

УДК 541.183

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ВНЕШНЕДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ МЕТОДОМ МАФ

А. С. КАМЕНЕВ, Ю. А. ГРОМОВ

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Получено приближенное решение задачи неравновесной динамики сорбции трехкомпонентной системы при действии внешнедиффузионной кинетики и изотермы сорбции ленгмюроподобного типа при различных величинах сорбционных и кинетических параметров компонентов. Проанализированы поведение концентрационных фазовых траекторий в плоскости обеих фаз, а также особенности выходных и колоночных распределений концентраций.

Постановка задачи многокомпонентной фронтальной динамики сорбции в общем виде и основные тенденции поведения фазовых траекторий и концентрационных волн на асимптотической стадии описаны в известных монографиях и обзорах [10, 14, 16]. Некоторые способы решения данной задачи, в частности с использованием численных методов с помощью ЭВМ, рассмотрены в [2, 3, 4, 6, 15, 17, 18], где приводится обширная библиография.

Усовершенствование кинетических уравнений в рамках моделей переноса вещества посредством диффузии в порах или по поверхности твердой фазы (в адсорбированном состоянии) с учетом так

называемой функции заполнения, описывающей зависимость коэффициентов диффузии компонентов от их концентрации, проведено в [19—21]. Там же, а также в работах [1, 11—13] рассмотрена матричная форма уравнений кинетики, учитывающая процесс взаимодействия компонентов в обеих фазах (взаимодиффузия), что в ряде случаев, особенно при внутридиффузионной кинетике, необходимо для получения адекватных результатов.

Рассмотрим эту задачу для трехкомпонентной фронтальной динамики сорбции на асимптотической стадии при действии внешнедиффузионной кинетики, опираясь на результаты, полученные в наших работах по решению бинарной за-

дачи [7—9]. Модельное уравнение кинетики для смешанной зоны в случае динамики сорбции m — компонентной смеси на асимптотической стадии — запишем в виде (m — наиболее сорбируемый компонент)
$$dN_j/dz_m = \beta_j \gamma_m^{-1} h_m F_j(N_1, N_2 \dots N_m) - n_j, \quad (1)$$

где β_j — феноменологический коэффициент межфазного массообмена внешнедиффузионного типа, $h_m = n_{o,m}/N_{o,m}$ $v_m = u h_m / (1 + h_m)$.

Уравнение многокомпонентной изотермы, учитывающее взаимовлияние компонентов в смешанной зоне, представим в известном ленгмюровском виде:

$$N_j = f_j(\{n_j\}) = N_{\infty} b_j n_j / (1 + \sum_{i=1}^3 b_i n_i),$$

$$n_j = F_j(\{N_j\}) = b_j^{-1} N_j / (N_{\infty} - \sum_{i=1}^3 N_i). \quad (2)$$

Установление режима стационарных фронтов, как показано Л. К. Филипповым на основании анализа условий Лакса, возможно при следующем соотношении коэффициентов сорбируемости $b_m > b_{m-1} > \dots > b_1 > \dots > b_2 > b_1$, что для 3-компонентной смеси представим так: $b_3 > b_2 > b_1$. При этом скорости движения стационарных фронтов соотносятся так: $v_1 > v_2 > v_3$, и решение задачи будем искать для смешанной зоны трех компонентов, где их динамическое поведение определяется тенденциями, проявляемыми наиболее сорбируемым здесь третьим компонентом ($z_3 = x - v_3 t$).

Уравнение баланса вещества в данной зоне имеет вид

$$(u - v_3) dn_i/dz_3 - v_3 dN_j/dz_3 = D_i^* n_i/dz_3^2, \quad (3)$$

где u — средняя скорость потока, D_i^* — коэффициент продольной квазидиффузии при следующих начальных и граничных условиях:

$$t=0, \quad z_3 = -\infty: n_i = n_{o,i}, \quad N_i = N_{o,i} = f_i(\{n_{o,i}\}),$$

$$t \rightarrow \infty, \quad z_3 = \infty: n_3 = N_3 = 0, \quad n_j = n_j^*, \quad N_j = N_j^* = f_j(\{n_j^*\}),$$

где n_j^* ($j=1,2$) — величины скачков концентраций оставшихся компонентов при полном поглощении третьего. Из соблюдения условия Гюгоньо следует соотношение

$$h_3 = \frac{n_{0,3}}{N_{0,3}} = \frac{n_{0,2} - n_2^*}{N_{0,2} - N_2^*} = \frac{n_{0,1} - n_1^*}{N_{0,1} - N_1^*}, \quad (5)$$

откуда с учетом изотермы (2) можно рассчитать величины скачков n_j^* . В силу симметрии выражения (5) по отношению к первому и второму компонентам величина скачка любого из них (пусть первого) определяется из кубического уравнения

$$M_1 n_1^{*3} + M_2 n_1^{*2} + M_3 n_1^* + M_4 = 0, \quad (6)$$

где $M_1 = b_1 [b_1 b_2^{-1} (T_6 - 1) - T_6]$; $T_6 = 1 + \sum_{i=1}^3 b_i n_{o,i}$; $M_2 = b_1 b_2^{-1} [b_2 T_4 + T_3 (T_6 - 1)] - (T_8 + b_1 T_5 T_6)$; $T_5 = n_{o,1} (b_1 b_3^{-1} - 1)$; $M_3 = b_1 b_2^{-1} [T_3 T_4 + T_2 (T_6 - 1)] - (T_5 T_6 - 1)$; $M_4 = b_1 b_2^{-1} T_2 T_4 - T_5 T_7$; $T_1 = b_2 h_3 N_{0,1}$; $T_2 = n_{o,1} (b_1 b_3^{-1} - 1) (1 + b_2 n_{o,2})$; $T_4 = h_3 (N_{0,1} - N_{\infty})$; $T_3 = b_1 n_{o,1} (b_1 b_3^{-1} - 1) - h_3 b_1 N_{\infty} + 1 + b_2 n_{o,2}$; $T_7 = n_{o,2} T_1 - b_2 n_{o,2}^2 - b_3 N_{0,1} - n_{o,1} (T_6 - b_2 n_{o,2})$; $T_8 = b_1 h_3 (N_{\infty} - N_{0,1}) + b_1 n_{o,2} (T_1 - b_2 n_{o,2}) + T_6 (1 - b_1 n_{o,1}) + b_1 b_2 n_{o,1} n_{o,2}$.

Исследования полинома (6) показывают, что при данных начальных условиях ($b_i > 0$, $n_{o,i} > 0$) он имеет лишь один действительный корень, удовлетворяющий соотношению

$n_{0,1} < n_1^* < \sum n_{0,i}$ для идентификации величины искомого скачка n_1^* . Значение n_2^* определяется таким выражением:

$$n_2^* = \{ (n_{0,1} - n_1^*) (1 + b_1 n_1^*) - h_3 [N_{0,1} (1 + b_1 n_1^*) - b_1 n_1^* N_{\infty}] / [b_2 h_3 N_{0,1} - b_2 (n_{0,1} - n_1^*)] \}. \quad (7)$$

Рассмотрение неравновесной задачи без учета продольных эффектов ($D^* h_3 \beta \gamma_3^{-2} \ll 1$) приводит на основании общей теории динамики сорбции [14] к линейному соотношению концентраций в зоне смешанного фронта трех компонентов

$$N_3 = n_3 h_3^{-1}; \quad N_j = (n_j - B_j) h_3^{-1}; \quad (8)$$

$$B_j = n_j - h_3 N_j^*; \quad N_j^* = f_j(n^*, n_2^*); \quad j = 1, 2.$$

Из уравнения (1) в случае 3-компонентной смеси ($m=3$) получаем 2 уравнения для определения фазовых траекторий (межкомпонентных соотношений концентраций):

$$\frac{dN_j}{dN_3} = \xi_{j,3} \frac{n_j - F_j(N_1, N_2, N_3)}{n_3 - F_3(N_1, N_2, N_3)}, \quad (9)$$

где $\xi_{j,3} = \beta_j / \beta_3$ — безразмерные кинетические параметры, N_3 — независимая переменная. Искомые фазовые траектории $N_j = \psi(N_3)$ выражаем на основании метода малопараметрических аппроксимирующих функций (МАФ) в виде дробно-рационального выражения [8, 9]

$$N_j = \psi_j(N_3) = (k_{1,j} N_3^2 + k_{2,j} N_3 + k_{3,j}) (1 + k_{4,j} N_3)^{-1}, \quad (10)$$

коэффициенты которой вычисляются по крайним значениям величин N_j и производных

$$N'_{0,j} = dN_j / dN_3 |_{N_j = N_{0,j}};$$

$$N'_{*,j} = dN_j / dN_3 |_{N_j = N_j^*};$$

тогда

$$k_{4,j} = \frac{2(N_{0,j} - N_j^*) - N_{0,3} (N'_{0,j} + N'_{*,j})}{N_{0,3} (N_{0,3} N'_{0,j} - N_{0,j} + N_j^*)};$$

$$k_{1,j} = [(1 + k_{4,j} N_{0,3}) \times$$

$$\times (N_{0,j} - N_j^*) - N_{0,3} N'_{*,j}] N_{0,3}^{-2};$$

$$k_{2,j} = k_{4,j} N_j^* + N'_{*,j}; \quad k_{3,j} = N_j^*.$$

(11)

В силу линейных соотношений (8) аналогичным способом можно рассчитать траектории $n_j = \psi_j(n_3)$. Граничные значения производных определяются путем предельных переходов из уравнений (9) по общеизвестной методике.

Проверка качества аппроксимации истинного решения функций (10) по совпадению правой и левой частей уравнений (9) показала в вполне удовлетворительные результаты — расхождение по интегральным кривым не превышало $1 \div 3\%$ при любых, имеющих практический смысл величинах, входящих в задачу параметров. Тенденция фазовых траекторий к линеаризации при $b_i \rightarrow \infty$ способствует тому, что при уменьшении их кривизны качество аппроксимации еще более улучшается.

Переходя в зону смеси двух оставшихся компонентов

$$(b_2 > b_1, v_2^* < v_1^*),$$

$$\text{где } h_2^* = n_2^* / N_2^* = (n_1^* - n_1^{**}) / (N_1^* - N_1^{**}),$$

повторяем процедуру, описанную в [8, 9] для бинарной задачи, и получаем траектории $N_1 = \psi(N_2)$. Здесь n_1^{**} , $N_1^{**} = f_1(n_1^*, n_2^*)$ — второй скачок концентрации оставшегося первого компонента.

Имея конкретные выражения для $N_1(N_3)$ и $N_2(N_3)$ по формулам (10) и учитывая соотношение (8), нетрудно из уравнения (1) для третьего компонента получить уравнение профиля стационарного фронта $z_3(N_3)$ в виде колоночной кривой, удобное для интегрирования в квадратурах

$$z_3(N_3) = \frac{b_3 v_3}{\beta_3} \int \frac{N_{\infty} - N_3 - N_2 \times}{N_3 [H - N_3 - N_2 \times]} \rightarrow$$

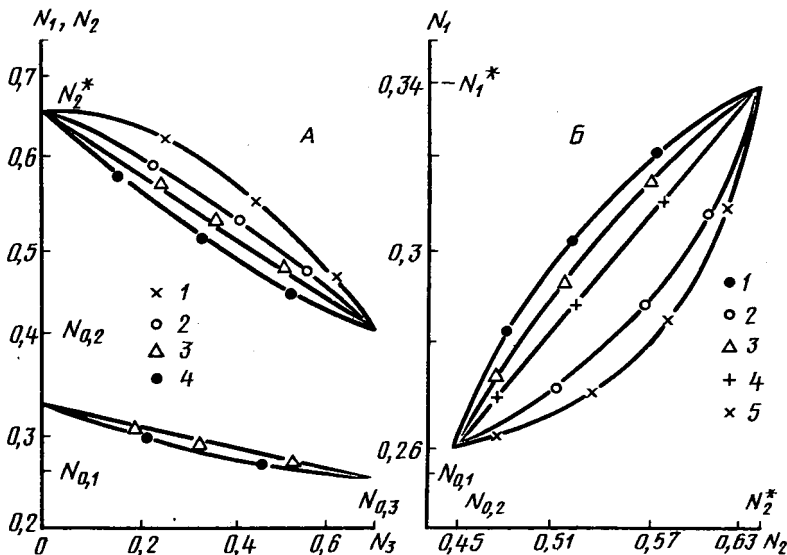


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций в твердой фазе смешанной зоны стационарного фронта при $b_1=0,2$, $b_2=0,7$, $b_3=2,1$, $n_{0,1}=0,8$, $n_{0,2}=0,4$, $n_{0,3}=0,2$, $N_\infty=3$ усл. конц. единиц.

А — $N_1(N_3)$; $N_2(N_3)$; $\xi_{1,3}=1$: 1 — $\xi_{2,3}=0,1$; 2 — $\xi_{2,3}=0,3$; 3 — $\xi_{2,3}=1$; 4 — $\xi_{2,3}=10$;
 Б — $N_1(N_2)$; 1 — $\xi_{1,3}=0,1$, $\xi_{2,3}=1$; 2 — $\xi_{1,3}=\xi_{2,3}=0,1$; 3 — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=10$; 4 — $\xi_{1,3}=\xi_{2,3}=1$; 5 — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=0,1$.

$$\rightarrow \frac{X(N_3) - N_1(N_3)}{X(N_3) - N_1(N_3)} \cdot dN_3, \quad (12)$$

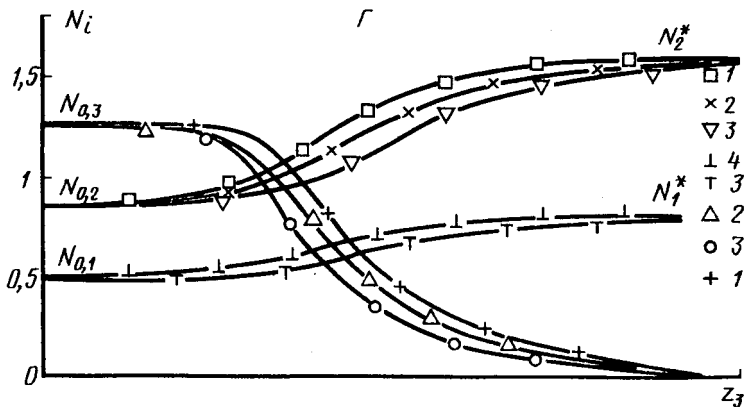
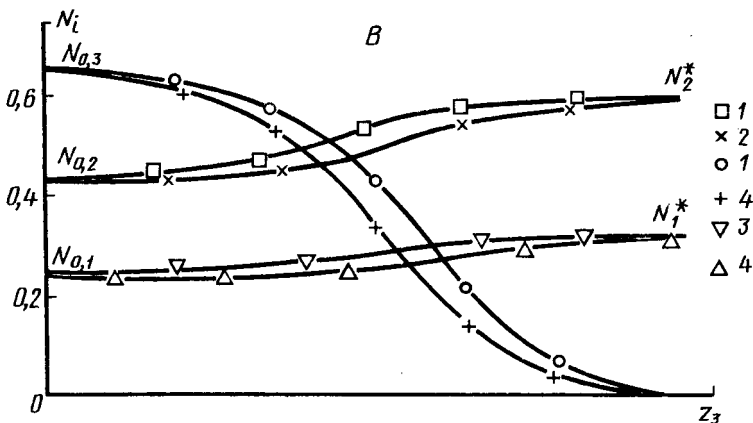
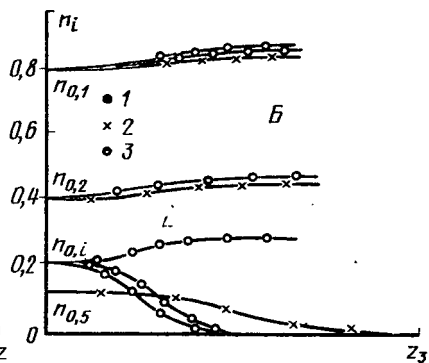
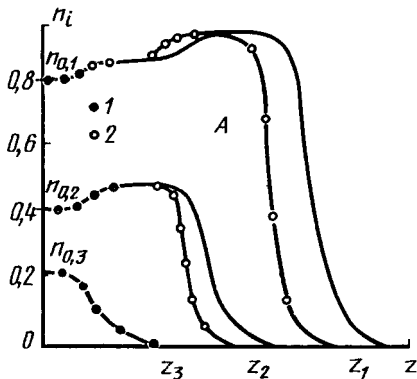
где $H=1-b_3h_3N_\infty$, а сам процесс интегрирования сводится к табличным операциям.

На рис. 1 и 2 представлены фазовые траектории и профили колоночного распределения концентраций всех трех компонентов, полученные на основании профиля (12) с учетом вида межкомпонентных $N_j(N_3)$ и межфазных $N_i(n_j)$ тра-

екторий для некоторых типичных значений входящих в задачу параметров. Анализ результатов этих расчетов и сравнение их с 2-компонентной задачей [7, 9] при аналогичных начальных условиях показывает, что фазовые траектории при увеличении количества компонентов на входе в колонку линейризуются. Менее сорбируемое вещество имеет более линейризованную траекторию $N_1(N_3)$, чем более сорбируемое — $N_2(N_3)$.

Рис. 2. Профили стационарных концентрационных фронтов в жидкой фазе смешанной зоны при $b_1=0,2$, $b_2=0,7$, $b_3=2,1$, $N_\infty=3$.

А — $n_{0,1}=0,8$, $n_{0,2}=0,4$, $n_{0,3}=0,2$; 1 — $\xi_{1,3}=\xi_{2,3}=1$; 2 — $\xi_{1,3}=\xi_{2,3}=10$;
 Б — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=0,1$, $n_{0,1}=0,8$; 1 — $n_{0,2}=0,4$, $n_{0,3}=0,2$; 2 — $n_{0,2}=0,4$, $n_{0,3}=0,1$; 3 — $n_{0,2}=n_{0,3}=0,2$;
 В — $n_{0,1}$ — см. А; 1 — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=0,1$; 2 — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=10$; 3 — $\xi_{1,3}=0,1$, $\xi_{2,3}=1$; 4 — $\xi_{1,3}=\xi_{2,3}=1$;
 Г — $b_1=2$, $b_2=7$, $b_3=21$; 1 — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=0,1$; 2 — $\xi_{1,3}=1$, $\xi_{2,3}=0,3$; 3 — $\xi_{1,3}=\xi_{2,3}=1$;
 4 — $\xi_{1,3}=0,1$, $\xi_{2,3}=1$.



Изменение параметра относительной кинетической подвижности $\xi_{1,3}$ ($\neq 1$) приводит к увеличению кривизны траектории $N_1(N_3)$, причем, как и в 2-компонентном случае, выпуклость ее при $\xi_{1,3} < 1$ по абсолютным показателям больше, чем вогнутость при $\xi_{1,3} > 1$. Изменение кинетического параметра $\xi_{2,3}$ также ведет к нелинейности траектории $N_1(N_3)$, но ее вогнутость при $\xi_{2,3} > 1$ больше, чем выпуклость при $\xi_{2,3} < 1$, так как влияние первого и второго компонента противоположны — улучшение сорбции одного сопровождается ухудшением сорбции другого.

При $\xi_{1,3} = \xi_{2,3} = 1$ все траектории линейны и описываются соотношением ($j=1, 2$):

$$N_j = N_j^* - (N_j^* - N_{0,j}) N_{0,3}^{-1} N_3, \quad (13)$$

а между менее сорбируемыми компонентами устанавливается связь в виде

$$N_1 = N_1^* - \frac{N_1^* - N_{0,1}}{N_2^* - N_{0,2}} (N_2^* - N_2). \quad (14)$$

Вследствие линейности межфазных траекторий $N_i(n_i)$ (8) аналогичные соотношения справедливы и для жидкой фазы, — этот частный случай впервые рассмотрен в работах П. П. Золотарева и А. И. Калиничева [5].

На траекторию $N_2(N_3)$ изменение величины параметра $\xi_{1,3} \geq 1$ оказывает очень слабое влияние, но изменение $\xi_{2,3}$ влияет очень сильно, причем ее выпуклость при $\xi_{2,3} < 1$ проявляется резче, чем вогнутость при $\xi_{2,3} > 1$, что соответствует результатам, полученным в бинарной задаче. Изменение полной сорбционной емкости N_∞ приводит к пропорциональному изменению концентраций в твердой фазе N_i , но на поведение компонентов в жидкой фазе n_i это не влияет.

Уменьшение входной концентра-

ции третьего компонента $n_{0,3}$ или коэффициента сорбируемости b_j приводит к освобождению сорбционных мест для остальных компонентов смеси и, следовательно, к увеличению N_1 и N_2 и уменьшению величины скачка n_j^* . При увеличении сродства всех компонентов ($b_i \rightarrow \infty$) или входных концентраций ($n_{0,i} \gg N_\infty$) все траектории, независимо от значений параметров $\xi_{j,3}$, быстро линейризуются (быстрее, чем в бинарной системе) и в пределе переходят в соотношение Янковского (8), что обеспечивает соблюдение условия «непереполнения» твердой фазы $\Sigma N_i \leq N_\infty$ при любых начальных величинах входящих в задачу статических и кинетических параметров.

Поведение профилей концентрационных колоночных распределений (рис. 2) проявляет следующие тенденции — длина фронта в смешанной зоне $z_3(N_3)$ слабо зависит от величин $\xi_{j,3}$; при $\xi_{j,3} < 1$ она несколько возрастает, при $\xi_{j,3} > 1$ несущественно уменьшается, причем параметр $\xi_{2,3}$ оказывает большее влияние на поведение фронта третьего компонента, чем $\xi_{1,3}$. С уменьшением емкости сорбента N_∞ или при увеличении входной концентрации $n_{0,i}$ длина $z_3(N_3)$ уменьшается. К такому же эффекту приводит увеличение константы сродства b_3 . При уменьшении входных концентраций менее сорбируемых компонентов ($n_{0,1}, n_{0,2}$) или уменьшении их сродства к твердой фазе (b_1, b_2) увеличивается количество сорбционных мест, занятых третьим, более сорбируемым компонентом, что вызывает некоторое уменьшение размытия фронтов этой зоны. В смешанной зоне первых двух компонентов наблюдаются сходные тенденции.

В самой первой зоне, где движется концентрационный фронт первого, наименее сорбируемого веществ-

ва $(v_1^{**} = uh_1^{**}/(1+h_1^{**}), h_1^{**} = n_1^{**}/N_1^{**})$ размытие растет с увеличением параметров N_{∞} , b_j и соответственно с уменьшением b_1 . Длина фронта $z_1(n_1)$ в этих условиях больше, чем при отсутствии на входе в колонку второго и третьего компонентов, так как $n_1^{**} > n_{0,1}$, $v_1^{**} > v_1$, а время выхода профиля концентраций из колонки в жидкой фазе Δt меньше, чем в простом однокомпонентном случае.

Таким образом, фронты концентраций в смешанной зоне трех компонентов растягиваются или сжимаются в зависимости от соотношения входных концентраций веществ $n_{0,j}$, их коэффициентов сорбируемости b_j и относительной кинетической подвижности ξ_j , з. Эти эффекты априори даже на качественном уровне предугадать очень трудно, т. к. они неочевидны (исключение составляет случай одинаковой подвижности компонентов ($\xi = 1$), когда фазовые траектории линейны), поэтому полученные решения имеют известный практический смысл для определения времени защитного действия колонки. Они показывают, что в поведении компонентной системы, с одной стороны, проявляются тенденции, свойственные бинарной системе, с другой — имеют место особенности, связанные именно с наличием третьего компонента, взаимодействующего с двумя остальными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буждан Я. М. Об определении некоторых свойств коэффициентов многокомпонентной взаимной диффузии.— Журн. физ. химии, 1990, т. 64, № 5, с. 662—670.— 2. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред.— М.: Наука, 1983.— 3. Золотарев П. П., Радушкевич Л. В. Точные и приближенные уравнения кинетики адсорбции в случае линейной и нелинейной изотермы.— Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 3, с. 754—757.— 4. Золотарев П. П. Проблемы теории динамики сорбции и хроматографии.— Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 6, с. 1342—1351.— 5. Калинин А. И., Золотарев П. П. В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции.— М.: Наука, 1973, с. 189—196.— 6. Калинин А. И. Размывание стационарных фронтов концентрации в многокомпонентной динамике сорбции для лентмюровских изотерм смеси.— Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 1, с. 60—65.— 7. Каменев А. С. Решение уравнений неравновесной фронтальной хроматографии бинарных смесей методом аппроксимирующих функций.— Изв. ТСХА, 1984, вып. 2, с. 163—168.— 8. Каменев А. С. и др. Теория динамики сорбции бинарных смесей при различных константах диффузионного массообмена.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 4, с. 188—195.— 9. Каменев А. С., Рачинский В. В., Громов Ю. А. Решение задачи фронтальной двухкомпонентной динамики сорбции методом МАФ для внешнедиффузионной кинетики.— Журн. физ. химии, 1986, т. 60, № 9, с. 2327—2329.— 10. Классон С. Адсорбционный анализ смесей. М.: Госхимиздат, 1950.— 11. Марутовский Р. Н., Канавец Р. П., Левченко Т. М. Роль взаимного влияния компонентов в кинетике адсорбции смеси органических веществ.— Докл. АН УССР, 1987, сер. Б, № 2, с. 47—49.— 12. Марутовский Р. М., Коганов В. Я. Методика расчета элементов матрицы кинетических коэффициентов при адсорбции бинарной смеси веществ.— Химия и технол. воды. 1987, т. 9, № 3, с. 274—275.— 13. Марутовский Р. М., Золотарев П. П., Убийвовк А. К. Внутридиффузионная кинетика адсорбции смеси двух веществ в микропористых кристаллах цеолита.— Журн. физ. химии, 1991, т. 45, № 12, с. 3049—3052.— 14. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.— 15. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972.— 16. Тодес О. М. Проблемы теории динамики сорбции смесей.— В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 205—213.— 17. Филиппов Л. К. К теории динамики физической адсорбции многокомпонентных смесей.— Докл. АН

СССР, 1985, т. 283, № 4, с. 938—942. — 18. *Филиппов Л. К.* Динамика физической адсорбции смесей в изотермическом случае.— Докл. АН СССР, 1987, т. 294, № 2, с. 416—421.— 19. *Филиппов Л. К.* О роли размывающих факторов в теории динамики адсорбции смесей.— Журн. физ. химии, 1987, т. 61, № 9, с. 2145—2153.— 20. *Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* О модельных уравнениях кинетики физической ад-

сорбции однокомпонентных и многокомпонентных систем при коэффициентах внутренней диффузии, зависящих от концентрации.— Журн. физ. химии, 1986, т. 60, № 12, с. 3053—3068.— 21. *Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* О теоретических моделях динамики адсорбции смесей.— Журн. физ. химии, 1989, т. 63, № 11, с. 154—160.

Статья поступила 10 января 1992 г.

SUMMARY

An approximate solution of the problem of non-equilibrium three-component dynamic sorption has been obtained for the film-diffusion kinetics and for sorption isotherm of the Langmuir type with various value kinetic and dynamic parameters. Behaviour phase trajectories for the area, both phase and specific liquid and solid distributions are studied.