__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 541.183

НОВЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ

© 2020 г. А. В. Ларин*

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия *e-mail: larin@phyche.ac.ru Поступила в редакцию 21.02.2020 г. После доработки 21.04.2020 г. Принята к публикации 28.04.2020 г.

Продолжено изучение поведения выходных кривых в линейной фронтальной динамике адсорбции. Обнаружена линейность изопикн адсорбции и их аппроксимация на начало координат во вновь обнаруженных областях концентраций, равных 0.592 и 0.6, при разных интервалах относительной длины слоя адсорбента. Предложен алгоритм определения адсорбционной и кинетической констант из выходной кривой. На примере модельных выходных кривых показана возможность достаточно точного решения обратной задачи линейной динамики адсорбции.

Ключевые слова: линейная динамика адсорбции, аналитическое решение, изопикны адсорбции, решение обратной задачи

DOI: 10.31857/S0044185620050186

введение

В недавно опубликованной работе [1] был впервые предложен метод решения обратной задачи динамики адсорбции, основанный на обнаруженной линейности изолиний фиксированных концентраций в зависимости времени от длины слоя адсорбента или изопикн адсорбции для относительной концентрации, равной 0.68.

Это стало возможным на основе аналитического решения [2], полученного в рамках модели слоя равновесной адсорбции [3]. Отметим, что существующие решения прямой задачи линейной динамики адсорбции, например [4], являются весьма приближенными.

Отметим, что в [5] численным методом и в [2] на основе аналитического решения было показано, что изопикна, отвечающая половине начальной концентрации, является линейной, но не выходит из начала координат. Таким образом, использование этой концентрации для разработки алгоритма решения обратной задачи не представляется возможным.

Предложенный в [1] вариант решения обратной задачи базировался на линейности изопикн адсорбции для начальных длин слоя адсорбента. Вместе с тем, при проведении количественных вычислений было отмечено, что в ряде случаев наблюдается линейность изопикн адсорбции, начиная не с первого слоя равновесной адсорбции, а с третьего или четвертого. При этом протяженность интервала линейности может изменяться, но во всех случаях изопикны адсорбции аппроксимируются в начало координат.

Актуальным становится уточнение этих закономерностей линейной динамики адсорбции и разработка методов решения обратной задачи для других значений концентраций и длин слоев адсорбента.

Целью работы явилось более детальное изучение поведения выходных кривых в различных областях концентраций и создание алгоритма вычисления опытных констант в линейной динамике адсорбции.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование выходных кривых проводили в соответствии с аналитическим решением [2]

$$c_n/c_0 = 1 - \exp(-bt) \sum_{n=1}^n \left[(bt)^{n-1} / (n-1)! \right],$$
 (1)

в котором c_n — концентрация на выходе из слоя адсорбента, равного $n, n = L/L_e$ — относительная длина или эффективность слоя адсорбента, L абсолютная длина слоя адсорбента, L_e — эффективная кинетическая константа, c_0 — начальная концентрация, t — время, константа $b = u/L_e (1 + \Gamma), u$ — ли-

Таблица 1.	. Значения	относительных	концентраций	в зависимости	от безразм	ерного врем	мени и от	носительной
длины сло	я адсорбен	та в интервале 1	$\leq n \leq 30$					

t _{dl}	n									
	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30
1.025	0.641	0.607	0.593	0.586	0.581	0.576	0.573	0.572	0.574	0.578
1.035	0.645	0.613	0.600	0.593	0.590	0.586	0.585	0.587	0.591	0.599
1.045	0.648	0.618	0.606	0.601	0.598	0.596	0.597	0.602	0.607	0.619

Таблица 2. Значения относительных концентраций в зависимости от безразмерного времени и относительной длины слоя адсорбента в интервале $1 \le n \le 10$

t _{dl}	n									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.044	0.648	0.617	0.606	0.600	0.597	0.596	0.595	0.595	0.595	0.596
1.048	0.649	0.619	0.608	0.603	0.601	0.599	0.599	0.599	0.600	0.601
1.052	0.651	0.621	0.611	0.606	0.604	0.603	0.603	0.603	0.604	0.605
0.524	0.408	0.282	0.209	0.161	0.125	0.099	0.790	0.063	0.051	0.041

нейная скорость подвижной фазы, Г – константа Генри.

Вычисления выходных кривых проводили в безразмерных по времени координатах, когда b = 1 при n = 1. Принимали длину слоя адсорбента величиной постоянной L = const и эффективную кинетическую константу — величиной переменной. Тогда, при изменении эффективности слоя адсорбента действовало равенство b = n. Расчеты проведены в интервале $1 \le n \le 30$.

Выходные кривые вычисляли с безразмерным шагом по времени, равным 0.005. Рассчитанные кривые, которые имели близкие значения относительных концентраций при разных *n*, представлены в табл. 1.

Вычисления выходных кривых проведено и для размерных по времени координат. Эффективную кинетическую константу принимали величиной постоянной, а длину слоя адсорбента *L* –



Рис. 1. Изопикна адсорбции для относительной концентрации, равной 0.592.

величиной переменной. Для этих условий, когда b = 1 при n = 1, для относительной концентрации, равной 0.592, была рассчитана изопикна адсорбции, представленная на рис. 1.

Для поиска других участков выходных кривых моделирование проводили в безразмерных по времени координатах, когда b = 1 при n = 1, но с шагом 0.001 в интервале $1 \le n \le 10$. Результаты представлены в табл. 2.

Моделирование выходных кривых проводили также на основе теории слоя равновесной адсорбции [3] в соответствии с алгоритмом, описанным в [5]. Использованы условия работы [6], где было изучено элюирование трифторбромметана в потоке воздуха через слои активированного угля. Более подробно условия этого моделирования представлены в [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения относительных концентраций выходных кривых, рассчитанных для безразмерных времен t_{dl} , равных 1.025, 1.035 и 1.045. Этот участок выходных кривых в линейной динамике адсорбции характеризуется достаточно удовлетворительным совпадением значений относительных концентраций при значениях 3 $\leq n \leq 30$. Для $t_{dl} = 1.025$ относительные концентрации изменяются в этом достаточно широком интервале *n* от 0.572 до 0.593, а для $t_{dl} = 1.035 -$ от 0.583 до 0.6. Т.е. относительные концентрации незначительно отличаются друг от друга. Для времени $t_{dl} = 1.045$ в интервале $3 \le n \le 30$ изменения относительных концентраций более заметно – от 0.585 до 0.619. Уменьшение интервала до $2 \le n \le 20$ приводит к уменьшению этой разности до значений относительных концентраций от 0.585 до 0.593.

Таким образом, в интервале относительных длин слоя адсорбента от 3 до 30 наблюдается весьма удовлетворительное совпадение концентраций. При n > 30 во всех рассмотренных случаях наблюдается возрастание значений относительных концентраций.

Чтобы подтвердить обнаруженную закономерность была построена изопикна адсорбции для относительной концентрации, равной 0.592 (рис. 1).

Как следует из представленного на рис. 1 результата полученная изопикна адсорбции линейна и практически выходит из начала координат. Об этом свидетельствует аппроксимация изопик-

ны: $t_{0.592} = 1.038n - 0.0048$, $R^2 = 1$.

Таким образом, изопикна адсорбции является линейной и исходит из начала координат. Это обстоятельство можно использовать для решения обратной задачи, т.е. для определения адсорбционной и кинетической констант.

Рассмотрим теперь возможности уменьшения ошибки определения относительной концентрации для решения обратной задачи в линейной динамике адсорбции. Действительно в разработанном варианте решения обратной задачи в [1] было выбрано характерное безразмерное время, равное 1.16. Этому времени соответствует концентрация $c/c_0 = 0.681$. А абсолютная ошибка его определения в интервале длины слоя адсорбента $1 \le n \le 5$ составляет ± 0.007 . Такая же ошибка характерна и для рассмотренного выше варианта, когда $c/c_0 = 0.592 \pm 0.007$.

В табл. 2 представлены значения относительных концентраций выходных кривых, рассчитанных для безразмерных времен t_{dl} , равных 1.044, 1.048 и 1.052, в интервале относительных длин слоя адсорбента $1 \le n \le 10$. Здесь первые три слоя равновесной адсорбции не рассматриваются. Тогда для безразмерного времени 1.044 ошибка в значениях c/c_0 составит ±0.0025. Это конечно меньше, чем в приведенные выше случаях.

Для обнаруженного безразмерного времени 1.048 ошибка в значениях относительной концентрации будет равна ± 0.002 , а для времени $1.052 - \pm 0.0015$. Дальнейший рост t_{dl} ведет к росту ошибок.

Таким образом, обнаружена еще одна область, в которой значения относительных концентраций выходных кривых в еще большей мере совпадают друг с другом в интервале изменения относительных длин слоя адсорбента $4 \le n \le 10$. Для дальнейших рассуждений будем анализировать данные, полученные при $t_{dl} = 1.048$, которому соответствует относительная концентрация, равная 0.6.

Вновь обратимся к основной закономерности, обнаруженной ранее при изучении произвольных вариантов динамики адсорбции на основе модели слоя равновесной адсорбции [3]. Оказалось, что форма выходных кривых как в проявительном, так и во фронтальном вариантах динамики адсорбции определяется только изотермой адсорбции и относительной длиной слоя адсорбента *n*. В зависимости от начальной концентрации, скорости подвижной фазы, значения константы Генри и т.п. выходные кривые могут отличаться количественно друг от друга, но основные соотношения в этих кривых определяются только изотермой адсорбции и величиной *п*. Для линейной изотермы адсорбции основные соотношения в выходных кривых зависят только от значения относительной длины или эффективности слоя адсорбента.

Используем этот вывод и определим значения относительных концентраций при безразмерном времени, равном половине характерного 1.048 или $t_{dl} = 0.524$ в зависимости от *n* и поместим их также в табл. 2. Полученная зависимость относительных концентраций, измеренных при половинном характерном времени, от относительной длины слоя адсорбента в интервале $4 \le n \le 10$ имеет следующий вид (рис. 2). Зависимость является экспоненциальной и удовлетворительно аппроксимируется следующей функцией

$$\ln(c/c_0)_{0.524} = -0.2267n - 0.9402 \tag{2}$$

при коэффициенте детерминации $R^2 = 0.9993$.

Будем использовать тот же порядок определения эффективности слоя адсорбента, предложенный в [1]. На рис. 3 приведены выходные кривые трифторбромметана, рассчитанные для двух длин адсорбента. Для выходной кривой с n = 4 относительная концентрация 0.6, которой соответствует безразмерное время $t_{dl} = 1.048$, наступает на 10.688 мин. Половина этого времени составляет 5.344 мин, которому уже соответствует относительная концентрация кривой с n = 4, равная 0.15917. Используя последнее число и уравнение (2) имеем, что оцененная эффективность составляет 3.96, что незначительно отличается от заданного 4.

Для выходной кривой с n = 5 относительная концентрация 0.6 достигается на 13.38 мин. Половина этого времени составляет 6.69 мин, которому соответствует на этой же кривой относительная концентрация 0.125. Из табл. 2 следует, что относительная концентрация 0.125 точно совпадает со значением n = 5.

В [6] предложен алгоритм вычисления константы b с использованием характерного времени t_{e} и оцененной величины эффективности n_{e} как

$$b_e = t_{dl} n_e / t_e. \tag{3}$$



Рис. 2. Зависимость значений относительных концентраций выходных кривых при $t_{dl} = 0.524$ от относительной длины слоя адсорбента.

Уравнение (3) использует то обстоятельство, что t_{dl} получено при b = 1.

Для смоделированных кривых было выбрано безразмерное время t_{dl} , равное 1.048. Оцененная эффективность для кривой с n = 4 равно 3.96, а характерное время 10.688 мин. Используя эти значения и (3) получаем, что константа b_e равна 0.39 мин⁻¹, что точно совпадает с величиной, приведенной в [6]. Для кривой с n, равной 5, эффективности совпадают, а характерное время равно 13.38 мин. Подставляя в (3) указанные значения получаем, что константа b_e также составляет величину 0.39 мин⁻¹.

Отметим, что из оцененных величин эффективности и константы b_e для известных условий эксперимента легко рассчитывается константа Генри. В этой связи мы не будем приводить в настоящей работе алгоритм оценки величин адсорбции.

Точность предложенных алгоритмов вычисления опытных констант в динамике адсорбции с использованием линейности изопикны адсорбции во вновь обнаруженных областях концентраций, равных 0.592 при $3 \le n \le 30$ и 0.6 при $4 \le n \le 10$, во многом могут зависеть от корректности определения экспериментального мертвого объема. В [7] показано, что влияние входного сигнала в проявительном варианте динамики адсорбции весьма велико. В линейной фронтальной динамике адсорбции также важно определять форму входного сигнала для более точной оценки времени поступления прямоугольного входного сигнала на слой адсорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что в линейной динамике адсорбции помимо отмеченного ранее существуют



Рис. 3. Выходные кривые, рассчитанные для динамики адсорбции трифторбромметана из воздуха на активированном угле по результатам [6]. Относительная длина слоя адсорбента n: 1 - 4 и 2 - 5.

по крайней мере два участка, в которых наблюдается линейность изопикны адсорбции и ее аппроксимация на начало координат. При этом отличаются и участки относительной длины слоя адсорбента, для которых изопикна адсорбции линейна. Разработанные варианты решения обратной задачи линейной динамики адсорбции могут быть полезными при определении адсорбционной константы Генри и эффективности слоя адсорбента. Практическое использование предлагаемых методик позволит оценить их точность.

Работа выполнена в рамках Государственной темы № 0067-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. С. 467. [Larin A.V. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2019. V. 55. № 5. P. 822.]
- 2. Ларин А.В., Полунин К.Е. // Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71. № 5. С. 784. [Larin A.V., Polunin K.E. // J. Eng. Phys. Termophys. 1998. V. 71. № 5. Р. 767.]
- 3. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 1. С. 236. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 1. Р. 211.]
- Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuaman R. // J. Chromatogr. 2000. V. 885. P. 17.
- 5. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 6. С. 1235. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 6. Р. 1114.]
- Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638. [Polyakov N.S., Larin A.V., Gubkina M.L., Dolgaya M.E. // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 69. № 9. Р. 1485.]
- 7. Ларин А.В., Полунина И.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 580. [*Larin A.V., Polunina I.A.* // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2017. V. 53. №. 6. P. 984.]