Доклады Академии наук СССР
1971. Том 199, № 5

УДК 541.183 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

П. П. ЗОЛОТАРЕВ, А. И. КАЛИНИЧЕВ

О СТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 I 1971)

Режим стационарного фронта для выпуклой изотермы описывается ([1-3]) уравнениями

$$\frac{dc}{dz} = \frac{v}{D}\left(\frac{a_0}{c_0}c - a\right), \quad u = \frac{uc_0}{a_0 + c_0}, \quad z = x - vt, \tag{1}$$

$$-v\,da/dz = \psi(a, c); \quad c(-\infty) = c_0, \quad a(-\infty) = a_0,$$
$$c(\infty) = a(\infty) = 0, \tag{2}$$

где c и a — концентрации адсорбата в подвижной и неподвижной фазах, u — скорость потока, D — коэффициент продольной диффузии. В качестве уравнения кинетики (2) часто используют ([1, 2]) выражение

$$\partial a/\partial t = \beta[c - \varphi(a)], \qquad -v\,da/dz = \beta[c - \varphi(a)], \tag{3}$$

где $c = \varphi(a)$ — уравнение изотермы ($a = f(c)$). Уравнение (3) справедливо в первую очередь тогда, когда лимитирующая стадия кинетики — внешний массообмен. Если, наоборот, кинетика адсорбции лимитируется внутренней диффузией, то рекомендуется ([4, 5]) применять другое приближенное уравнение

$$\partial a/\partial t = \beta_*[f(c) - a], \qquad -v\,da/dz = \beta_*[f(c) - a]. \tag{4}$$

Выражение (4) следует и из (6), где исследовалась внутридиффузионная кинетика.

1. Случай внутридиффузионной кинетики часто встречается на практике. Поэтому представляет интерес провести исследование выражений (1), (2), (4).

Разделив (4) на (1), получим

$$\frac{da}{dc} = -\delta\frac{a_0}{c_0}\frac{[f(c) - a]}{(a_0/c_0)c - a}, \quad \delta = \frac{\beta_* D}{u_2}\frac{(a_0 + c_0)^2}{c_0 a_0}; \quad c = 0,\ a = 0; \quad c = c_0,\ a = a_0. \tag{5}$$

Представим интегральную кривую (5) в виде

$$a(c) = (a_0/c_0)c + y(c). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (5), имеем

$$y\frac{dy}{dc} + \frac{a_0}{c_0}(1 + \delta)y - \frac{a_0}{c_0}\delta\left[f(c) - \frac{a_0}{c_0}c\right] = 0, \tag{7}$$

$$c = 0, \quad y = 0; \quad c = c_0, \quad y = 0. \tag{8}$$

Если $D \to 0$, $\delta \to 0$, то из (5) — (8) получаем

$$y = 0, \qquad a(c) = (a_0/c_0)c. \tag{9}$$

В другом предельном случае при $\beta_* \to \infty$, $\delta \to \infty$ имеем

$$y(c) = f(c) - (a_0/c_0)c, \quad a(c) = f(c). \tag{10}$$

При конечном δ (конечных β_*, D) интегральная кривая (5) лежит между (9) и (10)

$$(a_0/c_0)c \leqslant a(c) \leqslant f(c). \tag{11}$$

Точки (8) будут особыми для уравнения (7). Используя известную методику ([7]), легко найти касательные к $y(c)$ в этих точках. Так для $(c=0, y=0)$ имеем

$$y = B_1 c, \quad a(c) = (a_0/c_0)c + B_1 c, \quad c \to 0, \tag{12}$$

$$B_1 = a_0/2c_0(1+\delta)\left[\left\langle 1 + \frac{4c_0\delta(\gamma_1 - a_0/c_0)}{a_0(1+\delta)^2}\right\rangle^{1/2} - 1\right], \quad \gamma_1 = (df/dc)_{c=0},\ B_1 > 0. \tag{13}$$

Аналогичным образом может быть получено выражение для коэффициента B_2 касательной

$$y = B_2(c - c_0) \text{ в } (c = c_0, y = 0).$$

При условии

$$[4c_0\delta(\gamma_1 - a_0/c_0)/a_0(1+\delta)^2] \ll 1$$

из (13) приближенно получаем

$$B_1 \approx \frac{\delta(\gamma_1 - a_0/c_0)}{(1+\delta)}. \tag{14}$$

При $\delta \to 0 (D \to 0)$ и $\delta \to \infty (\beta_* \to \infty)$, используя (9) и (10), получаем такое распределение концентрации c по слою

$$z(c) = \frac{va_0}{c_0\beta_*}\int\frac{dc}{(a_0/c_0)c - f(c)} + A; \quad z(c) = \frac{D}{v}\int\frac{dc}{(a_0/c_0)c - f(c)} + A. \tag{15}$$

В общем случае (1), (2), (3) нужно решать численно. В первом грубом приближении искомые кривые $y(c)$, $a(c)$ можно заменить ломаной, составленной из отрезков касательных, проведенных из точек (0, 0) и (c_0, a_0).

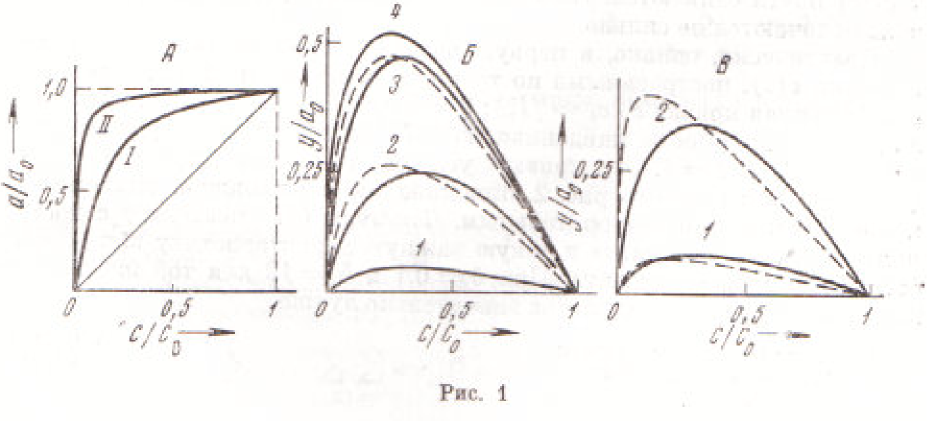

Рис. 1

2. Может быть также предложена плавная кривая, аппроксимирующая $y(c)$ и $a(c)$:

$$y(c) \approx y_1(c) = \frac{\delta[f(c) - (a_0/c_0)c]}{1+\delta}; \quad a(c) \approx a_1(c) = (a_0/c_0)c + y_1(c). \tag{16}$$

Видно, что $a_1(c)$ удовлетворяет условиям (5), (8), 11). При $\delta \to 0$ и $\delta \to \infty$ из нее получаются (9), (10). Подставляя (16) в (11) имеем

$$z(c) = \frac{D_*}{v}\int\frac{dc}{(a_0/c_0)c - f(c)} + A; \quad D_* = D(1 + 1/\delta) = D + \frac{c_0}{a_0\beta_*}u^2. \tag{17}$$

Из (17) при $\delta \to 0$ и $\delta \to \infty$ получаем (15). Интеграл в (17) легко берется, если заменить $f(c)$ ломаной из n ($n \geqslant 2$) звеньев [5].

Анализ показывает, что $y_1(c)$, вообще говоря, совпадает с $y(c)$ в трех точках: ($c = 0$, $c = c_0$) и некоторой промежуточной точке $c = c_*$, где $dy / dc = 0$. В остальных точках «c» отклонение y от y_1 тем меньше, чем меньше величина

$$\varphi = y_1 dy_1 / dc = \delta^2 (df / dc - a_0 / c_0) [f(c) - (a_0 / c_0) c] / (1 + \delta)^2. \quad (18)$$

Из (18) видно, что φ мало во всей области $(0, c)$, если а) δ мало; б) изотерма искривлена слабо (см. также (14)). Следовательно, (16), (17) лучше всего выполняются при небольших δ для не очень сильно искривленных изотерм, что согласуется с [3, 8]. В указанном приближении имеет место аддитивность эффектов продольной диффузии и кинетики. Выражение (17) совпадает с соответствующей формулой равновесной динамики адсорбции при значении $D = D_*$.

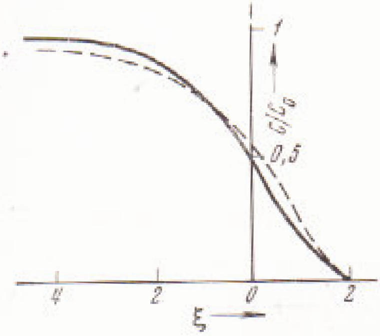

Рис. 2

3. Для количественной оценки применимости приближения (16), (17) были проведены численные расчеты для ленгмюровских изотерм *I* и *II*, изображенных на рис. 1*А*. На рис. 1*Б* и 1*В* приведены графики точных зависимостей ($y / a_0 = f(c / c_0)$) для этих изотерм (сплошные линии) при $\delta = 0{,}1$, 1 и 10 (кривые *1*—*3* соответственно). Пунктирными линиями обозначены зависимости $y_1(c)$ (16). Кривая *4* (рис. 1*Б*) — зависимость (10) при $\delta \to \infty$.

Видно, что выбранный интервал 0,1 — 10 достаточно хорошо представляет весь диапазон изменения δ. Кривые $y(c)$ и $y_1(c)$ хуже всего согласуются при $\delta = 1$ для близкой к прямоугольной изотерме *II*. При $\delta = 0{,}1$ для изотермы *I* $y(c)$ и $y_1(c)$ почти сливаются. Площади под кривыми $y(c)$ и $y_1(c)$ во всех случаях отличаются не сильно.

Практически, однако, в первую очередь важно знать разницу между кривыми $c(z)$, построенными по точному решению и (17). На рис. 2 приведена точная кривая $c / c_0 = f(\xi)$; $\xi = v a_0 z / D c_0$ (сплошная линия) и аналогичная зависимость, найденная из (17) (пунктир) для худшего случая изотермы II и $\delta = 1$. Эти кривые условно совмещены при $c / c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ («нуле»). Как видно из рис. 2, приближение по площади, даваемое (17), можно считать удовлетворительным. Формула (17) позволяет с достаточной точностью определить и такую важную характеристику как длина работающего слоя адсорбента. При $\delta = 0{,}1$ и $\delta = 10$ для той же изотермы, как показали расчеты, согласие значительно лучше.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. М. Тодес, Я. М. Биксон, ДАН, 75, 727 (1950); Я. М. Биксон, ЖФХ, 27, 1530 (1953). [2] В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, «Наука», 1964. [3] П. П. Золотарев, ДАН, 193, 622 (1970). [4] F. Glueckauf, Trans. Farad. Soc., 51, 1540 (1955). [5] Дж. Перри, Справочник инженера-химика, 1, Л., 1969. [6] П. П. Золотарев, Л. В. Радушкевич, ЖФХ, 43, 754 (1969). [7] Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, «Наука», 1968. [8] П. П. Золотарев, III Всесоюзная конфер. по теоретическим вопросам адсорбции, Тез. докл., 2, «Наука», 1970, стр. 78.