

УДК 541.183

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ДВУХ ВЕЩЕСТВ

МОШАРОВ В. Н.

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Для решения задачи сорбции двух веществ при неравновесной динамике сорбции используется линейное диффузионное уравнение кинетики в виде

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \beta h (\varphi - \varphi_p), \quad (1)$$

где β — коэффициент скорости массообмена; h — распределительное отношение; φ_p — равновесная безразмерная концентрация сорбируемого вещества в жидкой фазе, определяемая из уравнения изотермы сорбции $v=f(\varphi)$, что приводит к принципиальным математическим трудностям даже при $D^*=0$ [1, 4, 5]. Получаемые соотношения представляют собой дифференциальные уравнения с неразделяющимися переменными, поэтому аналитические зависимости между концентрациями найти не удастся. В работе [5] после введения упрощающих допущений ($D_1^*=D_2^*$; соотношение концентраций линейное) было получено уравнение стационарного фронта смеси двух веществ для равновесной динамики сорбции. Причем значение величины D^* в конечную формулу не вошло. Таким образом, задача неравновесной динамики сорбции двухкомпонентной смеси остается не решенной до настоящего времени.

Некоторые авторы [9], указывая на неадекватность уравнения кинетики в виде (1), считают необходимым разработать обобщенные и достаточно универсальные нелинейные кинетические уравнения. Но точные кинетические уравнения даже для линейных изотерм являются сложными интегро-дифференциальными соотношениями, малоприспособленными для практического использования. В частности, в работе [3] предлагается кинетическое уравнение вида

$$\frac{\partial a}{\partial T} = A \frac{\partial}{\partial T} \int_0^T k [c(r, \sigma) - C_0] \Psi(T - \sigma) d\sigma, \quad (2)$$

где $T=t/t_0$; $t_0=l^2k/D_i$; l — характерный размер зерен; k — константа Генри; D_i — коэффициент внутренней диффузии; A — некоторый коэффициент, зависящий от формы зерен; $r(x, y, z)$ — координата макроточки сорбента; C_0 — начальная концентрация сорбируемого вещества в зернах; функция $\Psi(T)$ зависит от формы зерен и условий массообмена, выполняющегося на его поверхности.

Авторами [6, 7] используется нелинейное приближенное уравнение кинетики с параметром «времени запаздывания», предложенным в работе [2]. Это уравнение имеет вид:

$$\vartheta \approx f(\varphi) - \tau \frac{\partial f(\varphi)}{\partial t}, \quad (3)$$

где τ — «время запаздывания» при наступлении равновесия между неподвижной и подвижной фазами; $f(\varphi)$ — изотерма сорбции.

Распространение данного феноменологического подхода на случай двух веществ позволяет в первом приближении решить задачу неравновесной динамики сорбции двухкомпонентной смеси. Запишем уравнения динамики в безразмерных концентрациях φ и ϑ

$$h_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + u h_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} + \frac{\partial \vartheta_i}{\partial t} = D_i^* h_i \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x^2} \quad (4)$$

и кинетические уравнения в виде [7]

$$\vartheta_i = f_i(\varphi_1, \varphi_2) - \tau_i \frac{\partial f_i(\varphi_1, \varphi_2)}{\partial t}, \quad (5)$$

где $i=1, 2$; u — скорость потока в колонке; τ_i — время запаздывания в наступлении равновесия для i -го вещества; $f_i(\varphi_1, \varphi_2)$ — уравнения изотермы сорбции i -го вещества.

Для определенности индексом 2 будем обозначать более сорбируемое вещество и все рассуждения проводить для него. Благодаря симметрии задачи это условие не отразится на общности ее решения.

Распишем уравнения (5) более подробно:

$$\vartheta_1 = f_1 - \tau_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} \right), \quad (6)$$

$$\vartheta_2 = f_2 - \tau_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} \right). \quad (7)$$

Преобразуем уравнения (6) и (7) относительно $\partial \varphi_1 / \partial t$, тогда

$$-\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = (\vartheta_1 - f_1) + \tau_1 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} / \tau_1 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1}, \quad (8)$$

$$-\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = (\vartheta_2 - f_2) + \tau_2 \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} / \tau_2 \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1}. \quad (9)$$

Так как левые части уравнений (8) и (9) равны, приравняем правые части и запишем полученное выражение относительно $\partial \varphi_2 / \partial t$.

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1 \tau_2 \Psi} \left[(\vartheta_1 - f_1) \tau_2 \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1} - (\vartheta_2 - f_2) \tau_1 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \right], \quad (10)$$

где $\Psi = \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_2} \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} - \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_2} \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1}$.

Переходя к системе координат $z = x - v_2 t$, движущейся вместе со стационарным фронтом второго вещества, получаем кинетическое уравнение в виде

$$\frac{d\varphi_2}{dz} = -\frac{1}{\tau_1 \tau_2 v_2 \Psi} \left[(\vartheta_1 - f_1) \tau_2 \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1} - (\vartheta_2 - f_2) \tau_1 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \right]. \quad (11)$$

Решая уравнение динамики (4) для второго вещества методом Зельдовича — Тодеса и учитывая краевые условия

$$\begin{aligned} z \rightarrow -\infty : \varphi_2 = 1; \vartheta_2 = \vartheta_{2,0}; d\varphi_2/dz = 0, \\ z \rightarrow +\infty : \varphi_2 = 0; \vartheta_2 = 0; d\varphi_2/dz = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

получаем выражение

$$\varphi_2 - \vartheta_2 = \frac{D_2^* h_2}{v_2} \frac{d\varphi_2}{dz}, \quad (13)$$

где $v_2 = u h_2 / (\vartheta_{2,0} + h_2)$.

Решая совместно уравнения (11) и (13) и производя преобразования относительно ϑ_2 , запишем:

$$\vartheta_2 = \frac{1}{1 + G_2} \frac{1}{\frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \Psi} \left\{ \frac{G_2}{\tau_1 \Psi} \left[(\vartheta_1 - f_1) \tau_2 \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1} + f_2 \tau_1 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \right] + \Phi_2 \right\}, \quad (14)$$

где $G_2 = D_2^* h_2 / \tau_2 v_2^2$.

Подставляя выражение (14) в (13), получим уравнение профиля стационарного фронта второго вещества в виде

$$z = \tau_2 v_2 \int \frac{\Psi \left(1 + G_2 \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \cdot \frac{1}{\Psi} \right) d\varphi_2}{(\varphi_2 - f_2) \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} - (\vartheta_1 / f_1) \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \varphi_1}} + C, \quad (15)$$

где C — постоянная интегрирования.

Интегрирование выражения (15) достаточно сложно. Кроме того, необходимо знать связь между величинами ϑ_1 и φ_1 . Однако если вклад продольных эффектов в общее размытие стационарного фронта преобладает над вкладом кинетических ($G_i \gg 1$), соотношение концентраций в подвижной и неподвижной фазах стационарного фронта мало отличается от равновесного [6]. Поэтому вполне разумно сделать упрощающее допущение $\vartheta_1 \rightarrow f_1(\varphi_1, \varphi_2)$. При этом допущении интеграл (15) принимает вид:

$$z = \tau_2 v_2 \int \frac{(1 + G_2 \xi) d\varphi_2}{(\varphi_2 - f_2) \xi} + C, \quad (16)$$

где $\xi = \frac{\partial f_1}{\partial \varphi_1} \frac{1}{\Psi}$, а соотношение концентраций в жидкой и твердой фазах будет равно:

$$\vartheta_2 = \frac{\varphi_2 + G_2 f_2 \xi}{1 + G_2 \xi}. \quad (17)$$

Зная конкретный вид изотерм сорбции, уравнение (16) можно легко проинтегрировать. В качестве примера рассмотрим изотермы лангмюровского типа [1, 4, 5].

$$A_1 = \frac{A_{1\infty} k_1 c_1}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2}; \quad A_2 = \frac{A_{2\infty} k_2 c_2}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2}, \quad (18)$$

где A — концентрация вещества в твердой фазе; A_∞ — концентрация насыщения в твердой фазе; c — концентрация вещества в жидкой фазе; k_1 и k_2 — сорбционные коэффициенты. В работе [1] указывается на ограниченную применимость изотерм сорбции двух веществ в виде (18) для неоднородных поверхностей. Однако эти уравнения могут быть применены достаточно успешно в случае, когда величины $A_{1\infty}$ и $A_{2\infty}$ близки между собой.

В безразмерных концентрациях φ и ϑ уравнения (18) примут вид:

$$\vartheta_1 = f_1(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{a_1 \varphi_1}{1 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2}; \quad \vartheta_2 = f_2(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{a_2 \varphi_2}{1 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2}. \quad (19)$$

Константы a_i и b_i связаны между собой очевидным соотношением [8]: $a_1 - b_1 = a_2 - b_2 = 1$. Величина Ψ в этом случае будет равна:

$$\Psi = \frac{a_1 a_2}{(1 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2)^2}, \quad (20)$$

а величина ξ

$$\xi = \frac{1}{a_2} (1 + b_2 \varphi_2) (1 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2). \quad (21)$$

Подставим выражения (19), (20) и (21) в интеграл (16). После алгебраических преобразований он запишется в виде

$$z = \tau_2 v_2 \int \frac{[a_2 + G_2 (1 + b_2 \varphi_2) (1 + b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2)] d\varphi_2}{\varphi_2 (1 + b_2 \varphi_2) [b_1 \varphi_1 - b_2 (1 - \varphi_2)]} + C, \quad (22)$$

где $v_2 = u h_2 / (\vartheta_{2,0} + h_2)$; $\vartheta_{2,0} = a_2 / (a_2 + b_1)$.

Выражение (22) легко интегрируется методом неопределенных коэффициентов, что позволяет получить уравнение стационарного фронта неравновесной динамики сорбции двухкомпонентной смеси для изотерм Ленгмюровского типа:

$$z = \tau_2 v_2 \left\{ P \ln \varphi_2 + L \ln (1 + b_2 \varphi_2) + \frac{M}{b_2} \ln \left[\frac{b_1 \varphi_1}{b_2} - (1 - \varphi_2) \right] \right\} + C, \quad (23)$$

где P, L, M — некоторые константы.

После вычисления коэффициентов в (23) по известной методике окончательно будем иметь:

$$z = \tau_2 v_2 \left\{ \frac{a_2 + G_2 (1 + b_1 \varphi_1)}{b_1 \varphi_1 - b_2} \ln \varphi_2 - \frac{a_2 b_2}{b_1 \varphi_1 - a_2} \ln (1 + b_2 \varphi_2) + a_2 \times \right. \\ \left. \times \frac{1 - G_2 (b_1 \varphi_1 - a_2)}{(b_1 \varphi_1 - b_2) (b_1 \varphi_1 - a_2)} \ln \left[\frac{b_1 \varphi_1}{b_2} - (1 - \varphi_2) \right] \right\} + C. \quad (24)$$

Рассмотрим частный случай, когда первое вещество отсутствует ($\varphi_1 = 0$). Опуская индексы, получим:

$$z = \tau v \left[-\frac{a+G}{b} \ln \varphi - b \ln (1 + b \varphi) + \frac{1+Ga}{b} \ln (1 - \varphi) \right] + C, \quad (25)$$

где $v = uh/(1+h)$, см. (22).

Нетрудно видеть, что член, содержащий в качестве аргумента величину $(1+b\varphi)$, изменяется в гораздо более узких пределах, чем члены, содержащие $\ln \varphi$ и $\ln (1 - \varphi)$ во всей области существования аргумента φ , поэтому мы вправе упростить выражение (25), внося малоизменяющееся слагаемое в постоянную интегрирования C :

$$z = \frac{\tau v}{b} [(1 + Ga) \ln (1 - \varphi) - (a + G) \ln \varphi] + C. \quad (26)$$

Наконец, в предельном случае отсутствия продольных эффектов $G \rightarrow 0$ получим известную формулу динамики сорбции одного вещества:

$$z \approx \frac{\tau v}{b} \ln \frac{1 - \varphi}{\varphi^a} + C = \frac{\tau v}{b} \ln \frac{1 - \vartheta}{\vartheta^a} + C, \quad (27)$$

поскольку $\vartheta = \varphi$ при $D^* = 0$ (соотношение Зельдовича) [8].

Если изотермы сорбции близки к линейным ($a_i \sim 1$), а второе вещество сорбируется значительно сильнее первого ($b_1 \ll b_2$), выражение (24) можно записать в приближенном виде, более удобном для практического использования:

$$z \approx \frac{(1 + G_2) \tau_2 v_2}{b_2 - b_1 \varphi_1} \ln \frac{1 - \varphi_2}{\varphi_2} + C = \frac{\tau_3 v_2}{b_2 - b_1 \varphi_1} \ln \frac{1 - \varphi_2}{\varphi_2} + C, \quad (28)$$

где $\tau_3 = \tau_2 + D_2^* h_2 / v_2^2$ — эффективный параметр размытия фронта, аддитивно учитывающий продольные и кинетические эффекты.

Воспользовавшись уравнением (28), можно найти ширину стационарного фронта для более сорбируемого вещества при неравновесной динамике сорбции двухкомпонентной смеси. Определим ширину фронта $\delta = z_2 - z_1$ как расстояние между точками фронта с концентрациями φ_k и $1 - \varphi_k$ [8], тогда

$$\delta = \frac{2\tau_3 v_2}{b_2 - b_1 \varphi_1} \ln \frac{1 - \varphi_{2,k}}{\varphi_{2,k}}. \quad (29)$$

Заключение

Использование феноменологического подхода в рамках концепции «времени запаздывания» для решения задачи неравновесной динамики сорбции двухкомпонентной смеси позволило получить соотношение кон-

центраций в подвижной и неподвижной фазах в общем виде. В случае значительного вклада продольных эффектов было получено приближенное уравнение стационарного фронта более сорбируемого вещества для изотерм ленгмюровского типа. Показано, что при отсутствии в пределе первого вещества уравнение профиля стационарного фронта неравновесной динамики сорбции двухкомпонентной смеси переходит в известное выражение для фронта динамической сорбции одного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биксон Я. М. Динамика сорбции двух компонентов из смеси. «Журн. физ. химии», 1954, т. 28, с. 1017—1024. — 2. Бреслер С. Е., Уфлянд Я. С. К теории неравновесной хроматографии. «Журн. тех. физики», 1953, т. 23, с. 1443—1451. — 3. Золотарев П. П. Точные и приближенные уравнения кинетики адсорбции для линейной изотермы в случае конечной скорости внешнего массообмена. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, т. 10, с. 2408—2410. — 4. Золотарев П. П., Радушкевич Л. В. Кинетика адсорбции смеси двух веществ. В сб.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., «Наука», 1973, с. 21—23. — 5. 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. — 6. Каменев А. С., Рачинский В. В. Уравнение стационарного фронта динамической сорбции при ленгмюровской изотерме в рамках феноменологической модели времени запаздывания. «Журн. физ. химии», 1977, т. 51, с. 1528—1530. — 7. Рачинский В. В., Каменев А. С. Модель динамики сорбции на основе феноменологического уравнения кинетики. «Журн. физ. химии», 1977, т. 51, с. 1211—1213. — 8. Рачинский В. В. К теории стационарного фронта динамической сорбции. В сб.: Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 24—38. — 9. Таганов И. Н. Дискуссия. В сб.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., «Наука», 1973, с. 67—68.

Статья поступила 17 июня 1977 г.

SUMMARY

The equation of non-equilibrium dynamic sorption of stationary front by two substances in the case of considerable investment of axial dispersion has been obtained. Kinetics of the process has been described by a phenomenological equation with the parameter of "time lag".