

УДК 541.183

МОДЕЛЬНОЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СОВМЕСТНОЙ КИНЕТИКИ В ДИНАМИКЕ СОРБЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Ю. А. ГРОМОВ, А. С. КАМЕНЕВ, В. В. РАЧИНСКИЙ

(Кафедра применения изотопов и радиации
в сельском хозяйстве)

Предложена математическая модель совместного действия внешне- и внутридиффузионной кинетики при динамической сорбции двухкомпонентной смеси. Методом аппроксимирующих функций получено приближенное аналитическое решение поставленной задачи для фронтальной хроматографии на примере двухкомпонентной изотермы ленгмюровского типа.

Решения уравнений динамики сорбции для многокомпонентных систем имеют сложный интегро-дифференциальный вид [14, 15]. Для упрощения постановки задачи и получения удобных для использования на практике решений межфазный массообмен моделируют уравнениями кинетики феноменологического характера в рамках концепции линейных движущих сил диффузии, согласно которой скорость процесса пропорциональна степени отклонения системы от равновесного состояния [1, 2]. Традиционно используемые кинетические уравнения для описания скорости внешнедиффузионного или пленочного (a) и внутридиффузионного или гелевого (b) массообмена имеют вид

$$\begin{aligned} a) \quad \frac{\partial N}{\partial t} &= \beta_f (n - n_p); \\ b) \quad \frac{\partial N}{\partial t} &= \beta_g (N_p - N), \end{aligned} \quad (1)$$

где β_f , β_g — коэффициенты массообмена; n , N — линейные концентрации вещества соответственно в

жидкой и твердой фазах; $n = F(N)$, $N_p = f(n)$ — статические уравнения равновесия (изотермы), причем $F = f^{-1}$. При таком феноменологическом подходе сорбент рассматривается как квазигомогенная пористая среда, в которой равномерно распределены сорбционные места, лимитирующие скорость установления межфазного равновесия одним из упомянутых (1) механизмов диффузии. Кроме того, мы вводим упрощающее допущение, что коэффициенты межфазного массообмена в первом приближении не зависят (или слабо зависят) от концентрации, т. е. $\beta = const$. Это вполне допустимо для внешнедиффузионного массообмена, но в гораздо меньшей степени для внутридиффузионного.

Во многих публикациях используется модельное кинетическое уравнение для совместного учета обоих типов диффузии, предложенное О. М. Тодесом и Я. М. Биксоном [19], которое представляет собой выражение (1, a), где кинетической константой является параметр, аддитивно учитывающий коэффициенты сопротивлений β_i^{-1}

каждого механизма, влияющего на время установления равновесного состояния системы [1, 4—7]. Однако эти коэффициенты не обладают свойством аддитивности, поскольку определяют скорость протекания процессов (стадий), обусловленных различными механизмами. Как указывалось в работах [1, 13, 16], некорректно предполагать, что движущей силой диффузии внутри сорбента является разница между равновесной и неравновесной концентрациями в жидкой фазе и на поверхности, так как это ведет к игнорированию физического смысла процесса массопереноса в твердой фазе вещества. В частности, в подобном уравнении кинетики объединенный коэффициент массопередачи не может быть постоянной величиной, как предполагают упомянутые выше авторы, даже при условии постоянства коэффициента внутреннего массопереноса, поскольку ламинарный перенос вещества, диффузия в порах и продольная квазидиффузия зависят от разных градиентов [4, 7].

В сообщении [2] рассматривается метод лимитирующей стадии. При лимитировании массообмена внешней диффузией решение, полученное на начальной стадии, в предположении, что концентрация в твердой фазе незначительна и ею можно пренебречь, необоснованно переносится на случай стационарного режима при $t = \infty$. В работе [3] даны решения при выпуклых изотермах в режиме параллельного переноса методом асимптотического представления по малому параметру при лимитировании массопереноса продольной квазидиффузией. Более общий подход был сделан в нашей работе [13], где предложена обобщенная кинетическая формула по типу сложения не коэффициентов диффузионного со-

противления отдельных кинетических механизмов, как предлагается в [19], а времен переноса бесконечно малых количеств вещества. Тогда для каждого компонента можно записать уравнение

$$\frac{dt}{dN} \Big|_i = \frac{dt}{dN} \Big|_{f,i} + \frac{dt}{dN} \Big|_{g,i}, \quad (2)$$

где индексы f и g символизируют соответственно внешнюю (пленочную) и внутреннюю (гелевую) кинетику, а $dt/dN \Big|_i$, $dt/dN \Big|_{f,i}$, $dt/dN \Big|_{g,i}$ — бесконечно малые приращения времени установления равновесия при бесконечно малом приращении концентрации сорбируемого i -го вещества в твердой фазе соответственно для совместной, внешне- и внутридиффузионной кинетики.

В основе такого подхода также лежит понятие о лимитирующей стадии сложного многостадийного физико-химического процесса, когда с феноменологической точки зрения в первом приближении можно считать, что время протекания всего процесса до установления состояния равновесия складывается из времени протекания каждой последовательной стадии по соответствующему механизму и когда невозможно выделить какой-либо один лимитирующий фактор. В самом общем случае следовало бы учесть время протекания химической реакции, когда ион-вытеснитель занимает место вытесняемого иона (при ионообмене или осаждении) или время собственно процесса адсорбции молекулы вещества на активном месте твердой фазы (в адсорбционной хроматографии). Однако в настоящее время нет данных, свидетельствующих о лимитировании скорости межфазного массообмена за счет этих процессов [20]. С физической точки зрения при постулировании уравнения (2) использовалось свойство ад-

дитивности времени как физической величины, тогда как для коэффициентов скорости протекания каких-либо процессов, идущих по различным механизмам, такое свойство не характерно.

Перепишем выражение (2) в общепотребительной форме $N_i = N_i(t)$, когда аргументом является время изменения концентрации сорбируемого вещества при переходе его из жидкой фазы в твердую

$$\frac{dN_i}{dt} = \left(\frac{dN}{dt} \Big|_{f,i} \cdot \frac{dN}{dt} \Big|_{s,i} \right) \times \left(\frac{dN}{dt} \Big|_{f,i} + \frac{dN}{dt} \Big|_{s,i} \right)^{-1} \quad (3)$$

Подставив в (3) межфазные соотношения концентраций для первого и второго вещества (второе $i=2$ будем считать сорбирующимся сильнее), полученные для случая $D_i^* = 0$ [14], а именно

$$N_2 = n_2 h_2^{-1};$$

$$N_1 = (n_1 - n^* + h_2 N^*) \cdot h_2^{-1}, \quad (4)$$

где h_2 — распределительное соотношение между концентрациями в подвижной и неподвижной фазах заднего смешанного фронта, движущегося со скоростью v_2 [10], и переходя к координатам Зельдовича $z_2 = x - v_2 t$, получаем межкомпонентное соотношение концентраций для жидкой фазы в дифференциальной форме

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \Psi'(n_2, \xi, \kappa) = \xi_f \xi_s \times \frac{R_3 R_1 (R_2 h_2 r_2 + \kappa b_2 R_4 r_1)}{n_2 R_2 R_4 (\xi_f R_1 h_2 r_2 + \kappa \xi_s R_3 b_1 r_1)}, \quad (5)$$

где $R_1 = b_1 n_1^2 + (1 - Ab_1)n_1 + b_1 n_1 n_2 - B$; $R_2 = b_2 n_1 + b_2 n_2 + 1 - Ab_1$; $R_3 = b_1 n_1^2 + (1 - Bb_1 - b_1 h_2 N_\infty)n_1 + b_2 n_1 n_2 - b_2 B n_2 - B$; $R_4 = b_1 n_1 +$

$$+ b_2 n_2 + 1 - b_2 h_2 N_\infty; \quad r_1 = A - n_1 - n_2; \quad r_2 = 1 + b_1 n_1 + b_2 n_2.$$

Константы b_1 и b_2 являются параметрами крутизны двухкомпонентной изотермы ленгмювского типа, которую запишем, как и ранее [10], в виде $N_i = b_i n_i N_\infty r_i^{-1}$, тогда $A = h_2 (N_\infty - N^*) + n^*$, $B = n^* - h_2 N^*$. Безразмерные кинетические константы ξ и κ имеют следующий физический смысл: $\xi_s = \beta_{s,1} / \beta_{s,2}$ — характеризует относительную скорость межфазного массообмена первого и второго компонентов за счет внутридиффузионной кинетики, $\xi_f = \beta_{f,1} / \beta_{f,2}$ — то же самое для внешедиффузионной, $\kappa = \beta_{s,2} / \beta_{f,2}$ — характеризует относительный вклад внутренней и внешней диффузий в общую скорость межфазного массообмена второго, в нашем случае более сорбируемого компонента ($b_2 > b_1$). Таким образом, уравнение (5) отражает сложное поведение бинарной системы в процессе сорбции, когда в общем случае невозможно выделить какой-либо определенный лимитирующий фактор, как это предполагалось в [10, 11]. Однако очевидно, что полученные закономерности можно считать предельными случаями задачи, поставленной в настоящем сообщении, и использовать их для проверки адекватности данной кинетической модели и выявления условий (соответствующие комбинации параметров модели) для идентификации лимитирующей стадии всего сорбционного процесса.

Уравнение (5) с неразделяющимися переменными можно решать методом численного интегрирования с использованием ЭВМ. Однако в процессе такого решения (на персональном компьютере Голден-II) по методу Адамса — Крылова [20] выявлена чрезвычайно сильная кри-

тичность данного уравнения не только в областях, близких к особым точкам ($n_2=0$, $n_1=n^*$ и $n_1=n_{0,1}$), но и в середине области существования концентраций n_1 . Это привело к существенным колебаниям производной в процессе интегрирования, для ликвидации которых требовалось уменьшить величину шага до $\sim 10^{-4} - 10^{-6} n_{0,2}$, в зависимости от величин прочих параметров, что, естественно, делало время каждого из расчетов неоправданно большим. Правда, при таких вычислениях получение точного значения производной в начальной точке не обязательно — вполне достаточно приближенного значения, однако необходимость большого количества шагов для получения даже средней точности ($\sim 3-6\%$ по совпадению значений $n'_{ЭВМ,1}$ и n_1 при $n_2=n_{0,2}$) сводит на нет это удобство. Кроме того, одного численного решения недостаточно для вывода уравнения стационарного фронта $z(n_1)$ и $z(n_2)$, по ширине которых на основании сопоставления с экспериментальными данными можно определить величины кинетических констант β_i [14].

Развиваемый нами метод аппроксимирующих функций (далее МАФ), дающий приближенное аналитическое выражение $n_1 = \psi(n_2, \xi, \kappa)$, сводит решение уравнения (5) к ряду алгебраических операций и принципиально упрощает его. При этом точное численное решение отнюдь не отвергается, а используется в особенно критических случаях для дополнительной проверки качества аппроксимации. Обычно о соответствии последней истинному решению мы судим по совпадению правой и левой частей уравнения (5). Следует иметь в виду, что даже очень большое ($\sim 30-50\%$ и более) расхождение дифференциальных величин dn_1/dn_2 и дробного по-

линома $\psi'(n_2, \xi, \kappa)$ (5) может соответствовать вполне достаточному для практического применения ($1-3\%$) совпадению интегральных кривых $n_1(n_2)$ и $\psi(n_2)$. При решении частных задач одно- и двухкомпонентной динамики сорбции [9—11] нами успешно использовалась дробно-рациональная функция

$$n_1 = (K_1 n_2^2 + K_2 n_2 + K_3) \times (1 + K_4 n_2)^{-1}, \quad (6)$$

коэффициенты K_i которой вычисляются на основании краевых условий для n_1 , n_2 и их производных в начальной и конечной точках области существования концентраций. Подстановка функции (6) в уравнение (5) после преобразований дает следующие соотношения:

$$K_4 = \frac{2(n_{0,1} - n^*) - n_{0,2}(n'_{0,1} + n^*)}{n_{0,2}(n'_{0,1} n_{0,2} - n_{0,1} + n^*)};$$

$$K_3 = n^* n^*;$$

$$K_2 = K_4 n^* + n^*;$$

$$K_1 = \frac{(1 + K_4 n_{0,2})(n_{0,1} - n^*) - n_{0,2} n^*}{n_{0,2}^2}, \quad (7)$$

$$\text{где } n^* = n_1 \text{ при } n_2 = 0, \quad n'_{0,1} = \left. \frac{dn_1}{dn_2} \right|_{n_1 = n_{0,1}}, \quad n^* = \left. \frac{dn_1}{dn_2} \right|_{n_2 = 0}.$$

Краевые значения производных определяются из (5) путем предельного перехода по правилу Лопиталя, которое здесь в силу неопределенности второго порядка следует применить дважды. Последнее обстоятельство и необходимость, в отличие от расчетов на ЭВМ, получить точные значения этих производных приводят к довольно громоздким выражениям, однако при использовании персонального компьютера или даже программируемого калькулятора время для определения n'_i и $n'_{0,1}$ в каждом кон-

кретном случае можно свести к минимуму. Главное же преимущество МАФ — возможность интегрирования в квадратурах и получения уравнения профиля стационарного фронта в аналитическом виде. Кстати, этими соображениями также диктуется выбор математической формы аппроксимирующей функции, поскольку можно было бы найти выражение, содержащее трансцендентные элементы или члены с высокой степенью, описывающее истинное решение со сколь угодно высокой точностью, однако в дальнейшем такое выражение сделало бы невозможным аналитическое интегрирование. Сравнение аппроксимации (6) с результатами численного решения уравнения межкомпонентного соотношения (5), а также производных аппроксимирующей функции с данными, получаемыми при заданной (4) в (3), показало пригодность дробно-рациональной аппроксимации. Даже для весьма крутых изотерм Ленгмюра аппроксимация отличается от численного решения не более чем на несколько (1–5) процентов по интегральным кривым в зависимости от величин прочих параметров.

На приведенных рисунках видны основные закономерности математического выражения межкомпонентного соотношения в виде (2). Вследствие лимитирования межфазного массообмена внешнедиффузионным потоком межкомпо-

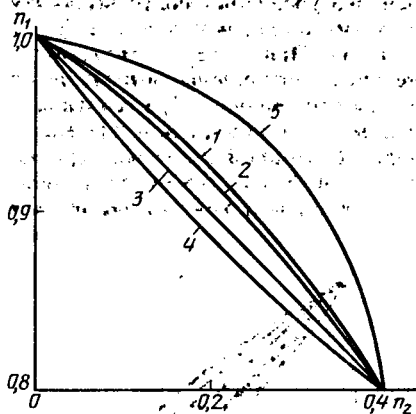


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой фазе при $N_{\infty}=3$, $n_{0,1}=0,8$, $n_{0,2}=0,4$, $b_1=0,7$; $b_2=2,2$, $h=0,381$ (усл. ед.).

1 — внешнедиффузионная кинетика, $\xi_f=1/9$; 2, 3 и 4 — совместная соответственно $\xi_f=1/9$, $\xi_f=1$, $\alpha=0,3$; $\xi_f=\xi_d$, $\xi_d=1$, $\alpha=0,3$; $\xi_f=9$, $\xi_d=1$, $\alpha=0,3$; 5 — внутридиффузионная кинетика, $\xi_d=1/9$.

нентное соотношение для совместной кинетики имеет форму, характерную для внешнедиффузионной кинетики.

При ξ_f и $\xi_d < 1$ кривая межкомпонентного соотношения объеди-

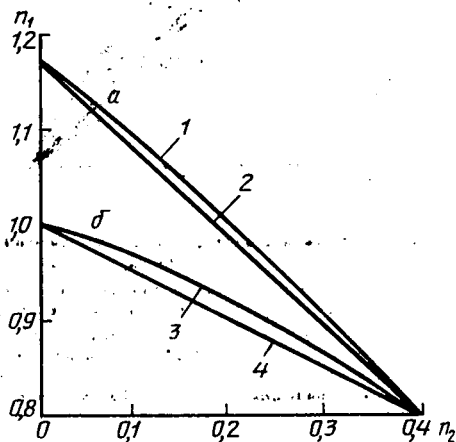


Рис. 2. Межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой фазе для изотерм различной крутизны.

a — все условия даны на рис. 1; б — N_{∞} , $n_{0,i}$ — те же, что и на рис. 1, $b_1=20$, $b_2=50$, $h=0,247$ при $\xi_s=1$, $\alpha=0,3$; 1 — $\xi_f=1/9$; 2 — $\xi_f=1$; 3 — $\xi_f=1/9$; 4 — $\xi_f=1$.

ненного уравнения более выпуклая и лежит выше, чем при ξ_f и $\xi_g \geq 1$ (рис. 1). При $\xi_f = \xi_g = 1$ межкомпонентное соотношение вырождается в прямую линию. При сильновыпуклых изотермах, как и при внешнедиффузионной кинетике, кривые для ξ_f и $\xi_g \neq 1$ стремятся к прямой линии и находятся выше, чем

при слабовыпуклых изотермах (рис. 2). При слабовыпуклых изотермах наблюдается различие при разных κ . Если $\kappa > 1$, кривая обобщенного межкомпонентного соотношения стремится к кривой межкомпонентного соотношения внешнедиффузионной кинетики. При $\kappa < 1$ начинает играть роль внутридиффу-

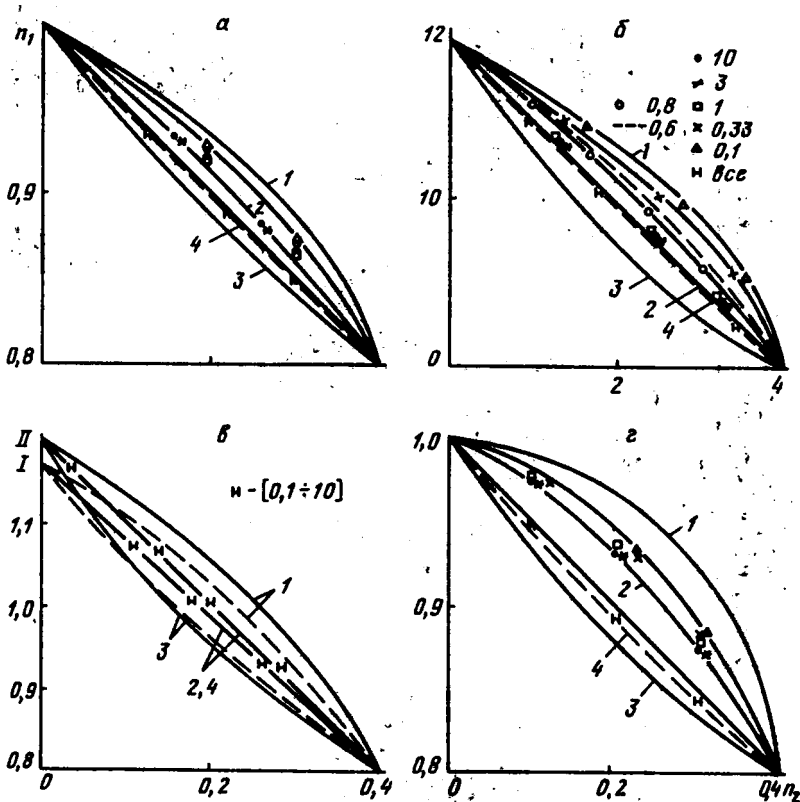


Рис. 3. Межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой фазе для различных величин параметра κ (указаны на рисунках).

a — слабое средство, малые входные концентрации ($n_{0,1} < N_{\infty}$ — условия даны на рис. 1); *б* — большие ($n_{0,1} \geq N_{\infty}$) входные концентрации: $N_{\infty} = 6$, $n_{0,1} = 8$, $n_{0,2} = 4$, $b_1 = 2$, $b_2 = 8,5$, $h = 1$ (усл. ед.); *в* — сильное средство, малые концентрации; $l - b_1 = 7$, $b_2 = 21$, $h = 0,238$; $ll - b_1 = 70$, $b_2 = 210$, $h = 0,224$; остальные условия те же, что в варианте 3, *a*; выпуклые кривые соответствуют случаю $\xi_f = \xi_g = 0,33$, вогнутые — $\xi_f = \xi_g = 3$; *г* — вариант 3, *a* при $\xi_f = \xi_g = 0,1$ (выпуклые) и $\xi_f = \xi_g = 10$ (вогнутые кривые); 1 и 3 — внутридиффузионная кинетика; 2 и 4 — внешнедиффузионная кинетика.

зионная кинетика, однако, как видно из представленного графического материала, при малых концентрациях ($h < 1$) совместная кинетика массообмена во многом определяется внешнедиффузионными факторами, даже если κ значительно меньше единицы ($\sim 0,3-0,1$), и лишь при дальнейшем уменьшении этого параметра (0,1 и ниже) решение довольно резко приобретает внутридиффузионные тенденции (рис. 3, а). При высоких входных концентрациях ($n_{0,i} \sim N_{\infty}$, $h \sim 1$) указанные выше тенденции проявляются уже при $\kappa < 1$, т. е. влияние внутридиффузионного процесса массообмена на лимитирующую стадию увеличивается (рис. 3, б). И, наконец, в случае резко выпуклых изотерм все решения для совместной кинетики в указанных пределах параметра κ фактически совпадают с внешнедиффузионным, которое при этих условиях линеаризуется [9] и совпадает со случаем $\xi = 1$, когда межкомпонентное соотношение концентраций описывается линейным уравнением Янковского.

Таким образом, можно сделать вывод, что в большинстве практических случаев хроматографии смесей ($n_{0,i} < N_{\infty}$), если константы скорости «пленочной» и «гелевой» кинетики соизмеримы, суммарный массообмен тем не менее проявляет тенденцию, свойственную чисто внешнедиффузионной кинетике (1, а). Она характеризуется тем, что межкомпонентное соотношение концентраций $n_1 = \psi(n_2, \beta_1, b_1, n_{0,i}, \kappa)$ мало зависит от β_p , а при $b_i \gg 1$ быстро стремится к линейному (рис. 3), в силу чего эффекты переполнения твердой фазы $N_1 + N_2 > N_{\infty}$, обнаруженные нами в [9] для чисто внутридиффузионной кинетики, описываемой уравнением Глюкауфа (2, а), здесь не проявляются и необходимость в огра-

ничениях [9] не возникает. Комбинированное уравнение (3) позволяет моделировать совместную кинетику, как бы расширяя сферу использования уравнения (2, а), неадекватность которого проявляется лишь в редких случаях, нетипичных для большинства практических задач. Используя аппроксимирующую функцию (6), уравнение (3) и межфазные соотношения (4), можно получить для совместной кинетики динамические распределения концентраций рассматриваемых компонентов по длине сорбционного слоя — выходные $z_i(n_i)$ и колоночные $z_i(N_i)$ кривые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биксон Я. М. К оценке длины работающего слоя сорбента в динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте.— Журн. физической химии, 1953, т. 27, № 10, с. 1531—1538.— 2. Веницианов Е. В. Метод лимитирующей стадии в динамике сорбционных процессов. Сообщ. I.— Изв. АН СССР, 1980, вып. 8, с. 1709—1713.— 3. Веницианов Е. В. Сообщ. II. Там же, с. 1714—1717.— 4. Веселов В. В. Кинетика и динамика физической адсорбции.— М.: Наука, 1973.— 5. Волощук А. М., Дубинин М. М., Золотарев П. П. Неоднородность пористой структуры адсорбентов и кинетика физической адсорбции.— В кн.: Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1973, с. 285—301.— 6. Панченков Г. М., Розен И. В., Скобло В. А., Цабек Л. К. Кинетические области адсорбции паров бензола на промышленных силикагелях.— Журн. физической химии, 1968, т. 42, № 8, с. 2111—2114.— 7. Гелбин Д. Кинетика и динамика физической адсорбции.— М.: Наука, 1973, с. 170—171.— 8. Гельферих Ф. Кинетика ионного обмена.— В кн.: Ионный обмен. М.: Мир, 1968, с. 281—282.— 9. Каменев А. С., Рачинский В. В., Мошаров В. Н., Громов Ю. А. Теория динамики сорбции бинарных смесей при различных константах диффузионного массообмена.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 4,

с. 188—189.— 10. *Каменев А. С.* Решение уравнений неравновесной фронтальной хроматографии бинарных смесей методом аппроксимирующих функций.— Изв. ТСХА, 1984, вып. 1, с. 167—170.— 11. *Каменев А. С., Мошаров В. Н., Громов Ю. А.* Фронтальная равновесная динамика сорбции бинарных смесей для многокомпонентной изотермы Ленгмюровского типа.— Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 163—167.— 12. *Моторина Н. Н., Сафонова Н. Д., Чмутов К. В.* Роль внутренней и внешней диффузии в размывании фронта при различных скоростях потока для выпуклых изотерм сорбции.— Журн. физической химии, 1966, т. 40, № 7, с. 1522—1526.— 13. *Рачинский В. В., Каменев А. С., Мошаров В. Н.* Решение задачи смешаннодиффузионной динамики сорбции с учетом продольных эффектов при помощи комбинированного уравнения кинетики.— Журн. физической химии, 1986, т. 60, № 4, с. 1001—1004.— 14. *Рачинский В. В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии.— М.: Наука, 1964.— 15. *Золота-*

рев П. П. Исследования по кинетике и динамике физической адсорбции.— Автореф. докт. дис. М., 1974.— 16. *Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов.— М.: Наука, 1972.— 17. *Тодес О. М.* Проблемы теории динамики адсорбции смесей.— В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973, с. 205—213.— 18. *Цабек Л. К.* Многокомпонентная динамика сорбции для пористых зерен с полидисперсной структурой.— Журн. физической химии, 1981, т. 55, № 33, с. 656—663.— 19. *Тодес О. М., Биксон Я. М.* К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте.— ДАН СССР, т. 75, № 5, с. 727—730.— 20. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии.— М.: Мир, 1973, с. 72—84.— 21. *Гутер Р. С., Овчинский Б. В.* Элементы численного анализа и математической обработки результатов.— М.: Наука, 1970.

Статья поступила 30 июня 1989 г.

SUMMARY

The mathematic model for joint kinetics was proposed for two substances. Two-component sorption material relations and one analytic form using approximation were obtained for frontal dynamics sorption and Langmuir type isotherm. Equilibrium front equation was obtained.