

УДК 543.544

Математическая модель установления равновесия в распределительных системах.
Андреев В.П., Брезгун А.А., Павленко И.В.//Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологии. Л.: Наука, 1988, с.11.

Рассмотрена задача о диффузионном перераспределении вещества (частиц) в плоских слоях конечной толщины двух несмешивающихся жидкостей от произвольных начальных концентраций до установления равновесия. Получены выражения для концентраций в обеих фазах как функций координаты и времени. Описан процесс массопереноса и проанализирована зависимость его скорости от исходных параметров. Лит. - 3 назв., ил. - 5.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В современных биологических исследованиях, биотехнологических процессах, аналитической химии значительная роль отводится методам фракционирования. Первостепенное значение имеют мягкие, не оказывающие деструктурирующего действия на лабильные объекты, и вместе с тем высокоэффективные методы фракционирования, чувствительные к тонким структурным, конформационным или поверхностным свойствам объектов. Этим требованиям отвечают распределительные методы, основанные на неравномерном распределении веществ между двумя несмешивающимися жидкостями — одноступенчатые (экстракция и распределение), многоступенчатые и непрерывные (экстракционная и распределительная хроматография). В настоящее время эти методы служат основой для создания как лабораторных аналитических и препаративных установок, так и высокоэкономичных технологических процессов.

Для выбора оптимальных параметров и режимов работы устройств необходимо изучение кинетики массообмена в двухфазной системе, так как скорость диффузии в ряде распределительных методов может оказаться лимитирующим фактором при их использовании.

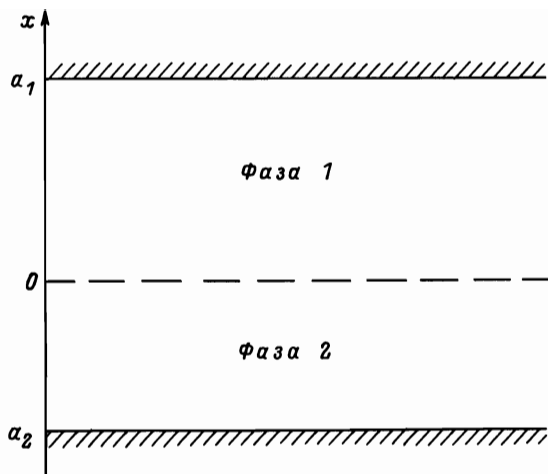
Обычно одну жидкую фазу рассматривают как диспергированную в другой в виде капель, вблизи поверхности которых господствующим механизмом массопереноса является молекулярная диффузия (диффузионный пограничный слой), а вдали от поверхности — конвекция.

Постановка задачи о диффузионном массопереносе в настоящей статье отличается от аналогичных ей [1, 2] граничными условиями. Наш выбор граничных условий был связан с тем, что в некоторых непрерывных распределительных методах (например, в противоточной распределительной хроматографии [3]) каждая фаза находится в виде слоев, капель или сегментов, имеющих в направлении, перпендикулярном направлению элюирования, размеры, сравнимые с поперечными размерами канала, при этом потоки жидкостей в перпендикулярном к межфазной границе направлении малы.

Исходя из сказанного, рассмотрена задача о нестационарной диффузии одинаковых молекул (частиц) в двух жидкостных слоях конечной толщины, продолжающейся до установления равновесия. Таким образом, вся элементарная обменная ячейка, ограниченная непроницаемыми стенками, рассматривается как принадлежащая диффузионному слою. Постоянство количества распределяемого вещества в рассматриваемой области и релаксационный характер процесса массопереноса позволяют, в частности, анализировать кинетику процесса в терминах, учитывающих степень удаленности системы от состояния равновесия, в том числе и при малых значениях времени оценивать скорость массопереноса как скорость приближения к равновесию.

При распределении многокомпонентной смеси рассматриваемая модель относится к каждому компоненту в отдельности. Предполагается, что концентрации достаточно малы, и тогда коэффициент распределения от них не зависит.

Задача представляет собой систему уравнений диффузии для каждой фазы с начальными и граничными условиями (рис.1).



$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad t > 0 \quad (1)$$

$$c_i = c_i^0, \quad t = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, \quad x = a_i \quad (3)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}, \quad x = 0 \quad (4)$$

$$c_1 = K c_2, \quad x = 0 \quad (5)$$

где c_i — концентрация некоторого вещества (частиц) в i -й фазе ($i = 1, 2$), D_i — коэффициент диффузии этого вещества в i -й фазе, K — коэффициент распределения.

Рис.1. Жидко-жидкостная распределительная система

ления.

Система (1) — (5) имеет единственное решение, которое можно получить с помощью интегрального преобразования Лапласа. Решение имеет вид

$$c_1 = K = \frac{c_1^0 a_1 - c_2^0 a_2}{K a_1 - a_2} + 4 \frac{K c_2^0 - c_1^0}{\tilde{K} + 1} x \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{1-\beta}{2} u_n \cos \frac{1+\beta}{2} (1 - \frac{x}{a_1}) u_n}{\beta x \cos \beta u_n + \cos u_n} \cdot \frac{e^{-u_n^2 t'}}{u_n} \quad (6)$$

$$c_2 = \frac{c_1^0 a_1 - c_2^0 a_2}{K a_1 - a_2} - 4 \frac{\tilde{K} c_2^0 - \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} c_1^0}{\tilde{K} + 1} x \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{1+\beta}{2} u_n \cos \frac{1-\beta}{2} (1 - \frac{x}{a_2}) u_n}{\beta x \cos \beta u_n + \cos u_n} \cdot \frac{e^{-u_n^2 t'}}{u_n} \quad (7)$$

Здесь $\tilde{K} \equiv K \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \geq 0$ представляет собой отношение фазовых сопротивлений массопереносу двух фаз;

$\kappa \equiv \frac{K-1}{K+1} \in [-1, 1]$ характеризует степень асимметричности двухфазной системы по отношению к фазовым сопротивлениям;

$\beta \equiv \left(\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} \right) / \left(\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} - \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} \right) \in (-1, 1)$ характеризует степень асимметричности системы по отношению к "диффузионным размерам" фаз, определяемым как $\frac{|a_i|}{\sqrt{D_i}}$ при $i = 1, 2$;

$t' \equiv t / \left(\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} - \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} \right)^2$ — безразмерное время;

($u_n = 1, 2, \dots$) — множество положительных корней уравнения

$$x \sin \beta u + \sin u = 0. \quad (8)$$

Заметим, что $u_n \in \left(-\frac{\pi}{2} + n\pi, \frac{\pi}{2} + n\pi \right)$.

Первые члены в правой части выражений (6), (7) — это равновесные концент-

рации c_i^∞

При анализе процесса массопереноса использованы результаты численного решения уравнения (8) и расчетов по формулам (6), (7) для множества частных случаев, один из которых представлен на рис.2, 3.

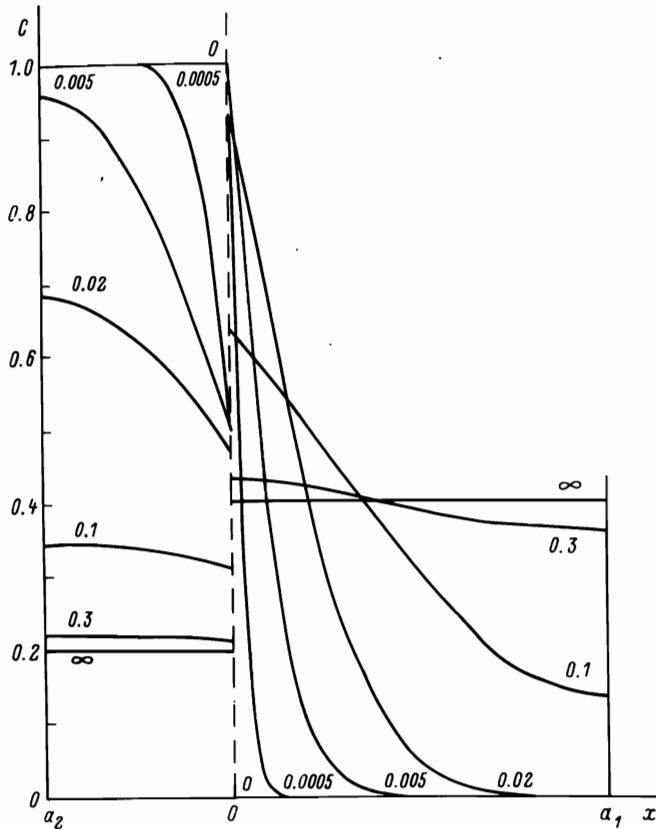


Рис.2. Зависимость концентрации от координаты x в разные моменты времени t .

$$\left| \frac{a_1}{a_2} \right| = 2; \quad \frac{D_1}{D_2} = 0,25; \quad K = 2$$

за экстракта имеет меньший "диффузионный размер", то $c_i(t, 0)$ растут, а если фаза рафината имеет меньший "размер", то $c_i(t, 0)$ уменьшаются.

В приграничной области большей по "диффузионному размеру" фазы концентрации проходят свои экстремальные значения (максимальные в экстракте, минимальные в рафинате). Таким образом, в этой фазе, начиная со второй стадии процесса, концентрации изменяются в расширяющейся приграничной области в одном направлении, а в сужающейся пристеночной – в противоположном.

В фазе меньшего "диффузионного размера" концентрации меняются всюду монотонно.

Третья стадия. Когда становится заметно влияние обеих ограничивающих фаз стенок, концентрации и на межфазной границе, и во всех других точках экспоненциально стремятся к конечным равновесным значениям c_1^∞ в фазе 1 и c_2^∞ в фазе 2. Время релаксации процесса τ определяется показателем экспоненты в первых членах рядов в (6) или (7). $\tau = (\delta/\omega)^2$, где $\delta = \frac{a_1}{\sqrt{D_1}} - \frac{a_2}{\sqrt{D_2}}$ – "полный диффузионный размер" системы, от которого прежде всего и зависит время релакса-

В процессе массопереноса можно условно выделить три стадии.

Первая стадия. На границе раздела фаз мгновенно устанавливаются определенные значения концентраций:

$$c_1 = \frac{\tilde{K}c_1^0 + Kc_2^0}{\tilde{K} + 1},$$

$$c_2 = \frac{\tilde{K}c_1^0 + Kc_2^0}{K(\tilde{K} + 1)}, \quad (9)$$

которые практически не меняются до тех пор, пока не начнет заметно сказываться присутствие одной из стенок (той, до которой меньше "диффузионное расстояние"). По обе стороны от границы расширяется зона, в которой концентрации стремятся приблизиться к значениям (9).

Вторая стадия. Влияние ближайшей по "диффузионному расстоянию" стенки проявляется в том, что концентрации у межфазной границы начинают изменяться. Если фаза

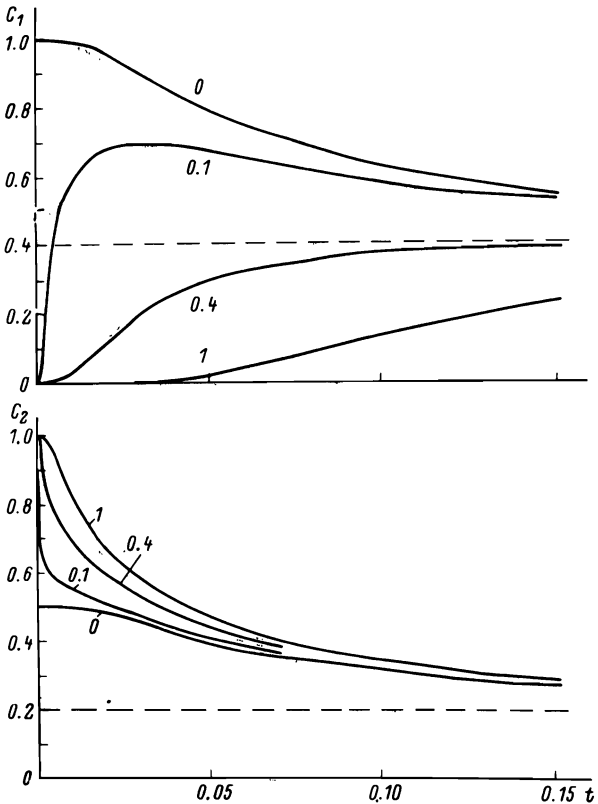


Рис.3. Зависимость концентрации от времени для разных значений координаты x/a_i ; $x \left| \frac{a_1}{a_2} \right| = 2$; $\frac{D_1}{D_2} = 0,25$; $K = 2$

от времени, в которую входит множителем "концентрационная движущая сила" $(c_1^0 - Kc_2^0)$. Однако если оставшемуся после ее выделения функцию от времени рассматривать как коэффициент массоотдачи, то придется считать, что с установлением равновесия массоперенос прекращается не потому, что исчезает его движущая сила, его причина, а потому, что стремится к нулю коэффициент массоотдачи, т.е. неограниченно растет сопротивление массопереносу.

Поскольку практический интерес представляет не только скорость релаксации на завершающей стадии процесса, рассмотрим подробнее кинетику процесса.

В качестве критерия приближения к равновесию используем функцию $Q(t')$ - количество вещества (частиц), перешедшее к моменту t' межфазную границу, отнесенное к полному количеству, при переносе которого достигается равновесие

$$Q(t') = \frac{\int_0^{a_1'} (c_1 - c_1^0) dx}{\int_0^{a_1'} (c_1^\infty - c_1^0) dx} \quad (10)$$

Из выражения (6) находим

$$Q(x'; \beta, x) = 1 - 4 \frac{1 + \beta x}{1 - \beta^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos u_n - \cos \beta u_n}{\cos u_n + \beta x \cos \beta u_n} \cdot \frac{e^{-u_n^2 t'}}{u_n^2} \quad (11)$$

ции. При $\beta = const$ α может меняться в пределах одного порядка (на более, чем в 9 раз) в зависимости от других параметров, так как $u_n \in (\pi/2, 3\pi/2)$.

Особо выделяется случай, когда "диффузионные размеры" фаз равны. При этом на границе сразу же устанавливаются равновесные концентрации, а в остальных точках концентрации монотонно приближаются к равновесным.

Проводимый здесь способ рассмотрения не использует так называемый квазистационарный метод решения задач нестационарной диффузии [1], состоящий в том, что плотность потока вещества представляется произведением двух сомножителей: постоянной концентрационной движущей силы и нестационарного коэффициента массоотдачи. Ограниченность этих условных представлений ярко проявляется, когда процесс массопереноса рассматривается как релаксационный. Из выражения (6) легко получить зависимость плотности потока вещества через межфазную границу

Функция $Q(t')$ монотонно возрастает от нуля при $t'=0$ до единицы при $t' \rightarrow \infty$. Характер этого возрастания зависит только от безразмерных параметров β и κ , при постоянстве которых возможно только изменение масштаба по оси времени. От начальных концентраций $Q(t')$ вообще не зависит.

Будем считать, что $\theta = const$ и обсудим влияние параметров β и κ .

Из выражения (II) следует, что $Q(t'; -\beta, -\kappa) = Q(t'; \beta, \kappa)$.

При равенстве "диффузионных размеров" фаз ($\beta=0$) $u_n = n\pi$ и

$$Q(t'; 0, \kappa) = 1 - \frac{\delta}{\kappa^2} \sum_{n=1/2}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \kappa^2 t'}}{n^2}. \quad (12)$$

Релаксационная кривая (12) не зависит от κ , а значит и от K .

В общем случае ход кривой $Q(t')$ при малых t' и при больших t' определяется разными величинами. При промежуточных значениях накладываются оба фактора. Это приводит к тому, что две релаксационные кривые $Q(t'; \beta_1, \kappa_1)$ и $Q(t'; \beta_2, \kappa_2)$ могут пересекаться один раз или не пересекаться ни разу. Практически пересечение релаксационных кривых означает, что при сравнении двух систем A и B возможно, например, следующее: 90 % вещества (от общего переносимого количества) перейдет в другую фазу раньше в системе A , а 99 % - раньше в системе B ; "грубо" равновесие устанавливается раньше в системе A , а "тонко" - в системе B . Поэтому нужно отдельно рассматривать скорость процесса на начальной и конечной стадиях.

При $t' \rightarrow \infty$ скорость релаксации определяется величиной u_1 , она максимальна при $u_1 = 3\pi/2$ и минимальна при $u_1 = \pi/2$.

$$u_1 = 3\pi/2 \quad \text{при} \quad \kappa = -1, \quad \beta = -\frac{1}{3} \quad \text{или} \quad \kappa = 1, \quad \beta = \frac{1}{3}.$$

Оба случая соответствуют полному извлечению в фазу экстракта, "диффузионный размер" которой вдвое больше, чем у рафината.

Вообще при любом $\kappa = const > 0$ условный максимум u_1 достигается в промежутке $\beta \in [\frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$. (Если $\kappa < 0$, то $\beta_{max} \in [-\frac{1}{2}, -\frac{1}{3}]$). Величина $u_1 \rightarrow \pi/2$ при $\kappa \rightarrow -1, \beta \rightarrow 1$ или $\kappa \rightarrow 1, \beta \rightarrow -1$, что соответствует полному экстрагированию в тонкий слой из несоизмеримо "большого" рафината.

При $t' \rightarrow 0$ можно считать фазы полубесконечными. Тогда

$$Q(t') = 4 \frac{1 + \beta \kappa}{1 - \beta^2} \sqrt{\frac{t'}{\kappa}}. \quad (13)$$

Скорость процесса можно характеризовать коэффициентом $\alpha = (1 + \beta \kappa) / (1 - \beta^2)$, она максимальна при $\alpha \rightarrow \infty$ и минимальна при $\alpha \rightarrow \frac{1}{2}$.

Зависимости u_1 и α от β и κ проиллюстрированы на рис.4, где показаны линии $u_1 = const$, и на рис.5, где показаны линии $\alpha = const$.

При $\beta = const$ зависимости $u_1(\kappa)$, и $\alpha(\kappa)$ монотонны, так что кривые $Q(t'; \beta, \kappa_1)$ и $Q(t'; \beta, \kappa_2)$ не пересекаются. Сказанное выше позволяет сформулировать вывод, касающийся всех стадий процесса: установление равновесия идет тем быстрее, чем меньше отношение равновесной концентрации в фазе с меньшим "диффузионным размером" к равновесной концентрации в фазе с большим "диффузионным размером" (это отношение равно либо K , либо K^{-1}), а при равенстве "диффузионных размеров" скорость релаксации от K не зависит (кривая (12)).

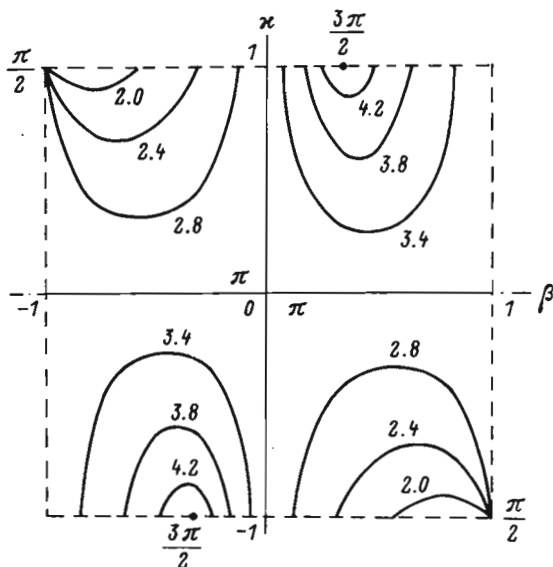


Рис.4. Зависимость скорости релаксации при больших временах от соотношения "диффузионных размеров" фаз и фазовых сопротивлений массопереносу

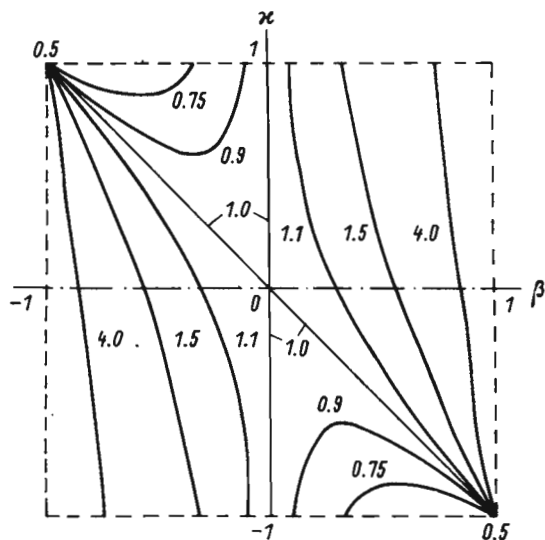


Рис.5. Зависимость скорости массопереноса при малых временах от соотношения "диффузионных размеров" фаз и фазовых сопротивлений массопереносу

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы жидкостной экстракции/Под ред.Г.А.Ягодина. - М.: Химия, 1981.
2. Протодяконов И.О., Ульянов С.В. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость - жидкость. - Л.:Наука, 1986.
3. Ито У. // Anal. Chem., 1984, V.58, N4, p. 534-554.