

### Ш.2. Стационарная задача с нелинейными граничными условиями 3-го рода

Систему уравнений, описывающих баланс потоков на входной и выходной сторонах мембраны и стационарный поток сквозь мембрану, можно представить в виде:

$$\left. \begin{aligned} s \mu p_e (1 - \theta_e)^2 - \beta N_e^2 &= J_{cm} ; \\ \alpha N_e - \eta c_e (1 - \theta_e) &= J_{cm} ; \\ s \mu p_o (1 - \theta_o)^2 - \beta N_o^2 &= -J_{cm} ; \\ \alpha N_o - \eta c_o (1 - \theta_o) &= -J_{cm} ; \\ (D/\ell)(c_e - c_o) &= J_{cm} , \end{aligned} \right| \quad (\text{Ш.2.1})$$

где  $\theta_{o,e} = \frac{N_{o,e}}{N^*}$  - величина покрытия поверхности.

Решение этой системы приводит к уравнению 4-й степени относительно  $J_{cm}$ , которое в принципе решается. Однако аналитический вид зависимости  $J_{cm}(p_e, \ell)$  оказывается очень сложным, а наличие пяти независимых (и, как правило, неизвестных) параметров делает затруднительным обсчет экспериментальных данных с помощью ЭВМ. Поэтому мы рассмотрим лишь частные случаи решения этой системы, которые можно реализовать, сделав физически оправданные упрощения.

Для этого рассмотрим, как могут изменяться покрытия  $\theta_e$  и  $\theta_o$ , когда на скорость проникновения существенное влияние оказывает какой-либо из межфазовых процессов.

Очевидно, что, если скорость проникновения лимитируется скоростью адсорбции, величина  $\theta_e$ , а тем более  $\theta_o$ , будет мала, так как большие скорости десорбции, растворения и диффузии обеспечат быстрый, по сравнению с поступлением, уход водорода с поверхности.

Малая величина покрытия может в принципе реализоваться и в случае, когда процесс проникновения лимитируется скоростью перехода из абсорбированного в адсорбированное состояние.

И, наконец, малая величина покрытия может быть и в условиях квазиравновесной проницаемости, то есть при граничных условиях I-го рода. Для этого лишь необходимо, чтобы величина равновесного покрытия была мала.

Во всех остальных случаях величина покрытия  $\theta$  будет достаточно большой. При этом решение системы (Ш.2.1) можно легко выполнить формально корректно, но в рамках рассмотренной модели оно не имеет смысла. Дело в том, что при больших покрытиях

значения энергии активации адсорбции, десорбции и теплоты хемосорбции будут зависеть от покрытия. Вид этих зависимостей, с одной стороны, практически не известен. С другой стороны, введение этих зависимостей существенно усложняет решение системы.

В случае малых покрытий можно пренебречь величинами  $\theta_e$  и  $\theta_o$  по сравнению с единицей в системе уравнений (Ш.2.1).

При этом решение системы (Ш.2.1) приводит к выражению

$$\sqrt{1 - \frac{J_{cm}}{s\mu p_e}} - \sqrt{\frac{p_o}{p_e} + \frac{J_{cm}}{s\mu p_e}} = \frac{J_{cm}\sqrt{b}}{\alpha\sqrt{s\mu p_e}} \left( \frac{\eta b}{D} + 2 \right). \quad (\text{Ш.2.2})$$

До сих пор при выводе уравнения (Ш.2.2) было сделано только одно допущение: малость покрытий  $\theta_e$  и  $\theta_o$ . Далее рассмотрим два основных варианта.

а) Скорость адсорбции достаточно велика по сравнению со скоростью проникновения, то есть не является лимитирующей стадией. Учитывая также, что  $p_o/p_e$  в динамических опытах меньше  $10^{-5}$ , правую часть (Ш.2.2) можно положить приблизительно равной единице. В этом случае

$$J_{cm} = \frac{\alpha}{\left( \frac{\eta l}{D} + 2 \right)} \sqrt{\frac{s\mu p_e}{b}}, \quad (\text{Ш.2.3})$$

то есть изотермы - прямые линии в координатах  $J_{cm}(\sqrt{p})$ .

При

$$(\eta l / D) \gg 2 \quad (\text{Ш.2.4})$$

имеем

$$J_{cm} = \frac{\alpha D}{\eta l} \sqrt{\frac{s\mu p_e}{b}} = J_R. \quad (\text{Ш.2.5})$$

Формула (Ш.2.5) описывает не что иное, как квазиравновесную проницаемость  $J_R$ . Напомним, что под квазиравновесной проницаемостью мы понимаем случай, когда скорости всех фазовограничных процессов велики по сравнению со скоростью диффузионного массопереноса. Выражение (Ш.2.5) можно получить непосредственно из системы (Ш.2.1), полагая равными нулю правые части первых четырех уравнений, что эквивалентно заданию граничных условий I-го рода.

Если  $\frac{\eta \ell}{D} \ll 2$ , то  $J_{cm} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{s\mu p_e}{b}}$ . (Ш.2.6)

В этом случае изотермы  $J_{cm}(\sqrt{p})$  прямолинейны, но поток не зависит от толщины мембраны и при известных  $s$  и  $b$  можно определить  $\alpha$ .

Если  $\eta \ell / D \leq 2$ , то сохраняется слабая зависимость  $J_{cm}(\ell)$ , и вычисляя тангенсы угла наклона изотерм для разных толщин и одинаковой температуры, можно определить  $\eta$  по формуле

$$\eta = \frac{2D(\gamma_2 / \gamma_1 - 1)}{\ell_1 - \ell_2(\gamma_2 / \gamma_1)}, \quad (\text{Ш.2.7})$$

где  $\gamma_1, \gamma_2$  - тангенсы угла наклона изотермы проницаемости образцов толщиной  $\ell_1$  и  $\ell_2$  соответственно.

Следует, однако, заметить, что в литературе нет каких-либо сообщений о наблюдении прямолинейных изотерм  $J_{cm}(\sqrt{p_e})$  при одновременном нарушении зависимости  $J_{cm} \sim \ell^{-1}$ . По всей вероятности, в реально достижимых условиях скорость обмена объем-поверхность достаточно велика, изменение концентрации водорода в приповерхностном слое практически безынерционно следует за изменением концентрации на поверхности, и для измерения скорости обмена объем-поверхность нужны специально поставленные нестационарные опыты, поэтому в дальнейшем всегда будем полагать  $\eta \ell / D \gg 2$ .

б) Скорость проникновения лимитируется скоростью адсорбции. В этом случае, учитывая соизмеримость  $J_{cm}$  и  $s\mu p_e$  и соотношение (Ш.2.5), формула (Ш.2.2) преобразуется к виду

$$\sqrt{1 - \frac{J_{cm}}{s\mu p_e}} - \sqrt{\frac{J_{cm}}{s\mu p_e}} = \frac{J_{cm}}{J_R}. \quad (\text{Ш.2.8})$$

При  $p_e \rightarrow \infty, J_{cm} \rightarrow J_R$  и т.о.  $J_{cm} \sim \sqrt{p_e}$ .

При уменьшении давления  $J_{cm}/J_R \rightarrow 0$ . Поэтому при  $p_e \rightarrow 0$   $J_{cm} \approx s\mu p_e / 2$ . Однако всегда  $J_{cm}/J_R > 0$ , и, следовательно, пределы изменения  $J_{cm}$

$$\frac{s\mu p_e}{2} < J_{cm} < J_R. \quad (\text{Ш.2.9})$$

Таким образом, (Ш.2.8) описывает изотерму  $J_{cm}(\sqrt{p_e})$ , параболическую в начале координат и асимптотически стремящуюся к линейной, но не экстраполирующуюся в начало координат при увеличении давления. Из (Ш.2.8) ясно также, что, строго говоря, ни одна изотерма не должна экстраполироваться в начало координат, поскольку при уменьшении давления всегда будет наблюдаться переход к лимитированию проницаемости адсорбцией. Вопрос о прямолинейности экспериментальной изотермы и о возможности ее экстраполяции в начало координат — это вопрос лишь точности измерений.

Имеется достаточное число работ, авторы которых получали изотермы, описываемые (Ш.2.8). Применение этой формулы для обработки экспериментальных результатов позволяет из одной изотермы определить величины  $s$  и  $J_R$ .

С помощью (Ш.2.8.) можно также описать температурную зависимость проницаемости в процессе перехода от диффузионного к

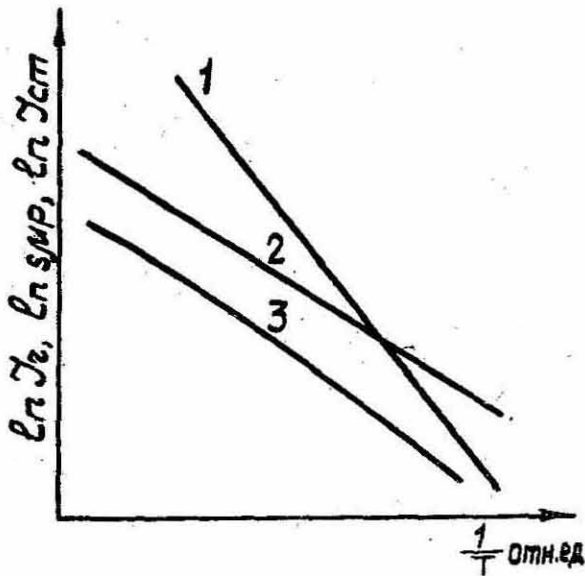


Рис. 15. Вид температурных зависимостей  $\lg J_R = f(1/T)$  (1);  $\lg J_{cm} = f(1/T)$  (2);  $\lg J = f(1/T)$  (3)

адсорбционному режиму проникновения. Вид такой криволинейной зависимости представлен на рис. 15.