

УДК 541.1+543.544

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. РАЧИНСКИЙ, А. М. КИЯНОВСКИЙ

К ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОЙ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 VII 1972)

В развитие общей теории вытеснительной динамики сорбции и хроматографии (¹, ²) рассмотрим более широкую область условий для осуществления вытеснительного режима динамики сорбции. Основные доминирующие закономерности динамики сорбции вытекают из рассмотрения так называемой идеальной динамики сорбции, для которой предполагается мгновенное установление сорбционного равновесия и отсутствие действия каких-либо возмущающих эффектов размытия фронтов сорбции.

Предположим, что в сорбционной колонке образована идеальная первичная зона одного вещества:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad 0 \leq x \leq x_0, \quad n = n_0, \quad N = N_0; \\ x > x_0, \quad n = 0, \quad N = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где x — координата расстояния, t — время, n_0 и N_0 — равновесные линейные концентрации вещества в подвижной фазе и сорбенте соответственно.

Пусть на вход колонки подается вытеснитель

$$t \geq 0, \quad x = 0, \quad n = n_d^0, \quad N = N_d^0, \quad (2)$$

где n_d^0 и N_d^0 — равновесные линейные концентрации для вытеснителя.

Необходимым и достаточным условием осуществления режима вытеснительной динамики сорбции является: 1) нелинейность изотерм сорбции вытесняемого вещества и вытеснителя, 2) распределительное отношение вытеснителя должно быть больше распределительного отношения вытесняемого вещества, т. е. $h_d > h$. Процесс вытеснительной динамики сорбции имеет две стадии: переходную, на которой происходит переформирование зоны вытесняемого вещества, и стационарную, на которой фронт переформированной зоны вытесняемого вещества движется со скоростью фронта вытеснителя. Переходная стадия изучена недостаточно. На переходной стадии формируется новая зона с новой концентрацией вытесняемого вещества n' .

На рис. 1 представлены возможные комбинации изотерм сорбции вытесняемого вещества и вытеснителя d . Стрелками обозначено направление мгновенного изменения концентрации вытесняемого вещества при переходе на режим вытеснения. Из рассмотрения всех случаев, представленных на рис. 1, можно сформулировать следующую закономерность: при выпуклой изотерме сорбции вытесняемого вещества в процессе вытеснения происходит концентрирование этого вещества ($n' > n_0$), а при вогнутой изотерме — разбавление ($n' < n_0$) независимо от вида изотермы сорбции вытеснителя. Условие $h_d > h$ эквивалентно тому, что на переходной стадии вытеснительной динамики сорбции скорость движения фронта вытеснителя должна быть больше скорости движения переднего фронта вытесняемого вещества $v_d > v$.

Процесс переформирования зоны вытесняемого вещества для случая $n' > n_0$ (выпуклая изотерма вытесняемого вещества) схематически показана на рис. 2I. С момента начала вытеснения образуется переходная зона, фронт которой будет перемещаться со скоростью v' , так что $v' > v_d > v$. Формирующаяся зона с концентрацией n' будет расширяться, а первичная зона с концентрацией n_0 — сокращаться, и в определенный момент времени она исчезнет. С этого момента начнется вторая, стационарная стадия вытеснительной динамики сорбции. Передний фронт переформированной зоны мгновенно изменяет скорость с v' на v_d . Расчет переходной скорости v' произведен на основании закона сохранения массы вытесняемого вещества и соотношения $n'/N' = n_d^0/N_d^0$. Получено

$$v' = u(n' - n_0) / [(n' - n_0) + (N' - N_0)], \quad (3)$$

где u — линейная скорость потока в колонке.

Ширина первичной зоны уменьшается со скоростью $v' - v$, поэтому первичная зона исчезнет в момент времени

$$t = x_0 / (v' - v), \quad (4)$$

или

$$t = t_0 [(v' / v) - 1]^{-1}, \quad (5)$$

где $t_0 = x_0 / v$ — время образования первичной зоны ($u = \text{const}$). При

Рис. 1. Графическое определение концентрации вытесняемого вещества в зависимости от комбинирования изотерм сорбции вытеснителя (d) и вытесняемого вещества: $a, б$ — комбинирование выпуклых изотерм, $в, г$ — вогнутых изотерм, $д, е$ — выпуклых и вогнутых изотерм

вогнутой изотерме сорбции вытесняемого вещества ($n' < n_0$) новая зона по закону сохранения массы должна быть шире исходной. С другой стороны, $v_d > v$, и поэтому новая зона с концентрацией n' может возникнуть только впереди первичной зоны (рис. 2II). Используя также закон сохранения массы вытесняемого вещества, получим следующее выражение для искомой переходной скорости v' :

$$v' = v + (v_d - v) (v_d / v) (n_0 / n'), \quad (6)$$

или после преобразований

$$v' = u \{ n_0 / (n_0 + N_0) + [n_d^0 (n_0 + N_0) / (n_d^0 + N_d^0) - n_0] / (n' + N') \}. \quad (7)$$

Ширина первичной зоны уменьшается со скоростью $v_d - v$, и время переходной стадии будет:

$$t = t_0 [(v_d / v) - 1]^{-1}. \quad (8)$$

С момента исчезновения первичной зоны передний фронт новой зоны должен мгновенно изменить скорость с v' на v_d , и далее начнется стационарная стадия вытеснения.

Представленная идеальная модель дает предельные, а следовательно, и фундаментальные закономерности вытеснительной динамики сорбции. Далее уже нетрудно ввести учет факторов размытия фронтов.

В качестве примера рассмотрим случай вытеснительной динамики сорбции при выпуклой изотерме сорбции вытесняемого компонента ($n' > n_0$).

В этом случае размытый фронт первичной зоны должен быть стационарным. В общем виде этот фронт описывается следующим уравнением ^(1, 2):

$$x = vt + z(n), \quad (9)$$

где $z(n)$ — функция, через которую могут быть учтены любые факторы размытия фронта (квазидиффузионные, кинетические). Во фронте новой, формирующейся зоны происходит массообмен по типу самообмена (или изотопного обмена). Динамика сорбции при таком самообмене соответ-

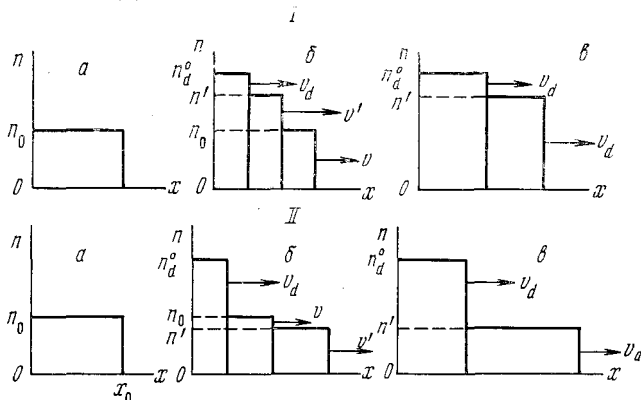


Рис. 2. Переформирование зоны вытесняемого вещества, сорбирующегося по типу выпуклой (I) и вогнутой (II) изотерм. а — первичная зона, б — стадия переформирования, в — стационарная стадия

ствует режиму динамики сорбции при линейной изотерме (размытие фронта по закону корня квадратного из времени) ^(1, 2). Распределение концентрации в таком фронте приближенно описывается уравнением

$$x = v't \pm 2w(n)\sqrt{Ht}, \quad (10)$$

где w — аргумент функции Крампа для заданной концентрации вещества, H — феноменологический параметр, через который могут быть учтены любые факторы размытия фронта ⁽¹⁻³⁾.

Если задать фиксированную концентрационную точку на стационарном фронте n_i , близкую к n_0 , и соответственно фиксированную точку на фронте формирующейся зоны n_i' , близкую к n' , то координаты этих точек, согласно (9) и (10), будут перемещаться согласно уравнениям:

$$x(n_i) = v(t_0 + t) + z(n_i), \quad (11)$$

$$x(n_i') = v't - 2w(n_i')\sqrt{Ht}. \quad (12)$$

Момент окончания переформирования первичной зоны вытесняемого вещества можно определить из следующего очевидного условия: $x(n_i) = x(n_i')$, или в результате приравнивания правых частей (11) и (12) получим квадратное уравнение, решение которого дает искомый момент времени

$$t = \left[\frac{w\sqrt{H} \pm \sqrt{w^2H + (v' - v)(vt_0 + z)}}{v' - v} \right]^2. \quad (13)$$

Легко проверить, что в пределе при отсутствии факторов размытия ($z = 0$ и $H = 0$) из (13) получим (4).

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
30 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, «Наука», 1964. ² V. V. Rachinskii, The General Theory of Sorption Dynamics and Chromatography. Consultants Bureau, N. Y., 1965. ³ В. В. Рачинский, С. М. Рустамов, ЖФХ, 38, № 3, 664 (1964).