

УДК 541.183

ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Б. Х. Драганов, доктор технических наук, профессор

А. Сердюк, студент магистратуры

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

E-mail: nni.energetic@gmail.com

Аннотация. *Цель исследования – разработка метода анализа адсорбционных процессов и область применения адсорбции в технике.*

Приведены сведения об адсорбционных процессах. Изложены основы математического и физического моделирования адсорбционных процессов. Приведены сведения о пористых средах.

Ключевые слова: *адсорбция, адсорбент, пористая структура, динамика адсорбции, фазовое уравнение, диффузия, функция Гиббса, коэффициент сорбции*

Актуальность. Процессы сорбции (адсорбции, абсорбции) являются существенной частью замкнутого цикла, протекающего в сорбционных и адсорбционных тепловых насосах [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Вопросам динамики и термодинамики адсорбции постоянно уделяется должное внимание [2, 3].

Огромное разнообразие свойств реальных сорбентов, а также многочисленных адсорбентов, наличие целой иерархии взаимосвязанных факторов, влияющих на процессы адсорбции, указывают на сложность решений указанной задачи. Поэтому исследование динамики физико-химических процессов, протекающих в различного типа термотрансформаторов, нередко решается в первом приближении или при учете одного из действующих факторов.

Цель исследования – разработка метода анализа адсорбционных процессов и область применения адсорбции в технике.

Материалы и методы исследования. Задача теории адсорбции, как

правило, заключается в определении условия равновесия системы на основе имеющейся информации о свойствах адсорбентов и компонентов раствора. Один из путей заключается в формулировке и решении математической модели динамики анализируемого явления, в том числе с учетом эффективного взаимодействия комплекса адсорбент - адсорбат.

Система уравнений однокоординатной динамики адсорбции имеет вид:

$$v \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l \frac{\partial c}{\partial x} \right); \quad (1)$$

$$a = \left[(1+k)(1-\varepsilon) / R^{k+1} \right] \int_0^R r^k a^{(s)}(x, t, r) dr; \quad (2)$$

$$\frac{\partial a^{(s)}}{\partial t} = \frac{1}{r^k} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^k D_i \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \right); \quad (3)$$

$$D_l \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\beta R}{(1-\varepsilon)(1+k)} [c - f^{-1}(a^{(s)})_{r=R}]; \quad (4)$$

$$D_i \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (5)$$

где $c(x, t)$ - концентрация в подвижной фазе (на единицу объема этой фазы); $a(x, t)$ - средняя концентрация сорбата (на единицу объема слоя); $a^{(s)}(x, t, r)$ - локальная концентрация сорбата (на единицу объема сорбента); D_l, D_i, β - коэффициенты продольной дисперсии, внутренней и внешней диффузии соответственно; v - скорость фильтрации; ε - пористость; x - длина; t - время; r - внутренняя координата в зерне сорбента; R - размер зерна; k - коэффициент формы зерна; $f(c)$ - уравнение изотермы.

Уравнение внешнедиффузионной кинетики (4) является краевым условием для уравнения внутренней диффузии. Для уравнения баланса (1) должны быть сформулированы краевые условия, которые обычно задаются в виде равенства полного потока вещества через входное и выходное сечения известным функциям времени. Модель (1) – (5) характеризуется тремя стадиями кинетики,

для каждой из которых с помощью теории размерности можно указать характерные масштабы времени и длины ($\Gamma = f(c_0)/c_0$):

$$\tau_e = \Gamma / \beta, \quad \xi_e = v / \beta \quad \text{для внешней диффузии;}$$

$$\tau_i = R^2 / D_i, \quad \xi_i = v R^2 / (\Gamma D_i) \quad \text{для внутренней диффузии;}$$

$$\tau_l = D_i \Gamma / v^2, \quad \xi_l = D_i / v \quad \text{для продольной дисперсии.}$$

Относительный вклад стадий определяется отношением характерных масштабов, а именно критериями

$$H = \frac{\tau_i}{\tau_e} = \frac{\beta R^2}{D_i \Gamma}; \quad \Delta = \frac{\tau_l}{\tau_e} = \frac{D_i \beta}{v^2}; \quad I = \frac{\tau_i}{\tau_l} = \frac{H}{\Delta} = \frac{v^2 R^2}{D_i D_l \Gamma}.$$

Результаты исследований и их обсуждение. Большую роль в адсорбционных процессах играет температура. Проанализируем закономерность зависимости адсорбата от термодинамических характеристик адсорбционной системы.

Если адсорбционная система находится в термодинамическом равновесии, то для нее можно записать фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dE = TdS + \sum_j Y_j dy_j + \sum_j \mu_j dm_j, \quad (6)$$

где E , T , S - энергия, температура и энтропия системы; μ_j , m_j - удельный химический потенциал и масса j -го компонента; Y_j - обобщенная сила; y_j - обобщенная координата.

Для двухкомпонентной двухфазной системы:

$$\sum Y_j dy_j = -p dv + \sigma dA; \quad \sum \mu_j dm_j = \mu_s dm_s + \mu_a dm_a,$$

где p , v - давление и объем; σ - межфазное поверхностное натяжение; A - поверхность раздела фаз; величины с индексом S относятся к адсорбенту, а с индексом a - к адсорбату.

Таким образом,:

$$dE = TdS - p dv + \sigma dA + \mu_s dm_s + \mu_a dm_a. \quad (7)$$

Дифференцируя функцию Гиббса:

$$G = E - TS + pv,$$

получаем с учетом (1)

$$dG = -SdT + vdp + \mu_s dm_s + \mu_a dm_a + \sigma dA. \quad (8)$$

Если адсорбент микропористый, то адсорбционную систему можно рассматривать как раствор адсорбата в адсорбенте. Поэтому $A=0$ и

$$dG = -\bar{S}dT + \bar{v}dp + \bar{\mu}_s dm_s + \bar{\mu}_a dm_a. \quad (9)$$

Дифференциал химического потенциала адсорбата:

$$d\bar{\mu}_a = -\bar{S}_a dT + \bar{v}_a dp, \quad (10)$$

где S_a, v_a - парциальные мольные величины.

При равновесии с газовой фазой (индекс g) $d\bar{\mu}_a = d\mu_g$ и

$$d\mu_g = -S_g dT + v_g dp.$$

Поэтому

$$\bar{v}_a dp - \bar{S}_a dT = -S_g dT + v_g dp, \quad (11)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = (S_g - \bar{S}_a) / (v_g - \bar{v}_a). \quad (12)$$

Учитывая, что

$$S_g = H_g / T, \quad S_a = H_a / T, \quad (13)$$

из (2) получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_a = (H_g - \bar{H}_a) / [T(v_g - \bar{v}_a)]. \quad (14)$$

Величина $q_{st} = H_g - \bar{H}_a$ называется изостерической теплотой адсорбции.

Окончательно

$$q_{st} = -\left(1 - \bar{v}_a / v_g\right) RZ \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T^{-1}}\right)_a. \quad (15)$$

Из (15) следует, что изостерическая теплота адсорбции в общем случае зависит не только от свойств адсорбата, но и от свойств равновесной газовой фазы. Если газовая фаза идеальна ($Z=1$) и адсорбент инертен, то

$$q_{st} = -R \left(\partial \ln p / \partial T^{-1} \right)_a. \quad (16)$$

Решение приведенных уравнений для конкретного случая абсорбционного теплового насоса не представляет сложности.

Современное состояние теории адсорбции позволяет проводить с достаточной степенью точности априорные расчеты адсорбционных равновесий для разнообразных видов одно- и двухкомпонентных адсорбционных систем.

Диффузионные процессы в адсорбционных тепловых насосах.

Одним из характерных явлений, имеющих место в адсорбционных тепловых насосах, это диффузия агента. Рассмотрим общие закономерности диффузии в неоднородной среде и пористых сорбентах. Если среда состоит из нескольких компонентов с разными сорбционными свойствами, то необходимо принимать во внимание адсорбционные потенциалы компонентов. Примем предположение, что концентрация диффундирующих молекул мала, и потому можно пренебречь взаимодействиями между ними. Кроме того, среду будем считать изотропной.

Обозначим локальный коэффициент диффузии, зависящий от координаты в зерне, через $D(x)$, а адсорбционный потенциал как функцию координаты через $U(x)$. Тогда $F = -dU/dx$ - сила, действующая на молекулу, и v скорость ее установившегося движения. Поток диффузии j будет равен:

$$j = -D(x) \frac{dc}{dx} + v(x)c, \quad (17)$$

где c - концентрация молекул.

Положим в уравнении (17)

$$c = Z \exp \int \frac{v}{D} dx = Z \gamma, \quad (18)$$

где γ – локальный коэффициент сорбции:

$$\gamma = \exp(-U / kT) \quad (19)$$

Из уравнения (17) получаем обобщенное уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} v c, \quad (20)$$

или, если введем Z ,

$$\gamma \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \gamma \frac{\partial Z}{\partial x}. \quad (21)$$

В случае трех измерений ПОЛУЧИМ

$$\gamma \frac{\partial Z}{\partial t} = \text{div}(D \gamma \text{grad } Z). \quad (22)$$

При равновесии отсюда следует:

$$Z = \text{const}. \quad (23)$$

Полученные нами уравнения (21) и (22) соответствуют уравнению теплопроводности в неоднородной среде. При этом Z является аналогом температуры, C_p – теплоемкости и D_{cp} – коэффициента теплопроводности. В некоторых случаях возможна корреляция между D и γ . Если принять, что $D\gamma$ постоянно и равно D_1 , то получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \frac{1}{C_p}. \quad (24)$$

При сделанном предположении коэффициент макроскопической диффузии для нестационарного процесса, оказывается равным $D_1 \overline{(1/\gamma)}$, где чертой сверху обозначено усреднение по координате x .

Определенный интерес представляет задача определения времени сорбции и десорбции.

Рассмотрим нестационарный процесс диффузии в неоднородной среде. В

таких явлениях коэффициент диффузии не может рассматриваться постоянной величиной. Для характеристики сформулированного процесса и вычисления эффективных коэффициентов диффузии для нестационарных процессов, можно воспользоваться средним значением времени сорбции и десорбции τ .

Перейдем к методу определения τ . Заметим, что исходное уравнение диффузии может быть приведено к общему виду уравнения Фоккера - Планка.

Напомним, что уравнение Фоккера - Планка, относится к определению плотности переходной функции, описывающей непрерывный марковский процесс диффузионного типа.

Примем, что коэффициент сорбции γ постоянный. В таком случае процесс диффузии определяется уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (25)$$

Заменяем в уравнении (25) концентрацию c на плотность вероятности w . Будем иметь:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial w}{\partial x}. \quad (26)$$

или

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial^2 D w}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dD}{dx} w \right). \quad (27)$$

В последнем уравнении

$$2D = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{(\Delta x)^2}{\tau}, \quad \frac{dD}{dx} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{(\Delta x)^2}{\tau} \quad (28)$$

Из записанного в форме (28) уравнения диффузии следует уравнение для среднего времени достижения границы:

$$D \frac{d^2 \tau}{dx^2} + \frac{dD}{dx} \frac{d\tau}{dx} = -1, \quad \tau(-l) = \tau(+l) = 0. \quad (29)$$

Здесь $\tau(x)$ обозначает среднее время достижения границ области

частицей, которая первоначально находилась в точке x . Последнее уравнение (29), очевидно, приводится к виду

$$\frac{d}{dx} D \frac{d\tau}{dx} = -1. \quad (30)$$

Усредненное по всем начальным значениям координаты среднее время достижения границы будет

$$\tau_{\text{ср}} = \int_{-l}^{+l} \tau(x) dx / 2l. \quad (31)$$

Введем функцию ξ , которая равна.

$$\xi = \Psi - \Psi_0 = RT \ln \frac{a}{w_0} \frac{RT}{p} - RT \ln \frac{a_0}{w_0} \frac{RT}{p_s} = RT \ln p_s \Theta / p, \quad (32)$$

где w_0 - объем адсорбционного пространства, в котором действует адсорбционное поле, $\theta = a/a_0$ - степень заполнения этого объема; a_0 - предельная величина адсорбции в объеме w_0 при давлении p_0 . Связь величин ε и ξ , вытекает из уравнения (32):

$$\varepsilon = RT \ln p_s / p = \xi - RT \ln \Theta. \quad (33)$$

Дифференцируя уравнение (33) по T при $\theta = const$, получим

$$(d\varepsilon / dT)_\theta = (d\xi / dT)_\theta - R \ln \Theta \quad (34)$$

Рассматривая адсорбционную систему при $\theta = const$, можно установить аналогию термодинамических свойств такой системы и свойств объемного раствора.

Величины ξ и $(d\xi / dT)_\theta$ можно рассматривать как парциальные «избыточные» свободная энергия и энтропия, обусловленные молекулярными взаимодействиями, подобно тому как это принято делать при термодинамическом анализе объемных растворов. Поэтому производную $(d\xi / dT)_\theta$ можно назвать парциальной «энтропией взаимодействий» ($\Delta S_{\text{вз}}$), а величина $R \ln \theta$ - парциальной «энтропией смешения» ($\Delta S_{\text{см}}$) при образовании идеальной адсорбционной системы. Вводя эти обозначения в уравнение (34), получим:

$$\Delta S_{\theta} = (d\varepsilon / dT)_{\theta} \Delta S_{\theta_0} + \Delta S_{\theta_{ex}} \quad (35)$$

Величина ΔS_{θ} связана с дифференциальной энтропией адсорбции ΔS_{θ_0} уравнением

$$\Delta S_{\theta_0} = \Delta S_{\theta} + \alpha (d\varepsilon / d \ln \Theta)_{\theta} \quad (36)$$

в котором второй член может быть получен дифференцированием изотермы адсорбции, а $\alpha = -d \ln a_0 / dT$ - коэффициент теплового расширения насыщенной адсорбционной фазы при p_0 , который может быть приближенно определен по методу [3].

По уравнению Гиббса-Гельмгольца, написанного для адсорбционного равновесия при $\theta = const$, и на основании уравнения (36) можно показать, что при $\theta = const$

$$q_{\theta} = \varepsilon - T(d\varepsilon / dT)_{\theta} \quad (37)$$

где q_{θ} - аналог чистой изостерической теплоты адсорбции, вычисляемый вдоль линии $\theta = const$. Можно доказать, что если в координатах $\lg p, T^{-1}$ изостеры адсорбции ($a = const$) линейны, то линии $\theta = const$ в тех же координатах будут также прямыми. В сравнительно узком интервале температур $T_1 - T_2$, в котором изостеры линейны, величины q_{θ} и ΔS_{θ} в первом приближении, не зависят от T , т.е.:

$$q_{\theta} = const \Delta S_{\theta} = const \quad (38)$$

а поэтому для двух температур T_1 и T_2 можно написать

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + (T_2 - T_1) \Delta S_{\theta} \quad (39)$$

Подставив в уравнение (39) значение ΔS_{θ} из уравнения (35), после несложных преобразований получим при $\theta = const$

$$\ln h_2 = (T_1 / T_2) \ln h_1 - (1 - T_1 / T_2) (\Delta S_{\theta_0} / R - \ln \Theta), \quad (40)$$

где $h = p/p_0$ - относительное давление, а индексы 1 и 2 указывают температуру.

Уравнение (40) позволяет вычислить точку с координатами (θ, h) на

изотерме T_2 , если известна точка (θ, h) на изотерме T_1 и величина $\Delta S_{\text{эз}}$. Если изостеры линейны и условия (36) соблюдаются, то уравнение (40) можно считать точным. Величина $\Delta S_{\text{эз}}$ в общем случае нам неизвестна, однако уравнение (40) допускает два приближенных решения при $\Delta S_0 = 0$ и при $\Delta S_{\text{эз}} = 0$. Если предположить, что $\Delta S_{\text{эз}} = -R \ln \theta = 0$, то мы получим уравнение

$$\ln h_2 = (T_1 / T_2) \ln h_1 \text{ при } \Theta = \text{const}, \quad (41)$$

которое представляет собой условие температурной инвариантности характеристической кривой и позволяет вычислять температурную зависимость изотерм адсорбции для той области θ , в которой выполняется условие $\Delta S_{\text{эз}} = R \ln \theta$.

Рассмотрим теперь второе возможное приближенное решение при $\Delta S_{\text{эз}} = 0$. Проведенные нами вычисления $\Delta S_{\text{эз}}$ в зависимости от θ для ряда систем показали, что во многих случаях энтропия взаимодействия мала во всем интервале θ , и в уравнении (40) величиной $\Delta S_{\text{эз}}$ можно пренебречь. При условии $\Delta S_{\text{эз}} = 0$ из уравнения (40) получим

$$\ln h_2 = (T_1 / T_2) \ln h_1 + (1 - T_1 / T_2) \ln \Theta. \quad (42)$$

Уравнение (42) позволяет решить поставленную во втором приближении по сравнению с уравнением (41). При больших θ оба уравнения дают примерно одинаковые результаты, так как величина $\ln \theta$ мала. При малых θ уравнение (41) приводит к большим относительным ошибкам в величине h_2 , так как при $\theta \rightarrow 0$ для выполнения условия $\Delta S_0 = 0$ величина $\Delta S_{\text{эз}}$ должна стремиться к бесконечности, что не имеет физического смысла и приводит к бесконечно большому значению начальной теплоты адсорбции. В отличие от этого уравнение (42) при $\theta \rightarrow 0$ дает гораздо меньшую относительную ошибку величины h_2 , так как в этой области естественно пренебречь конечной и малой величиной $\Delta S_{\text{эз}} // R$ по сравнению с $\ln \theta$. Поэтому при малых θ уравнение (42) должно давать гораздо лучшее согласие с опытом, чем уравнение (41).

Выводы и перспективы. Выполнение расчетов показывают на возможности определения искомой температуры T_2 по значению исходной температуры T_1 с необходимой (3...5 %) степенью погрешности.

Список литературы

1. Славин В. С. Повышение эффективности системы теплоснабжения на основе применения технологии тепловых насосов / В. С. Славин, В. В. Данилов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2000. – №2. – С. 5 – 14.
2. Кельцев Н. В. Основы абсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – [изд. 2-е пераб. и доп.] – М.: Химия, 1984. – 592 с.
3. Рудобашта С. П. Диффузия в химико-технологических процессах / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. – М.: Химия, 1993. – 208 с.

References

1. Slavin, V. S., Danilov, V. V. (2000). Povysheniye effektivnosti sistemy teplosnabzheniya na osnove primeneniya tekhnologii teplovykh nasosov [Increasing the efficiency of the heat supply system based on the use of heat pump technology]. Energoberezhniye i vodopodgotovka, 2, 5 – 14.
2. Kel'tsev, N. V. (1984). Osnovy absorbtzionnoy tekhniki [Basics of Absorption Technology]. Moscow: Khimiya, 592.
3. Rudobashta, S. P., Kartashov, E. M (1993). Diffuziya v khimiko-tekhnologicheskikh protsessakh [Diffusion in chemical engineering processes]. Moscow: Khimiya, 208.

ОСНОВИ АДСОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Б. Х. Драганов, А. Сердюк

Анотація. Мета дослідження - розробка методу аналізу адсорбційних процесів і область застосування адсорбції в техніці.

Наведено відомості про адсорбційні процеси. Викладено основи математичного і фізичного моделювання адсорбційних процесів. Наведено відомості про пористі середовища.

Ключові слова: адсорбція, адсорбент, пориста структура, динаміка адсорбції, фазове рівняння, дифузія, функція Гіббса, коефіцієнт сорбції

BASES OF ADSORPTION PROCESSES

B. Draganov, A. Serdyuk

Abstract. *The purpose of the study is the development of a method for analyzing adsorption processes and the field of application of adsorption in engineering.*

Information on adsorption processes is given. The foundations of mathematical and physical modeling of adsorption processes are described. Information on porous media is given.

Key words: *adsorption, adsorbent, porous structure, dynamics of adsorption, phase equation, diffusion, Gibbs function, sorption coefficient*