

УДК 541.183

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АППРОКСИМИРУЮЩИХ ФУНКЦИЙ В РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА СМЕСЕЙ ПРИ ВНЕШНЕДИФFUЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

При хроматографии часто имеют место сорбция из некоторой смеси веществ и ионный обмен в условиях параллельного перемещения стационарных фронтов концентраций рассматриваемых компонент (асимптотическая стадия). Математическое описание этого процесса при учете кинетических и продольных факторов размытия фронтов основано на дифференциальном уравнении с неразделяющимися переменными, для которого даже в случае однокомпонентной задачи получено аналитическое решение при изотермах произвольной кривизны совсем недавно [4, 5], хотя в настоящее время возможно и численное решение таких задач на ЭВМ [7, 8]. Численное решение на ЭВМ по имею-

щейся программе может быть получено с высокой точностью для конкретных значений параметров рассматриваемого процесса, однако при большом количестве переменных величин анализ общих закономерностей и тенденций потребует сопоставления значительного количества результатов расчетов частных случаев. Преимущество аналитического решения, несмотря на его приближенный характер, состоит в том, что оно математически связывает все параметры, которые включены в модель данного процесса, и следовательно, позволяет по виду самой формулы судить об относительном влиянии каждого из параметров в отдельности или некоторой их группы из всей совокупности.

Решение задачи неравновесной динамики сорбции и ионного обмена из смеси при действии изотермы Никольского, полученное с использованием ЭВМ, описано в [7]. В сообщениях [1, 2, 3] представлены аналитические решения, выполненные для некоторых частных случаев — равновесной динамики сорбции с учетом продольных эффектов или же неравновесной, но без учета последних. Совместный вклад продольных и кинетических факторов в размытие сорбционных фронтов был рассмотрен на основе кинетической концепции «запаздывания» [6], но ограниченность применимости ее нами доказана на примере сорбции одного вещества [5]. Таким образом, очевидно, что данная задача еще окончательно не решена, в связи с этим мы попытаемся получить ее аналитическое решение, используя модельное кинетическое уравнение внешнедиффузионного типа и одновременно учитывая фактор продольного массопереноса.

Указанный процесс описывается следующей системой уравнений:

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

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \beta_i [n_i - F_i(N_1 N_2)], \quad (2)$$

$$n_i = F_i(N_1 N_2); \quad N_i = f_i(n_1 n_2), \quad (3)$$

где n_i и N_i — линейная концентрация вещества соответственно в подвижной и неподвижной фазах, $i=1,2$; u — средняя скорость потока; β_i — кинетический коэффициент внешнего массообмена; D_i^* — фактор продольной диффузии; F_i и f_i — уравнение изотермы сорбции или обмена. Если одно из веществ, например второе ($i=2$), сорбируется сильнее, то на асимптотической стадии ($t \rightarrow \infty$) перенос вещества через колонку будет происходить двумя фронтами со скоростями движения $v_1 > v_2$. Передний фронт (v_1) содержит первую компоненту, и межфазное распределение вещества в нем подчиняется закономерностям, установленным нами на примере ленгмюровских изотерм различной крутизны и изотермы Никольского [4, 5]. Задний фронт (v_2) содержит оба вещества в определенном соотношении и цель нашей работы состоит в описании динамической сорбции или обмена именно в этой зоне. Конкретизируем вид изотермы (3), взяв в качестве уравнений статистики сорбции двухкомпонентное уравнение ленгмюровского типа, справедливое и при обмене равнозарядных ионов

$$N_i = \frac{N^\infty b_i n_i}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2},$$

$$n_i = \frac{N_i}{b_i (N^\infty - N_1 - N_2)}, \quad (4)$$

где N^∞ — максимальная обменная емкость сорбента на единицу длины слоя; b_i — коэффициенты сорбции. Для корректности

дальнейших выкладок необходимо выполнение условия $b_1 n_1 < b_2 n_2$, соответствующее преимущественной сорбции второй компоненты. Тогда можно перейти к координатам, связанным с задним фронтом $z_2 = x - v_2 t$, и преобразовать уравнения динамики (1) и кинетики (2):

$$(u - v_2) \frac{dn_i}{dz_2} - v_2 \frac{dN_i}{dz_2} = D_i^* \frac{d^2 n_i}{dz_2^2}, \quad (5)$$

$$\frac{dN_i}{dz_2} = \frac{\beta_i}{v_2} [F_i(N_1 N_2) - n_i]. \quad (6)$$

Затем решаем их при начальных и граничных условиях, описывающих фронтальный тип хроматографии

$$z_2 \rightarrow -\infty: \quad n_1 = n_{01}, \quad N_1 = N_{01}, \quad n_2 = n_{02},$$

$$N_2 = N_{02}, \quad z_2 \rightarrow +\infty: \quad n_1 = n^*, \quad N_1 = N^*,$$

$$n_2 = 0, \quad N_2 = 0, \quad (7)$$

где $N_{0i} = f_i(n_{01} n_{02})$, $N^* = f_1(n^*)$, $dn_i/dz_2 = 0$.

На практике это соответствует очистке раствора от примесей соизмеримой концентрации или извлечению менее сорбируемого вещества.

Решая уравнение (5) с условиями (7), получаем выражения [1, 2], описывающие поведение двух компонент в зоне смеси:

$$(u - v_2)(n^* - n_1) - v_2(N^* - N_1) = D_1^* \frac{dn_1}{dz_2}, \quad (8)$$

$$(u - v_2)n_2 - v_2 N_2 = D_2^* \frac{dn_2}{dz_2}, \quad (9)$$

$$v_2 = \frac{u h_2}{1 + h_2}; \quad h_2 = \frac{n_{02}}{N_{02}} = \frac{n^* - n_{01}}{N^* - N_{01}}. \quad (10)$$

Из соотношения (10) с учетом (4) находим n^*

$$n^* = \frac{K + [K^2 + 4b_1 b_2 n_{01} (b_2 - b_1)]^{1/2}}{2b_1 b_2}, \quad (11)$$

где $K = b_1 - b_2 + b_1 b_2 (n_{01} + n_{02})$.

Рассмотрим частный случай $D_i^* = 0$, тогда из (8) и (9) следует

$$N_2 = \frac{n_2}{h_2}; \quad N_1 = \frac{n_1 - n^* + h_2 N^*}{h_2}. \quad (12)$$

Теперь, исключая из (6) dz_2 , получим уравнение с неразделяющимися переменными

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \xi \frac{b_2}{b_1} \frac{n_1 [b_1 (A - n_1 - n_2) - 1] + B}{n_2 [b_2 (A - n_1 - n_2) - 1]}, \quad (13)$$

где $\xi = \beta_1/\beta_2$, $A = h_2(N^\infty - N^*) + n^*$, $B = -n^* - h_2 N^*$, и которое не имеет решения в квадратурах. Найдем выражения для производных n_* ($n_2 = 0$) и n_{01} ($n_2 = n_{02}$) в крайних точках интервала изменения концентраций (7), которые являются особыми точками уравнения (13). Для этого выполним предельный переход в правой части (13), после чего, опуская стандартные

преобразования, можно записать искомые выражения

$$n_*' = \frac{\xi_1 b_1 b_2 n^*}{Ab_1 b_2 (\xi_1 - 1) - 2b_1 b_2 \xi_1 n^* + b_1 - b_2 \xi_1 + b_1 b_2 n^*}, \quad (14)$$

$$n_{01}' = \frac{M - [M^2 + 4\xi_1 b_1^2 b_2^2 n_{01} n_{02}]^{1/2}}{2b_1 b_2 n_{02}}, \quad (15)$$

где $M = b_2 \xi_1 - b_1 + b_1 b_2 [2\xi_1 - 1] n_{01} - (2 - \xi_1) n_{02} - Ab_1 b_2 (\xi_1 - 1)$.

Анализируя соотношения (11), (14) и (15), можно заметить, что при $\xi_1 = 1$ $n_{01} = n^* + n_{01}' n_{02}$, $n_{01}' = n_*'$. Такое поведение производных позволяет предположить, что при $\xi = 1$ эти условия будут справедливы во всем интервале изменения концентраций n_1 и n_2 , следовательно, с учетом (12) имеем

$$n_1 = n^* + n_1' n_2, \quad n_1' = n_{01}' = \frac{n_{01} - n^*}{n_{02}}, \quad (16)$$

$$N_1 = N^* + N_1' N_2, \quad N_1' = n_1'.$$

Подставляя (16) в уравнение (13) и выполняя необходимые преобразования, можно легко подтвердить справедливость линейного соотношения (16).

Далее рассмотрим второй частный случай $\beta_i \rightarrow \infty$, тогда согласно общей теории динамической сорбции в зоне заднего фронта межфазное распределение концентраций выражается

$$N_i = f_i(n_1 n_2) \quad \text{или} \quad n_i = F_i(N_1 N_2). \quad (17)$$

Исключая dz_2 из системы (8) и (9), получим уравнение, аналогичное (13), где $\zeta_2 = D^* / D^*$,

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \xi_2 \frac{n_1 (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - Ab_1) - B(1 + b_2 n_2)}{n_2 (1 + b_1 n_1 + b_2 n_2 - b_2 h_2 N_{02})} \quad (18)$$

с теми же особыми точками (n_{02} , n_{01}), (0, n^*).

Используя тот же предельный переход, находим значения производных в особых точках, которые равны

$$n_*' = \frac{h_2 b_2 \xi_2 N^*}{h_2 [\xi_2 b_1 (N^\infty - N^*) - b_2 N^\infty] + (1 - \xi_2)(1 + b_1 n^*)}, \quad (19)$$

$$n_{01}' = \frac{L - [L^2 + 4b_1 b_2 n_{02} (n_{01} - B) \xi_2]^{1/2}}{2b_1 n_{02}}, \quad (20)$$

где $L = b_1 n_{01} (2\xi_2 - 1) + b_2 n_{02} (\xi_2 - 2) + b_2 h_2 N^\infty - Ab_1 \xi_2 + \xi_2 - 1$.

Нетрудно убедиться, подставляя $N^* = f_1(n^*)$ в (19), что оно равно выражению (14) при $\xi_1 = \xi_2 = 1$ и, в свою очередь, равно значению производной из уравнения (20). Это можно показать, используя формулу (11) в случае $D^* = 0$. Следовательно, линейное соотношение $n_{01} = n^* + n_{01}' n_{02}$, $n_*' = n_{01}'$ справедливо и в этом случае. Распространяя его на всю область изменения n_1 , n_2 и привлекая соотношение concentra-

ций (17), можно записать аналогично (16) следующие условия.

$$n_1 = n^* + n_1' n_2, \quad \text{где} \quad n_1' = \frac{n_{01} - n^*}{n_{02}}, \quad (21)$$

$$N_1 =$$

$$= N^* + N_1' N_2, \quad \text{где} \quad N_1' = \frac{(n_1' - b_2 n^*) N^*}{b_2 n^* N^\infty} = n_1'.$$

Непосредственная подстановка выражений (21) в уравнение (18) подтверждает их справедливость при $\xi_2 = 1$, что отмечено и в [3].

Теперь можно перейти к поискам решения неравновесной двухкомпонентной задачи с учетом продольных эффектов. Из выражений (6) и (9) получаем уравнение с неразделяющимися переменными, решение которого даст соотношение концентраций второго вещества в зоне заднего смешанного фронта:

$$G_2 \frac{dn_2}{dN_2} = \frac{n_2 - h_2 N_2}{F_2 (N_1 N_2) - n_2};$$

$$G_2 = \frac{D_2^* \beta_2 h_2}{v_2^2}. \quad (22)$$

Прием для построения приближенного аналитического решения этих уравнений был разработан нами ранее и сводится к выбору соответствующей аппроксимирующей функции, с необходимой точностью удовлетворяющей уравнению (22). В качестве такой функции возьмем выражение, содержащее кривую второго порядка [5]

$$n_2 = \frac{1}{1 + G_2} \left(h_2 N_2 + G_2 N_2 \frac{Q_2 + E_2 N_2}{1 + W_2 N_2} \right). \quad (23)$$

Из граничного условия (7) следует

$$Q_2 + E_2 N_{02} = h_2 (1 + W_2 N_{02}). \quad (24)$$

Предположим также, что выполняется условие (16) или условие (21), справедливые, как отмечалось выше, для предельных случаев. Подставляя (23) в (22), можно при $n_2 = 0$ определить Q_2 , а при $n_2 = n_{02}$ вычислить константу W_2 и, используя условие (24), получить значение E_2 (см. [5]). Можно предложить эквивалентный, но более простой путь. Сначала выполнить предельный переход в (22) и найти производные в особых точках $N_2 = n_2 = 0$; $n_2 = n_{02}$, $N = N_{02}$, затем рассчитать Q_2 и W_2 :

$$n_1'(0) = \alpha_1 = \frac{g_2 + \sqrt{g_2^2 + 4h_2 G_2}}{2G_2}, \quad (25)$$

где

$$g_2 = \frac{G_2}{b_2 (N^\infty - N^*)} - 1,$$

откуда находим Q_2

$$Q_2 = [\alpha_1 (1 + G_2) - h_2] G^{-1/2}; \quad (26)$$

$$n_1(N_{02})' = \alpha_2 = \frac{H_2 + \sqrt{H_2^2 + 4h_2G_2}}{2G_2}, \quad (27)$$

где $H_2 = G_2h_2b_2(N^\infty - N^*) - 1$, и тогда ($p = 1 + n_1'$) получаем

$$W_2 = \frac{(1 + G_2)\alpha_2(N^\infty - pN_{02} - N^*) - (h_2 + 2h_2G_2 - Q_2G_2)}{N_{02}(1 + G_2)[h_2 - \alpha_2(N^\infty - pN_{02} - N^*)]}. \quad (28)$$

После этого выпишем аналогично (22) уравнение, соответствующее соотношению концентраций первого вещества в заднем фронте

$$G_1 \frac{dn_1}{dN_1} = \frac{n_1 - h_2N_1 - n^* + h_2N^*}{F_1(N_1N_2) - n_1};$$

$$G_1 = \frac{D_1^* \beta_1 h_2}{v_2^2} \quad (29)$$

и введем аппроксимирующую функцию в виде

$$n_1 = \frac{1}{1 + G_1} \times$$

$$\times \left(h_2N_1 + B + G_1 \frac{Q_1N_1 + E_1N_1^2 + R}{1 + W_1N_1} \right). \quad (30)$$

Граничные условия (7) требуют выполнения следующих соотношений:

$$Q_1 + E_1N_{01} + RN_{01}^{-1} = h_1(1 + N_{01}W_1),$$

$$h_1 = \frac{n_{01}}{N_{01}}, \quad (31)$$

$$Q_1 + E_1N^* + RN_{01}^{-1} = h^*(1 + N^*W_1),$$

$$h^* = \frac{n^*}{N^*}.$$

Применяя одну из изложенных выше методик определения констант аппроксимирующей функции, получим выражения, аналогичные (26) и (28), и таким образом решим поставленную задачу. В частности, метод определения производных на границе интервала дает

$$N^*N_{01}^2W_1[S_{01} + G_1(n^* - n_{01})] =$$

$$= RG_1(N^* - N_{01})^2 - N_{01}N^*\{S_{01} +$$

$$+ G_1[N_{01}(h^* - h_1) + h_1(N^* - N_{01})]\}; \quad (32)$$

$$S_{01} = (N^* - N_{01})[h_2 - (1 + G_1)n_{01}'],$$

$$N_{01}N_{01}^2W_1[S^* + G_1(n^* - n_{01})] =$$

$$= -RG_1(N^* - N_{01})^2 - N_{01}N^*\{S^* +$$

$$+ G_1[N^*(h^* - h_1) + h^*(N^* - N_{01})]\}; \quad (33)$$

$$S^* = (N^* - N_{01})[h_2 - (1 + G_1)n_{01}'],$$

откуда, исключая R , находим значение W_1 ,

получив которое, из (31) или (32) определяем R . Затем оставшиеся параметры Q_1 и E_1 вычисляем из соотношений (31) по формулам

$$E_1 = N_{01}^{-2} [n_{01}(1 + W_1N_{01}) - R - Q_1N_{01}], \quad (34)$$

$$h_1N^*(1 + W_1N_{01}) - h^*N_{01}(1 + W_1N^*) + RN_{01}N_{01}^{-1} - RN^*N_{01}^{-1}$$

$$Q = \frac{N^* - N_{01}}{N^* - N_{01}}. \quad (35)$$

Несмотря на громоздкие выражения, полученные результаты принципиально проще использовать для практических расчетов, чем численные методы решения с применением ЭВМ, поскольку решение дифференциальных уравнений с неразделяющимися переменными сводится здесь к алгебраическим операциям, доступным любому химику. Кроме того, общее аналитическое соотношение всегда богаче по содержанию, чем самое точное вычисленное решение, выполненное для ограниченного количества частных случаев, о чем уже упоминалось. Графически изложенное выше представлено на рис. 1.

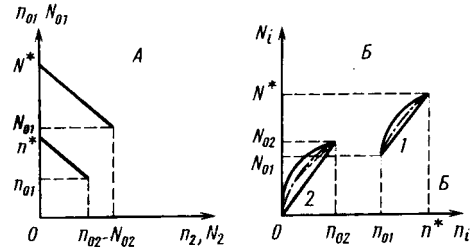


Рис. 1. Соотношения концентраций сорбируемого вещества между компонентами (А) и фазами (Б) в зоне стационарного фронта при $\xi_1 = \xi_2 = 1$, $i = 1, i = 2$.

Для Б сплошная линия — соотношение Зельдовича и изотерма, штрих-пунктир — соотношение концентраций при $G_1 = G_2 = 1$, пунктир — точное численное решение.

Точность полученной аппроксимации мы проверяли по совпадению правой и левой частей уравнений (22) и (29), а также уравнений (32), не прибегая к специальной вычислительной технике.

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \xi_2 \frac{n_1 - h_2N_1 - n^* + h_2N^*}{n_2 - h_2N_2};$$

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \xi_1 \frac{F_1(N_1N_2) - n_1}{F_2(N_1N_2) - n_2} \quad (36)$$

при $\xi_1 = \xi_2 = 1$ и различных значений b_1 и b_2 с сохранением условия лучшей сорбируемости второго вещества $b_1n_1 < b_2n_2$. Можно констатировать, что полученные приближенные аналитические решения, как и в [5], с достаточной для практики точностью ($\sim 3\%$) удовлетворяют соответствующим уравнениям. Об этом также свидетельствует сравнение результатов.

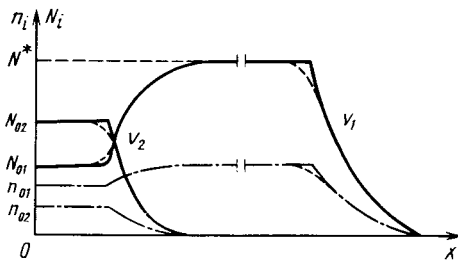


Рис. 2. Профили стационарных фронтов концентраций обеих компонент в неподвижной (сплошная линия) и подвижной (штрих-пунктир) фазах (результат точного численного решения дан пунктиром).

полученных аналитическим путем, с данными численного интегрирования на ЭВМ (рис. 1 и 2), при $b_1 = 7$, $b_2 = 21$, $n_{01} = 0,8$, $n_{02} = 0,4$, $N^\infty = 3$ (условных единиц измерения). Особого подхода требует данная задача при произвольных значениях ξ_1 , ξ_2 , когда линейность межкомпонентных соотношений (16) и (21) нарушится.

Основываясь на выражениях (23) и (30), можно записать уравнение стационарного фронта для обоих веществ исходя из (8) и (9) и учитывая (16) или (21),

$$z_2(N_2) = \frac{D_2^*(1+h_2)}{uG_2} \int \frac{(W_2 k_2 N_2^2 + 2k_2 N_2 + m_2) dN_2}{N_2(1+W_2 N_2)(l_2 N_2 + r_2)} + \text{Const}, \quad (37)$$

где $k_2 = h_2 W_2 + G_2 E_2$, $m_2 = h_2 + G_2 Q_2$, $l_2 = E_2 - h_2 G_2$, $r_2 = Q_2 - h_2$.

$$z_2(N_1) = \frac{D_1^*(1+h_2)}{uG_1} \int \frac{(W_1 k_1 N_1^2 + 2k_1 N_1 + m_1) dN_1}{(1+W_1 N_1)(l_1 N_1^2 + r_1 N_1 + B)} + \text{Const}, \quad (38)$$

где $k_1 = h_2 W_1 + G_1 E_1$, $m_1 = h_2 + G_1 Q_1 - R G_1 W_1$, $l_1 = h_2 W_1 - E_1$, $r_1 = B W_1 + h_2 - Q_1$, интегрирование которых не представляет трудности, поскольку сводится к табличным интегралам.

Не вдаваясь в эти стандартные выкладки, приведем результаты интегрирования выражений (37) и (38), представляющих уравнения стационарных фронтов обоч веществ для смешанной зоны в явном виде

$$z_2(N_2) = \frac{v_2}{\beta_2} \left[m_2 \ln N_2 + \frac{W_2 m_2 r_2 - k_2}{l_2 - r_2 W_2} \ln(1 + W_2 N_2) + \frac{2k_2 l_2 - k_2 r_2 W_2 - m_2 l_2^2}{l_2(l_2 - r_2 W_2)} \ln(r_2 + l_2 N_2) \right] + \text{Const}; \quad (39)$$

$$z_2(N_1) = \frac{v_2}{\beta_1} \left[\frac{m_1 W_1 - k_1}{l_1 - r_1 W_1 + B W_1^2} \ln(1 + W_1 N_1) + \left(\ln \frac{2l_1 N_1 + r_1 - \sqrt{\Delta}}{2l_1 N_1 + r_1 + \sqrt{\Delta}} \right) \times \frac{2l_1(m_1 l_1 - r_1 m_1 W_1 + B k_1 W_1 - k_1 r_1) + r_1 k_1 W_1 (r_1 + m_1 - B W_1)}{2\sqrt{\Delta} l_1 (l_1 - r_1 W_1 + B W_1^2)} + \frac{2k_1 l_1 - r_1 k_1 W_1 + B W_1^2 k_1 - m_1 l_1 W_1}{2l_1 (l_1 - r_1 W_1 + B W_1^2)} \times \ln(l_1 N_1^2 + r_1 N_1 + B) \right] + \text{Const}, \quad (40)$$

где $\Delta = r_1^2 - 4l_1 B$.

Таким образом, нами получено решение двухкомпонентной задачи динамической сорбции или обмена равнозарядных ионов из бинарной смеси при соизмеримом вкладе в размытие фронта кинетических и продольных эффектов ($G_1 \approx 1$), для случая одинаковых диффузионных характеристик и другой компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биксон Я. М. Динамика сорбции двух компонентов из смеси. — Журн. физ. химии, 1954, т. 28, с. 1017—1024. — 2. Золотарев П. П., Калинин А. И. Фронтальная равновесная динамика адсорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. Сообщ. 1-е. — Журн. физ. химии, 1971, т. 45, с. 2597—2600. — 3. Золотарев П. П., Калинин А. И. Фронтальная равновесная динамика адсорбции смеси двух веществ с учетом продольной диффузии. Сообщ. 2-е. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 121—125. — 4. Каменев А. С. Использование аппроксимирующих функций для решения неравновесных задач ионного обмена и осаждения. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 2, с. 169—174. —

5. Каменев А. С. Феноменологическое решение некоторых задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения с использованием аппроксимирующих функций. Автореф. канд. дис. М., ТСХА, 1981. — 6. Мошаров В. Н. Феноменологическая модель неравновесной динамики сорбции двух веществ. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 1, с. 208—212. — 7. Сенявин М. М. Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. — 8. Цабек Л. К. Динамика сорбции многокомпонентных систем. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 3145—3148.

Статья поступила 9 февраля 1982 г.