

УДК 541.183

МОДЕЛЬ ФРОНТАЛЬНОЙ РАВНОВЕСНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ СМЕСИ ДВУХ ВЕЩЕСТВ С УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

В. Н. МОШАРОВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Во всех практических приложениях сорбционных явлений имеет место сорбция из смеси. Основные положения теории динамики сорбции смесей были сформулированы еще в 30—40-х годах [3, 7, 9]. Однако окончательные аналитические решения задачи равновесной динамики сорбции смеси двух веществ при действии продольной диффузии еще не получены [4, 5, 6].

Указанный процесс описывается следующей системой уравнений [4, 6, 8]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i(n_1, n_2)}{\partial t} + u \frac{\partial n_i}{\partial x} - D_i^* \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} = 0; \quad (1)$$

$$N_i = f_i(n_1, n_2); \quad (2)$$

где $i=1,2$; N_i и n_i — линейная концентрация i -го сорбируемого вещества соответственно в неподвижной и подвижной фазе; u — скорость потока; $f_i(n_1, n_2)$ — изотерма сорбции i -го вещества; D_i^* — эффективный коэффициент продольной диффузии i -го вещества. Будем считать, что изотермы сорбции выпуклые [10] и 2-е вещество сорбируется сильнее 1-го. Тогда по прошествии некоторого времени в колонке устанавливается режим параллельного переноса. При этом образуется две зоны. Первая зона содержит только первый, менее сорбируемый компонент. Передний фронт 1-го вещества перемещается со скоростью v_1 . Вторая зона содержит смесь обоих компонентов. Фронт 2-го вещества и задний фронт 1-го вещества перемещаются со скоростью $v_2 < v_1$. Между фронтами двух зон устанавливается постоянная концентрация 1-го вещества n_1^* , зависящая от величин входных концентраций n_{10} и n_{20} и параметров изотерм [2, 9]. Исследование профиля переднего фронта 1-го вещества аналогично изучению динамики сорбции одного вещества с той лишь разницей, что за величину входной концентрации для данного фронта принимается n_1^* , а скорость v_1 определяется следующим образом: $v_1 = uh_1/(1+h_1)$, где $h_1 = n_1^*/N_1^*(n_1^*)$.

Рассмотрим вторую зону. Перейдем к системе координат $z_2 = x - v_2 t$, движущейся со скоростью v_2 , и запишем уравнения динамики (1) в виде

$$(u - v_2) \frac{dn_i}{dz_2} - v_2 \frac{dN_i(n_1, n_2)}{dz_2} - D_i^* \frac{d^2 n_i}{dz_2^2} = 0 \quad (3)$$

с соответствующими граничными условиями:

$$z_2 \rightarrow -\infty: n_1 = n_{10}; n_2 = n_{20}; dn_i/dz_2 = 0; \quad (4)$$

$$z_2 \rightarrow +\infty: n_1 = n_1^*; n_2 = 0; dn_i/dz_2 = 0. \quad (5)$$

Решая систему уравнений (3) методом Зельдовича-Тодеса с учетом граничных условий (4), (5), получаем [4]

$$(u - v_2)(n_1^* - n_1) - v_2(N_1^* - N_1) + D_1^* \frac{dn_1}{dz_2} = 0; \quad (6)$$

$$(u - v_2)n_2 - v_2N_2 - D_2^* \frac{dn_2}{dz_2} = 0; \quad v_2 = uh_2/(1 + h_2). \quad (7)$$

Так как фронт 2-го вещества и задний фронт 1-го вещества перемещаются с одинаковой скоростью v_2 , распределительное отношение h_2 определяется следующим образом:

$$h_2 = \frac{n_{20}}{N_{20}} = \frac{n_1^* - n_{10}}{N_1^* - N_{10}}. \quad (8)$$

Соотношение (8) представляет собой уравнение для определения неизвестной величины n_1^* . Оно впервые было получено М. М. Дубининым и С. М. Явичем [3] как результат теоретической интерпретации эмпирической зависимости, предложенной К. Янковским: $n_1^* - n_{10} = \alpha n_{20}$. Кроме того, соотношение (8) является частным случаем рекуррентной формулы В. В. Рачинского [8] для фронтальной хроматограммы двух компонентов. Аналогичные выражения приводятся также в работах [2, 5].

В случае отсутствия продольных эффектов ($D_i^* = 0$) образующиеся обрывистые (рис. 1) фронты второй зоны перемещаются со скоростью

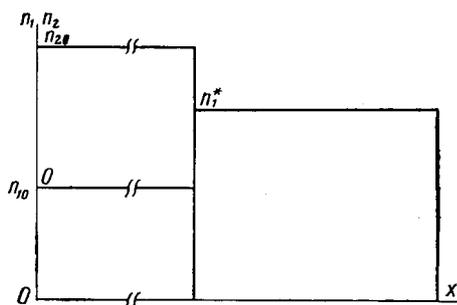


Рис. 1. Распределение концентраций по длине колонки при равновесной динамике сорбции смеси двух веществ $D_i^* = 0$.

v_2 (7), а обрывистый фронт 1-го вещества первой зоны — со скоростью v_1 .

Для удобства дальнейшего изложения в качестве уравнений статики сорбции выберем уравнения ленгмюровского типа [2, 5, 9, 11]:

$$N_1 = \frac{a_1 n_1}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2}; \quad N_2 = \frac{a_2 n_2}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2}, \quad (9)$$

где $a_i = A_{i\infty} b_i$; $A_{i\infty}$ — константы, характеризующие насыщение в неподвижной фазе; b_i — сорбционные коэффициенты. В работах [1, 2] указывается, что уравнения (9) применимы, строго говоря, лишь в случае $A_{1\infty} \approx A_{2\infty}$.

Для ленгмюровских изотерм концентрация n_1^* выражается из уравнения (8) следующим образом:

$$n_1^* = \frac{1}{2b_1} \{ [b_1(n_{10} - h_2 N_{10}) + (a_1 h_2 - 1)] \pm \sqrt{[b_1(n_{10} - h_2 N_{10}) + (a_1 h_2 - 1)]^2 + 4b_1(n_{10} - h_2 N_{10})} \}. \quad (10)$$

На основании закона сохранения вещества ширина первой зоны [8] может быть записана так:

$$\delta_1 = (v_1 - v_2) t = \left(\frac{n_1^*}{n_1^* + N_1^*} - \frac{n_{20}}{n_{20} + N_{20}} \right) ut, \quad (11)$$

а ширина второй, смешанной, зоны соответственно

$$\delta_2 = \frac{n_{20}}{n_{20} + N_{20}} ut. \quad (12)$$

Распределение концентраций по длине колонки в случае равновесной динамики сорбции в отсутствие продольных эффектов ($D_i^* = 0$), представленное на рис. 1, рассчитано нами с использованием формул (7), (9) — (12). При этом использовались следующие значения параметров: $a_1 = 0,0068$; $a_2 = 0,0102$; $b_1 = 0,0048$ см/мкмоль; $b_2 = 0,0072$ см/мкмоль; $n_{10} = 50$ мкмоль/см; $n_{20} = 65$ мкмоль/см. Соответствующая величина $n_1^* = 86$ мкмоль/см, а соотношение $\delta_2/\delta_1 = 903$.

При действии продольных эффектов вместо обрывистых фронтов образуются размытые. В области размытых фронтов второй зоны концентрации n_1 и n_2 непрерывно меняются, в то время как при отсутствии продольных эффектов они изменяются скачкообразно. Концентрация n_1 изменяется от n_{10} до n_1^* , а концентрация n_2 от n_{20} — до нуля. Во второй зоне при каждом фиксированном значении координаты существуют две взаимозависимые концентрационные точки — n_1 и n_2 . Если уравнения изотерм сорбции представляют собой поверхности с произвольным варьированием концентраций n_1 и n_2 , то в случае динамической сорбции смесей изменение концентрации n_1 обусловлено вытеснением менее сорбируемого компонента более сорбируемым компонентом n_2 . Перепишем соотношение Янковского в виде

$$-\frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} = \alpha, \quad (13)$$

где α — коэффициент вытеснения. Он зависит только от констант изотерм и граничных условий и не связан со скоростью потока u [3, 9]. При $D_i^* = 0$ закон вытеснения (13) действует на границе двух зон, первой и второй, где концентрации изменяются скачкообразно. При $D_i^* \neq 0$ концентрации изменяются непрерывно, граница двух зон размыта. В этом случае закон вытеснения должен быть записан в дифференциальной форме, а именно:

$$-\frac{dn_1}{dn_2} = \alpha. \quad (14)$$

После интегрирования (14) с переменными верхними пределами будем иметь

$$n_1 - n_{10} = \alpha(n_{20} - n_2) \quad (15)$$

и после преобразования

$$n_1 - n_1 = \alpha n_2. \quad (16)$$

Аналогичным образом [3] получается соотношение для твердой фазы:

$$N_1^* - N_1 = \alpha N; \quad \alpha = \frac{n_1^* - n_{10}}{n_{20}} = \frac{N_1^* - N_{10}}{n_{20}}. \quad (17)$$

Закон (16), (17) выполняется для каждого фиксированного значения координаты z_2 в области существования размытых фронтов второй зоны. Он действует также и в случае неравновесной динамики. Использование соотношений (16), (17) позволяет получить аналитические выражения для профилей стационарных фронтов данной зоны.

В работах [4, 5, 6] для решения системы уравнений (6) и (7) предлагается математический прием деления уравнений динамики сорбции

друг на друга. Однако полученные таким образом уравнения представляют собой дифференциальные уравнения с неразделяющимися переменными, общее решение которых невозможно. В работах [5, 6] дается приближенное решение задачи сорбции двух веществ для случая $D_1^* = D_2^*$. Однако в это решение абсолютная величина D^* не вошла, что, на наш взгляд, ставит под сомнение справедливость полученного решения, так как именно величина D^* и характеризует степень размытия фронтов при действии продольных эффектов.

Уравнение, характеризующее динамику сорбции во второй, смешанной, зоне, запишем в виде

$$(u - v_2)(n_1^* - n_1) - v_2(N_1^* - N_1) + D_1^* \frac{dn_1}{dz_2} = (u - v_2)n_2 - v_2N_2 - D_2^* \frac{dn_2}{dz_2}, \quad (18)$$

или

$$(n_1 + n_2 - n_1^*) - h_2(N_1 + N_2 - N_1^*) = \frac{D_1^* h_2}{v_2} \frac{dn_1}{dz_2} + \frac{D_2^* h_2}{v_2} \frac{dn_2}{dz_2}. \quad (19)$$

Подставляя в уравнение (18) соотношения (16), (17) и конкретные выражения для изотерм сорбции, получаем уравнения для стационарных фронтов второй зоны либо в виде $z_2(n_2)$ — фронт 2-го компонента, либо в виде $z_2(n_1)$ — задний фронт 1-го компонента.

Получим сначала уравнение профиля фронта 2-го вещества. Подставляя в (18) соотношения (16), (17) и (9), после преобразований получаем

$$n_2 - h_2 \frac{a_2 n_2}{p + b_3 n_2} = \frac{D_2^* - \alpha D_1^*}{1 - \alpha} \frac{h_2}{v_2} \frac{dn_2}{dz_2} = \frac{D_3 h_2}{v_2} \frac{dn_2}{dz_2}, \quad (20)$$

где

$$p = 1 + b_1 n_1^*; \quad b_3 = b_2 - \alpha b_1; \quad D_3 = (D_2^* - \alpha D_1^*) / (1 - \alpha).$$

Или окончательно

$$z_2(n_2) = - \frac{D_3 h_2}{v_2} \int \frac{p + b_3 n_2}{n_2 (q - b_3 n_2)} dn_2 + C, \quad (21)$$

где $q = a_2 h_2 - p$.

Интегрируя (21) по известной методике, запишем

$$z_2(n_2) = \frac{D_3 h_2}{v_2 q} [a_2 h_2 \ln(q - b_3 n_2) - p \ln a_2] + C. \quad (22)$$

Отметим, что даже в случае $D_1^* = D_2^* = D^*$ имеем $D_3 = D^*$, т. е. величина продольных эффектов всегда входит в решение (22) множителем, характеризующая степень размытия стационарного фронта.

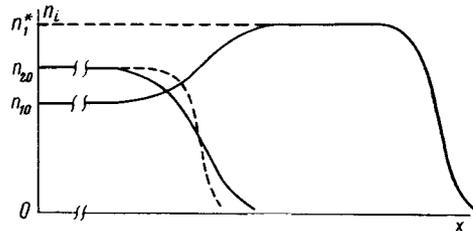


Рис. 2. Распределение концентраций по длине колонки при равновесной динамике сорбции смеси двух веществ. $D_1^* \neq 0$.

Приведенный на рис. 2 фронт 2-го вещества построен по вычислениям формулы (22). При этом использовались те же значения констант, что и при построении рис. 1; $D_3 = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$.

Для сравнения пунктиром показан фронт индивидуальной сорбции 2-го вещества:

$$z(n_2, \text{инд}) = \frac{D_2^* h_2}{v_2, \text{инд}^2} [a_2 h_2, \text{инд} \ln(s - b_2 n_2) - \ln n_2] + C', \quad (23)$$

где $s = a_2 h_2$, инд — 1. Для удобства сравнения точки половинных концентраций фронтов совмещены.

Получим уравнение профиля заднего фронта 1-го вещества. Подставляя в (18) соотношения (16), (17) и (9), после преобразований получаем

$$(n_1^* - n_1) - h_2 \left[N_1^* - \frac{a_1 n_1}{1 + b_1 n_1 + b_2 (n_1^* - n_1)} \right] / \alpha = - \frac{D_3 h_2}{v_2} \frac{dn_1}{dz_2} \quad (24)$$

Введем замену переменных $\xi = n_1^* - n_1$, тогда

$$z_2(\xi) = - \frac{D_3 h_2}{v_2} \int \frac{1 + m\xi}{\xi(r - m\xi)} d\xi + C, \quad (25)$$

где $m = b_3 / \alpha p$; $r = l h_2 + 1$; $l = a_1 (1 + m n_1^*) / p$.

Интегрируя (25) по известной методике и переходя к переменной n_1 , окончательно будем иметь

$$z_2(n_1) = \frac{D_3 h_2^2}{v_2 r} \{ l h_2 \ln [r - m(n_1^* - n_1)] - \ln(n_1^* - n_1) \} + C. \quad (26)$$

Приведенный на рис. 2 задний фронт 1-го вещества построен по вычислениям формулы (26). Кроме того, на рисунке построен передний фронт 1-го вещества, вычисленный по формуле, аналогичной (23):

$$z_1(n_1) = \frac{D_1^* h_1}{v_1 (a_1 h_1 - 1)} [a_1 h_1 \ln(a_1 h_1 - 1 - b_1 n_1) - \ln n_1] + C''. \quad (27)$$

Из расчетов, положенных в основу построения графиков профилей стационарных фронтов, следует, что наличие 2-го компонента в смеси приводит к расширению фронтов сорбции второй, смешанной, зоны. Аналитическое описание фронтальной равновесной динамики сорбции смеси двух веществ, предложенное в данной работе, вполне соответствует качественному описанию данного процесса, изложенному в работах [2, 3, 8, 9].

Автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность доктору химических наук профессору В. В. Рачинскому за плодотворные консультации и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беринг Б. П., Серпинский В. В. Адсорбция смеси газов. I. Журн. физ. химии, 1952, 26, с. 253—269. — 2. Биксон Я. М. Динамика сорбции двух компонентов из смеси. Журн. физ. химии, 1954, 28, с. 1017—1024. — 3. Дубинин М. М., Явич С. М. Теоретические основы расчета рекуперационных адсорберов, в частности для дробного фракционирования смеси газов или паров. Журн. прикл. химии, 1936, 9, с. 1191—1203. — 4. Золотарев П. П., Калинин А. И. Фронтальная равновесная динамика адсорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. I. Журн. физ. химии, 1971, 45, с. 2597—2600. — 5. Золотарев П. П., Калинин А. И. Фронтальная равновесная динамика сорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. II. Журн. физ. химии, 1972, 46, с. 121—

125. — 6. Калинин А. И., Золотарев П. П. Фронтальная динамика адсорбции смеси двух веществ. В сб.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., «Наука», 1973, с. 192—196. — 7. Классон С. Адсорбционный анализ смесей. М. — Л., Госхимиздат, 1950. — 8. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. — 9. Годес О. М. Динамика сорбции смесей. Журн. прикл. химии, 1945, 18, с. 591—608. — 10. Цабек Л. К. Динамика сорбции многокомпонентных систем. Журн. физ. химии, 1976, 50, с. 3145—3148. — 11. Markham E. C., Venton A. F. "J. Amer. Chem. Soc.", 1931, 53, p. 497.

Статья поступила 15 марта 1977 г.

SUMMARY

The analytical expression for stationary fronts in case of the equilibrium sorption dynamics of two substances with regard for axial diffusion has been obtained.