



УДК 541.183

Приближенный анализ фронтальной динамики сорбции для резко выпуклых изотерм сорбции

Золотарев П.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 13.11.2012 г.

Аннотация

В рамках модели равновесной динамики сорбции с учетом продольной диффузии, широко используемой в хроматографии, обсуждается задача фронтальной динамики сорбции для часто встречающихся на практике резко выпуклых изотерм сорбции. Аппроксимация таких изотерм кусочно-линейными, в частности, прямоугольными, позволила получить аналитические решения, справедливые не только для больших, но и для малых времен процесса и проанализировать весь ход этого процесса.

Ключевые слова: сорбция, динамика сорбции, продольная диффузия, резко-выпуклые изотермы, кусочно-линейные изотермы, прямоугольные изотермы.

The problem of frontal sorption dynamics for sharp convex isotherms which take place often in practice is discussed. Model of the equilibrium sorption dynamics with longitudinal diffusion which is applied widely in chromatography is used. It is showed that approximation of these isotherms by piecewise-linear isotherms (in particularly rectangular isotherms) permits to obtain analytical decisions which are suitable for small and long times of this process.

Keywords: sorption, sorption dynamics, longitudinal diffusion, sharp convex isotherms, piecewise-linear isotherms, rectangular isotherms

Введение

Одной из самых распространенных приближенных моделей динамики сорбции является модель равновесной динамики сорбции с учетом продольной диффузии, в которой эффективный коэффициент продольной диффузии учитывает все виды размывающих эффектов.

В данной работе в рамках указанной модели обсуждается задача фронтальной однокомпонентной динамики сорбции для часто встречающихся резко выпуклых изотерм сорбции. В отличие от имеющихся рассмотрений одной из основных характеристик процесса выбирается эффективная ширина фронта «сорбционной волны» и прослеживается ее эволюция со временем.

1. Рассмотрим задачу фронтальной динамики сорбции в неподвижном слое зерен сорбента для указанной модели:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a = f(c), \quad 0 \leq x \leq \infty \quad (1)$$

$$c(0, t) = c_0, c(x, 0) = c(\infty, t) = 0 \quad (2)$$

Здесь x, t – координата слоя (от его начала) и время, c и a – локальные концентрации сорбтива в подвижной и неподвижной фазах (в единицах массы на единицу объема слоя), u – средняя скорость потока, $a = f(c)$ – уравнение изотермы сорбции, D – коэффициент продольной диффузии.

Для выпуклых изотерм, которые и будут обсуждаться, задача (1), (2) будет иметь приближенное решение – «режим стационарного фронта», который наступает при достаточно больших временах процесса [1-4]. В этом режиме основная величина c будет зависеть не от двух переменных (x, t), а только от одной: $z = x - vt$, где $v = uc_0 / (a_0 + c_0)$, $a_0 = f(c_0)$, и эффективная ширина фронта «сорбционной волны» будет оставаться постоянной. (Указанную эффективную ширину фронта более конкретно определим ниже применительно к рассматриваемым типам изотерм).

Следуя работе [5], будем приближенно заменять непрерывную изотерму $a = f(c)$ кусочно-линейной («ломанной») из двух звеньев:

$$a = a_1 = \gamma_1 c, 0 \leq c \leq c_*; a = a_2 = \gamma_1 c_* + \gamma_2 (c - c_*), c \geq c_* \quad (3)$$

Для выпуклых изотерм, которые будут рассматриваться, $\gamma_1 > \gamma_2$.

Для кусочно-линейной изотермы (3) решение нелинейной задачи (1), (2) сводится [5] к решению соответствующей задачи уже для двух линейных уравнений типа уравнений конвективной диффузии, но с неизвестной подвижной границей $x = h(t)$, временная эволюция которой должна быть найдена в процессе решения. Конкретно в случае кусочно-линейной изотермы (3) вместо (1), (2) будем иметь

$$\begin{aligned} (1 + \gamma_2) \frac{\partial c_2}{\partial t} + u \frac{\partial c_2}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, 0 \leq x \leq h(t) \\ (1 + \gamma_1) \frac{\partial c_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, x > h(t); c_1(x, 0) = c_1(\infty, t) = 0 \\ c_2(0, t) &= c_0, c_1(h, t) = c_2(h, t) = c_*, (\partial c_1 / \partial x)_{h(t)} = (\partial c_2 / \partial x)_{h(t)} \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнений и условий (4) можно найти асимптотическое ($t \rightarrow \infty$) решение «режима стационарного фронта» для выпуклых изотерм. В этом режиме все величины зависят только от одной переменной $z = x - vt$. Переходя к этой переменной, после некоторых преобразований получаем для кусочно-линейной выпуклой ($\gamma_1 > \gamma_2$) изотермы (3) такие формулы «режима стационарного фронта»

$$\begin{aligned} \frac{c(z)}{c_0} &= \begin{cases} c_2(z)/c_0 = 1 - (1 - c_*/c_0) \exp[\alpha_2(z - z_0)], -\infty < z \leq z_0 \\ c_1(z)/c_0 = (c_*/c_0) \exp[-\alpha_1(z - z_0)], z_0 \leq z < \infty \end{cases} \\ \alpha_1 &= \frac{u(\gamma_1 - \gamma_2)(1 - c_*/c_0)}{D[1 + \gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2)(c_*/c_0)]}, \alpha_2 = \frac{u(\gamma_1 - \gamma_2)(c_*/c_0)}{D[1 + \gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2)(c_*/c_0)]} \\ z &= x - vt, v = u/[1 + \gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2)(c_*/c_0)], \end{aligned} \quad (5)$$

где координата z_0 соответствует концентрации c_x .

На практике часто встречаются так называемые резко выпуклые изотермы сорбции, для которых насыщение сорбента a_0 наступает уже при весьма малой концентрации сорбтива – c_* . Они отражают сильное взаимодействие между

сорбтивом и сорбентом. Предельным случаем таких изотерм являются так называемые прямоугольные изотермы [6,7] (см. также далее). Для случая ионного обмена любую реальную выпуклую изотерму, которая имеет область насыщения (подобно изотермам Никольского или Ленгмюра), можно рассматривать как прямоугольную, если концентрация в растворе настолько велика, что для заметного изменения равновесной концентрации в сорбенте требуется ее уменьшение не менее, чем на порядок [7]. Примерно такими, например, являются изотермы сорбции ионов многих белков, гормонов, антибиотиков, ферментов (например, [8]).

В приближении кусочно-линейных изотерм сорбции (3) резко выпуклые изотермы могут быть записаны так

$$a = \gamma c, \quad 0 \leq c \leq c_*, \quad a = a_0 = \gamma c_*, \quad c_* \leq c \leq c_0 \quad (7)$$

При этом на практике выполняются условия

$$a_0/c_0 \gg 1, \quad \gamma(c_*/c_0) \gg 1 \quad (8)$$

Подстановка (7) в (6) с учетом (8) дает:

$$\alpha_1 \approx u(c_0/c_* - 1)/D, \quad \alpha_2 \approx u/D \quad (9)$$

Определим теперь эффективную ширину фронта сорбционного возмущения («сорбционной волны») в «режиме стационарного фронта» для выпуклых изотерм (7) (с учетом (8)). Будем считать, что эта величина – Δ_x определяется концентрациями (c_*/c_0) и $(c/c_0) = 0.9$. Тогда, принимая во внимание соотношения (5) – (9) и учитывая, что $(c/c_0) = (c_*/c_0)$ при $z = z_0$, а $(c/c_0) = 0.9$ при $z = z_{0.9}$, имеем:

$$\Delta_x = -z_{0.9} + z_0, \quad u\Delta_x/D = \ln 10 + \ln(1 - c_*/c_0) \quad (10)$$

Используя соотношения (10), можно по измеренной на опыте величине Δ_x определить эффективный коэффициент продольной диффузии

$$D = \Delta_x u / [\ln 10 + \ln(1 - c_*/c_0)] \quad (11)$$

Подчеркнем, что в рассматриваемом «режиме стационарного фронта» $\Delta_x = (\Delta_x)_0 = const$.

Величину Δ_x можно определить и другими способами. Например, Δ_x можно определить относительными концентрациями 0.1 и 0.9 c_0 . Нетрудно показать, что это принципиально не изменит окончательных результатов, но приведет к существенно более громоздким промежуточным выкладкам.

2. Рассмотрим семейство резко выпуклых изотерм (7) и будем считать что $\gamma \rightarrow \infty$, $c_* \rightarrow 0$, но так, что $a_0 = \gamma c_* = const$. Тогда приходим к предельной прямоугольной изотерме

$$a = 0, \quad c = 0; \quad a = a_0, \quad c > 0 \quad (12)$$

Обсудим задачу фронтальной динамики сорбции для изотермы (12) подробно. Решение указанной задачи было получено ранее в [6]. Оно анализировалось там, однако, совершенно недостаточно. Не рассматривались многие важные характеристики динамического сорбционного процесса и, в частности, эффективная ширина фронта «сорбционной волны» и ее поведение со временем.

Нетрудно понять, что задача фронтальной динамики сорбции для прямоугольной изотермы (12) должна формулироваться иначе, чем для непрерывной (см. (1), (2)). Для любой непрерывной изотермы $a = f(c)$ при $t > 0$ из выражений

(1) и (2) следует, что концентрация $c = 0$ только при $x \rightarrow \infty$. В то же время для прямоугольной изотермы (12) условие $c = 0$ должно выполняться при некотором конечном $x = h$, ввиду того, что $a = a_0$ при любом $c > 0$. С течением времени эта граница $x = h(t)$ (фронт «сорбционной волны») должна перемещаться вправо ($h(t) > 0$). Влево от этой границы: $a = a_0$, $\partial a / \partial t = 0$. Поэтому для случая прямоугольной изотермы (12) имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a = a_0, \quad 0 \leq x \leq h(t), \quad c(0, t) = c_0, \quad c(h(t), t) = 0, \quad (13)$$

$$c = a = 0, \quad x > h(t)$$

Граница фронта сорбции $x = h(t)$ заранее неизвестна и должна быть найдена в процессе решения. На ней, кроме условия $c(h(t), t) = 0$, должно выполняться [6] специфическое условие баланса массы сорбтива

$$a_0 (dh/dt) = -D (\partial c / \partial x)_{x=h(t)}, \quad h(0) = 0 \quad (c(h, t) = 0) \quad (14)$$

Введем безразмерные переменные (отличные от [6]):

$$C = c/c_0, \quad \eta = ux/D, \quad \tau = u^2 t / (a_0/c_0) D \quad (15)$$

В этих переменных задача фронтальной динамики сорбции для изотермы (12) переписется

$$\left(\frac{c_0}{a_0} \right) \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2}, \quad a = a_0, \quad 0 \leq \eta \leq \rho(\tau), \quad \rho(\tau) = \frac{uh(\tau)}{D} \quad (16)$$

$$C(0, \tau) = 1, \quad C(\rho, \tau) = 0, \quad \frac{d\rho}{d\tau} = -(\partial C / \partial \eta) \rho, \quad \rho(0) = 0; \quad C = 0, \quad \eta > \rho(\tau)$$

В реальных сорбционных процессах практически всегда выполняется условие $(c_0/a_0) \ll 1$, и фронт сорбции движется медленно. Тогда можно пренебречь членом $(c_0/a_0)(\partial C / \partial \tau)$ по сравнению с другими в дифференциальном уравнении (16).

Решение получившегося уравнения с условиями (16) таково:

$$C(\eta, \tau) = 1 - \frac{e^\eta - 1}{e^\rho - 1}, \quad a = a_0, \quad 0 \leq \eta \leq \rho(\tau); \quad C = 0, \quad \eta > \rho(\tau) \quad (17)$$

Подстановка (17) в условие (16) для $\rho(\tau)$ дает:

$$(1 - e^{-\rho}) d\rho = d\tau, \quad \rho(0) = 0, \quad \rho - (1 - e^{-\rho}) = \tau \quad (18)$$

Таким образом, искомое решение (выполняющееся при $(c_0/a_0) \ll 1$) дается весьма простыми формулами (17), (18). Оно позволяет проследить весь ход указанного процесса от малых до больших времен. В частности, проследить процесс формирования стационарного фронта концентрации и многие другие параметры.

Действительно, при $e^{-\rho} \ll 1$ соотношение (18) можно приближенно записать как

$$\rho = \tau + 1, \quad d\rho/d\tau = 1, \quad \zeta_0 = \rho - \tau = 1 \quad (19)$$

При этом же условии вместо (17) имеем

$$C \approx (1 - e^{\eta - \rho}) = 1 - e^{\zeta - \zeta_0}, \quad \zeta = \eta - \tau \quad (20)$$

В размерных переменных это дает

$$(c/c_0) \approx 1 - \exp[u(z - z_0)/D], \quad z = x - vt, \quad z_0 = h - vt, \quad v = uc_0/a_0 \quad (21)$$

Легко проверить, что формулы (19), (20) совпадают с формулами «режима стационарного фронта», найденными непосредственно из (16).

Сравнение формул «режима стационарного фронта» (19)-(21) для прямоугольной изотермы (12) с аналогичными формулами (6) и (9) для резко выпуклой изотермы (7) показывает следующее.

Заменяя резко выпуклую изотерму (7) предельной прямоугольной (12), мы пренебрегаем «носиком» «сорбционной волны», в котором концентрация $c \leq c_*$. Иначе говоря, считаем концентрацию $c = c_*$ «условным нулем» концентрации. Следовательно, величина $\rho(\tau)$ на самом деле связана с концентрацией $c = c_*$.

Представляется целесообразным ввести эффективную ширину фронта «сорбционной волны», используя решение (17), (18), и проследить ее эволюцию со временем. Учитывая сказанное выше о «носике» «сорбционной волны», определили эффективную ширину фронта «сорбционной волны» Δ_η в безразмерных переменных η как

$$\Delta_\eta = \rho(\tau) - \eta(0.9) \quad (22)$$

Здесь $\eta(0.9) = \eta$ при $C = 0.9$.

Имея в виду формулы (17), (18), находим

$$\Delta_\eta = \rho - \ln(e^\rho + 9) + \ln 10 \quad (23)$$

Переходя к размерным переменным и вводя размерную эффективную ширину фронта «сорбционной волны» - Δ_x , получаем

$$\Delta_x = \left(\frac{D}{u}\right)\Delta_\eta \quad (24)$$

При больших τ , таких, что $e^\rho \gg 9$, вместо (23) с учетом (24) приближенно имеем

$$\Delta_\eta \approx \Delta_0 = \ln 10, \quad \Delta_x \approx \left(\frac{D}{u}\right)\ln 10, \quad D \approx \frac{\Delta_x u}{\ln 10} \quad (25)$$

Формулы (25) совпадают с выражениями (10) и (11) для резко выпуклой изотермы в «режиме стационарного фронта», если положить в них $c_* = 0$.

Таким образом, соотношения (23) – (25) позволяют проследить эволюцию величин Δ_η и Δ_x со временем и оценить, в частности, величину $\rho = \rho_*$, при которой наступает «режим стационарного фронта», и время τ_* наступления этого режима для изотерм сорбции (7) и (12). В случае прямоугольной изотермы (12) в процессе сорбции величина Δ_x меняется от 0 до $\left(\frac{D}{u}\right)\ln 10$.

Итак, в «режиме стационарного фронта» скорость движения границы фронта постоянна и равна v . В то же время при малых τ , разлагая $\exp \rho$ в ряд по малым ρ и ограничиваясь первыми членами разложения, вместо (18) получаем

$$\rho(\tau) \approx \sqrt{2\tau}, \quad h(t) \approx \sqrt{\frac{2Dc_0}{a_0 t}} \quad (26)$$

Таким образом, при малых τ (на начальной стадии процесса) величина $h(t) \sim \sqrt{\tau}$ и не зависит прямо от скорости u , а только от параметров D и $\left(\frac{a_0}{c_0}\right)$.

Этот вывод подтверждается общим подходом, который был развит в работе [9] применительно к начальной стадии рассматриваемого процесса.

При малых $\rho < 1$ вместо выражения (23) приближенно получаем

$$\Delta_\eta \approx 0.9\rho, \quad \rho < 1 \quad (27)$$

Используя приближенные выражения (27) и (26), на этой стадии будем иметь

$$\Delta_\eta \approx 0.9\rho \approx 0.9\sqrt{2\tau}, \quad (28)$$

Нетрудно показать, что формулы (28) с точностью примерно 5% выполняются до $\tau \approx 0.3$ ($\rho \approx 0.8$). (При переходе к размерным величинам t и Δ_x следует иметь в виду (15) и (24)).

В связи со сказанным режим динамики сорбции при малых τ может быть назван «псевдокинетическим». Приставка «псевдо» связана с тем, что зависимость от u на начальной стадии все-таки есть, но только через коэффициент D , так как этот коэффициент зависит от u [1- 4].

Внимание, которое уделено указанному режиму, связано с общей тенденцией современной техники на миниатюризацию приборов и устройств, использующих сорбционные колонки (например, [10]).

На наш взгляд, указанную задачу следует подробно проанализировать и для более сложных динамических моделей [4, 7].

Автор благодарит Хамизова Р.Х. за обсуждение статьи.

Список литературы

1. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. 441 с.
2. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. М.: Изд. ин. 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 решении задачи равновесной динамики сорбции с учетом продольной диффузии для нелинейной изотермы // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. №10. С. 2403-2405.
6. Золотарев П.П. О задаче равновесной динамики адсорбции для прямоугольной изотермы // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1969. №3. С. 700-702.
7. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
8. Шатаева Л.К. Кузнецова Н.П., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 288 с.
9. Золотарев П.П. О начальной стадии процесса равновесной динамики адсорбции // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969, №9. С. 2045-2047.

10. Хамизов Р.Х., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Груздева А.Н., Золотарев П.П. Химические сенсоры для анализа растворов на основе ионообменных и сорбционных материалов. Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.5. №4. С. 448 – 460.

Золотарев Павел Петрович – д.х.н., профессор, лаборатория растворов и массопереноса химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва. тел.: (495) 939-10-87

Zolotarev Pavel P. - 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