

Аналитическое уравнение для кривых выхода загрязнителя из колонки при динамической адсорбции

С. О. Травин, Ю. И. Скурлатов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: TravinSO@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.10.2019 г.

Аннотация – Проведено численное моделирование кривых выхода загрязнителя при прохождении фильтрующей колонки с адсорбентом в приближении стопки из 20 теоретических тарелок. Предложена модель, включающая стандартную S-образную зависимость в виде логистической функции от «внутреннего времени», рассчитываемого через изотерму Лэнгмюра. Выведена в аналитическом виде общая формула для математического описания профиля выходной кривой процесса динамической сорбционной очистки в фильтрующих колонках с неподвижным слоем адсорбента.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, неподвижный слой адсорбента, кривая выхода, константа равновесия адсорбции, адсорбционная емкость, математические модели адсорбции.

Analytical Equation for Breakthrough Curves of Pollutant in the Process of Column Dynamic Adsorption

S. O. Travin, and Yu. I. Skurlatov

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, * e-mail: *e-mail: TravinSO@yandex.ru

Received October 31, 2019

Abstract – A numerical simulation of pollutant breakthrough curves in the course of its passing through an adsorbent-filled filter column in the approximation of a stack of 20 theoretical plates is carried out. A model is proposed based on the standard S-shaped dependence in the form of logistic function depending upon an ‘internal time’ of the adsorption, calculated using the Langmuir isotherm. A general equation for mathematical description of the profile of the breakthrough curve is derived in analytical form describing the process of polluted media treatment by dynamic sorption in filter column with fixed-bed adsorbent layer.

Keywords: dynamic adsorption, fixed-bed adsorbent layer, breakthrough curve, adsorption equilibrium constant, adsorption capacity, adsorption simulation models.

ВВЕДЕНИЕ

Динамическая адсорбция широко используется в различного рода фильтрующих устройствах, чаще всего представляющих колонку с неподвижным слоем адсорбента. Такие фильтры применяют для обработки промышленных отходящих газов, а также очистки питьевых и сточных вод. При этом поток газа или жидкости, содержащий загрязняющие вещества, по мере прохождения колонны постепенно снижает концентрацию загрязнителя, и в идеале к моменту выхода остаточный уровень уже соответствует значению, определяемому константой связывания загрязнителя на адсорбенте.

Важные динамические характеристики адсорбции в фильтрующей колонне, входящие в качестве параметров в уравнения Шилова и Шилова-Дубинина, могут быть получены из данных по времени действия колонки [1].

Кривые выхода были проанализированы в [2], предварительный анализ формы экспериментальных кривых показал, что динамическая адсорбция простейших неорганических веществ, таких как оксиды азота, на цеолитах наилучшим образом может быть описана моделью Уилера-Джонаса [3], фактически являющейся развитием модели Дубинина-Радушкевича [4].

В работе [5] рассмотрены различные математические модели, используемые для описания экспериментальных кривых выхода загрязнителя. В качестве базовой была принята логистическая форма кривой выхода (уравнение (1)), под которую может быть подогнано большое количество экспериментальных данных, взятых из литературы:

$$F = \frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)} \quad (1)$$

Здесь $C(t)$ – текущая концентрация адсорбата, C_0 – ее исходное значение до входа в колонку, a_0 и a_1 – эмпирические параметры логистического уравнения.

Функцией логистического типа (термин чаще всего используют в биологии и социальных науках), называют сдвинутый по абсциссе и ординате гиперболический тангенс. Точнее, $th(x)$ – это функция, изменяющаяся от -1 до +1. Чтобы превратить ее в логистическую кривую, ее надо сжать в два раза и сдвинуть вверх на 0,5, чтобы изменение было в диапазоне от 0 до 1. Кроме того, положение точки перегиба в уравнении (1) приходится на момент времени $t = \frac{a_0}{a_1}$, тогда как для самого тангенса гиперболического (нечетная функция) точка перегиба приходится на ноль.

Несмотря на широкое распространение логистической функции в популяционной биологии и социологии (где ее называют уравнением Фернхюльста), строго говоря, ее применение в химической кинетике является не вполне оправданным. Хотя бы потому, что минимальное значение 0 функция принимает лишь при значении аргумента $x = -\infty$, т.е. в минус бесконечности. Таким образом, для описания адсорбции такая модель уже не может быть принята без соответствующих оговорок, поскольку прохождение потока загрязнителя через фильтрующую колонку всегда развивается в конечном

диапазоне времени. При этом в нулевой момент времени количество адсорбированного вещества уже равно нулю, и именно с этого состояния адсорбента и адсорбата все и начинает развиваться.

С другой стороны, учитывая очень быстрый, по экспоненте, спад хвостов гиперболического тангенса, уже в нескольких единицах справа и слева от точки перегиба кривая с очень хорошей точностью обращается в 1 или в 0.

При изучении сорбции гексафторида урана на фториде натрия [1] нами были получены результаты, указывающие на то, что профиль концентрации загрязнителя вдоль фильтрующей колонки не вполне адекватно описывается кривой, имеющей форму гиперболического тангенса, по крайней мере, не при всех концентрационных и скоростных режимах.

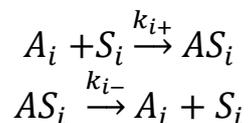
С целью уточнения вида этих зависимостей и вывода аналитического выражения для функции выхода мы провели исследование, публикуемое в этой работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве первого приближения и базовой модели было взято одномерное распределение адсорбирующегося загрязнителя в колонке, которую условно разделили на 20 «тарелок». Такой детализации уже вполне достаточно для получения отчетливой картины. При этом для описания процессов на 20 тарелках потребовалось решение кинетических уравнений для 63 веществ и 61 реакции (3 x 20 плюс вспомогательные переменные). Это достаточно времязатратная по сложности счетная задача. Поэтому дальнейшая детализация через увеличение числа компонентов модели представлялась нецелесообразной. Методика моделирования и используемые программные средства были идентичны описанному в [6].

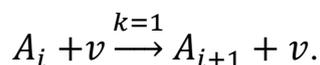
Все модельные расчеты проводились для диапазона скоростей, не превышающих время установления адсорбционного равновесия: $v \ll \frac{1}{\tau} \cong k_+$.

Суть динамической модели такова. В каждой тарелке имеют место стремящиеся к равновесию реакции сорбции и десорбции



Здесь i – номер «тарелки» или слоя в колонке, k_{i+} – константа скорости сорбции в i -м слое, k_{i-} – константа скорости десорбции. Для простоты модели в начальном приближении все константы, независимо от слоя были приняты одинаковыми. Хотя это необязательно и на скорость счета не влияет. В дальнейшем можем, например, рассмотреть колонку с температурным профилем или с отравлением, где все константы будут индивидуальны для слоя.

Кроме реакций, ответственных за адсорбционное равновесие, необходимо также включить перенос вдоль колонки в результате продува со скоростью v :



В левую часть уравнения параметр ν вошел, чтобы обеспечить пропорциональность переноса скорости продувки газа или жидкости носителя (хотя можно это делать и с помощью константы скорости переноса, но менее удобно). В правую часть скорость продувки вошла, чтобы обеспечить ее нерасходуемость в процессе переноса. Это обычный прием в численном моделировании задач химической кинетики.

Теперь посмотрим, что показало численное моделирование.

Во-первых, как это и следует из самой модели, увеличение фактического номера тарелки соответствует сдвигу по времени (задержке) на период ее достижения. Так, в нашей модели кривая для 15-й тарелки повторяет кривую для 0-й со сдвигом на 30 секунд (или условных единиц времени) при выбранной скорости продувки $\nu = 0,5$ (рис. 1).

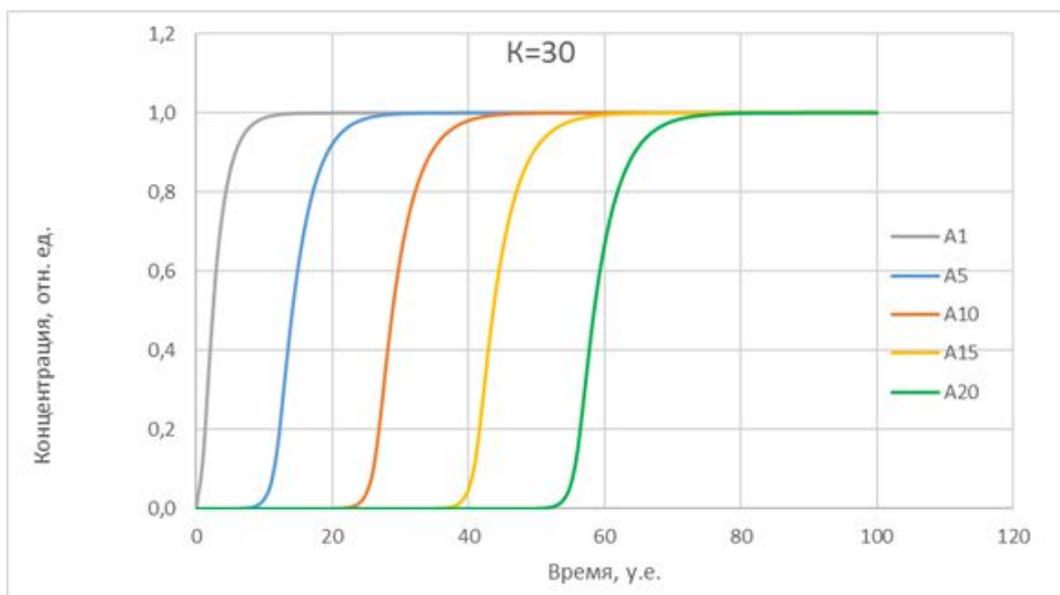


Рис. 1. Увеличение номера тарелки на пять единиц при скорости продувки $\nu = 0,5$ приводит к сдвигу зависимости концентрации адсорбированного вещества в слое (временной задержке) на 10 единиц времени. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

Эта диаграмма приведена для случая сравнительно большой константы сорбции

$$K = \frac{k_+}{k_-} = 30.$$

Однако в этом случае сама кривая уже не слишком похожа на логистическую. Она становится более похожей на логистическую при меньших константах связывания, хотя при этом ухудшается подобие по сдвигу времени. Следующие две диаграммы (уменьшаем константу адсорбции каждый раз на порядок) демонстрируют, как трансформируются адсорбционные профили (рис. 2 и 3).

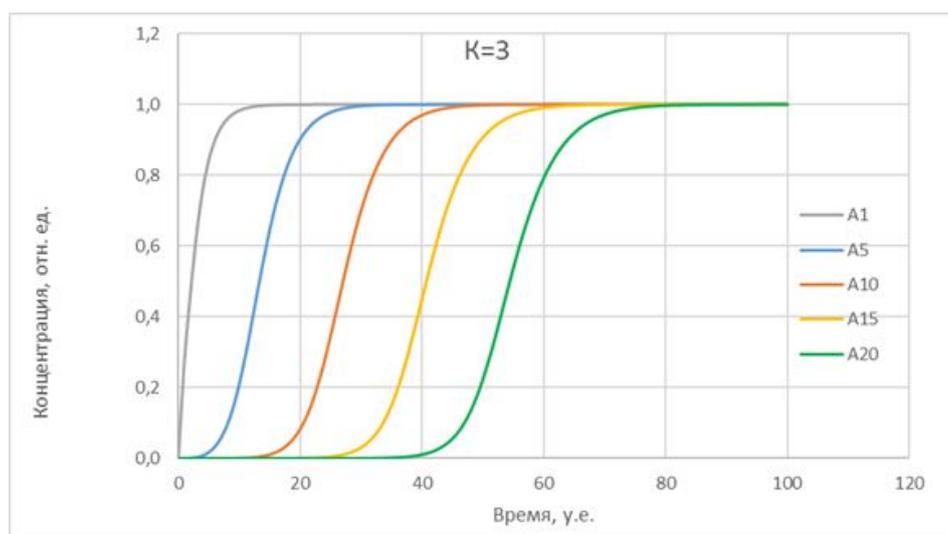


Рис. 2. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 3$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

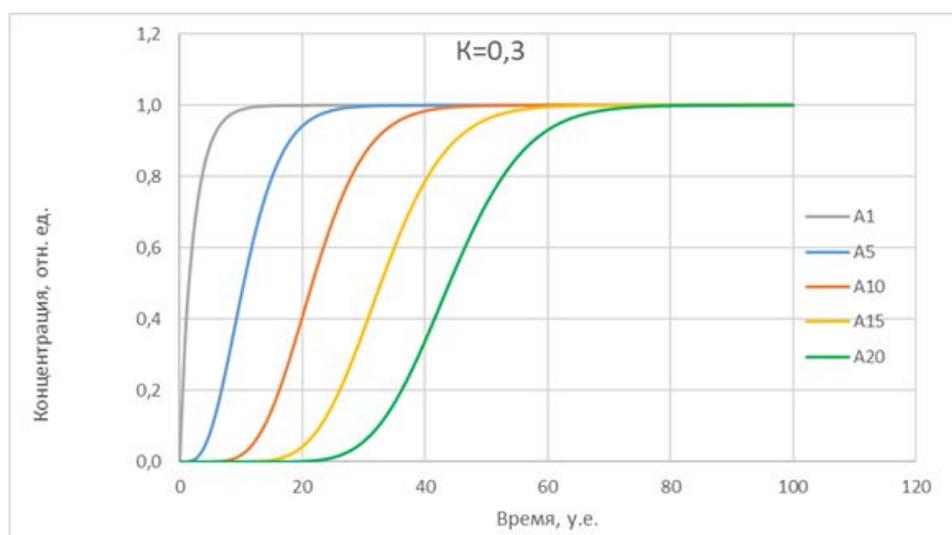


Рис. 3. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 0,3$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки. Искажение формы кривой в зависимости от номера тарелки более сильное, чем в случае рисунков 1 и 2. Обращаем внимание на то, что именно для малых констант связывания (и только для них) профиль выхода становится симметричным и соответствует форме гиперболического тангенса. Также важно подчеркнуть, что время защитного действия фильтра зависит только от скорости продувки, но практически не зависит от константы адсорбционного равновесия.

При увеличении константы связывания адсорбционные профили все меньше становятся похожими на логистические. Сделаем следующие два шага по увеличению константы адсорбции на порядок (30 уже было, теперь рассмотрим 300 и 3000) (рис. 4, 5).

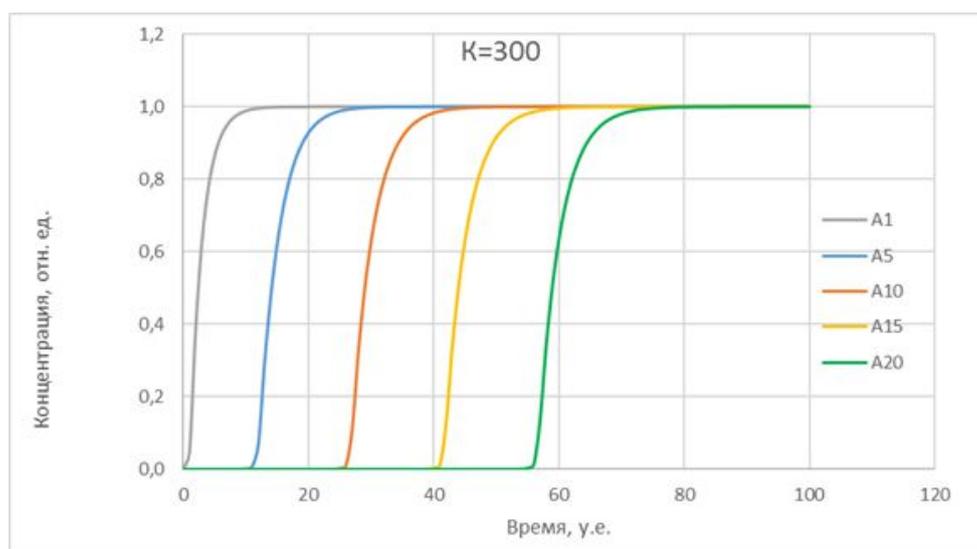


Рис. 4. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 300$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

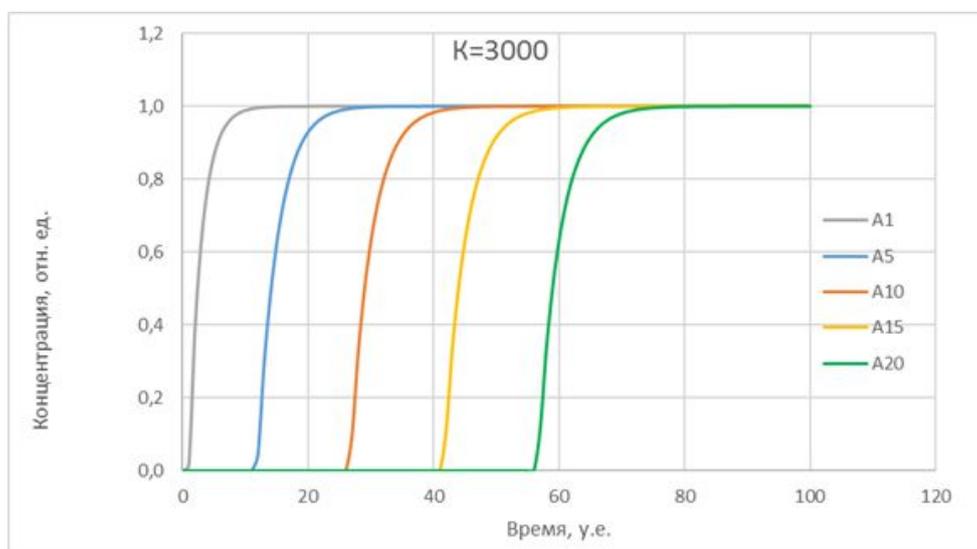


Рис. 5. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 3000$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

Можно еще добавить, что все изменения характера профиля происходят в диапазоне констант 3–300 (умеренное связывание). Увеличение константы выше 300 (и так уже все связано) или уменьшение ниже 3 (все равно ничего не связано) не дают дополнительного искажения формы.

Приведем картинку, подтверждающую то, что пространственное распределение получается из временного и, наоборот, путем элементарного преобразования по формулам:

$$x = v \cdot t \quad \text{или} \quad t = x/v$$

На следующем рисунке дан пространственный срез по 20 тарелкам для различных моментов времени при $t = 30$. Следует подчеркнуть, что это

именно результат численного моделирования, а не использование упомянутого преобразования. По понятной причине для достижения «портретного» сходства нумерация тарелок на диаграмме приводится в обратном порядке. Этот рисунок относится к $K = 300$ (рис. 6).

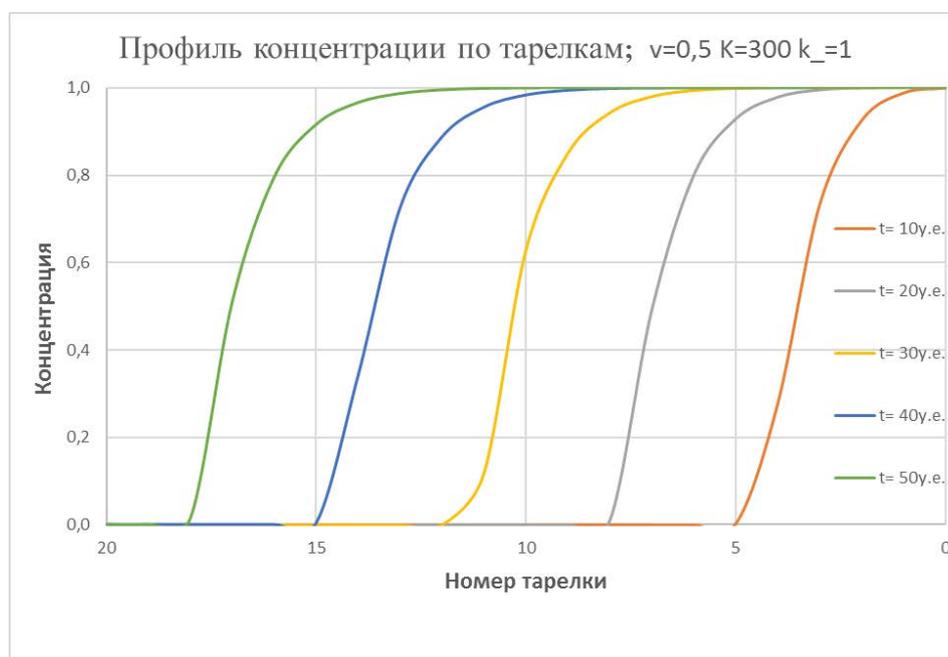


Рис. 6. Профили концентрации загрязнителя для $K = 300$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Времена указаны в маркировке кривых. Форма зависимости от номера тарелки идентична временному профилю для фиксированного слоя. Фактически сканирование вдоль колонки эквивалентно развертке по времени.

Теперь разберемся с тем, насколько кривые адсорбционного профиля отличаются от логистического типа (рис. 7).

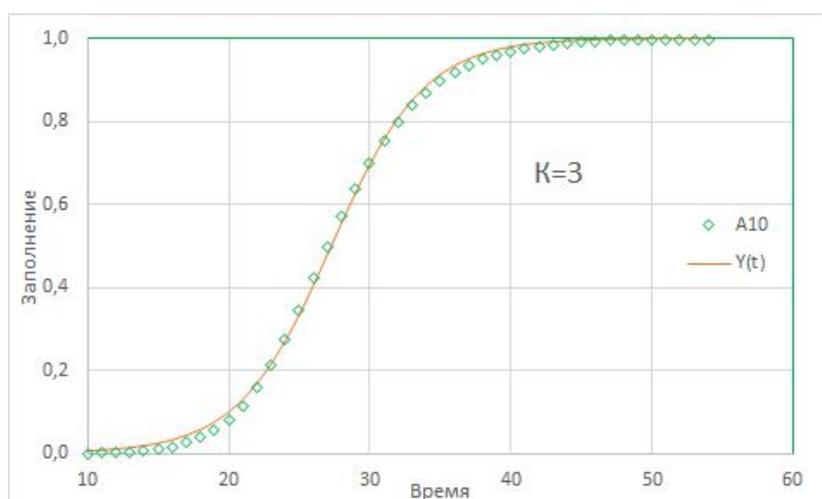


Рис. 7. Временной профиль концентрации загрязнителя на середине колонки для $K = 3$. Зеленые ромбики – это результат численного моделирования в кинетической программе, а красная сплошная линия – подгон по формуле (2), аналогичной (1).

$$Y = \frac{1 + \tanh\left(\frac{x - x_0}{\sigma}\right)}{2} \quad (2)$$

Видно, что для малых констант равновесия адсорбции ($K \leq 3$) степень визуального сходства модельной кривой и логистической велика. Но уже увеличение константы на порядок сильно искажает профиль (рис. 8). В левой нижней части диаграммы искажения существенны. Причем увеличение константы адсорбционного равновесия в этом диапазоне приводит к искажению формы профиля, левая его часть заметно отличается от гиперболического тангенса.

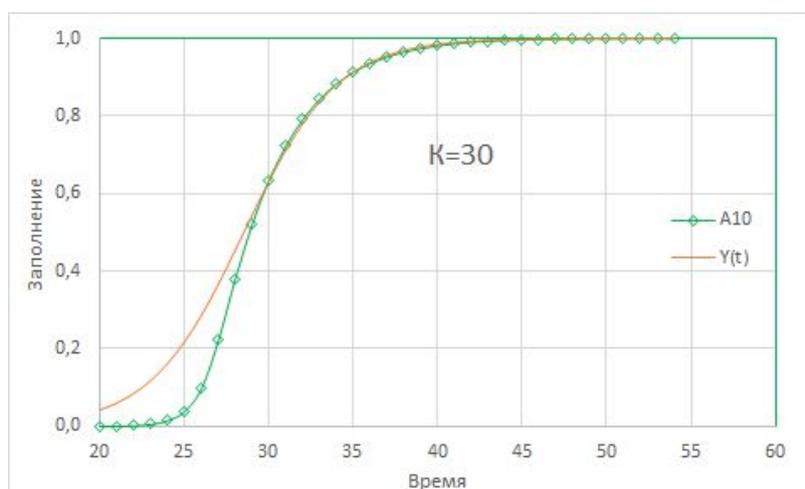


Рис. 8. Временной профиль концентрации загрязнителя на середине колонки для $K = 30$. Зеленые ромбики – это результат численного моделирования в кинетической программе, а красная сплошная линия – подгон по формуле (2).

Дальнейшее увеличение константы сорбции приводит к дальнейшему искажению профиля (рис. 9):

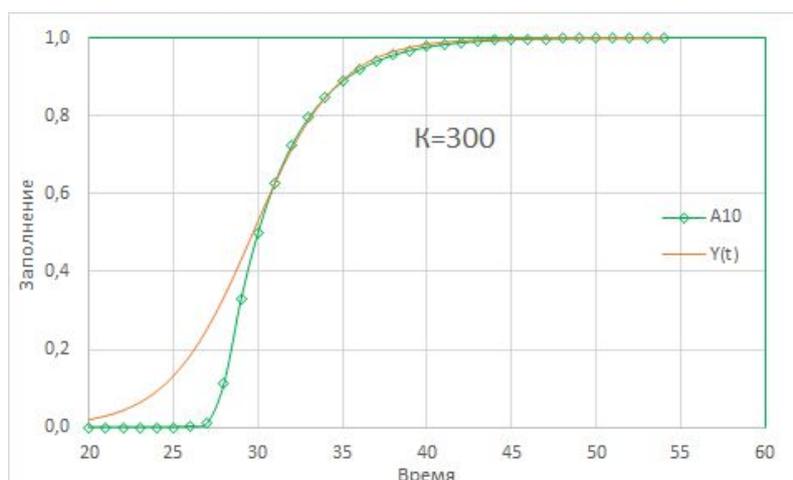


Рис. 9. Временной профиль, аналогичный приведенному на рис. 8, но для $K = 300$. Зеленые ромбики – это результат численного моделирования в кинетической программе, а красная сплошная линия – подгон по формуле (2).

Еще раз напомним, что при увеличении константы равновесия свыше 300 дополнительных изменений уже не происходит. Кривые для $K = 3000$ и $K = 300$ совпадают с точностью до толщины линии.

Теперь задумаемся, почему для малых констант связывания логистическая аппроксимация работает удовлетворительно, а для больших – совсем нет?

Ответ приходит с очевидностью при рассмотрении функции связывания (изотермы) Лэнгмюра (рис. 10):

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (3)$$

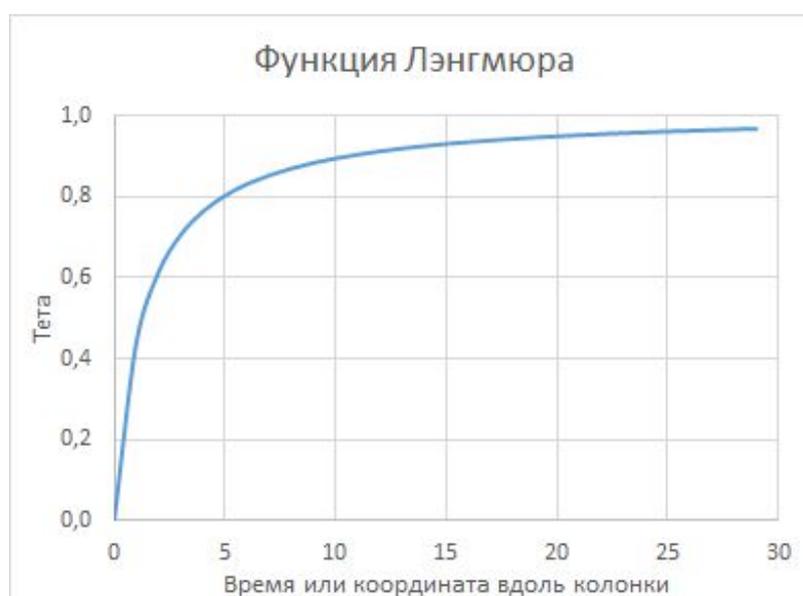


Рис. 10. Дробно-линейная функция, соответствующая изотерме Лэнгмюра. Обращаем внимание, что по оси абсцисс идет не концентрация, а время или номер тарелки в колонке. Такая развертка получается при искусственном сканировании концентрации пропорционально времени. Этот прием моделирования более подробно описан нами в [6].

На начальном участке (что соответствует либо малой концентрации адсорбата либо малой константе равновесия) функция Лэнгмюра линейна. Увеличение произведения KC приводит к существенным нелинейным искажениям, в пределе – с выходом на насыщение.

Что произойдет при подстановке в качестве аргумента в логистическую сигмоиду не самой координаты, а функции Лэнгмюра от нее?

А вот что (рис. 11):

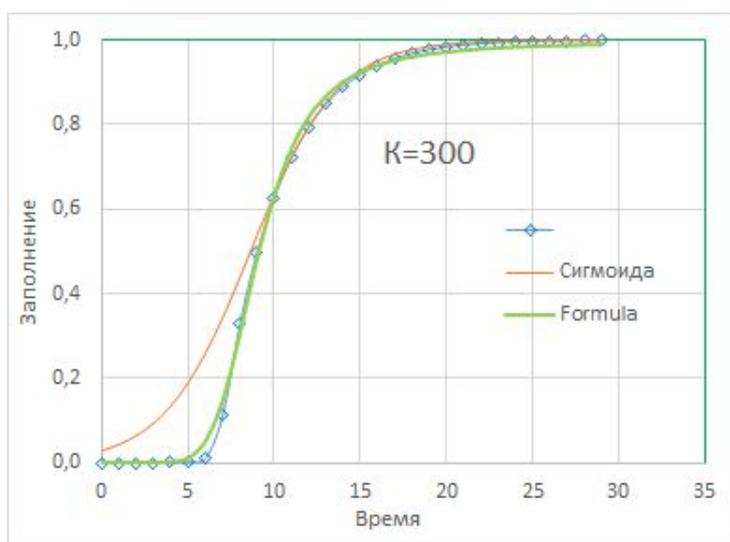


Рис. 11. Сравнение кинетической модельной кривой (ромбики) с аппроксимацией по логистической формуле (2) с подстановкой эффективного расчетного времени вместо астрономического. Зеленая кривая модельной аппроксимации почти идеально ложится на данные, полученные из кинетической программы. Для сравнения красным приведена форма гиперболического тангенса.

Смысл такого преобразования состоит в том, что скорость реального продвижения поллютанта (загрязнителя) зависит от степени его связывания с неподвижной подложкой адсорбента. В передвижении участвуют лишь те молекулы, которые находятся в равновесии с подложкой. Точно на таком же разделении по времени выхода основан метод хроматографии.

Теперь вместо ранее «очевидного» времени $t = \frac{x-x_0}{v}$ должно быть подставлено время, «исправленное» на реальную скорость движения загрязняющего адсорбата:

$$v \rightarrow \frac{1 + Kv}{Kv}$$

И вот теперь та самая долгожданная искомая функция:

$$Y = \frac{1 + \tanh\{K(x - x_0) / [1 + K(x - x_0)] / \sigma_1\}}{2} \quad (4)$$

или

$$Y = \frac{1 + \tanh\left(\frac{K(x - x_0)}{\frac{1 + K(x - x_0)}{\sigma_1}}\right)}{2} \quad (4a)$$

Параметр сигма (σ) в этом уравнении, разумеется, имеет другое численное значение, чем в уравнении (2). Если в первом случае (в простой формуле 2) сигма отражает примерную ширину распределения и приближается к числу тарелок, равному 20, то во втором случае $\sigma_1 \approx 1$, что соответствует размаху изменений лэнгмюровской функции Θ в диапазоне от 0 до 1. Но фитинг (англ. fitting) или симулирование формы кривой оказался вполне удовлетворительным.

Важно отметить, что единственным подгоночным параметром уравнения (4) является не некий эмпирически подгоняемый и априори неизвестный «логистический фактор», а имеющая вполне конкретный физический смысл и определяемая в независимых экспериментах лэнгмюровская константа адсорбционного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами выведена в аналитическом виде общая формула для математического описания профиля выходной кривой $C(x)/C_0$ процесса динамической сорбционной очистки в фильтрующих колонках.

$$C(x)/C_0 = (1 + \tanh(\frac{K(x - x_0)}{1 + K(x - x_0)} / \sigma)) / 2.$$

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ФИЦ ХФ РАН № 46.15 госзадания № 0082-2014-0005 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed as part of the Basic Research Program No. 46.15 of the N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Громов О.Б., Утробин Д.В., Травин С.О., Ахтямова М.Л., Михеев П.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2018. № 1 (92). С. 65.
2. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясоедов Б.Ф. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 10. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11430.
3. Jonas L.A., Rehrmann J.A. // Carbon. 1973. V. 11. No. 1. P. 59. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(73\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(73)90008-0).
4. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
5. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. No. 3. P. 52. DOI: 10.1134/S0207401X1903004X.
6. Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В., Роцин А.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 5. DOI: 10.1134/S0207401X19110116.

References:

1. Gromov O.B., Utrobin D.V., Travin S.O., Akhtyamova M.L., Mikheev P.I. // Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: materialovedenie i novyye materialy [Issues of atomic science and technology. Ser.: Materials science and novel materials]. 2018. No. 1 (92). P. 65 [in Russian].

2. *Kumpanenko I.V., Roshchin A.V., Berlin A.A., Myasoedov B.F.* // Him. bezop. [Chemical safety science]. 2017. V. 1. No. 1. P. 10. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11430 [in Russian].
3. *Jonas L.A., Rehrmann J.A.* // Carbon. 1973. V. 11. No. 1. P. 59. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(73\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(73)90008-0).
4. *Dubin M.M., Radushkevich L.V.* // Doklady AN SSSR [Transactions of the USSR Academy of Sciences]. 1947. V. 55. P. 331 [in Russian].
5. *Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubanov M.V. et al.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. No. 2. P. 328. DOI:10.1134/s1990793119020040.
6. *Travin S.O., Gromov O.B., Utrobin D.V., Roshchin A.V.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. No. 6 (in press).