

УДК 541.183

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ АППРОКСИМИРУЮЩИХ ФУНКЦИЙ

А. С. КАМЕНЕВ
(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Ранее нами рассматривались [2, 3] некоторые теоретические вопросы хроматографии, допускающие получение аналитических соотношений и касающиеся неравновесной динамики сорбции двухкомпонентной смеси с учетом факторов продольного массопереноса при условии равенства кинетических (отдельно для внутренней и внешней диффузии) и динамических (связанных с колоночными эффектами) параметров каждой из компонент. Методом аппроксимирующих функций были впервые получены в приближенном аналитическом виде межфазные соотношения концентраций сорбируемого вещества и уравнения стационарных фронтов в смешанной зоне при неизмеримом влиянии продольных и кинетических эффектов. В работе [2] также сравнивались приближенные решения с результатами точного численного интегрирования на примере двухкомпонентной изотермы Ленгмюровского типа $N_i = f_i(n_1, n_2)$, $n_i = F_i(N_1, N_2)$

$$N_i = \frac{N_\infty b_i n_i}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2};$$

$$n_i = \frac{N_i}{b_i (N_\infty - N_1 - N_2)}. \quad (1)$$

Здесь N_i , n_i — линейные концентрации вещества соответственно в неподвижной и подвижной фазах; N_∞ — сорбционная емкость; b_1 и b_2 — коэффициенты сорбции компонентов.

Рассмотрим еще один частный случай этой проблемы — неравновесную динамику без учета продольных эффектов и равновесную с учетом последних, но при произвольных значениях кинетических и динамических параметров и попытаемся получить ряд приближенных аналитических соотношений, описывающих указанные выше процессы, используя аппроксимацию точных решений соответствующих уравнений функ-

циями подходящего для этой цели вида. Здесь имеется в виду не только хорошая точность аппроксимации, но и возможность использования полученных соотношений для аналитического интегрирования при выводе уравнений стационарного фронта, без чего принцип аппроксимации теряет смысл.

Решение уравнений динамики сорбции на стадии параллельного переноса фронтов ($z = x - v_2 t$) для смешанной зоны, движущейся со скоростью v_2 , и начальных и граничных условий, соответствующих фронтальной хроматографии, имеет следующий вид [2]:

$$(u - v_2)(n^* - n_1) - v_2(N^* - N_1) = D_1^* \frac{dn_1}{dz_2}, \quad (2)$$

$$(u - v_2)n_2 - v_2 N_2 = D_2^* \frac{dn_2}{dz_2}, \quad (3)$$

$$v_2 = u \frac{h_2}{1 + h_2}; \quad h_2 = \frac{n_{02}}{N_{02}} = \frac{n^* - n_{01}}{N^* - N_{01}}, \quad (4)$$

где $N^* = f_1(n^*)$. Значение n^* находится из соотношения (4) с учетом (1) и равно [2]

$$n^* = \frac{K + [K^2 + 4b_1 b_2 n_{01} (b_2 - b_1)]^{1/2}}{2b_1 b_2}, \quad (5)$$

где $K = b_1 - b_2 + b_1 b_2 (n_{01} + n_{02})$. Кроме того, предполагается лучшая сорбируемость второго вещества ($b_2 n_{02} > b_1 n_{01}$). Уравнения кинетики внешнедиффузионного (β_i) и внутридиффузионного (β_i') типов в координатах z_2 обычно записывают

$$\frac{dN_i}{dz_2} = \frac{\beta_i}{v_2} [F_i(N_1, N_2) - n_i];$$

$$\frac{dN_i}{dz_2} = \frac{\beta'_i}{v_2} [N_i - f_i(n_1, n_2)], \quad (6)$$

и тогда, подставляя в них межфазные соотношения концентраций для случая $D_i^* = 0$ [2]

$$N_2 = \frac{n_2}{h_2}, \quad N_1 = \frac{n_1 - n^* + h_2 N^*}{h_2}, \quad (7)$$

получаем уравнения, решения которых могут дать межкомпонентные соотношения концентраций для каждого из диффузионных механизмов

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \xi \frac{b_2 n_1 [b_1 (A - n_1 - n_2) - 1] + B}{b_1 n_2 (b_2 (A - n_1 - n_2) - 1)} - \quad (8)$$

для внешнедиффузионной кинетики,

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \xi' \frac{n_1 (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - A b_1) - \frac{-B(1 + b_2 n_2)}{-b_2 h_2 N_\infty}}{n_2 (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2) - \frac{-B(1 + b_2 n_2)}{-b_2 h_2 N_\infty}} - \quad (9)$$

для внутридиффузионной, где $\xi = \beta_1/\beta_2$; $\xi' = \beta'_1/\beta'_2$; $A = h_2 (N_\infty - N^*) + n^*$; $B = n^* - h_2 N^*$.

Из уравнений (2) и (3) при условии равновесной хроматографии ($\beta_i, \beta'_i \rightarrow \infty$) получается соотношение для dn_1/dn_2 , в точности совпадающее с (9), но с параметром $\xi' = D_1^*/D_2^*$.

Если в случае соизмеримости кинетических и динамических констант, характеризующих диффузионное поведение каждой компоненты ($\xi, \xi' = 1$), межкомпонентное распределение описывается линейным соотношением [2]

$$n_1 = n^* + \frac{n_{01} - n^*}{n_{02}} n_2; \quad (10)$$

$$N_1 = N^* + \frac{n_{01} - n^*}{n_{02}} N_2,$$

то в случае произвольных значений ξ и ξ' эта линейность, очевидно, нарушается. Задача состоит в нахождении приближенных аналитических решений уравнений (8) и (9), что дает возможность получить межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой фазе $n_1 = f(\xi, b_i, n_2, n_{01})$.

Анализ поведения производных dn_1/dn_2 в особых точках этих уравнений ($n_1 = n^*$, $n_2 = 0$ и $n_1 = n_{01}$, $n_2 = n_{02}$) позволяет в качестве функции, аппроксимирующей точное решение уравнений (8) и (9), выбрать кубическую параболу

$$n_1 = P n_2^3 + R n_2^2 + Q n_2 + W; \quad (11)$$

$$n_1' = 3P n_2^2 + 2R n_2 + Q,$$

которая в данном интервале изменения аргумента $n_2 (0 \div n_{02})$ в зависимости от значений ξ, ξ' может иметь как положительную, так и отрицательную кривизну, а также вырождаться в прямую линию при $\xi = \xi' = 1$, что соответствует соотношениям (10).

Константы, входящие в выражение (11), определяются из граничных условий для

n_1, n_2 и значений производных в этих точках

$n_1' (n_2 = 0)$ и $n_{01}' (n_2 = n_{02})$. Тогда $W = n^*$, $Q = n_1'$.

$$P = \frac{2(n^* - n_{01}) + n_{02}(n_1' + n_{01}')}{n_{02}^3},$$

$$R = \frac{3(n_{01} - n^*) - n_{02}(n_{01}' + 2n_1')}{n_{02}^2}, \quad (12)$$

где

$$n_1' = \frac{\xi b_1 b_2 n^*}{A(\xi - 1) b_1 b_2 - (2\xi - 1) n^* b_2 b_1 + b_1 - b_2 \xi}; \quad (13)$$

$$n_{01}' = \frac{M - [M^2 + 4\xi b_1^2 b_2^2 n_{01} n_{02}]^{1/2}}{2b_1 b_2 n_{01} n_{02}}; \quad (14)$$

$$M = b_2 \xi - b_1 + b_1 b_2 [(2\xi - 1) n_{01} - (2 - \xi) n_{02} - A(\xi - 1)] -$$

для уравнения (8) при внешнедиффузионной кинетике. Для уравнения (9) имеем

$$n_1' = \frac{h_2 b_2 \xi' N^*}{h_2 [\xi' b_1 (N_\infty - N^*) - b_2 N_\infty] + \frac{h_2 b_2 \xi' N^*}{(1 - \xi')(1 + b_1 n^*)}}, \quad (15)$$

$$n_{01}' = \frac{L - [L^2 + 4b_1 b_2 n_{02} (n_{01} - B) \xi']^{1/2}}{2b_1 n_{02}}, \quad (16)$$

$$L = b_1 n_{01} (2\xi' - 1) + b_2 n_{02} (\xi' - 2) + b_2 h_2 N_\infty + \xi' (1 - A b_1) - 1,$$

что соответствует внутридиффузионной кинетике, а также равновесной хроматографии с учетом продольного перемешивания. Проводя расчеты при конкретных значениях параметров, входящих в эти формулы, убеждаемся в достаточной точности аппроксимации решений уравнений (8) и (9) аналитическим выражением типа (11)

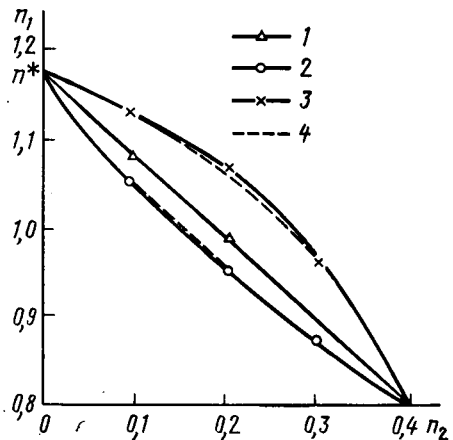


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций в жидкой фазе $n_1 = f(n_2, \xi)$. 1, 2 и 3 — соответственно при ξ равном 1, 3 и $1/3$; 4 — точное численное решение.

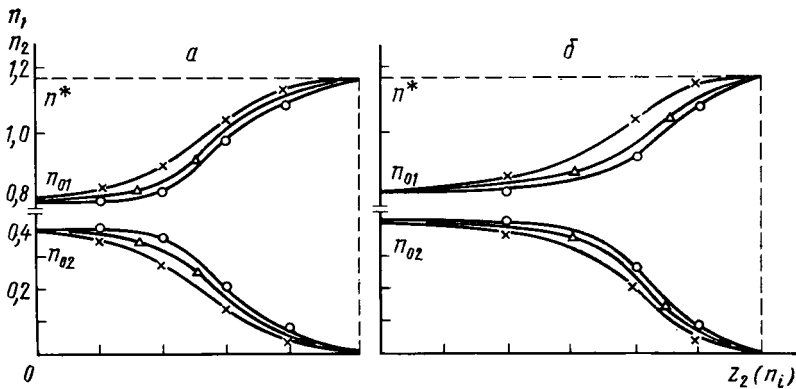


Рис. 2. Профили стационарных фронтов обеих компонент в смешанной зоне жидкой фазы $z_2(n_i)$ при различных значениях ξ для внешне- (а) и внутридиффузионной кинетики (б).

Обозначения те же, что на рис. 1.

с учетом формул (12) — (16). Соответствие аппроксимирующего и точного численного решений при следующих значениях параметров

$b_1=7$, $b_2=21$, $n_{01}=0,8$, $n_{02}=0,4$, $N_\infty=3$ (условные единицы измерения) для случая равновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов иллюстрирует рис. 1.

Теперь из уравнений кинетики (6), межкомпонентного (11) и межфазного (7) соотношений концентраций сорбируемых веществ можно получить уравнения стационарных фронтов $z_2(n_i)$ обеих компонент в смешанной зоне. Совместное решение указанных уравнений с учетом (1) после ряда преобразований приводит к интегралу (случай внешнедиффузионной кинетики)

$$z_2(n_2) = -\frac{v_2}{h_2\beta_2} \int \frac{[Pn_2^3 + Rn_2^2 + (Q+1)n_2 + W - A] dn_2}{n_2 [Pn_2^3 + Rn_2^2 + (Q+1)n_2 + W - A^*]} + \text{Const}, \quad (17)$$

где $A_2^* = (Ab_2 - 1) b_2^{-1}$.

Чтобы взять интеграл (17) в квадратурах, необходимо свести его к комбинации табличных интегралов, для чего знаменатель подынтегрального выражения следует разложить на более простые множители. В случае кубического четырехчлена это можно сделать всегда, так как среди его корней g_1, g_2, g_3 обязательно имеется один действительный (g_1). Тогда получаем соотношение

$$Pn_2^3 + Rn_2^2 + (Q+1)n_2 + W - A_2^* = (n_2 - g_1)(Pn_2^2 + an_2 + d), \quad (18)$$

где

$$g_1d = A_2^* - W; \quad a - g_1P = R; \\ d - g_1a = Q + 1,$$

а для определения корня g_1 можно, подставив конкретные значения параметров, зависящих от n_{0i}, b_i, ξ , воспользоваться формулой Кардано или использовать вспомо-

гательные величины [1]. Анализ уравнения (18), подробности которого мы здесь опустили, показывает, что действительный корень g_1 всегда равен значению n_{02} , что еще более упрощает дальнейшие операции. При этом условии нетрудно определить константы a, d и представить интеграл (17) как сумму интегралов с коэффициентами H_i

$$z_2(n_2) = -\frac{v_2}{h_2\beta_2} \int \left(\frac{H_1}{n_2} + \frac{H_2}{n_2 - n_{02}} + \frac{H_3n_2 + H_4}{Pn_2^2 + an_2 + d} \right) dn_2 + \text{Const}, \quad (19)$$

$$\text{где } H_1 = \frac{A - W}{n_{02}d};$$

$$H_2 = \frac{(1 - H_1)d}{n_{02}(2a - R) + d};$$

$$H_3 = P(1 - H_1 - H_2); \quad H_4 = R(1 - H_1) - aH_2 + n_{02}H_3,$$

причем корни g_2, g_3 (а они могут быть и комплексными числами) находить не надо, поскольку при интегрировании квадратного трехчлена в этом нет нужды [1]. Из выражения (19) легко получить уравнение стационарного фронта второй компоненты для смешанной зоны в явном виде

$$z_2(n_2) = -\frac{v_2}{h_2\beta_2} \left\{ H_1 \ln n_2 + H_2 \ln(n_{02} - n_2) + \frac{H_3}{2P} \ln |Pn_2^2 + an_2 + d| + \left(H_4 - \frac{aH_3}{2P} \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{2}{\sqrt{|\Delta|}} \left(\arctg \frac{2Pn_2 + a}{\sqrt{|\Delta|}} \Big|_{\Delta > 0}; \right. \right. \\ \left. \left. \ln \frac{2Pn_2 + a - \sqrt{|\Delta|}}{2Pn_2 + a + \sqrt{|\Delta|}} \Big|_{\Delta < 0} \right) \right\} + \text{Const}, \quad (20)$$

где $\Delta = 4Pd - a^2$. Совершенно аналогичный результат достигается при расчетах с уравнением (6) для внутридиффузион-

ного механизма и соотношением (3), описывающим равновесную динамику при наличии продольных эффектов. Значения констант, входящих в аппроксимирующий многочлен (11), определяются по формулам (12) с учетом соотношений (15) и (16).

Имея выходные кривые $z_2(n_2)$ (20) и межкомпонентное соотношение концентраций (11), можно построить выходные кривые первой компоненты $z_2(n_1)$ в зоне смеси. На рис. 2 представлены эти кривые для внешнедиффузионной и внутридиффузионной кинетики при различных значениях ξ . Профили $z_2(n_1)$ совмещены в точке $z_2(0,02 n_{02})$. Ширина фронта $\delta = z_2(0,02 n_{02}) - z_2(0,98 n_{02})$, рассчитанная на основании формулы (20), увеличивается при уменьшении параметра ξ и уменьшается при его увеличении в определенных пределах, зависящих от соотношения дру-

гих параметров процесса n_{01} , b_i , N_{∞} (рис. 2). Здесь $n_2 = 0,02 n_{02}$, $n_2 = 0,98 n_{02}$ взяты условно как минимальная и максимальная надежно индицируемые концентрации, но в конкретном эксперименте последние зависят как от чувствительности методики определения, так и от исходных значений n_{0i} ; мы же ориентируемся в своих оценках на радиохроматографические методы.

Таким образом, получено приближенное аналитическое решение двухкомпонентной задачи неравновесной динамики сорбции для внешне- и внутридиффузионной кинетики без учета продольных эффектов и равновесной с их учетом. Совместный учет продольных и кинетических факторов размытия сорбционных фронтов при любых значениях соответствующих параметров остается предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука, 1965. — 2. Каменев А. С. Использование метода аппроксимирующих функций для решения некоторых задач динамической сорбции и ионного обмена смесей при внешнедиффузионной кинетике. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 4, с. 168—172. —
3. Каменев А. С. Использование метода аппроксимирующих функций для решений некоторых задач динамики сорбций и ионного обмена смесей в случае внутридиффузионной кинетики. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 4, с. 163—167.

Статья поступила 18 апреля 1983 г.

SUMMARY

Approximated analytical solution was obtained of the problem of unbalanced sorption dynamics of two substances with no account of lateral effects under arbitrary meanings of kinetic constants with an example of Langmuire type isotherm.