

УДК 541.183

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ МЕЖФАЗНОГО МАССООБМЕНА

А.С. КАМЕНЕВ, Е.И. ПОПОВА, Е.И. ШЕСТАКОВ

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Рассматривается проблема обобщения однокомпонентных моделей динамики сорбции на многокомпонентный случай. Показано, что внешнедиффузионная кинетическая модель и равновесная с учетом продольной квазидиффузии допускают такое обобщение без внутренних противоречий. Использование для этой цели уравнений внутреннедиффузионного массообмена требует учета взаимодействия компонентов путем введения соответствующих коэффициентов. Простой формальный переход к многокомпонентной задаче приводит к физической неадекватности решений, ограничивающей область применения последних. Предложен прием, позволяющий обойти эти противоречия. Исследуются некоторые особенности, свойственные многокомпонентной динамике сорбции на примере бинарной задачи.

Изучая процессы межфазного массообмена многокомпонентной смеси сорбируемых веществ в динамических условиях, необходимо, помимо конкуренции за сорбционные места, которая описывается многокомпонентными изотермами сорбции различного вида, рассматривать также эффекты взаимодействия компонен-

тов в процессе их диффузионного движения из раствора (жидкая фаза) через поверхность раздела (т.н. пленку) и далее по телу сорбента (твердая фаза) к сорбционным местам. Стало быть, следует рассматривать кинетические эффекты взаимодействия компонентов, сопутствующие каждому из основных механизмов межфаз-

ного массообмена: 1) внешнедиффузионному переносу вещества через поверхность раздела фаз; 2) внутридиффузионному движению молекул или ионов в теле сорбента; 3) квазидиффузионному переносу из потока текущего через свободное пространство колонки, заполненной гранулами сорбента или ионообменной смолы, к самим гранулам.

Независимо от типа статических закономерностей сорбции или обмена, описываемых изотермой соответствующего вида, а также

от конкретных динамических условий отмеченные эффекты будут иметь место и нуждаются в модельном описании. Ряд математических соображений, основанных на упрощении задачи без ущерба для физического смысла, приводит к модельному описанию, соответствующему квазистационарному режиму фронтальной динамики сорбции при изотерме Ленгмюра-подобного типа, описывающей многокомпонентную систему с различным относительным средством компонентов к твердой фазе:

$$N_{j,p} = N_{\infty} b_j n_j / (1 + \sum_{i=1}^k b_i n_i) = f_j(n_1, n_2, \dots); \quad i = 1, 2, \dots, j, k, \quad (1)$$

где b_i — коэффициенты сорбируемости компонентов; n_i — линейные концентрации компонентов в жидкой фазе колонки; N_i — то же в твердой фазе; N_{∞} — максимальная линейная емкость сорбента, причем данные размерности име-

ют вид любых весовых, мольных или эквивалентных единиц на единицу длины заполненной колонки.

Изотерму (1) можно выразить и в обратном виде в зависимости от выбора переменных для решения задачи:

$$n_{j,p} = b_j^{-1} N_j / (N_{\infty} - \sum_{i=1}^k N_i) = f_j(N_1, N_2, \dots). \quad (2)$$

Причем условия, описываемые уравнениями (1) и (2), устанавливаются в области насыщения сорбента вдали от зоны проявления кинетических и динамических влияний.

Модельные уравнения кинети-

ки межфазного массообмена выберем в виде известных уравнений линейных движущих сил диффузии феноменологического характера:

1) внешнедиффузионного типа (перенос вещества через поверхность раздела фаз):

$$\partial N_j / \partial t = \beta_{j,f} [n_j - f_j(N_1, N_2, \dots)] = \beta_{j,f} (n_j - n_{j,p}); \quad (3)$$

2) внутридиффузионного типа (перенос вещества в теле сорбента):

$$\partial N_j / \partial t = \beta_{j,g} [f_j(n_1, n_2, \dots) - N_j] = \beta_{j,g} (N_{j,p} - N_j); \quad (4)$$

где β_j — кинетические коэффициенты.

Уравнение динамики массопереноса из потока за счет продоль-

ной квазидиффузии, т.е. уравнение баланса переносимого вещества, имеет такой вид

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + u \frac{\partial n_j}{\partial x} + \frac{\partial N_j}{\partial t} = D_j^* \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2}, \quad (5)$$

где u — линейная скорость потока; x и t — координаты длины и времени; D_j^* — коэффициент продольной квазидиффузии.

Квазистационарное состояние динамической системы (при $t \rightarrow \infty$), которое обеспечивается при дан-

$$h_2 = \frac{n_2^0}{N_2^0} = (n_1^0 - n_1^*) / (N_1^0 - N_1^*), \quad v_2 = \frac{uh_2}{1+h_2}, \quad (6)$$

где n_1^0 — входная линейная концентрация сорбируемых компонентов в жидкой фазе; N_1^0 — равновесная концентрация этих компонентов в области насыщения сорбента; n_1^* ; N_1^* — величины скачка концентраций менее со-

ном виде изотермы (1) соблюдением условия $b_1 < b_2 < \dots < b_k$ [1], позволяет перейти к системе координат $z_k = x - v_k t$, движущихся со скоростью $v_k = uh_k / (1 + h_k)$ вместе со стационарным фронтом самого родственного компонента смеси (в данном случае k -го), где $h_k = n_k^0 / N_k^0$.

Рассмотрим сначала двухкомпонентную смесь веществ с условием $b_2 > b_1$, что позволяет, согласно [2], записать соотношения

сорбируемого компонента при полном поглощении ($n_2 = 0$, $N_2 = 0$) второго, более сорбируемого, в смешанной зоне стационарного фронта.

С учетом изотермы (1) находим

$$n_1^* = \frac{b + [b^2 + 4b_1 b_2 n_1^0 (b_2 - b_1)]^{1/2}}{2b_1 b_2}; \quad N_1^* = \frac{N_\infty b_1 n_1^*}{1 + b_1 n_1^*}, \quad (7)$$

где $b = b_1 - b_2 + b_1 b_2 (n_1^0 + n_2^0)$.

Теперь, согласно [3], уравнения кинетики и динамики можно пре-

образовать к новым координатам $z_2 = x - v_2 t$, тогда имеем:

$$dN_i / dz_2 = \beta_{i,f} v_2^{-1} [F_i(N_1, N_2) - n_i], \quad (8)$$

$$dN_i / dz_2 = \beta_{i,g} v_2^{-1} [N_i - f_i(n_1, n_2)], \quad (9)$$

$$dn_i / dz_2 = \beta_{i,a} v_2^{-1} [(n_i - n_i^*) - h_2 (N_i - N_i^*)]. \quad (10)$$

Причем уравнение динамики (5) мы здесь представили в квазикинетическом виде (10), где $\beta_{i,a} = v_2^2 / D_i^* h_2$ коэффициент продольной квазидиффузии той же размерности [C^{-1}], что и $\beta_{i,f}$, $\beta_{i,g}$.

Рассматривая сначала по от-

дельности влияние каждого из механизмов межфазного массопереноса, описываемых уравнениями (8), (9) и (10), можно путем исключения координаты dz_2 получить следующий набор уравнений:

1) для действия внешнедиффузионной модели имеем

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \xi_f b_2 b_1^{-1} \frac{n_1 [b_1 (A - n_1 - n_2) - 1] + B}{n_2 [b_2 (A - n_1 - n_2) - 1]}, \quad (11)$$

2) для действия внутридиффузионной модели имеем

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \xi_d \frac{n_1 (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - A b_1) - B (1 + b_2 n_2)}{n_2 (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - h_2 b_2 N_\infty)}, \quad (12)$$

где $\xi_f = \beta_{1f} / \beta_{2f}$; $\xi_g = \beta_{1g} / \beta_{2g}$;

$A = h_2 (N_\infty - N_1^*) + n_1^*$; $B = n_1^* - h_2 N_1^*$.
Причем в силу линейной связи между концентрациями в жидкой и твердой фазах при отсутствии влияния продольных квазикинетических факторов [3], а именно

$$N_2 = n_2 h_2^{-1}; N_1 = (n_1 - B) h_2^{-1}, \quad (13)$$

соотношения (11) и (12) справедливы и для производных dn_1 / dn_2 .
Решением этих уравнений будет некоторая функция общего вида $N_1 = \Psi(N_2)$ или ее линейное подо-

бие $n_1 = \Psi(n_2)$, представляющие собой межкомпонентное соотношение концентраций сорбируемых веществ соответственно в твердой и жидкой фазах в смешанной зоне стационарного фронта.

Третий случай, соответствующий модели квазикинетического продольного перемешивания, описываемый уравнением (10), будучи рассматриваемый отдельно, приводит к двум различным выражениям для твердой и жидкой фаз, а именно:

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \xi_a \frac{[N_1 (1 - h_2 b_1 M) - B b_1 M] (M + N_2) - N_1 N_2 (1 - h_2 b_2 M)}{N_2 \{ (M + N_1) (1 - h_2 b_2 M) - \xi_a [N_1 (1 - h_2 b_1 M) - B b_1 M] \}}, \quad (14)$$

где $\xi_a = \beta_{1a} / \beta_{2a}$, $M = N_\infty - N_1 - N_2$, а выражение для dn_1 / dn_2 в точности совпадает с (12) при замене ξ_g на ξ_a . Эта разница в описании межкомпонентных зависимостей возникает оттого, что согласно общей теории динамики сорбции (3) межфазные соотношения в этом случае в отличие от (13) нелинейны, а выражаются уравнениями изотермы (1) или (2).

Поведение искомых решений вида $N_1 = \Psi(N_2)$ или $n_1 = \Psi(n_2)$ принципиально зависит от относительной кинетической подвиж-

ности компонентов ξ . Задача многокомпонентной динамики при одинаковой подвижности компонентов ($\xi = 1$) подробно исследована А.И. Калининским [4, 5], некоторые частные решения при $\xi \neq 1$ имеются в [1], причем показано, что при $\xi = 1$ функции $N_1(N_2)$ и $n_1(n_2)$ строго линейны:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_1^* + n_2 (n_1^\circ - n_1^*) / n_2^\circ \\ N_1 &= N_1^* + N_2 (N_1^\circ - N_1^*) / N_2^\circ \end{aligned} \quad (15)$$

при $\xi < 1$ они выпуклы, а при $\xi > 1$ — вогнуты.

Остановимся на этом вопросе

более детально. Будем искать решение уравнений (11), (12) и (14) в виде дробно-рациональной функции вида

$$Y = (k_1 x^2 + k_2 x + k_3)(1 + k_4 x), \quad (16)$$

которое при известных предельных случаях фронтальной динамики может вырождаться в линейную зависимость типа (15) или

$$\begin{aligned} k_1 &= [(1 + k_4 x_2^0)(x_1^0 - x_1^*) - \alpha^* x_2^0] / (x_2^0)^2; \\ k_2 &= k_4 x_1^* + \alpha^*; \quad k_3 = x_1^*; \\ k_4 &= \frac{2(x_1^0 - x_1^*) - x_2^0(\alpha^0 + \alpha^*)}{x_2^0(x_2^0 \alpha^0 - x_1^0 + x_1^*)}, \quad (17) \end{aligned}$$

где x может принимать значения n_2 или N_2 (в том числе и на разных концах интервала изменения концентраций более родственного компонента), тогда y соответственно будет принимать значения n_1 или N_1 в своей области существования, причем при $n_2 = 0$, $N_2 = 0$ имеем n_1^* и N_1^* , а на входе в колонку при n_2^0 и N_2^0 будет со-

стремиться к линейному виду, соответствующему уравнению изотермы (1) или (2), упрощенному с учетом наличия только двух компонентов.

Число параметров k_i равно количеству начальных и граничных условий данной задачи и определяется из таких выражений:

ответственно N_1^0 и N_1^0 по уравнениям (1) или (2).

Поведение искомых решений в середине данного интервала определяется видом производных на границах $\alpha^0 = dy/dx|_{n_1^0}$ и $\alpha = dy/dx|_{n_1^*}$, которые зависят от величин b_i и ξ . Рассмотрим краевые производные для внешнедиффузионной задачи по уравнению (11); они имеют вид:

$$\alpha_f^* = \frac{b_1 b_2 \xi_f n_1^*}{b_1 b_2 [h_2 (N_\infty - N_1^*)(\xi_f - 1) - \xi_f n_1^*] + b_1 - b_2 \xi_f} \quad (18)$$

$$\alpha_f^0 = \frac{H_f - (H_f^2 + 4\xi_f b_1^2 b_2^2 n_1^0 n_2^0)^{\frac{1}{2}}}{2b_1 b_2 n_2^0}, \quad (19)$$

где $H_f = b_2 \xi_f - b_1 - A b_1 b_2 (\xi_f - 1) + b_1 b_2 [(2\xi_f - 1)n_1^0 - (2 - \xi_f)n_2^0]$.

В предельном случае, соответствующем полному использованию сорбционной емкости твердой фазы, т.е. при $b_1 \rightarrow \infty$; $N_1^* \rightarrow N_\infty$; $A \rightarrow n_1^*$; $n_1^* \rightarrow n_1^0 + n_2^0$, пределом производных α_f^* и α_f^0 является -1,

что в выбранной системе координат приводит к прямолинейной траектории $n_1(n_2)$, несмотря на различную степень кривизны в случаях, далеких от предельного (рис. 1). Такая же тенденция к ли-

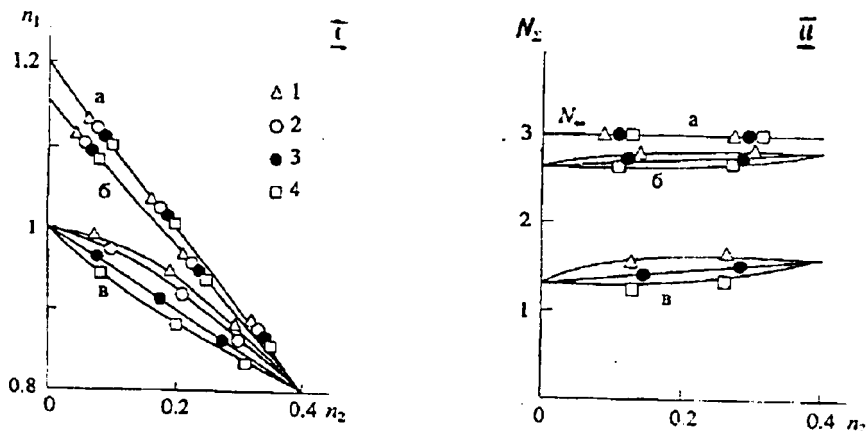


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой фазе смешанного фронта $n_1(n_2) - I$ и изменение суммарной концентрации сорбированных веществ в твердой фазе вдоль фронта $N_2(n_2) - II$ для внешнедиффузионной кинетики при $n_1^0 = 0,8$, $n_2^0 = 0,4$, $N_\infty = 3$ (услов. конц. ед.) и различных значениях относительного коэффициента подвижности ξ : 1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 1; 4 — 10, а также различных величин сорбционного сродства b_i : а — $b_1 = 70$, $b_2 = 210$; б — $b_1 = 7$, $b_2 = 21$; в — $b_1 = 0,7$, $b_2 = 2,1$.

неаризации межкомпонентных соотношений концентраций проявляется и в плоскости твердой фазы, согласно линейным закономерностям (13), — это так-

же отражено на рис. 1. Видно также, что сумма концентраций компонентов в каждой точке смешанной зоны удовлетворяет условию

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &\leq n_1^* \leq n_1^0 + n_2^0 \\ N_1 + N_2 &\leq N_1^* \leq N_1^0 + N_2^0 \leq N_\infty. \end{aligned} \quad (20)$$

Совершенно иные закономерности проявляются в поведении траекторий $n_1(n_2)$ для внутридиффузионной модели межфазного

массопереноса, приводящей к уравнению (12). В этом случае производные α_g^0 и α_g^* на концах интервала имеют вид:

$$\alpha_g^* = \frac{h_2 b_2 \xi_g N_1^*}{h_2 [b_1 \xi_g (N_\infty - N_1^*) - b_2 N_\infty] + (1 - \xi_g)(1 + b_1 n_1^*)} \quad (21)$$

$$\alpha_g^0 = \frac{H_g - [H_g^2 - 4b_1 b_2 h_2^0 (B - n_1^0) \xi_g]^{\frac{1}{2}}}{2b_1 n_2^0}, \quad (22)$$

где $H_g = b_1 n_1^0 (2\xi_g - 1) + b_2 [n_2^0 (\xi_g - 2) + h_2 N_\infty] + \xi_g (1 - A b_1) - 1$.

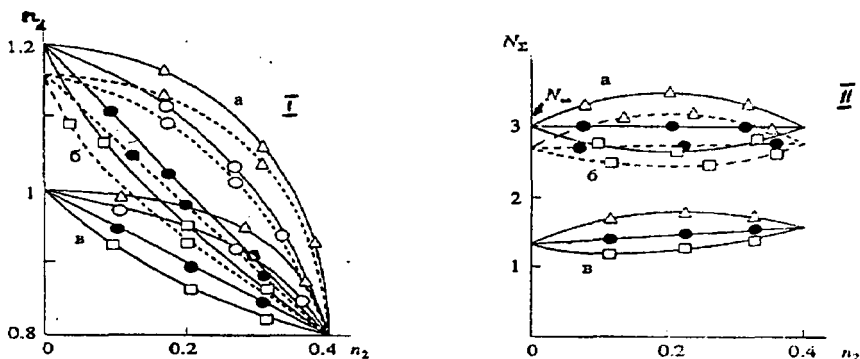


Рис. 2. Межкомпонентные соотношения концентраций $n_1(n_2) - I$ и изменение суммарной концентрации компонентов в твердой фазе вдоль фронта $N_2(n_2) - II$ для внутридиффузионной кинетики. Прочие параметры — см. рис. 1.

В том же предельном случае $b_1 \rightarrow \infty$ производные этого вида имеют следующие пределы:

$$\alpha_g^* \rightarrow -\xi_g; \alpha_g^0 \rightarrow -\xi_g^{-1}, \text{ что сви-}$$

детельствует об отсутствии тенденции к линеаризации выражения (рис. 2). В силу линейности межфазного соотношения (13) также должны вести себя траектории в плоскости твердой фазы $N_1(N_2)$. Такие закономерности решения уравнения (12) при $\xi \neq 1$ в предельных случаях приводят к нарушению условий (20), а именно

$$n_1 + n_2 > n_1^0 + n_2^0; N_1 + N_2 > N_\infty, \quad (23)$$

что видно на рис. 2. Если первое неравенство из (23) для жидкой фазы принципиальных возражений не вызывает и может рассматриваться как особенность поведения многокомпонентной системы, то вторая часть противоречит физическому смыслу, так как представляет собой что-то вроде «переполнения» твердой фазы и приводит к мысли о внутренне присущем недостатке внутридиф-

фузионной модели при формальном обобщении однокомпонентных уравнений кинетики внутридиффузионного типа $\partial N/\partial t = \beta_{\xi} (N_p - N)$ на многокомпонентный случай по типу (4). Такой подход ограничивает область применения данной модели и, несмотря на формально-математическое соответствие решения $n_1 = \Psi(n_2)$, полученного по (16), (17), исходному уравнению (12), в целом дает физически неадекватные результаты, хотя точность решения в большинстве случаев не хуже, чем для задачи (11).

Прежде чем перейти к устранению отмеченного недостатка, рассмотрим третий механизм массопереноса за счет продольной квазидиффузии по уравнениям (10), (12) с ξ_a и (14). Решения, описывающие межкомпонентное соотношение концентраций в плоскости жидкой фазы $n_1(n_2)$, ничем не отличаются от только что рассмотренного по уравнению (12) с теми же закономерностями в поведении производных на концах интервала $\alpha_a^* \rightarrow -\xi_a; \alpha_a^0 \rightarrow -\xi_a^{-1}$, так

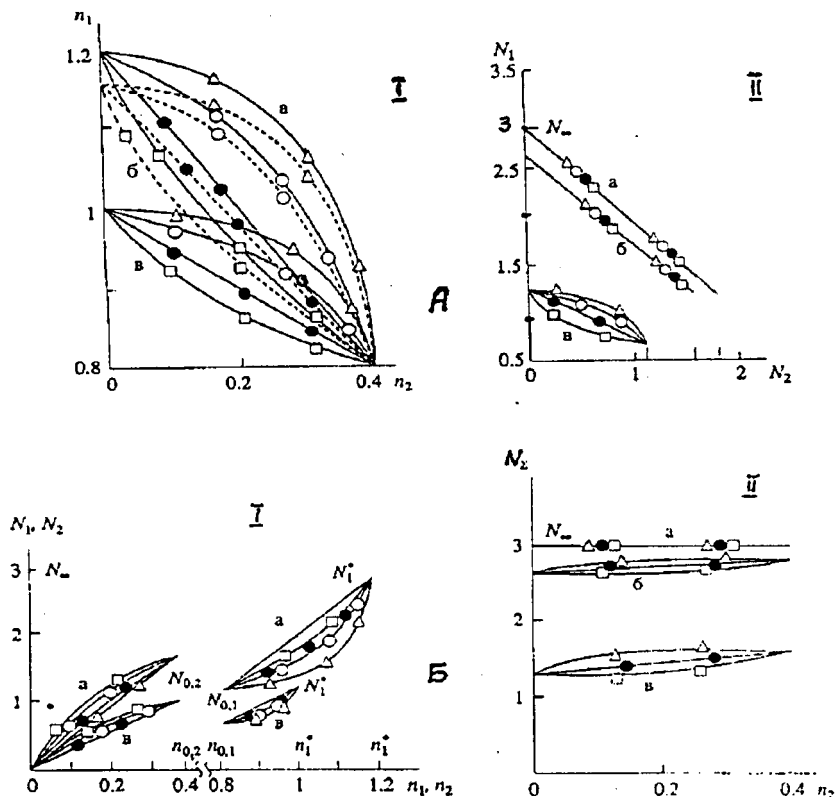


Рис. 3. Межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой $n_1(n_2)$ — I, A и в твердой фазе смешанного фронта $N_1(N_2)$ — II, A, а также межфазные соотношения концентраций для каждого компонента $N_1(n_2)$ и $N_2(n_2)$ — I, B и распределение суммарной концентрации N_2 в твердой фазе вдоль зоны стационарного фронта — II, B для случая продольного квазидиффузионного массопереноса. Прочие параметры — см. рис. 1.

что тенденция к линейризации траекторий $n_1(n_2)$ отсутствует (рис. 3). Однако при переходе к решению для плоскости твердой фазы $N_1(N_2)$ с учетом нелинейного межфазного соотношения концентраций (рис. 3, I, Б), определяемого изотермой (1) или (2) [3], эти траектории, будучи вообще также нелинейными, в пределе линейризуются, хотя при этом поведе-

ние соотношений концентраций компонентов в жидкой фазе сменяется, $n_1(n_2)$ остается существенно нелинейным (рис. 3, I, A).

Если подойти к решению этой задачи с другой стороны — через уравнение (14) и сразу искать решение для твердой фазы методом (16), (17), то получим граничные значения производных:

$$\gamma_a^* = dN_1 / dN_2 | N_1 = N_1^*; N_2 = 0 \text{ и } \gamma_a^0 = dN_1 / dN_2 | N_1^0$$

в следующем виде:

$$\gamma_a^* = \frac{\xi_a M^* b_1 (B + h_2 N_1^*) - N_1^* (1 - h_2 b_2 M^*)}{N_\infty (1 - h_2 b_2 M^*) - \xi_a M^* [1 + B b_1 - h_2 b_1 (M^* - N_1^*)]}, \quad (24)$$

$$\gamma_a^0 = [H_2 - (H_2^2 + 4H_1 H_3 N_2^0)^{1/2}] / 2H_1 N_2^0, \quad (25)$$

которые при $b_1 \rightarrow \infty$ имеют своим пределом -1 , что и соответствует линейному виду траектории $N_1(N_2)$. Переход к решению $n_1(n_2)$ в плоскости жидкой фазы приводит к уже полученной ранее нелинейности.

Из этого следует, что для суммы концентраций компонентов в зоне смешанного фронта даже в самом предельном случае $b_1 \rightarrow \infty$ выполняется условие

$$n_1 + n_2 \geq n_1^* + n_2^*; n_1 + n_2 \leq N, \quad (26)$$

которое свидетельствует о непереполнении твердой фазы, несмотря на противоположное поведение компонентов в жидкой.

Таким образом, мы показали, что решения двухкомпонентной задачи, получаемые в рамках внешнедиффузионной модели и модели продольного квазидиффузионного массопереноса (3), (5) и соответственно (8), (10) и (11), (14), дают как математически, так

и физически адекватные результаты и, следовательно, обобщенные на многокомпонентный случай динамики сорбции приводит к внутренне непротиворечивым соотношениям, но внутридиффузионная модель кинетики (4) требует определенной корректировки при обобщении на многокомпонентный случай, притом что она традиционно и вполне успешно используется в однокомпонентной динамике и в многокомпонентных системах с равноподвижными составляющими.

Поэтому не имеет смысла отказываться от типа движущих сил внутренней диффузии (4), но следует учесть фактор взаимодействия компонентов, который имеет место при диффузии в твердой фазе. Такие соображения приводят к матричной форме уравнений внутридиффузионного типа [6], которую для двухкомпонентной системы можно записать так:

$$\partial N_1 / \partial t = \beta_{1,1} [f_1(n_1, n_2) - N_1] + \beta_{1,2} [f_2(n_1, n_2 - N_2)] \quad (27)$$

$$\partial N_2 / \partial t = \beta_{2,1} [f_1(n_1, n_2) - N_1] + \beta_{2,2} [f_2(n_1, n_2 - N_2)],$$

где $f(n_1, n_2) = N_{i,p}$ — уравнение изотермы сорбции (1), β_{ij} — кинетические коэффициенты, причем $\beta_{1,2}$ и $\beta_{2,1}$ учитывают взаимодействие компонентов в про-

цессе диффузии в твердой фазе, $\beta_{1,1}$ и $\beta_{2,2}$ — коэффициенты собственно подвижности компонентов, те же, что и в уравнении (1).

Такая запись сохраняет тип движущих сил диффузии и отражает специфические особенности асимметрии выходной кривой с характерным завалом в области концентраций, близких к насыщению, что хорошо согласуется с экспериментом в однокомпонентном случае. В то же время наличие перекрестных коэффициентов

$\beta_{1,2}$ и $\beta_{2,1}$, отвечающих за взаимодействие компонентов, позволяет произвести коррекцию, устраняющую отмеченную выше особенность, приводящую к эффекту «переполнения» твердой фазы (23). Исключая время из системы уравнений (27), получаем выражение решение которого даст межкомпонентное соотношение концен-

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\xi_g R(N_1; N_2) + \xi_{g,1,2} Q(N_1; N_2)}{\xi_{g,2,1} R(N_1; N_2) + Q(N_1; N_2)}, \quad (28)$$

$$\text{где } \xi_g = \beta_{1,1} / \beta_{2,2}; \xi_{g,1,2} = \beta_{1,2} / \beta_{2,2}; \xi_{g,2,1} = \beta_{2,1} / \beta_{2,2}$$

$$R = b_1 h_2 N_1^2 + (1 + b_1 B - b_1 h_2 N_\infty + b_2 h_2 N_2) N_1 - b_1 B N_\infty$$

$$Q = b_2 h_2 N_2^2 + (1 + b_1 B - b_2 h_2 N_\infty + b_1 h_2 N_1) N_2,$$

траций в твердой фазе смешанной зоны стационарного фронта $N_1 = \Psi(N_2)$. Прием, приводящий к линеаризации траекторий в предельных случаях, состоит в расчете перекрестных коэффициентов $\xi_{g,1,2}$ и $\xi_{g,2,1}$ из условия равенства

граничных значений производных dN_2 / dN_1 из (28), соответствующих значениям α_f^* и α_f^0 (18), (19).

Если искать решение в плоскости жидкой фазы $n_1 = \Psi(n_2)$, то из (28) с учетом (13) получаем аналогичное выражение:

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{\xi_g r(n_1, n_2) + \xi_{g,1,2} q(n_1, n_2)}{\xi_{g,2,1} r(n_1, n_2) + q(n_1, n_2)}, \quad (29)$$

$$\text{где } r = b_1 n_1^2 + (1 - b_1 B_1 - h_2 b_1 N_\infty + b_2 n_2) n_1 - B(1 + b_2 n_2),$$

$$q = b_2 n_2^2 + (1 - h_2 b_2 N_\infty + b_1 n_1) n_2,$$

корректированное решение которого ищется при условии равенства граничных значений производных dn_1 / dn_2 из (29), соот-

ветствующих значениям α_f^* и α_f^0 .

Такого рода соображения приводят к следующим выражениям для перекрестных коэффициентов:

$$\xi_{g,1,2} = [\xi_g r'_0 r''(\alpha_f^* - \alpha_f^0) + \alpha_f^0 \alpha_f^* (r'_0 q'' - q'_0 r'')] / P,$$

$$\xi_{g,2,1} = [\xi_g (r'_0 q'' - r'' q'_0) + q'_0 q'' (\alpha_f^* - \alpha_f^0)] / P, \quad (30)$$

где $P = \alpha_f^0 q'' r'_0 - \alpha_f^* q'_0 r''$; $r' = dr / dn_2$; $q' = dq / dn_2$,

которые берутся на границах области изменения концентраций компонентов.

Имея граничные условия данной задачи и выражения для перекрестных коэффициентов (30), можно искать окончательное решение внутридиффузионной задачи в виде (28) или (29) при помощи аппроксимирующей функции (16) с параметрами (17). Расчет показывает, что предложенный прием дает ожидаемые результаты — в предельных случаях необратимой сорбции межкомпонентные соотношения концентраций в обеих фазах линеаризуются, а суммарная концентрация компонентов в смешанной зоне удовлетворяет условию непереполнения твердой фазы (20).

Заметим, что в некоторых случаях оказывается, что перекрестные коэффициенты $\xi_{g,1,2}$ и $\xi_{g,2,1}$, а следовательно, и диффузионные параметры $\beta_{1,2}$ и $\beta_{2,1}$ приобретают отрицательные значения. Физически так быть не может, но в данном случае, поскольку это не истинные коэффициенты подвижности компонентов, как $\beta_{1,1}$ и $\beta_{2,2}$, а параметры взаимодействия, то положительный или отрицательный знак указывает на характер этого взаимодействия и определяет направление его влияния на результирующий

поток сорбируемого вещества.

Рассматривая поведение межкомпонентных соотношений в плоскости жидкой фазы $n_1(n_2)$ для всех трех случаев в областях значений параметров, далеких от предельных, особенно для продольно-квазидиффузионной задачи, мы видим, что в случае большей подвижности более сорбируемого компонента суммарная концентрационная кривая имеет существенную выпуклость, тогда как при меньшей подвижности более сорбируемого компонента эта кривая характеризуется вогнутостью. Это соответствует тому, что суммарная выходная кривая, которая будет рассмотрена ниже (концентрационное распределение в жидкой фазе) $n_z(z_2) = n_1(z_2) + n_2(z_2)$, может иметь соответствующие характерные деформации в области фронта, что можно показать на конкретном примере.

Уравнение профиля распределения концентраций в жидкой фазе (выходная кривая) $z_2(n_2)$ для более сорбируемого компонента в смешанной зоне, соответствующее равновесной задаче с продольной квазидиффузией, нетрудно вывести из соотношения (10) с учетом межкомпонентного соотношения концентраций $n_1(n_2)$, вид которого выражается (16), (17). Общий вид этого уравнения таков:

$$z_2(n_2) = \frac{v^2}{\beta_{a,2}} \int \frac{(R_1 n_2^2 + R_2 n_2 + R_3) dn_2}{n_2 [R_1 n_2^2 + (R_2 - qk_4) n_2 + R_3 - q]}, \quad (31)$$

где $R_1 = b_2 k_4 + b_1 k_1$; $R_2 = b_2 + k_4 + b_1 k_2$; $R_3 = 1 + b_1 k_3$; $q = b_2 h_2 N_\infty$.

Оно легко интегрируется и после стандартных расчетов приво-

дит к довольно простому выражению:

$$z_2(n_2) = v_2 q (2\beta_{a,2})^{-1} (R_3 - q)^{-1} [(2R_3 k_4 - R_2 - q k_4) / \sqrt{-\Delta} \ln \frac{Q_1}{Q_2} - \ln Q_3 + 2R_3 q^{-1} \ln n_2] + \text{const}, \quad (32)$$

$$\text{г где } Q_{1,2} = 2R_1 n_2 + R_2 - q k_4 \pm \sqrt{-\Delta}; \quad Q_3 = R_1 n_2^2 + (R_2 - q k_4) n_2 + R_3 - q \Delta = 4R_1 (R_2 - q) - (R_2 - q k_4)^2.$$

Используя соотношение $n_1(n_2)$, строим профиль концентрационного распределения первого компонента $z_1(n_1)$ в смешанной зоне фронта. Переход к плоскости неподвижной фазы (колоночное распределение концентраций $z_2(N_2)$; $z_1(N_1)$ осуществляется на основании вида межфазных соотношений $N_1(n_1)$ (см рис. 3, I, Б), после чего получается полная картина поведения каждого компонента в смешанной зоне.

Но кроме этого, уравнения концентрационных профилей в твердой фазе $z_2(N_2)$ даже проще вывести непосредственно из соотношения (14), учитывая резко выраженную тенденцию к линеаризации межкомпонентных траекторий $N_1(N_2)$ (рис. 3, II, А). Это обстоятельство существенно упрощает вывод уравнения $z_2(N_2)$, которое после ряда преобразований принимает следующий вид:

$$z_2(N_2) = \beta_{a,2}^{-1} P_1 v^2 (P_2 N_{0,2})^{-1} [(a_1 - a_2) \ln N_2 + a_2 \ln (N_2 - a_1) - a_1 \ln (N_2 - a_2)] + \text{const}, \quad (33)$$

$$\text{где } P_1 = N_1^0 + N_2^0 - N_1^*; \quad P_2 = N_\infty - N_1^* - b_2^{-1}; \quad a_1 = N_2^0 (P_2 - b_2^{-1}) P_1^{-1} \\ a_2 = N_2^0 P_2 P_1^{-1}.$$

Имея выражение (33), можно аналогичным образом восстановить всю картину распределения компонентов в обеих фазах смешанной зоны квазистационарного фронта. Интересно рассмотреть некоторые характерные примеры различного поведения концентрационных кривых в каждой из фаз смешанной зоны при значениях параметров, соответствующих предельным случаям ($b_2 \gg 1$), когда особенности, свойственные продольно-диффузионной модели, проявляются особенно ярко.

На рис. 4, А показан пример, когда суммарная концентрация

компонентов в жидкой фазе n_Σ превышает величину n_Σ^0 в зоне насыщения (входная концентрация) при большей подвижности более родственного компонента ($\xi_a < 1$), что проявляется в виде т.н. «горба» на суммарной выходной кривой, и наоборот, при большей подвижности менее родственного компонента ($\xi_a > 1$) имеет место т.н. «впадина» ($n_\Sigma < n_\Sigma^0$) на выходной кривой.

Несмотря на это, в силу нелинейности межфазных соотношений $N_1(n_1)$ (см рис. 3, I, Б) на поведение колоночных распределений $N_1(z_2)$ такие особенности выход-

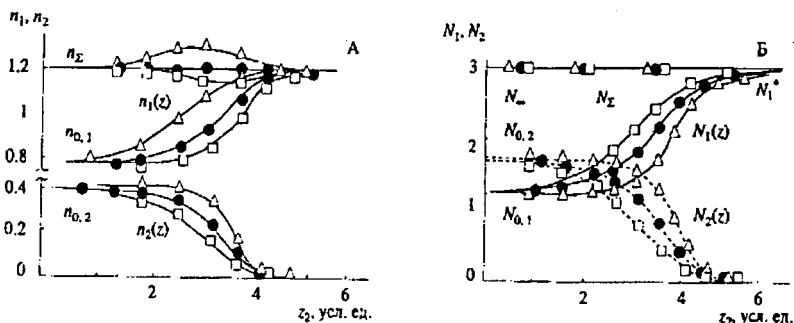


Рис. 4. Концентрационные профили в жидкой фазе $n_i(z_2)$ — А и в твердой фазе $N_i(z_2)$ — Б смешанной зоны фронта для равновесной динамики сорбции с продольным квазидиффузионным массопереносом. Прочая информация — в рис. 3, кинетические и статистические параметры — см. рис. 1.

ных кривых никакого влияния не оказывают (рис. 4, Б). Здесь в предельном случае необратимой сорбции вдоль всего фронта выполняется условие $N_\Sigma \leq N_\infty$. При равной подвижности компонентов ($\xi = 1$) как наличие, так и отсутствие взаимодействия компонентов в решениях задачи не отражается и никакого влияния на деформацию концентрационных кривых не оказывает.

Таким образом, однокомпонентную математическую модель динамики сорбции при внешнедиффузионной кинетике и для продольно-диффузионного массопереноса можно без существенных ограничений обобщать на многокомпонентный случай, тогда как при использовании внутридиффузионной модели необходимо для получения физически корректных решений модифицировать исходные уравнения с целью учета взаимодействия компонентов в процессе межфазного массопереноса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. — 2. Золотарев П.П. Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 83—90. — 3. Калинин А.И., Золотарев П.П. Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 83—90. — 4. Калинин А.И. Размывание стационарных фронтов концентраций в многокомпонентной динамике сорбции для ленточных изотерм смесей. — Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 1, с. 60—65. — 5. Калинин А.И. Влияние продольной диффузии и кинетических факторов на размытие концентрационных фронтов в многокомпонентных сорбционных системах. — ТОХТ, 1986, т. 20, № 4, с. 532—536. — 6. Каменев А.С. Проблема адекватности кинетических уравнений при описании двухкомпонентной динамики сорбции. — Журн. физ. химии, 1993, т. 67, № 6, с. 1218—1224.

Статья поступила 23 февраля 1996 г.