

УДК 541.183

**НЕРАВНОВЕСНАЯ ФРОНТАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ
ПРИ ВНУТРИДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ
И РАВНОВЕСНАЯ С УЧЕТОМ
ПРОДОЛЬНОЙ КВАЗИДИФфуЗИИ ИЗ ПОТОКА**

А. С. КАМЕНЕВ, Ю. А. ГРОМОВ

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Получено приближенное решение данной задачи методом аппроксимирующих функций в квазистационарном режиме при различных величинах статических и кинетических констант сорбируемых компонентов. Показаны полная тождественность рассматриваемых задач в пространстве жидкой фазы и принципиальное различие их при решении в системе сорбента. Методами численного эксперимента изучено поведение фазовых траекторий и концентрационных профилей в пространстве обеих фаз, показаны существенные отличия от двухкомпонентной динамики сорбции, связанные с наличием третьего компонента.

В предыдущем сообщении [1] мы рассмотрели трехкомпонентную задачу при внешнедиффузионной кинетике и проанализировали поведение такой системы в широком интервале изменения начальных условий численного эксперимента. В данной работе рассматривается одновременно неравновесная задача динамики сорбции при внутридиффузионной кинетике и равновесная с учетом эффектов, связанных с продольным массопереносом квазидиффузионного характера, поскольку постановка этих задач в случае фронтальной хроматографии на асимптотической стадии приводит к тождественным уравнениям для получения фазовых траекторий.

Уравнение внутридиффузионной кинетики в системе координат, связанной со смешанным фронтом трех компонентов, где третий, наиболее сорбируемый, определяет динамическое поведение всей смеси, имеет вид

$$\frac{dN_i}{dz_3} = \beta_i v_3^{-1} [N_i - f_i(n_1, n_2, n_3)], \quad (1)$$

где $i = 1, 2, 3$; $v_3 = uh_3/(1 + h_3)$; $h_3 = n_{0,3}/N_{0,3}$; $z_3 = x - v_3 t$; β_i — феноменологические коэффициенты межфазного массообмена. Уравнение изотермы сорбции представим в общеизвестном ленгмюроподобном виде:

$$N_i = f_i(\{n_j\}) = \frac{N_\infty b_j n_j}{3 + \sum_{i=1}^j b_i n_i};$$

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

Уравнение динамики (баланса вещества) в этой же зоне при тех же условиях запишется так:

$$dn_i/dz_3 = \frac{v_3}{D_i^* h_3} [(n_i - n_i^*) - h_3(N_i - N_i^*)], \quad (3)$$

где D_i^* - квазидиффузионный коэффициент; n_i^* и N_i^* - величины скачков концентраций ($i=1, 2$) при полном поглощении третьего компонента ($n_3^* = N_3^* = 0$).

Согласно общей теории динамики сорбции [3] межфазные соотношения концентрации для уравнения (1) линейны:

$$N_i = (n_i - B_i)h_3^{-1}; \quad B_i = n_i^* - h_3 N_i^*, \quad (4)$$

а для уравнения (3) - нелинейны и определяются изотермой сорбции (2). Исключая координату dz_3 из (1) и (3), получаем два выражения, из которых определяются фазовые траектории, соответствующие межкомпонентным соотношениям концентрации в смешанной зоне трех компонентов:

$$\frac{dN_i}{dN_3} = \xi_{i,3} \frac{N_i - f_i(n_1, n_2, n_3)}{N_3 - f_3(n_1, n_2, n_3)};$$

$$\xi_{i,3} = \frac{\beta_i}{\beta_3}, \quad (5)$$

$$\frac{dn_i}{dn_3} = \xi_{i,3}^* \frac{n_i - h_3 N_i - B_i}{n_3 - h_3 N_3};$$

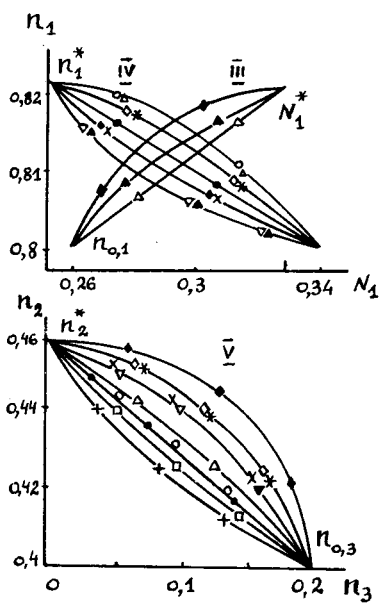
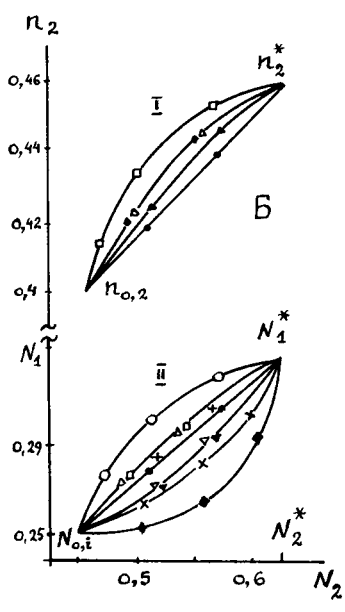
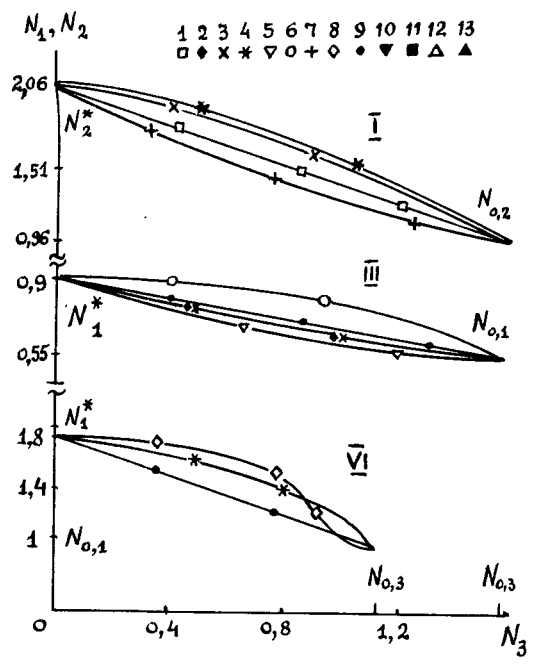
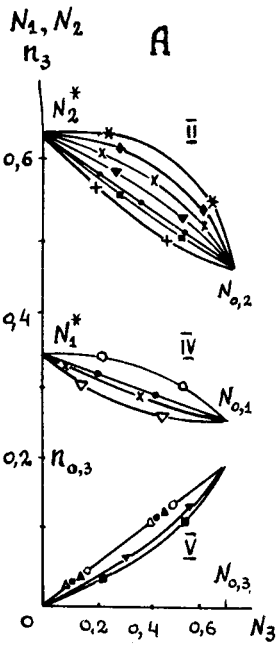
$$\xi_{i,3}^* = \frac{D_3^*}{D_i^*}. \quad (6)$$

Подставляя условия (4) и (2) соответственно в выражения (5) и (6), приходим к двум совершенно тождественным уравнениям, решение которых описывает фазовые траек-

Рис. 1. Фазовые траектории (межкомпонентные и межфазные соотношения концентраций) в смешанной зоне стационарного фронта при различных кинетических параметрах и $N_\infty = 3$, $b_1 = 0,2$, $b_2 = 0,7$, $b_3 = 2,1$ усл ед

A - траектории $N_2(N_3) - I, II$; $N_1(N_3) - III, IV, VI$; $n_3(N_3) - V$, для сравнения на правой ординате представлен случай высокого сродства ($b_1 = 20$, $b_2 = 70$, $b_3 = 210$ - кривые I, III), а также пример S-образной траектории (VI) при $b_1 = 60$ и прочих равных условиях. B - траектории $n_2(N_2) - I$, $N_1(N_2) - II$, $n_1(n_3) - III$, $n_2(n_3) - IV$, $n_1(N_1) - V$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
k_{13}	$0,1 \div 10$	1	1	0,3	3	0,3	1	10^{-2}	1	1	1	0,3	3
k_{23}	1	0,1	0,3	0,3	1	1	3	10^{-2}	1	0,3	3	1	1



тории в плоскости жидкой фазы $n_i(n_3)$ для обеих задач:

$$\frac{dn_i}{dn_3} = k_{i,3} \frac{(n_i - B_i) \left(1 + \sum_{i=1}^3 b_i n_i\right) - n_3 \left(1 + \sum_{i=1}^3 b_i n_i\right)}{3} \rightarrow -\frac{b_i h_3 n_i N_{\infty}}{b_3 h_3 N_{\infty}}, \quad (7)$$

где $k_{i,3} = \xi_{i,3}$ — для внутридиффузионной задачи и $\xi_{i,3}^*$ — для равновесной с учетом продольных эффектов.

Искомые выражения для фазовых траекторий представляем дробно-рациональными функциями, параметры которых вычисляются на основании опорных величин — краевых значений производных $n_i' = dn_i/dn_3$ при $n_i = n_{i,0}$ и $n_i = n_i^*$. Условия выбора нужной комбинации производных состоят в том, что $dn_i/dn_3 < 0$, $|dn_2/dn_3|_{III} < |dn_1/dn_2|_{II}$, где неравенство (II) соответствует идентичному двухкомпонентному случаю, в который переходит данный трехкомпонентный (III) при отсутствии наименее сорбируемого (здесь первого) компонента. Вычисление величин скачков концентрации n_i^* , N_i^* подробно рассмотрено в [1].

Анализ фазовых траекторий $n_1(n_3)$, представленных на рис. 1, показывает, что наименее сорбируемое вещество имеет более линейризованную траекторию $n_1(n_3)$, чем второе $n_2(n_3)$, что соответствует и внешнедиффузионной задаче. При

$k_{1,3} > 1$ и $k_{2,3} = 1$ траектория $n_1(n_3)$ вогнута, а при $k_{1,3} < 1$, $k_{2,3} \ll 1$ она выпукла, причем кривизна во втором случае значительно больше, чем в первом. При одинаковой подвижности всех трех компонентов ($k_{1,3} = k_{2,3} = 1$) все траектории линейны. Возрастание параметра $k_{2,3}$ приводит к выпуклости траектории $n_1(n_3)$ и вогнутости траектории $n_2(n_3)$, что свидетельствует о противоположных тенденциях в поведении этих компонентов в смеси.

Если в двухкомпонентной задаче фазовые траектории при $k_{1,2} < 1$ всегда выпуклы, а при $k_{1,2} > 1$ всегда вогнуты, то появление третьего компонента может при соответствующем выборе начальных условий привести к противоположным тенденциям. При сочетании $k_{1,3} = 1$, $k_{2,3} < 1$ траектория $n_1(n_3)$ вогнута, тогда как в двухкомпонентном случае (при отсутствии $n_{0,2}$) она была бы линейна.

При $k_{2,3} < 1$, $k_{1,3} > k_{2,3}$ и высоком сродстве компонентов к твердой фазе ($b_i \gg 1$) могут возникать S-образные траектории $n_1(n_3)$, так как производные n_* и $n_{0,1}$ при $k_{i,3} \rightarrow 0$ также стремятся к нулю. Искривление траекторий при практически реальных значениях параметра $k_{i,3}$ ($\sim 0,1-0,05$) невелико и проявляется главным образом в небольшой окрестности краевых точек, тем не менее необходимо указать, что такое поведение фазовых траекторий совершенно исключено в двухкомпонентном случае, поскольку вторая производная d^2n_1/dn_2^2 всегда отлична от нуля во всей области изменения аргументов.

Для внешнедиффузионной задачи [1] эти тенденции выражены весьма слабо в силу способности траекторий к линейаризации при росте параметров b_i , тогда как в данном случае и именно в плоскости жидкой фазы соотношения концентраций $n_i(n_j)$ при $k_{i,j} \neq 1$ всегда нелинейны.

Траектории $n_1(n_2)$ при одинаковой подвижности компонентов линейны; при $k_{1,3} > 1$, $k_{2,3} = 1$ или $k_{2,3} < 1$, $k_{1,3} = 1$ они вогнуты, а при $k_{1,3} < 1$, $k_{2,3} = 1$, или $k_{2,3} > 1$, $k_{1,3} = 1$ — выпуклы, причем их кривизна при $k_{j,3} < 1$ больше, чем при $k_{j,3} > 1$, что отличается от результатов расчета в случае бинарной смеси и, видимо, имеет место вследствие тройного взаимодействия компонентов. Поскольку в данном случае изменение концентрации второго вещества во фронте более значительно, чем первого ($b_2 > b_1$), то при противоположных кинетических тенденциях параметр $k_{2,3}$ сильнее влияет на поведение траектории $n_1(n_2)$, чем $k_{1,3}$. Изменение степени сорбируемости всех компонентов при сохранении исходного соотношения $b_3 > b_2 > b_1$ на кривизну этой траектории оказывает слабое влияние, а в целом изменение статических параметров b_i , $n_{0,i}$, N_∞ приводит к следствиям, рассмотренным в [1] в случае внешнедиффузионной кинетики.

При переходе в пространство твердой фазы поведение траекторий $N_i(N_3)$ для внутридиффузионной задачи и равновесной динамики с учетом продольных эффектов начинается принципиально отличаться. В первом случае в силу линейных межфазных соотношений (4) траек-

тории $N_i(N_3)$ ведут себя тождественно с $n_i(n_3)$ и, следовательно, не проявляя тенденций к линейаризации, могут иногда ($b_i \rightarrow \infty$, $n_{0,i} \gg N_\infty$, $k_{i,j} < 1$) привести к так называемому эффекту переполнения твердой фазы ($\Sigma N_i > N_\infty$), что требует для

его устранения введения соответствующих ограничений на величины исходных параметров [2]. Во втором случае благодаря нелинейности межфазных траекторий, описываемых уравнением изотермы (2), межкомпонентные соотношения концентраций в твердой фазе при тех же экстремальных значениях статических и кинетических параметров линейаризуются и в пределе соблюдается условие непереполнения ($\Sigma N_i \leq N_\infty$), что делает полученное решение задачи равновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов и математически и физически корректным без всяких ограничений.

Таким образом, в равновесной фронтальной хроматографии, когда межфазный массообмен лимитируется массопереносом из потока к гранулам сорбента, фазовые траектории в пространстве жидкой $n_i(n_3)$ и твердой $N_i(N_3)$ фаз проявляют существенные различия. Нелинейность соотношений $n_i(n_3)$ приводит в ряде случаев к тому, что в зоне смешанного фронта при $k_{i,j} < 1$ (подвижность компонентов соответствует их сорбируемости) суммарная концентрация сорбируемого вещества в жидкой фазе может превышать величину входной концентрации ($\Sigma n_i > \Sigma n_{0,i}$). Это приводит к появлению так называемого "горба" на суммарной выходной кривой $z_3(n_\Sigma)$, тогда как при $k_{i,j} > 1$ (под-

вижность компонентов противоположна их сродству к твердой фазе) на суммарной выходной кривой отмечается "впадина", что показано экспериментально в [7] на примере адсорбционной хроматографии. В силу нелинейности соотношения (2) фазовые траектории в пространстве твердой фазы $N_i(N_3)$ при тех же условиях линеаризуются и на суммарной колоночной кривой $z_3(n_\Sigma)$ эти эффекты не проявляются. Подобное поведение фазовых траекторий и концентрационных фронтов свидетельствуют о том, что лимитирующим фактором массообмена является перенос вещества из потока, а кинетику обоих типов в этих условиях можно считать "мгновенной".

Что касается решения задачи неравновесной динамики при внутридиффузионной кинетике, то в общем случае, несмотря на математическую корректность (что также проверялось численным интегрированием по методу Адамса — Крылова), оно проявляет физическую неадекватность, давая в пространстве твердой фазы бессмысленный результат $\Sigma N_i > N_\infty$ (так называемое "переполнение твердой фазы"). Это происходит, как указано выше, в силу отсутствия у решения уравнения (7) тенденции к линеаризации при экстремальных ситуациях ($b_i \rightarrow \infty$, $n_{0,i} > N_\infty$, $k_{i,j} < 1$) и вынуждает, чтобы не отказываться от уравнения Глюкауфа (1), вводить ряд ограничений на начальные условия [2], что, однако, в общем случае данной проблемы не решает.

Уравнение (1), дающее хорошие результаты при описании однокомпонентной динамики сорбции, в многокомпонентной хроматографии дает неадекватные результаты, что, видимо, связано с недоучетом факторов взаимодействия компонентов

(взаимодиффузия), исходя из чего следует соответствующим образом модифицировать это уравнение, например, вводя параметр межфазного массообмена матричного типа.

Однако эти эффекты, имеющие большое значение в адсорбционной хроматографии, сводятся на нет в динамике ионного обмена, где эффекты взаимодействия компонентов принципиальны и приводят к тому, что в многокомпонентной ионообменной системе, несмотря на различную подвижность гидратированных ионов в жидкой и твердой фазах, кинетическое поведение всех компонентов определяется эффективным коэффициентом диффузии, зависящим, как показано в наших работах [4–6], от парциальной подвижности компонентов, их относительной селективности и концентрации в данной точке смешанного фронта. Действие эффективного кинетического параметра приводит к тому, что в любой точке фронта $k_{i,j} = 1$ и фазовые траектории в пространстве обеих фаз всегда линейны.

В меньшей степени взаимовлияние компонентов осуществляется в потоке, где электрические заряды противоионов в значительной мере скомпенсированы зарядами коионов, поэтому в специальных экспериментах можно обнаружить проявление парциальной подвижности компонентов ($k_{i,j} \neq 1$), что влияет только на выходную кривую $z(n_i)$ и не оказывает никакого воздействия на колоночную $z(N_i)$ [5].

На рис. 2 представлены профили колоночных концентрационных фронтов $z_3(N_i)$ в зоне смеси трех компонентов, где за основу бралось распределение концентраций третьего (наиболее сорбируемого) компонента $z_3(N_3)$, а остальные кривые

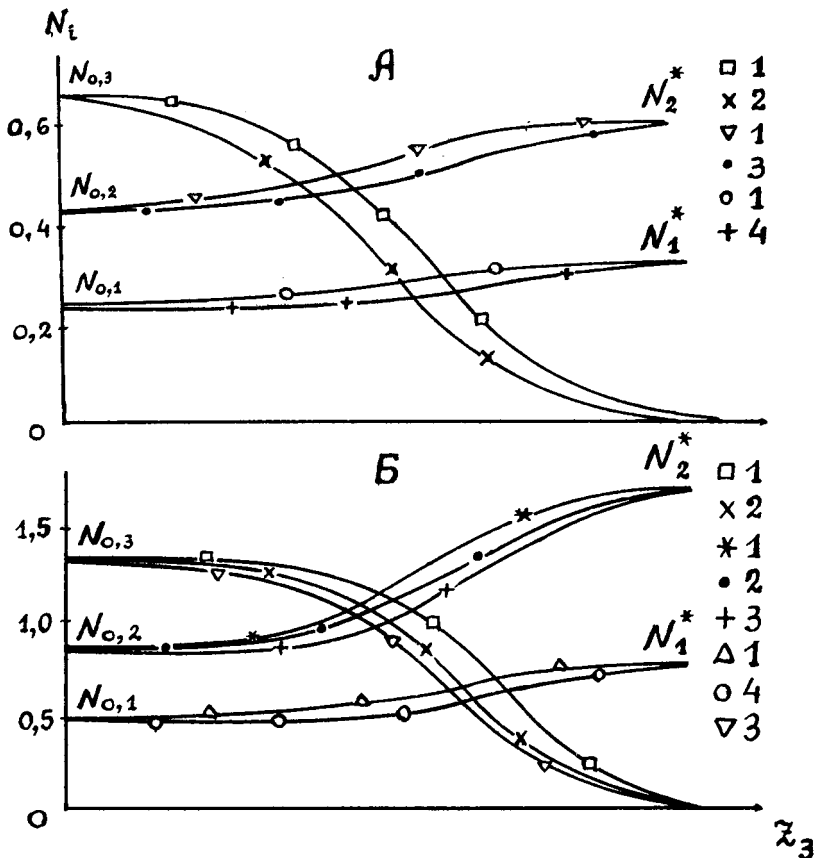


Рис. 2. Профили концентрационных фронтов в смешанной зоне твердой фазы (колоночные кривые) при тех же входных концентрациях компонентов, что на рис. 1.

А - $b_1 = 0,2$, $b_2 = 0,7$, $b_3 = 2,1$; Б - $b_1 = 2$, $b_2 = 7$, $b_3 = 21$. 1 - $k_{1,3} = k_{2,3} = 0,3$; 2 - $k_{1,3} = 0,3$, $k_{2,3} = 1$; 3 - $k_{1,3} = 0,3$, $k_{2,3} = 3$; 4 - $k_{1,3} = 3$, $k_{2,3} = 0,3$.

строились на основании вида фазовых траекторий $N_i(N_3)$. Начальные условия соответствовали средним входным концентрациям ($n_{0,1} = 0,8$, $n_{0,2} = 0,4$, $n_{0,3} = 0,2$; $N_\infty = 3$ усл. ед. концентрации) для случая умеренного ($b_i \sim 1$) и сильного ($b_i \gg 1$) сродства компонентов к сорбенту и

различного соотношения коэффициентов подвижности $\xi_{i,j}$.

Анализ этих концентрационных распределений вскрывает интересную особенность, проявляющуюся при совмещении профилей $z_3(n_3)$. Так, например, если подвижности второго компонента и третьего одинаковы ($\xi_{2,3} = 1$), то в силу линей-

ности траектории $n_2(n_3)$ профили $z_3(n_3)$ и $z_3(n_{2,0})$ симметричны и тождественны. При меньшей подвижности второго компонента ($\xi_{2,3} < 1$) фазовая траектория $n_2(n_3)$ выпукла и теперь профиль $z_3(n_{2,<})$ как бы отстает от профиля $z_3(n_{2,0})$ в средней области концентраций, тогда как при большей подвижности второго компонента по сравнению с третьим ($\xi_{2,3} > 1$) траектория $n_2(n_3)$ вогнута и концентрационный профиль $z_3(n_{2,>})$ как бы опережает профиль $z_3(n_{2,0})$ и тем более $z_3(n_{2,<})$. Аналогичная тенденция, но только в меньшей степени, свойственна поведению концентрационных профилей первого компонента $z_3(n_1)$.

В плоскости твердой фазы профили колоночных распределений концентраций $z_3(N_i)$ при внутридиффузионной кинетике ведут себя аналогично, а в случае равновесной динамики сорбции с продольной квазидиффузией эти особенности практически не проявляются в силу линеаризации фазовых траекторий $N_i(N_3)$, особенно при высокой сорбируемости всех трех компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С., Гролов Ю. А. Решение задачи трехкомпонентной фронтальной хроматографии при внешнедиффузионной кинетике методом МАФ. — Изв. ТСХА, 1992, вып. 3, с. 148–159. — 2. Каменев А. С., Рачинский В. В. Об ограничениях на параметры изотерм и кинетический режим при динамической сорбции двухкомпонентной системы. — Журн. физ. химии, 1987, т. 61, № 10, с. 2704–2710. — 3. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. — 4. Каменев А. С. Динамика фронтального ионообмена в смешаннодиффузионной кинетической области. — Изв. ТСХА, 1991, вып. 3, с. 175–185. — 5. Каменев А. С., Гролов Ю. А., Рачинский В. В. Фронтальная неравновесная динамика ионного обмена при учете лимитирующего влияния продольного квазидиффузионного массопереноса. — Журн. физ. химии, 1991, т. 65, № 4, с. 1008–1022. — 6. Каменев А. С. Неравновесная динамика обмена равнозарядных ионов с учетом взаимовлияния компонентов. — Журн. физ. химии, 1991, т. 65, № 8, с. 2168–2179. — 7. Кароор А., Янг Р. Т. — AIChE J., 1987, vol. 33, N 7, p. 1215–1217.

Статья поступила 1 апреля 1993 г.

SUMMARY

An approximate solution of this problem has been obtained for the asymptotic regime with various static and kinetic constants of sorption components. The identity of the problems involved for the liquid phase and basic difference for the solid phase has been shown. Behaviour phase trajectories and concentration profiles for the area of both phases have been studied, an essential difference from two-component sorption dynamics due to the third component is shown.