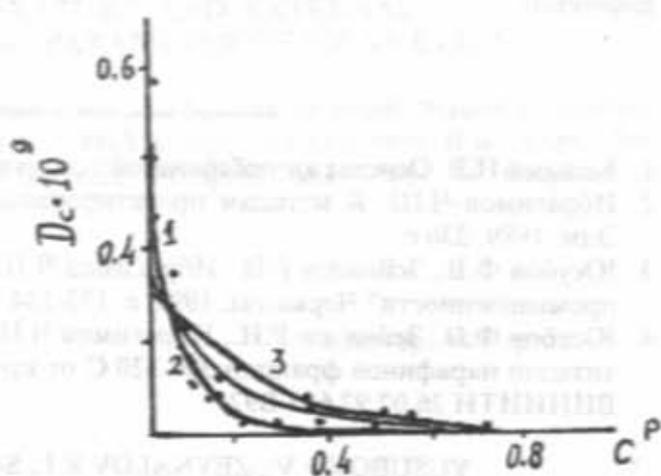


Рис.2. Зависимость коэффициента диффузии в транспортных порах от концентрации ароматических углеводородов в транспортных порах. Обозначения те же, что и на рис.1.

Из данных таблицы видно, что с увеличением скорости потока коэффициенты диффузии D_a и D_c остаются постоянными, эффективный коэффициент диффузии D_3 изменяется в широком диапазоне и с повышением скорости потока увеличивается.

Характер функций $D_a=f(a)$, $D_c=f(C_0)$, $D_3=f(c)$ почти не изменяется, изменяются только вычислительные значения коэффициентов диффузии

(рис.1-3). В целом приведенные на рис. 1-3 и в таблице закономерности вполне соответствуют теории массообменных процессов.

Получены численные значения коэффициентов диффузии, также в зависимости от радиуса зернения адсорбента в интервале $r=0.2 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-3}$ м. Установлено, что в зависимости от радиуса зерна адсорбента изменяется только D_c [4], коэффициенты D_a и D_3 остаются постоянными.

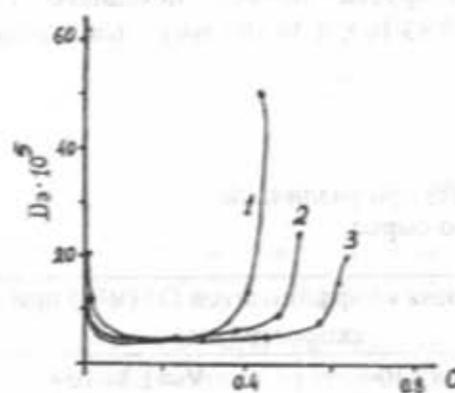


Рис.3. Зависимость эффективного коэффициента диффузии от концентрации адсорбтива. Обозначения те же, что и на рис.1.

На рис. 4 показано изменение D_e по текущему радиусу зерна адсорбента для начальной концентрации ароматических углеводородов на границе зерен $C_0=0.001-0.53$ % массе. Из рис.4 видно, что значения D_e в радиальном направлении гранул ложатся на прямую. При этом фракционный состав гранул не оказывает влияния в радиальном направлении, а скорость потока и начальная концентрация исходного сырья имеют значительное влияние на коэффициенты диффузии.

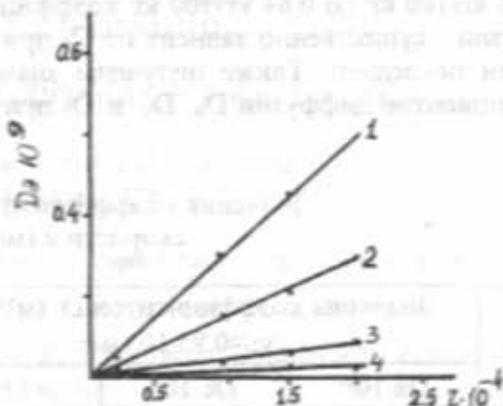


Рис.4. Изменение коэффициента диффузии в транспортных порах по при концентрациях адсорбтива: 1 - 0,005 кг/100 кг, 2 - 0,055 кг/100 кг, 3 - 0,165 кг/100 кг, 4 - 0,53 кг/100 кг.

ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный алгоритм определения диффузионных параметров динамики процесса физической адсорбции.
2. Результаты исследований в области моделирования рассматриваемого процесса позволили определить закономерности влияния начальной концентрации адсорбтива, скорости исходного сырья и зернения адсорбента на диффузионные параметры физической адсорбции.

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М:Химия, 1984, 598.
2. Ибрагимов Ч.Ш. К методам проектирования и управления адсорбционными процессами. Баку: Элм, 1989, 236 с.
3. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Материалы конф. "САПР и АСУ ТП в химической промышленности" Черкассы, 1991, с. 133-134.
4. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Идентификация процессов адсорбционной дегарматизации парафинов фракции 200-320 С от процесса карбонидной депарафинации дизтоплив. Деп. ВИНТИ 26.02.92 652-B92.

YUSUBOV F.V., ZEYNALOV R.I., SƏİDRZAYEVA M.M., KƏRBƏLİYEV R.Ə.

FİZİKİ ADSORBSİYANIN PROSESİNİN DİFFUZİYA PARAMETRLƏRİNİN TƏDQIQI

Diffuziya parametrlərini tə "yin etmək üçün səmərəli alqoritm şlənilmişdir. Müxtəlif şəraitlərdə diffuziya parametrlərinin dəyişmə qanunauyğunluqları tə " yin edilmişdir.

JUSUBOV F.V., ZEYNALOV R.I., SEİDRZAYEVA M.M., KERBALİYEV R.A.

STUDY OF DIFFUSIVE PARAMETERS OF PHYSICAL ADSORPTION PROCESS

The effective algorithm of diffusive parameters determination has been developed. The regularities of diffusive parameters under different conditions have been determined.

ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИЕЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

Р.А.КЕРБАЛИЕВ, Р.И.ЗЕЙНАЛОВ, М.М.СЕЙДРАЕВА, Ф.В.ЮСУБОВ

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
370601, Баку, Проспект Азадлыг, 20.

Предлагается уравнение конвективной диффузии. Представлены соотношения определяющие величину диффузионного потока и изменение массы твердых частиц при растворении.

В целом растворение [1-3] твердых частиц АІ в жидкости (ССІ₄) обусловлено явлениями молекулярной и турбулентной диффузии и переносом вещества в результате движения самой жидкости.

В общем случае уравнение конвективной диффузии массы представляются в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_x \frac{\partial C}{\partial x} + V_y \frac{\partial C}{\partial y} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

где V_x, V_y, V_z - компоненты скорости потока; C - концентрация; D - коэффициент молекулярной диффузии.

Изменение массы частиц в результате фазовых и химических превращений определяется как:

$$\frac{dm}{dt} = S_j / \tau - k \quad (2)$$

где: S - поверхность частицы; j - диффузионный поток.

При рассмотрении вопроса конвективной диффузии сделаем следующие допущения:

- а) известен закон распределения скорости в толщине ламинарного пограничного слоя;
 - б) растворение со всей поверхности частиц протекает с одинаковой скоростью;
 - в) ламинарный характер жидкости.
- С учетом изложенного уравнение конвективной диффузии представляется в виде:

$$\alpha \frac{\partial C}{\partial \tau} + Pe \cdot f(\xi) \frac{\partial C}{\partial \xi} = \frac{1}{\xi n} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^n \cdot \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) \quad (3)$$

где: τ - безразмерное время; $\tau = t/t_f$; $\alpha = R^2/D \cdot t_f$; $\xi = \frac{t}{R}$ безразмерная координата; $f(\xi) = \xi^n$ - характер распределения скорости по толщине слоя; n - параметр, определяющий форму частицы; $Pe = \frac{V \cdot a}{D}$ - число Пекле.

В случае установившегося состояния уравнение (3) преобразуется к виду:

$$Pe \cdot \xi^n \cdot \frac{\partial C}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \frac{\partial C}{\partial \xi} \quad (4)$$

Положив $z = \partial C / \partial \xi$ уравнение (4) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial z}{\partial \xi} + \left(\frac{n}{\xi} - Pe \cdot \xi^n \right) \cdot z = 0$$

решение которого является функция:

$$z = C_1 \cdot \xi^n \cdot \exp \left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1} \right)$$

С учетом того что $z = \frac{\partial C}{\partial \xi}$ искомое решение соотношения (4) будет:

$$C = C_1 \cdot \int_1^{\xi} \xi^n \cdot \exp \left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1} \right) d\xi + C_2 \quad (5)$$

Краевыми условиями исходной задачи:

$$\begin{aligned} C(\xi=1; t) &= C_q \\ C(\xi=\infty; t=0) &= C_e \end{aligned} \quad (6)$$

Исходя из (5) определены неизвестные постоянные

$$C_1 = \frac{C_e - C_q}{\int_1^{\infty} \xi^n \cdot \exp \left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1} \right) d\xi}, \quad C_2 = C_q$$

Окончательно решение (5) имеет вид:

$$C = C_q + (C_e - C_q) \frac{\int_1^{\xi} \xi^n \cdot \exp \left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1} \right) d\xi}{\int_1^{\infty} \xi^n \cdot \exp \left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1} \right) d\xi} \quad (7)$$

Уравнение (7) определяет профиль изменения концентрации. Величину диффузионного потока определили из условия:

$$j = \frac{D}{R} \cdot \frac{\partial C}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (8) \quad m=1$$

С учетом (7) получили:

$$j = \frac{D \cdot (C_\infty - C_q) \cdot \exp(-Pe/m+1)}{R \int_1^\infty \xi^m \cdot \exp\left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1}\right) d\xi} \quad (9)$$

Зная (9) по уравнению (2) можно определить изменение массы частицы при растворении.

Рассмотрим следующие частные случаи

а) При растворении плоской частицы $n=0$, тогда

(9) преобразуется к виду:

$$j = \frac{D \cdot (C_\infty - C_q) \cdot e^{-\frac{Pe}{m+1}}}{R \int_1^\infty \exp\left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1}\right) d\xi} \quad (10)$$

Преобразуя интеграл следующим образом

$$\int_1^\infty \exp\left(-Pe \cdot \frac{\xi^{m+1}}{m+1}\right) d\xi = \left(\frac{Pe}{m+1}\right)^{-1/m+1} \cdot \Gamma\left(\frac{m+2}{m+1}\right) \cdot (1 - E_{m+1}(0))$$

где $\Gamma(\xi)$ - гамма-функция; E_m - специальная функция определяемая и табулированная [4]. Для диффузионного потока определим:

$$j = \frac{D \cdot (C_\infty - C_q)}{R} \cdot \frac{e^{-Pe/m+1} \cdot \left(\frac{Pe}{m+1}\right)^{1/m-1}}{\Gamma\left(\frac{m+2}{m+1}\right) \cdot (1 - E_{m+1}(0))} \quad (11)$$

С учетом уравнения (11) определен диффузионный поток для различного профиля скоростей обтекания частиц:

1) Для постоянной скорости потока

$$j = 1,58 \cdot \frac{D \cdot (C_\infty - C_q)}{R} \cdot Pe \cdot e^{-Pe}$$

2) Профиль скорости линейный $f(\xi)=\xi$,

$$j = 395 \cdot \frac{D}{R} \cdot (C_\infty - C_q) \cdot \sqrt{\frac{Pe}{\pi}} \cdot e^{-Pe/2}$$

3) Для параболического профиля скоростей $f(\xi)=\xi^2$, $m=2$

$$j = 2,63 \cdot \frac{D}{R} \cdot (C_\infty - C_q)^2 \cdot \sqrt{\frac{Pe}{3}} \cdot e^{-\frac{Pe}{3}}$$

б) Линейный профиль скорости обтекания частицы.

Тогда приняв $m=1$, $n=2$ (сферическая частица) получим:

$$j = \frac{D \cdot (C_\infty - C_q) \cdot \exp(-Pe/2)}{R \int_1^\infty \xi^2 \exp\left(-\frac{Pe}{2} \cdot \xi^2\right) d\xi} \quad (12)$$

Для больших значений Pe

$$\int_1^\infty \xi^2 \exp\left(-\frac{Pe}{2} \cdot \xi^2\right) d\xi \approx \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{Pe}{2}\right)^{-3/2} \cdot (1 - \text{erf}(\sqrt{Pe/2}))$$

Тогда из (12) получим:

$$j = \frac{4D}{\sqrt{\pi} \cdot R} \cdot \left(\frac{Pe}{2}\right) \cdot \frac{\exp(-Pe/2)}{1 - \text{erf}(\sqrt{Pe/2})} \cdot (C_\infty - C_q) \quad (13)$$

где $\text{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-t^2} dt$ - интеграл вероятности.

Определив массу сферической частицы как $m=4/3 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_r$ из (2) определим уравнение изменения среднего радиуса частицы

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\varphi(Pe)}{R \cdot \rho_r} \cdot (C_\infty - C_q) \cdot D$$

где, $\varphi(Pe)=0,8 \cdot Pe^{3/2}$

Приняв $c_\infty \ll c_q$ получим

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{\varphi(Pe) \cdot D}{R \cdot \rho_r} \cdot C_q$$

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. - М.: Академия Наук СССР, 1952. - 532 с.
2. Лыков А.В. Тепло и массоперенос. - Минск: Академия Наук БССР, 1962. - 378 с.
3. Дельман Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М. Мир, 1972. - 554 с.
4. Эмде Ф., Янке Е. и др. Специальные функции. - М.: Наука, 1968. - 344 с.

KƏRBƏLİYEV R.Ə., ZEYNALOV R.İ., SƏİDRZAYEVA M.M., YUSUBOV F.V.

POLİDİSPERS BƏRK HİSSƏCİKLƏRİN ƏRİMƏSİ ZAMANI
KONVEKTİV DİFFUZIYA İLƏ MADDƏNİN KÖÇÜRÜLMƏSİ

Polidispers hissəciyin əriməsi zamanı konvektiv diffuziyanın çıxarılmış tənliyinin analitik həlli üsulu verilmişdir.

Həmçinin dispers hissəciyin axmasının müxtəlif profilli sürətləri üçün, ərimə zamanı bərk hissəciyin kütləsinin dəyişməsinə nəzərə almaqla diffuziya axını kəmiyyətini təyin edən nisbət verilmişdir.

KERBALIEV R.A., ZEINALOV R.I., SEIDRZAEVA M.M. JUSUBOV F.V.

MATERIAL TRANSPORT BY CONVECTIVE DIFFUSION AT DISSOLUTION OF
POLYDISPERSIVE SOLID PARTICLES

Derivation of the equation of convective diffusion at dissolution of polydispersive particles and its analytical solution has been proposed. There have been also given the relations determining the magnitude of diffusive flow for different profile of velocities of dispersive particles with allowance for which the change of solid particles mass at dissolution have been determined.

Дата поступления 26.03.97

Редактор: Т.Мехтиев

№	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т	Т
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10



Fig. 1. Dependence of the temperature T on the height H of the solid particles at dissolution.

The dependence of the temperature T on the height H of the solid particles at dissolution is shown in Fig. 1. The temperature T increases linearly with the height H. The slope of the line is determined by the parameters of the system.

The dependence of the temperature T on the height H of the solid particles at dissolution is shown in Fig. 1. The temperature T increases linearly with the height H. The slope of the line is determined by the parameters of the system.