

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. РАДУШКЕВИЧ

ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ НА РЕАЛЬНОМ ЗЕРНЕННОМ
АДСОРБЕНТЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 15 I 1947)

Схема послойной работы сорбента в токе газа, развитая Шиловым, Мекленбургом и всеми последующими авторами⁽¹⁾, основана на представлениях о сорбенте как об идеальной сплошной поглощающей среде. В лучшем случае пористость учитывается введением эмпирических констант, имеющих чисто формальное значение. Фронт газа в такой среде предполагается плоским. Между тем, реальная шихта сорбента (например активного угля) состоит из зерен определенных

размеров и формы, причем укладка этих зерен, как правило, неравномерна. Прямые опыты Смита с сотрудниками⁽²⁾ показали, что при насыпании шаров одинакового радиуса в оболочку максимальное координационное число 12 практически реализуется весьма редко, напротив, имеется размытое распределение числа точек контакта с максимумом близ 7—8. Специальные наблюдения показывают далее, что реальная шихта характеризуется множеством мелких уплотнений, распределенных между рыхлостями в укладке, и даже продолжительное встряхивание не устраняет этих неоднородностей. Выражаясь в современных терминах структурной физики, можно сказать, что в шихте осуществляется лишь ближний порядок в укладке зерен и невозможно образование дальнего порядка. Следует признать эту особенность основным свойством зерновой шихты, неустранимым и неизбежным во всех опытах, а также в условиях практического применения адсорбентов. Этим свойством обусловлен ряд явлений, не учитываемых в обычных теориях динамики адсорбции.

Неоднородность укладки зерен приводит к неравномерному ходу процесса адсорбции в динамических условиях вследствие различных условий течения газо-воздушной смеси в разных местах одной и той же шихты. Поэтому процесс адсорбции является в такой шихте до некоторой степени случайным. Рентгеновское просвечивание шихты в динамическом опыте показало⁽³⁾, что так называемый фронт газа в зерновой шихте не представляет собой плоскости, нормальной к среднему потоку, а имеет сложную форму. На снимках заметны следы многочисленных выступов, образованных зернами, сорбиравшими

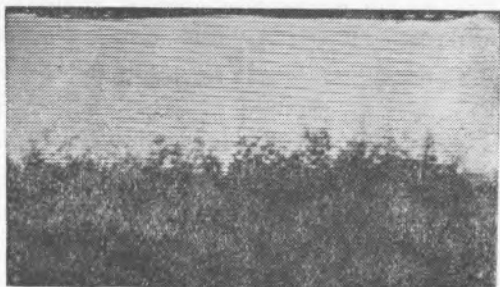


Рис. 1. Стрелками показано направление потока газа через слой адсорбента

пары из тока газа (рис. 1). Этот эффект можно назвать гранулированием фронта газа; он отчетливо указывает на неравномерность адсорбции в условиях течения газа через шихту. Значение явления грануляции в ходе процесса поглощения трудно переоценить. Скорее следует считать, что роль кинетики адсорбции по Нернсту в динамическом поглощении сильно преувеличена всеми авторами по динамике адсорбции. Очень хорошее подтверждение известной формулы Нернста для скорости гетерогенных процессов, найденное на опытах с тонкими слоями адсорбента (4), не дает права переносить эти представления на процессы в толстых слоях, где принципиально неизбежны дополнительные явления, в частности эффект грануляции, который должен быть подвергнут специальному рассмотрению. В качестве первого приближения можно допустить, что скорость адсорбции много больше скорости переноса в шихте за счет грануляции, и считать, что весь процесс зависит от неравномерностей в адсорбции. В таком случае наиболее пригодным является статистический метод описания процесса. Вводя понятие вероятности адсорбции w_a в единице объема слоя зерен и связанное с ней понятие вероятности появления пара w_c в том же объеме, мы можем определить обе величины как функции координаты x , соответствующей направлению среднего потока и времени t . В рассматриваемой нами шихте адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно и, следовательно, $w_a = w_c$. Выделим небольшой объем внутри шихты, включающий несколько зерен, часть которых сорбировала пары из омывающего их потока, а часть не содержит пара в данный момент вследствие плохого обтекания потоком. Будем относить величину адсорбции к единице выделенного объема. Средняя величина адсорбции равна здесь \bar{a} , тогда как при равновесии ее значение достигает a_0 , причем $0 \leq \bar{a} \leq a_0$. Тогда вероятность адсорбции $w_a = \bar{a}/a_0$. Так же средняя концентрация для выделенного объема равна \bar{c} ; при условии сорбционного равновесия она имеет величину c_0 . Следовательно, $0 \leq \bar{c} \leq c_0$. Очевидно, $w_c = \bar{c}/c_0$. Таким образом:

$$\bar{a}/a_0 = \bar{c}/c_0. \quad (1)$$

Процесс переноса газа по шихте с неравномерной укладкой зерен состоит из регулярного перемещения, обусловленного средним течением, и „беспорядочных толчков“ вследствие местных неравномерностей укладки. Плотность вероятности перехода $w(t_0, x_0; t, x)$ определяется в данном случае уравнением Эйнштейна — Фоккера (5):

$$\frac{\partial w}{\partial t} = - \frac{\partial A(t, x) \cdot w}{\partial x} + \frac{\partial^2 B(t, x) \cdot w}{\partial x^2} \quad (2)$$

В простейшем случае, когда отсутствуют преимущественные направления в распределении неравномерностей укладки, величины A и B постоянны. Общий интеграл уравнения (2) дает возможность определить w_c как функцию x и t и найти далее среднюю концентрацию \bar{c} как функцию тех же переменных, т. е. позволяет решить всю задачу. Для постоянных A и B уравнение (2) может быть выведено при составлении материального баланса вещества в элементарном слое. В таком случае весь процесс может быть представлен как диффузионный перенос, осложненный конвекцией. Дифференциальное уравнение этого продольного переноса имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = - u \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \frac{u}{v} D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где D — коэффициент переноса, u — скорость движения половинной концентрации по направлению x .

Если начальная концентрация пара (до слоя сорбента) есть известная функция времени $c_0 = F(t)$, то общий интеграл уравнения (3) имеет вид:

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \frac{ux}{2H} \int_0^{\infty} F \left(t - \frac{x^2}{4Hx^2} \right) \exp \left[-\alpha^2 - \left(\frac{ux}{4H} \right)^2 \frac{1}{\alpha^2} \right] d\alpha, \quad (4)$$

где $H = Du/v$. При $c_0 = \text{const}$ из (4) получаем для больших x и t :

$$\bar{c}/c_0 = \frac{1}{2} \left[1 - \Phi \left(\frac{x - ut}{2\sqrt{Ht}} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь Φ есть функция Крампа, т. е. $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$.

Формула (5) аналогична формуле Викке (1), полученной из других соображений.

Найденная зависимость \bar{c}/c_0 от x и t удовлетворительно подтверждается на опытах по адсорбции паров C_2H_5OH и CCl_4 на активном угле. Интерферометрические измерения концентрации в условиях динамического опыта дают возможность проследить изменение \bar{c}/c_0 за слоем длины x со временем и вычислить величины D и u . Как и следовало ожидать, коэффициент переноса D вообще значительно отличается от коэффициента молекулярной диффузии данного пара. Например, при концентрации паров этилового спирта $c_0 = 0,109$ мМ/л для угля с диаметром зерен 2,25 мм при скорости $v = 500$ см/мин. найдено $D \cong 3,8$ см²/сек. С увеличением средней скорости D значительно возрастает. Так, при $v = 2000$ см/мин. для прочих равных условий получено $D = 47$ см²/сек. С уменьшением диаметра зерен D значительно убывает. Формула (1) также находится в хорошем соответствии с опытными данными.

Приведенные выше рассуждения относятся к свободно насыпанному слою зерен, который нередко осуществляется в лабораторных исследованиях. При практическом применении зеренных адсорбентов часто используются различные сжимающие приспособления в виде всевозможных сеток и т. д. В больших адсорберах шихта сжимается еще действием веса самих зерен. Сжатие реальной шихты внешними усилиями вводит существенно новые черты в динамику адсорбции, и это обстоятельство также не учитывалось в прежних теориях поглощения пара из тока газа. Под действием внешней нагрузки в зерновой шихте создается сложное поле механических напряжений, вследствие чего сжатую шихту можно, по Зайцеву (3), рассматривать как некоторое подобие грунта. Основное направление потока совпадает с направлением вектора главного максимального напряжения, чему отвечает минимальное боковое сжатие. Сложное поле распределения напряжений приводит к общему искривлению фронта газа, не зависящему от явления грануляции. Такое искривление фронта газа уже давно на-

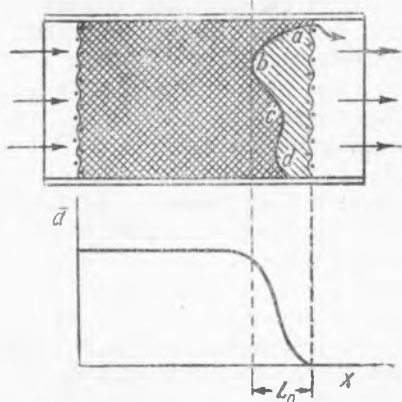


Рис. 2. $abcd$ — фронт газа, L_0 — работающий слой; внизу — кривая распределения средней величины адсорбции по длине слоя сорбента

блюдалось, но ему не придавали большого значения. Другой причиной этого грунтового эффекта являются различные внешние воздействия на аэродинамику реальной шихты, например, стеночный эффект, диффрагмирование потока, введение добавочных внешних сопротивлений и т. п. В шихте с искривленным фронтом газа к моменту проскока пара через слой создаются условия, когда часть шихты оказывается неиспользованной вследствие отставания фронта в этих местах от тех мест, где имеются выступающие части фронта газа (рис. 2). Из одних мест сечения шихты идет при этом чистый воздух, тогда как из других — воздух с примесью паров, т. е. фактически проскок локализован на определенных участках выходного сечения слоя. Лишь за некоторой зоной смещения позади шихты получается определенная, измеряемая на опыте средняя концентрация. Это явление приводит к существенно иному истолкованию известного полуэмпирического уравнения Шилова (1) для времени защитного действия θ слоя длиной L :

$$\theta = kL - \tau, \quad (6)$$

где $k=1/u$, а τ — потеря времени защитного действия. Обычно τ рассматривается как характеристика, зависящая от конечной скорости адсорбции пара на зернах активного угля. Однако, учитывая локализацию проскока, это представление нельзя считать обоснованным, так как потеря защитного действия может получиться и при бесконечно большой скорости адсорбции, если фронт газа является искривленным. Рассмотренные здесь явления заставляют сделать вывод о неоднозначном смысле как формулы Шилова, так и кривых нарастания концентрации за слоем со временем. Форма динамических изокривых в реальной шихте зависит от совместного действия по крайней мере трех факторов: грануляции, грунтовых эффектов и скорости сорбции. Следовательно, из одной только формы этих кривых нельзя делать однозначного вывода о ходе процесса, а необходимо иметь сведения о дополнительных условиях опыта. Прежние теоретические расчеты основаны на данных наблюдения всевозможных интегральных эффектов, дающих усредненные величины сорбции, концентрации и т. п. Легко видеть, однако, что эти параметры не дают возможности изучить процесс в реальной шихте, так как в данном случае более существенны результаты прямого наблюдения. Эти наблюдения показали, что в реальной шихте грубые макро-кинетические явления заслоняют собой молекулярно-кинетические процессы, которые относятся главным образом к идеальной сплошной поглощающей среде.

Переходя к итогам нашего анализа, заметим, что представления о грануляции и грунтовых эффектах имеют общее значение и относятся ко всякой зерновой шихте, а не только к адсорбентам. Заметим также, что грунтовые явления должны служить основой для моделирования шихты. Необходимым условием подобия сорбционных процессов в двух образцах шихты является геометрическое подобие фронта газа.

Военная академия химической защиты
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
15 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Шилов, Л. Лепинь и С. Вознесенский, ЖРХО, 51, 1107 (1929); W. Meskelenburg и P. Kubelka, Z. Elektrochem., 31, 488(1925); E. Wicke, Kolloid Z., 86, 167, 295 (1939); 90, 156 (1939); 93, 129 (1940); А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов, ЖФХ, 19, 253 (1945); 20, 1113 (1946); E. W. De Vault, J. Am. Chem. Soc., 65, 532 (1943); E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem., 38, 646 (1946). ² W. Smith, P. Foote and P. Busang, Phys. Rev., (2), 34, 1271 (1929). ³ А. М. Зайцев, Диссертация, Военная академия химической защиты, М., 1943. ⁴ М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935. ⁵ М. А. Леонтович, Статистическая физика, ГТИ, 1944, стр. 234.