

УДК 641.183

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

А. С. КАМЕНЕВ

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

В предыдущем сообщении [1] дано достаточно точное для практического использования приближенное аналитическое решение двухкомпонентной задачи неравновесной хроматографии с учетом продольных эффектов. Получены межкомпонентные соотношения концентраций для двух фаз смешанной зоны стационарного фронта  $n_1=f(n_2)$ ,  $N_1=f(N_2)$ , межфазные соотношения концентраций для обеих компонент  $N_i=f(n_iG_i)$  и уравнения стационарного фронта в смешанной зоне для неподвижной фазы  $z_2(N_iG_i)$ . Описана внешнедиффузная (пленочная) кинетика, которая, как известно [5, 6], происходит при сорбции или обмене ионов из разбавленных растворов. Обоснован метод аппроксимирующих функций и проведено сравнение результатов его применения с точными данными численного интегрирования, полученным при использовании ЭВМ, на примере двухкомпонентной изотермы ленгмюровского типа.

В настоящей работе рассматривается случай внутридиффузной (гелевой) кинетики, который также имеет место в ионном обмене и при больших концентрациях вещества в растворе и применении сильноосшитых смол может стать лимитирующей стадией всего процесса [5, 6], и делается попытка распространить развиваемый нами подход на этот не менее важный случай хроматографии.

Внутридиффузионную кинетику принято описывать уравнением вида [6]

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \beta'_i [f_i(n_1n_2) - N_i], \quad (1)$$

где  $i$  — номер компоненты (здесь их две);  $N_i$  — линейная концентрация вещества в неподвижной фазе;  $n_i$  — то же в подвижной;  $f_i$  — уравнение изотермы сорбции или обмена ионов;  $\beta'_i$  — коэффициент внутреннего массообмена в отличие от внешнего  $\beta_i$  [1]. На стадии переноса вещества в виде стационарных концентрационных фронтов можно перейти, как в [1], к подвижным координатам  $z_2 = x - vt$ , и тогда уравнение (1) переписется так:

$$\frac{dN_i}{dz_2} = \frac{\beta'_i}{v_2} [N_i - f(n_1n_2)], \quad v_2 = \frac{uh_2}{1+h_2}. \quad (2)$$

Решения уравнений динамики на этой стадии известны и в случае фронтальной хроматографии для каждой компоненты имеют следующий вид [4], где предполагается, что второе вещество сорбируется сильнее  $b_1n_{01} < b_2n_{02}$  [6].

$$(u - v_2)(n^* - n_1) - v_2(N^* - N_1) = D_1^* \frac{dn_1}{dz_2}, \quad (3)$$

$$(u - v_2)n_2 - v_2N_2 = D_2^* \frac{dn_2}{dz_2}; \quad h_2 = \frac{n_{02}}{N_{02}} = \frac{n^* - n_{01}}{N^* - N_{01}}. \quad (4)$$

Исключая координату  $z_2$  из уравнения (2) — частный случай  $D_i^* = 0$ , а затем из (3) и (4) — частный случай  $\beta_i' \rightarrow \infty$ , мы можем на примере ленгмюровской изотермы, как и в [1], переходя к пределам в особых точках этих уравнений, получить линейное соотношение концентраций компонент в зоне смеси, справедливое при  $\xi_1' = \beta_1'/\beta_2' = 1$  и  $\xi_2 = D_1^*/D_2^* = 1$ .

$$n_1 = n^* + n'n_2; \quad N_1 = N^* + N'N_2, \quad (5)$$

где  $n' = (n_{01} - n^*) n_{02}^{-1}$ ,  $N' = (N_{01} - N^*) N_{02}^{-1}$ .

Полагая, как в [1], что данное условие справедливо и в случае соизмеримого влияния продольных и кинетических эффектов  $G_i' = D_i^* \beta_i' h_2 v_2^{-2} \sim \sim 1$ , будем решать эту задачу, выбрав в качестве изотермы  $f_i$  уравнение ленгмюровского типа (обозначения см. в [1])

$$N_i = f_i(n_1 n_2) = \frac{N^\infty b_i n_i}{1 + b_1 n_1 + b_2 n_2}. \quad (6)$$

Исходя из соотношений (2) и (4), можно получить уравнение

$$\frac{dN_2}{dn_2} = G_2' \frac{N_2 - f_2(n_1 n_2)}{n_2 - h_2 N_2}, \quad (7)$$

решение которого представляет межфазное соотношение концентраций второго вещества в зоне смеси. Решение этого уравнения будем аппроксимировать некоторым выражением [2]

$$N_2 = \frac{W_2 n_2 + h_2 G_2' f_2(n_1 n_2)}{h_2 (W_2 + G_2')}, \quad (8)$$

где  $W_2(n_1 n_2)$  — функция, аналогичная функции заполнения [7]. Подставляя выражение (8) в уравнение (7) и производя соответствующие преобразования, получаем

$$W_2 = \frac{(W_2 + G_2')(W_2 + h_2 G_2' f_2) + W_2' G_2' (n_2 - h_2 f_2)}{(W_2 + G_2')^2}. \quad (9)$$

Поскольку в общем случае условия (5) справедливы, то в соотношении (9)  $f_2' = df_2/dn_2$ ,  $W_2' = dW_2/dn_2$ . Из него следуют предельные соотношения:

при  $G_2' \gg W_2 (G_2' \rightarrow \infty)$  имеем

$$W_{2,1} = f_2' h_2; \quad N_{2,1} = \frac{n_2 f_2' + h_2 G_2' f_2}{(G_2' + h_2 f_2')}, \quad (10)$$

при  $G_2' \ll W_2 (G_2' \rightarrow 0)$  имеем

$$W_{2,2} = 1; \quad N_{2,2} = \frac{n_2 + h_2 G_2' f_2}{h_2 (1 + G_2')}. \quad (11)$$

Выражения (10) и (11) в отдельности плохо аппроксимируют решение уравнения (7) во всем интервале изменения параметра  $G_2'$ , но, как показывает расчет на примере изотермы (6), их среднее значение  $\bar{N}_2 = 0,5 (N_{2,1} + N_{2,2})$  является достаточно точным приближением, особенно для изотерм средней выпуклости [2].

Аналогичным образом, вводя для уравнения (12), описывающего межфазное соотношение концентраций первого вещества в смешанной зоне

$$\frac{dN_1}{dn_1} = G_1' \frac{N_1 - f_1(n_1 n_2)}{n_1 - h_2 N_1 - n^* + h_2 N^*}, \quad (12)$$

функцию  $W_1$ , при которой

$$N_1 = \frac{W_1 (n_1 - n^* + h_2 N^*) + h_2 G_1' f_1}{h_2 (W_1 + G_1')}, \quad (13)$$

получаем выражение

$$W_1 = \frac{(W_1 + G_1')(W_1 + h_2 G_1' f_1') + G_1' W_1' (n_1 - h_2 N_1 - n^* + h_2 N^*)}{(G_1' + W_1)^2}, \quad (14)$$

где  $f_1' = df_1/dn_1$ ,  $W_1' = dW_1/dn_1$ .

Из него, как и в соотношении (9) для второй компоненты, следуют предельные случаи:

при  $G_1' \gg W_1$  ( $G_1' \rightarrow \infty$ ) имеем

$$W_{1,1} = f_1' h_2; N_{1,1} = \frac{f_1' (n_1 - n^* + h_2 N^*) + G_1' f_1}{(G_1' + h_2 f_1)}, \quad (15)$$

при  $G_1' \ll W_1$  ( $G_1' \rightarrow 0$ ) получаем

$$W_{1,2} = 1; N_{1,2} = \frac{n_1 - n^* + h_2 N^* + h_2 G_1' f_1}{h_2 (1 + G_1')}. \quad (16)$$

В качестве аппроксимации решения уравнения (12) для изотерм умеренной крутизны может использоваться среднее значение  $\bar{N}_1 = 0,5(N_{1,1} + N_{1,2})$  соотношений (15) и (16). Таким образом, приближенное решение уравнений (7) и (12) построено путем комбинации функций, описывающих равновесные процессы, но содержащих в качестве аргументов неравновесные параметры, аналогичные для сорбции в динамическом режиме однокомпонентного раствора [2]. Решая уравнение (4) с учетом  $\bar{N}_2$  и уравнение (3) с учетом  $\bar{N}_1$ , нетрудно получить уравнение стационарного фронта обеих компонент  $z_2(n_2)$  и  $z_2(n_1)$  в фазе раствора, что сводится к выражению, приводимому также в [2]. Здесь мы пока ограничились  $\xi_1' = \xi_2 = 1$ , когда справедливо условие линейности межкомпонентной связи концентраций (5) в смешанной зоне. Но в общем случае произвольных значений  $\xi_1'$  и  $\xi_2$ , когда связь между  $N_1$  и  $N_2$  и  $n_1$  и  $n_2$  будет нелинейной, нахождение соотношения концентраций компонент между твердой и жидкой фазами стационарного фронта является предметом дальнейших исследований.

Остановимся на возможности получения приближенных аналитических решений данной задачи при любых значениях  $\xi_1' = \beta_1'/\beta_2'$  и  $\xi_2 = D_1^*/D_2^*$ . Речь идет о процессах, которые могут быть описаны предельно выпуклыми («прямоугольными») изотермами. Последние встречаются при динамическом осаждении ионов [3] и во многих случаях ионообменной хроматографии, в частности при анионном обмене [2, 5, 6], характеризующемся высоким средством ионов к обменнику. Полагая изотерму такой, что  $f_i(n_1, n_2) \rightarrow N_{0i}$  при всех значениях  $n_i$ , кроме некоторых, близких к нулю, можно преобразовать соотношения (9) и (14) к уравнению ( $i=1, 2$ )

$$W_i(W_i + G_i')(1 - W_i - G_i') = G_i' W_i' (n_{0i} - n_i), \quad (17)$$

которое легко решается путем интегрирования. В результате несложных вычислений и преобразований находим связь концентраций компонент в подвижной фазе с соответствующими функциями заполнения  $W_i$

$$n_i = n_{0i} - n_{0i}^* \frac{1 + W_i}{W_i} e^{-\frac{1}{W_i}}, \quad G_i' = 1, \quad (18)$$

$$n_i = n_{0i} - n_{0i}^* (W_i + G_i') W_i \frac{1}{G_i'^{-1} (W_i - G_i' - 1)} - \frac{G_i'}{G_i'^{-1}}, \quad G_i' \neq 1, \quad (19)$$

где  $n_{01}^* = n_1^* - n_{01}$ ,  $n_{02}^* = n_{02}$ .

Рассматривая уравнения кинетики (2) и динамики (3), (4), выведем интегралы для нахождения связи концентраций компонент в каждой из фаз

$$\frac{dN_1}{N_1 - N_{01}} = \xi_1' \frac{dN_2}{N_2 - N_{02}} + C_1; \frac{dn_1}{n_1 - n_{01}} = \xi_2 \frac{dn_2}{n_2 - n_{02}} + C_2, \quad (20)$$

откуда, определяя из граничных условий константы интегрирования, окончательно получаем

$$N_1 = N_{01} + (N^* - N_{01}) \left( \frac{N_{02} - N_2}{N_{02}} \right)^{\xi_1'}, \quad (21)$$

$$n_1 = n_{01} + (n^* - n_{01}) \left( \frac{n_{02} - n_2}{n_{02}} \right)^{\xi_2}. \quad (22)$$

Из соотношений (21) и (22) при  $\xi_1' = \xi_2 = 1$  следует полученная ранее линейная связь (5) [1].

На основании выражений (18) и (19), а также уравнений динамики (3) и (4), можно вывести уравнения стационарного фронта для обеих компонент в зоне смеси

$$z_2(W_i) = \frac{D_i^* h_2}{v_2 (G_i' - 1)} \ln \frac{W_i}{W_i - G_i' - 1} + \text{Const}; G_i' \neq 1 \quad (23)$$

$$z_2(W_i) = \frac{D_i^* h_2}{v_2} \ln W_i + \text{Const}; G_i' = 1, \quad (24)$$

выраженные через соответствующие функции заполнения  $W_i$ . Для некоторых случаев, например  $G_i' = 2$  или  $1/2$ , нетрудно привести это уравнение к записи через линейные концентрации  $n_i$  и  $N_i$ . Так, для  $G_i' = 2$  имеем

$$z_2(n_2) = \frac{D_2^* h_2}{v_2} \ln \left| 1 - \sqrt{\frac{n_2}{n_{02}}} \right| + C, \quad (25)$$

$$z_2(n_1) = \frac{D_1^* h_2}{v_2} \ln \left| 1 - \sqrt{\frac{n_1 - n_1^*}{n_{01} - n_1^*}} \right| + C, \quad (26)$$

причем константы интегрирования равны, что непосредственно вытекает из начальных и граничных условий. Их значение можно определить по известной формуле, следующей из закона сохранения вещества [4],

$$C_{2,i} = -\frac{1}{N_{02} + n_{02}} \left[ \int_0^{n_{02}} z_2(n_2) dn_2 + \int_0^{N_{02}} z_2(N_2) dN_2 \right]. \quad (27)$$

Поведение концентрационных фронтов в обеих фазах смешанной зоны для случая, описываемого формулами (25) и (26), со всеми характерными элементами, присущими распределению концентраций веществ по длине сорбционного слоя при внутридиффузной кинетике [2, 6, 7], иллюстрируется рисунком. При произвольном значении  $G_i'$  уравнение стационарного фронта в зоне смеси выражается формулой (24) и соответствует распределению компонент в фазе раствора. Имея графическое представление соотношения (19), можно построить профиль распределения концентраций компонент в неподвижной фазе, а также определить константу интегрирования графическим способом.

Аналогично для случая  $G_i' = 1/2$  получаем уравнения стационарного фронта, выраженные через линейные концентрации, в смешанной зоне

$$z_2(n_2) = 2 \frac{D_2^* h_2}{v_2} \ln \left| 1 - \sqrt{\frac{n_2}{n_{02}}} \right| + C, \quad (28)$$

$$z_2(n_1) = 2 \frac{D_1^* h_2}{v_2} \ln \left| 1 - \sqrt{\frac{n_1 - n_1^*}{n_{01} - n_1^*}} \right| + C. \quad (29)$$

При сравнении (29) и (26) видно, что фронты, сохраняя свои закономерности, будут во втором случае в 2 раза длиннее в том же интервале минимально и максимально индцируемых концентраций

$n_{i, \min} \div n_{i, \max}$ .

Что касается соотношений (10), (11) и (15), (16), то с их помощью можно вывести уравнения стационарного фронта в смешанной зоне,

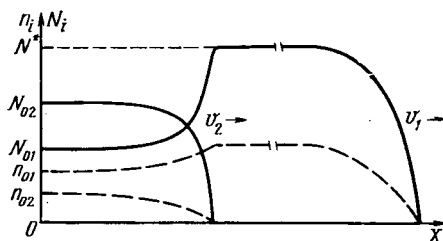
представляющие собой комбинацию равновесных функций с неравновесными аргументами и приближенно описывающие распределение концентраций вдоль колонки в подвижной фазе при умеренно выпуклых изотермах сорбции или обмена. В общем виде эти выражения выглядят так:

$$z_2(n_1) = \frac{2D_1^* h^2 (G_1' + 1)}{v_2 G_1'} \int \frac{(G_1' + h_2 f_1') dn_1}{(n_1 - h_2 f_1 - n^* + h_2 N^*) (2G_1' + 1 + h_2 f_1')} + \text{Const}, \quad (30)$$

$$z_2(n_2) = \frac{2D_2^* h_2 (G_2' + 1)}{v_2 G_2'} \int \frac{(G_2' + h_2 f_2') dn_2}{(n_2 - h_2 f_2) (2G_2' + 1 + h_2 f_2')} + \text{Const}. \quad (31)$$

Особых сложностей для интегрирования они не представляют, поскольку сводятся к сумме табличных интегралов [2]. Естественно, что кон-

Профили концентрационных фронтов в неподвижной (сплошная линия) и подвижной (пунктир) фазах обеих компонент по (25) и (26).



кретные вычисления по формулам (30), (31) требуют подстановки в  $f_1$  и  $f_2$  аналитического соотношения концентраций между компонентами для соответствующей (в данном случае жидкой) фазы, которое при  $\xi_1' = 1$  описывается линейным уравнением (5), а при произвольных  $\xi_1'$  является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, получено приближенное аналитическое решение задачи неравновесной динамики сорбции для весьма выпуклых (прямоугольных) изотерм в бинарной смеси и произвольных значений кинетических и динамических параметров, а также приближенное решение в виде комбинации равновесных функций для изотерм умеренной выпуклости и одинаковых диффузионных характеристик сорбируемых атомов или ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каменев А. С. Использование метода аппроксимирующих функций при решении некоторых задач динамической сорбции и ионного обмена смесей для внешнедиффузионной кинетики. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 4, с. 168—172. — 2. Каменев А. С. Феноменологическое решение некоторых задач неравновесной динамики ионного обмена и осаждения с использованием аппроксимирующих функций. — Автореф. канд. дис. М., ТСХА, 1981. — 3. Рачинский В. В., Лурье А. А. Изотерма осаждения. — Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 6, с. 1365—1368. — 4. Рачин-

ский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. — 5. Рيمان В., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. — 6. Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. — 7. Цабек Л. К. Динамика сорбции в пористых средах для внутридиффузионной кинетики. — Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 8, с. 2057—2059.

Статья поступила 7 мая 1982 г.

#### SUMMARY

The approximate analytical solution of non-linear equations of the sorption dynamics, ion-exchange or ion-sedimentation (square isotherm) in view of axial diffusion for the gel-kinetics at binary mixture has been obtained.