МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 2 • 1985

УДК 532.72

# К ТЕОРИИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ ПРИ БОЛЬШИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

КАЛИНИЧЕВ А. И.

Проанализированы инвариантные решения системы квазилинейных уравнений материального баланса, описывающие движение сорбционных ударных и размывающихся волн концентрации через пористую среду, когда скорость потока переменна (зависит от концентраций компонентов смеси жидкостей или газов), и показано, что при линейных изотермах сорбции задача формально сводится к решенной ранее для многокомпонентной системы при постоянной скорости потока и лэнгмюровских изотермах смеси. При наличии дисперсионных факторов и для линейных изотерм сорбции получены решения, описывающие распределения концентраций компонентов в режиме бегущей сорбционной волны.

Система уравнений материального баланса, описывающая движение сорбирующихся компонентов в пористой среде при постоянной температуре и переменной скорости потока $u$, имеет вид [1]

$$\frac{\partial a_m}{\partial t}+\frac{\partial c_m}{\partial t}+\frac{\partial (uc_m)}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_m(u)\frac{\partial c_m}{\partial x}\right) \tag{1}$$

$$\sum_{m=1}^{n} c_m=c_0=\text{const} \tag{2}$$

Здесь $c_m$, $a_m$ — концентрации компонентов в подвижной и неподвижной фазах соответственно, отнесенные к единице объема подвижной фазы, $D_m$ — коэффициент продольной диффузии. При повышенных значениях концентраций компонентов смеси скорость потока не будет сохраняться постоянной [1]. Соотношение (2) представляет собой условие несжимаемости жидкости, когда соблюдается постоянство суммарной концентрации компонентов.

Кинетика массообмена в сорбент описывается приближенными модельными уравнениями [2, 3] для внутридиффузионной или внешнедиффузионной стадий

$$\frac{\partial a_m}{\partial t}=\beta_m(f_m-a_m),\qquad f_m=f_m(c_1,\ldots,c_n) \tag{3}$$

$$\frac{\partial a_m}{\partial t}=\zeta_m(c_m-\varphi_m),\qquad \varphi_m=f_m^{-1} \tag{4}$$

В дальнейшем для уравнений изотерм сорбции используются соотношения

$$f_m=b_mc_m \tag{5}$$

В идеальном случае отсутствия дисперсионных факторов — продольной диффузии ($D_m=0$) и кинетического торможения ($1/\beta_m=0$) — система уравнений (1)—(4) переходит в квазилинейную систему уравнений, рассмотренную в [4]

$$\frac{\partial a_m}{\partial t}+\frac{\partial c_m}{\partial t}+\frac{\partial (uc_m)}{\partial x}=0, \qquad \frac{\partial R}{\partial t}+\frac{\partial (uc_0)}{\partial x}=0, \qquad R=\sum_{m=1}^{n} f_m \tag{6}$$

В [4] проанализированы условия реализации ударных волн («условия выпуклости») для системы (6) и показано, что для линейных изотерм (5) возможно решение задачи распада начального разрыва (задачи Римана) с помощью инвариантов Римана $\mu$, которые сохраняются для инвариантных решений типа ударных и размывающихся волн. Цель первой части статьи — показать, что в случае линейных изотерм (5) решение задачи Римана для системы (6) формально сводится к решениям, полученным в [1, 5, 6] и описывающим концентрационные ударные и размывающиеся волны в многокомпонентной системе при постоянной скорости потока для лэнгмюровских изотерм сорбции смеси. Для доказательства используем фундаментальное дифференциальное уравнение задачи Римана [6, 7] для системы (5), (6)

$$\lambda=\frac{dx}{dt}=\frac{d(uc_0)}{dR}=\frac{d(uv_m)/dR}{(1+b_m)dv_m/dR}, \qquad v_m\equiv(b_m-b_n)c_m, \qquad m=1,\ldots,s \tag{7}$$

Наличие связи (2) определяет лишь $s=n-1$ независимых функций $c_m$ (или $v_m$), поэтому одна из функций ($c_n$) исключена из уравнений. Решение уравнений (7) дает однопараметрическое семейство $c_m(\mu)$, т. е. кривую $G$ в $s$-мерном пространстве концентраций с параметром, изменяющимся вдоль этой кривой.

Проводя тождественные преобразования в (7) и дифференцируя полученное равенство (8) один раз по $R$, имеем

$$\mu\equiv\frac{u}{\lambda}=1+b_m-\frac{v_m/c_0}{dv_m/dR}=1+b_j-\frac{v_j/c_0}{dv_j/dR}, \qquad 1\leq m, \qquad j\leq s \tag{8}$$

$$\frac{d^2v_m}{dR^2}\left[\frac{1}{v_m}\left(\frac{dv_m}{dR}\right)^2\right]^{-1}=\frac{d^2v_j}{dR^2}\left[\frac{1}{v_j}\left(\frac{dv_j}{dR}\right)^2\right]^{-1}=$$

$$=\sum_{m=1}^{s}\frac{d^2v_m}{dR^2}\left[\sum_{m=1}^{s}\frac{1}{v_m}\left(\frac{dv_m}{dR}\right)^2\right]^{-1} \tag{9}$$

Нумеруем компоненты в порядке уменьшения сродства к сорбенту, т. е.

$$b_1>b_2>\ldots>b_m\ldots>b_s>b_n \tag{10}$$

и, значит, $v_m>0$ (7). Дифференцируя выражение для $R$ с учетом (5), получим

$$\sum_{m=1}^{s}\frac{d^2v_m}{dR^2}=0 \tag{11}$$

Тогда при $v_m>0$ из (9) имеем

$$\frac{d^2v_m}{dR^2}=0, \qquad v_m-v_m^{\circ}=J_m(R-R^{\circ}) \tag{12}$$

где $v_m^0$, $R^0$, $J_m$ — постоянные интегрирования. Система уравнений (12) описывает в $s$-мерном пространстве концентраций прямую линию $G$, проходящую через фиксированную точку $\{v_m^0\}$.

Подставив (12) в (8), получим

$$\mu=1+b_m-\frac{v_m}{J_m c_0}=H_m-R=1+b_j-\frac{v_j}{J_j c_0}=H_j-R, \qquad 1\leqslant m, \quad j\leqslant s \tag{13}$$

$$H=H_m=1+b_m-\frac{v_m{}^\circ}{J_m c_0}+\frac{R^\circ}{c_0}=H_j=1+b_j-\frac{v_j{}^\circ}{J_j c_0}+\frac{R^\circ}{c_0} \tag{14}$$

Постоянная $H$ может быть выражена через параметр $J_m$ из (13) в виде

$$H=b_n+\sum_{m=1}^{s} b_m J_m \tag{15}$$

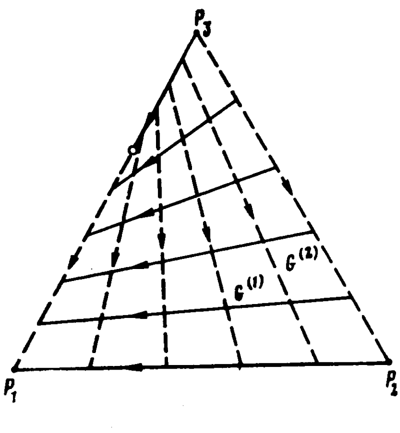
Выражая из (13) параметр $J_m$ через $\mu$, подставляя в соотношение (12) и производя суммирование по $m$ от 1 до $s$, получим характеристическое уравнение

$$\sum_{m=1}^{s} J_m=\sum_{m=1}^{s}\frac{v_m}{1+b_m-\mu}=1, \qquad J_m=\frac{v_m}{1+b_m-\mu} \tag{16}$$

Подставляя (12) в (7) и интегрируя обыкновенное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, получим

$$uc_0=\frac{L}{H-R}=\frac{L}{\mu} \tag{17}$$

где $L$ — постоянная интегрирования, которая определяется из начальных условий. Соотношение (17) показывает, каким образом скорость потока зависит от концентраций компонентов смеси. С учетом этого соотношения система уравнений (5), (6) и характеристическое уравнение (16) формально совпадают с соответствующими уравнениями многокомпонентной динамики сорбции при постоянной скорости потока для лэнгмюровских изотерм сорбции смеси [1, 5, 6]. При условии (10) характеристическое уравнение (16) имеет $s$ корней $\mu_{(k)}$ ($k=1, 2,\ldots, s$) и система является гиперболической в узком смысле. Вдоль характеристики $k$-го рода, соответствующей размывающейся или ударной волне $k$-го рода, изменяется инвариант $\mu_{(k)}$ и сохраняются постоянными инварианты Римана $\mu_{(m)}$ ($m\neq k$) и вектор-инварианты Римана $\{J_m{}^k\}$. Годограф для случая трех $c_m$ ($m=1, 2, 3$) изображен на фигуре. Условие связи (2) сводит трехмерное пространство концентраций $\{c_m\}$ к плоскости $P_1P_2P_3$ ($c_m(P_m)=c_0$). Ударная волна $k$-го рода реализуется, если изменение концентраций в композиционном пространстве происходит в направлении навстречу стрелкам, изображенным на фигуре и показывающим направление возрастания характеристической скорости $\lambda_{(k)}$, т. е. если инвариант $1/\mu_{(k)}$ уменьшается вдоль $k$-волны. Размывающаяся $k$-волна реализуется, если изменение концентраций происходит в направлении, совпадающем со стрелками на фигуре, т. е. если инвариант $1/\mu_{(k)}$ увеличивается вдоль $k$-волны. Скорости ударной или размывающейся $k$-волны определяются величиной инвариантов согласно соотношениям в [1].



Наличие размывающих факторов $D_m \neq 0$ или $1/\beta_m \neq 0$ приводит к появлению у ударных волн конечной ширины и для $k$-волны наступает стационарный режим бегущей волны, когда она движется с постоянной скоростью $w_k$, а решение $c_m$ зависит лишь от одной переменной $z = x - w_k t$.

Для получения решений $c_m(z)$ в случае линейных изотерм (5) перейдем в уравнениях (1), (3), (4) в подвижную систему координат, используя краевые условия (18) слева и справа от $k$-волны

$$z \to -\infty, \quad c_m \to c_m^k, \quad a_m \to a_m^k = b_m c_m^k, \quad u \to u^k \tag{18}$$

$$z \to \infty, \quad c_m \to c_m^{k+1}, \quad a_m \to a_m^{k+1} = b_m c_m^{k+1}, \quad u \to u^{k+1}, \quad \frac{da_m}{dz}; \quad \frac{dc_m}{dz} \to 0$$

$$-w_k (a_m - a_m^k + c_m - c_m^k) + u c_m - u^k c_m^k = D_m \frac{dc_m}{dz} \tag{19}$$

$$-w_k \frac{da_m}{dz} = \beta_m (b_m c_m - a_m), \qquad -w_k \frac{da_m}{dz} = \zeta_m \left( c_m - \frac{a_m}{b_m} \right) \tag{20}$$

Скорость бегущей волны $w_k$ определяется при использовании в (19) граничных условий (18) справа от волны $(z \to \infty)$

$$-w_k (a_m^{k+1} - a_m^k + c_m^{k+1} - c_m^k) + u^{k+1} c_m^{k+1} - u^k c_m^k = 0 \tag{21}$$

Рассмотрим стационарный режим движения волны в равновесной динамике ($\beta_m \to \infty$, $a_m = b_m c_m$) при $D_1 = \ldots = D_n \equiv D$. В этом случае можно получить аналитическое решение, описывающее стационарные фронты концентраций в $k$-волне. Вначале, сложив уравнения (19) по $m$ от 1 до $s$, имеем

$$-w_k (R - R^k) + (u - u^k) c_0 = 0, \qquad R^k = \sum_{m=1}^{s} a_m^k \tag{22}$$

Разделив $m$-е уравнение на $j$-е, используя для $w_k$ соотношения (21), (22), получим

$$\frac{dc_m}{dc_j} = \frac{U_m^k}{U_j^k}, \qquad U_i^k \equiv (c_i - c_i^k) \left[ u - u^{k+1} + \frac{c_i^k w_k}{c_0} \left( \frac{R - R^k}{c_i - c_i^k} - \frac{R^{k+1} - R^k}{c_i^{k+1} - c_i^k} \right) \right] \tag{23}$$

Соотношение

$$c_m - c_m^k = A_m^k (R - R^k), \qquad A_m^k = \frac{c_m^{k+1} - c_m^k}{R^{k+1} - R^k}, \qquad 1 \leqslant m \leqslant s \tag{24}$$

обращает уравнение (23) в тождество и, значит, является решением этого уравнения. Чтобы найти распределения концентраций в стационарной $k$-волне, подставим (24), (22) в (19)

$$D A_m^k \frac{dR}{dz} = D \frac{dc_m}{dz} = (c_m - c_m^k)(u - u^{k+1}) = \frac{A_m^k w_k}{c_0} (R - R^k)(R - R^{k+1}) \tag{25}$$

Интегрируя (25), получим

$$\ln|S| - \ln|1 - S| = \frac{R^k - R^{k+1}}{c_0 D} w_k z, \qquad S \equiv \frac{R - R^k}{R^{k+1} - R^k} \tag{26}$$

Постоянная интегрирования в (26) определена из условия, в котором волновое решение асимптотически удовлетворяет краевым условиям (18), или из эквивалентного условия, что центр тяжести сорбционных фронтов имеет в подвижной системе координату $z = 0$.

Рассмотрим решения $c_m(z)$ в стационарной $k$-волне при $D_m=0$ в случае неравновесной динамики при $\beta_1=\ldots=\beta_n=\beta$. По аналогии с выводом соотношения (26) подставляя уравнение (19) в (20) и проводя тождественные преобразования с использованием соотношений (21), (22), получим после интегрирования

$$(u^k-w_k)\ln|S|+(w_k-u^{k+1})\ln|1-S|=\frac{\beta}{c_0}(R^k-R^{k+1})z+u^{k+1}-u^k \qquad (27)$$

В пространстве $\{a_m\}$ изменения концентраций в волне (27) описываются соотношением

$$a_m-a_m{}^k=B_m{}^k(R-R^k),\quad B_m{}^k=(a_m^{k+1}-a_m{}^k)/(R^{k+1}-R^k) \qquad (28)$$

Сравнение соотношений (12) и (24), (28) показывает, что изменение концентраций в стационарной $k$-волне при равных дисперсионных факторах для каждого компонента проходит в концентрационном пространстве вдоль тех же прямых линий $G$ (12) (фигура), что и в отсутствие размывающих факторов.

Для второго типа уравнений кинетики в (20) рассмотрение стационарных решений сводится к (27) заменой $\zeta_1/b_1=\ldots\zeta_m/b_m=\ldots\zeta_n/b_n=\beta$.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Helfferich F., Klein G.* Multicomponent chromatography. N. Y.: Dekker, 1970. 419 p.
2. *Glueckauf F.* Theory of chromatography.– Trans. Farad. Soc., 1955, v. 51, pt 11, № 395, p. 1540–1551.
3. *Перри Дж. Г.* Справочник инженера-химика. Т. 1. Л.: Химия, 1969. 639 с.
4. *Цабек Л. К.* Динамика сорбции в изотермическом и неизотермическом случаях при больших значениях концентраций компонентов смеси.– Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 9, с. 2180–2202.
5. *Кузнецов Н. Н.* Некоторые математические задачи хроматографии.– В сб.: Вычисл. методы и программирование. Вып. 6. М.: Изд-во МГУ, 1967, с. 242–258.
6. *Rhee H.-K., Aris R., Amundson N. R.* On the theory of multicomponent chromatography.– Phyl. Trans. Roy. Soc. London, 1970, v. 267A, № 1182, p. 419–455.
7. *Рождественский Б. Л., Яненко Н. Н.* Системы квазилинейных уравнений и их приложение к газовой динамике. М.: Наука, 1968. 592 с.


Москва

Поступила в редакцию
27.II.1984