



УДК 541

О задачах динамики сорбции и десорбции и теореме соответствия

Золотарев П.П.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 23.03.2010 г.

Аннотация

В рамках широко распространенной модели равновесной динамики сорбции (десорбции) с учётом продольной диффузии обсуждаются задачи фронтальной динамики сорбции (десорбции) и так называемая “теорема соответствия”. Показано, что эта теорема имеет важное значение при решении указанных задач для нелинейных изотерм сорбции.

Ключевые слова: теорема соответствия, динамика сорбции и десорбции, изотермы соответствия.

Problems of frontal dynamics of sorption (desorption) and the “theorem of correspondence” in the model of equilibrium dynamics with longitudinal diffusion are discussed. It has been showed that this theorem have importance for these problems in case of nonlinear sorption isotherms.

Key words: theorem of correspondence, sorption and desorption dynamics, isotherm of correspondence

Введение

Одной из самых распространённых приближённых моделей динамики сорбции, которая применяется, в частности, в хроматографии, является модель равновесной динамики сорбции с учетом продольной диффузии. В этой модели размывающие эффекты (как кинетические, так и диффузионные) учитываются в эффективном коэффициенте продольной диффузии D [1 – 4].

В данной работе в рамках указанной модели обсуждаются задачи фронтальной динамики сорбции и десорбции. Более подробно, нежели ранее [5], рассматривается так называемая “теорема соответствия”, которая для обсуждаемой модели имеет существенное значение. Благодаря этой теореме, зная решение задачи динамики сорбции, можно сразу получить решение задачи динамики десорбции для некоторой другой изотермы – “изотермы соответствия”, и наоборот. Приводятся примеры “изотерм соответствия”, подробно обсуждаются их свойства. Показано, что важное значение имеют классы нелинейных изотерм сорбции, для которых “изотермы соответствия” также принадлежат этому же классу.

Процесс фронтальной равновесной динамики сорбции с учетом продольной диффузии в длинном слое зерен сорбента может быть описан [1 – 4] следующими уравнениями и условиями:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a = f(c), \quad 0 \leq x < \infty$$

$$c(0, t) = c_0; \quad c(x, 0) = a(x, 0) = c(\infty, t) = a(\infty, t) = 0 \quad (1)$$

Здесь c и a – концентрации сорбтива в подвижной и неподвижной фазах (в единицах массы на единицу объема слоя), u – средняя скорость потока, $a = f(c)$ – изотерма сорбции, D – эффективный коэффициент продольной диффузии [1–4].

Введём новые зависимые переменные

$$a^1 = a_0 - a, \quad c^1 = c_0 - c \quad (2)$$

Подстановка (2) в (1) даёт:

$$\frac{\partial a^1}{\partial t} + \frac{\partial c^1}{\partial t} + u \frac{\partial c^1}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c^1}{\partial x^2}, \quad a^1 = \psi(c^1), \quad \psi(c^1) = a_0 - f(c_0 - c^1)$$

$$c^1(0, t) = 0, \quad c^1(x, 0) = c^1(\infty, t) = c_0, \quad a^1(x, 0) = a^1(\infty, t) = a_0 = f(c_0). \quad (3)$$

Таким образом, при введении новых зависимых переменных c^1 , a^1 задача фронтальной динамики сорбции (1) переходит в задачу фронтальной равновесной динамики десорбции (3), но для другой изотермы $a^1 = \psi(c^1)$:

$$a^1 = \psi(c^1), \quad \psi(c^1) = a_0 - f(c_0 - c^1). \quad (4)$$

Следуя работе [5], будем называть последнюю изотерму “изотермой соответствия”.

Используя формулу (4), нетрудно получить такие свойства “изотермы соответствия” (некоторые из которых уже приводились в [5]):

$$\begin{aligned} \psi(0) = 0, \quad \psi(c_0) = a_0, \quad \psi^{(1)}(c^1) = f^{(1)}(c_0 - c^1), \quad \psi^{(1)}(0) = f^{(1)}(c_0), \\ \psi^{(1)}(c_0) = f^{(1)}(0) \\ \psi^{(11)}(c^1) = -f^{(11)}(c_0 - c^1), \quad \psi^{(11)}(0) = -f^{(11)}(c_0), \\ \psi^{(11)}(c_0) = -f^{(11)}(0). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь обозначено:

$$\psi^{(1)} = d\psi/dc^1, \quad \psi^{(11)} = d^2\psi/d(c^1)^2, \quad f^{(1)} = df/dc, \quad f^{(11)} = d^2f/dc^2.$$

Из соотношений (4) и (5) следует, в частности, что изотерма $a^1 = \psi(c^1)$, как и изотерма $a = f(c)$, проходит через точки (0, 0) и (c_0, a_0) , выпуклой изотерме $a = f(c)$ соответствует вогнутая изотерма $a^1 = \psi(c^1)$, и наоборот. Линейная изотерма $a = f(c)$ при преобразовании (2) опять переходит в линейную [5].

Практически важный класс изотерм [4] представляет кусочно-линейные (“ломанные”) изотермы сорбции. Для произвольной “ломаной” изотермы из двух звеньев

$$a = \gamma_1 c, \quad 0 \leq c \leq c^*; \quad a = \gamma_1 c^* + \gamma_2 (c - c^*), \quad c^* \leq c \leq c_0 \quad (6)$$

имеем [5] такую “изотерму соответствия”:

$$\begin{aligned} a^1 = \gamma_2 c^1, \quad 0 \leq c^1 \leq c^{*1}, \quad c^{*1} = c_0 - c^*, \\ a^1 = \gamma_2 c^{*1} + \gamma_1 (c^1 - c^{*1}), \quad c^{*1} \leq c^1 \leq c_0 \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь γ_1 и γ_2 – тангенсы углов наклона звеньев рассматриваемой “ломаной”

изотермы сорбции, c^* – концентрация излома. Если исходная “ломаная” изотерма (6) будет выпуклой ($\gamma_1 > \gamma_2$), то “изотерма соответствия” (7) будет вогнутой, и наоборот.

Примеры изотерм $a = f(c)$ и “изотерм соответствия” $a^1 = \psi(c^1)$ (как непрерывных, так и “ломаных”) представлены на рис. 1 работы [5] и в ряде других наших работ (например, [6]).

Отметим два класса изотерм: 1) изотермы ленгмюровского типа (выпуклые и вогнутые) и 2) так называемые “квадратичные” (выпуклые и вогнутые) изотермы. Покажем, что для них “изотермы соответствия” также принадлежат этому же классу.

Рассмотрим сначала класс изотерм ленгмюровского типа. Они могут быть записаны в виде

$$a = Bc/(1 + bc), \quad B > 0 \quad (8)$$

Здесь B и b – параметры изотермы. Изотерма (8) будет выпуклой при $b > 0$ и вогнутой для параметра $b < 0$.

После преобразования (2) изотерма (8) снова переходит в изотерму ленгмюровского типа:

$$a^1 = B_1c^1/(1 + b_1c^1) \quad (9)$$

При этом

$$B_1 = B/(1 + bc_0), \quad b_1 = -b/(1 + bc_0) \quad (10)$$

Из соотношений (8) – (10) следует, что выпуклой изотерме ленгмюровского типа (8) “соответствует” вогнутая изотерма того же типа (9), и наоборот. Нужно отметить, что для отрицательных значений параметра b накладывается ограничение в (8), (10): $|b|c_0 < 1$.

Обсудим теперь выпуклые и вогнутые изотермы “квадратичного” вида

$$a = \gamma c + kc^2, \quad \gamma > 0 \quad (11)$$

Здесь γ и k – параметры изотермы. Изотермы типа (11) будут выпуклыми при $k < 0$ и вогнутыми при $k > 0$.

Применяя к (11) преобразование (2), имеем

$$a^1 = \gamma_1c^1 + k_1(c^1)^2, \quad \gamma_1 > 0 \quad (12)$$

При этом

$$\gamma_1 = \gamma + 2kc_0, \quad k_1 = -k, \quad \gamma_1 > 0 \quad (13)$$

Таким образом, выпуклой изотерме квадратичного типа (11) соответствует вогнутая изотерма (12) того же типа, и наоборот. При этом на параметры γ , k , c_0 (так как $\gamma_1 > 0$) накладывается при $k < 0$ такое ограничение: $\gamma > 2|k|c_0$.

То, что изотермы (8) и (11) при преобразовании (2) не выходят из своего класса, позволяет сделать, на наш взгляд, такой важный вывод. Если из каких-то соображений известны решения задач фронтальной динамики сорбции для изотерм ленгмюровского типа (8) или квадратичного (11), то, применяя к ним преобразование (2), нетрудно получить решение задач динамики десорбции для этих же классов изотерм.

Особый практический интерес представляют, как известно, резко выпуклые изотермы сорбции, у которых насыщение ($a = a_0$) происходит уже при малых

концентрациях $c = c^*$ ($c^*/c_0 \ll 1$). Для таких изотерм, наряду с аппроксимацией (8), допустима [4, 5, 7] и более простая аппроксимация кусочно–линейной изотермой вида (6):

$$a = \Gamma c, \quad 0 \leq c \leq c^*, \quad a = a_0 = \Gamma c^*, \quad c^* \leq c \leq c_0, \quad (14)$$

где Γ – тангенс угла наклона начального участка указанной изотермы.

В дальнейшем, основываясь на этих фактах, будут подробно обсуждены приближенные аналитические решения задач динамики десорбции для изотерм (8) и (11). Применительно к задачам динамики сорбции некоторые из подобных решений описаны в монографии [7].

Проведённое рассмотрение показало также, что, даже без решения задач динамики сорбции и десорбции, на основе общего анализа, видно: процессы динамики сорбции и десорбции для одной и той же нелинейной изотермы сорбции несимметричны, что и наблюдается на практике. Если говорить конкретно о наиболее важном практически классе нелинейных изотерм сорбции – выпуклых изотермах, то для них процесс динамики сорбции происходит значительно быстрее, чем процесс динамики десорбции. Действительно, как показано выше, последний “соответствует” процессу динамики сорбции для некоторых других – вогнутых – изотерм сорбции. Он идет значительно медленнее, чем для выпуклых. Это хорошо подтверждается и результатами приближённых расчетов [8].

В заключение укажем, что здесь не затрагиваются явления гистерезиса при десорбции, и изотермы сорбции и десорбции считаются одинаковыми.

Список литературы

- 1 Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
- 2 Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. М.: Изд. иностр. лит, 1963. 382 с.
- 3 Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 135 с.
- 4 Золотарев П.П. Проблемы динамики сорбции и хроматографии в неподвижных слоях // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1342 - 1351.
- 5 Золотарев П.П. О приближенном расчете процесса равновесной динамики десорбции // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. С. 1882 - 1886.
- 6 Золотарев П.П., Пилипенко А.И. О связи между процессами десорбции и адсорбции в случае зерен бипористых сорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 6. С. 1188 - 1194.
- 7 Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Глава 8. Л. : Химия, 1986. 281 с.
- 8 Калиничев А.И. Теория фронтальной изотермической динамики сорбции для выпуклых и вогнутых изотерм. // Инженерно - физический журн. 1978. Т. 34. № 4. С. 667 - 672.

Золотарев Павел Петрович – вед. научн. сотр., д.х.н., профессор, лаб. растворов и массопереноса, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, тел. (495) 939 10 87

Zolotarev Pavel P. – Senior Scientist, Doctor of Chemistry, Professor Laboratory of solutions and mass-transfer, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail : zlot8484@yandex.ru