

**Аналитические зависимости для кинетических коэффициентов процессов адсорбции**

Кожушко В.В.

Белорусский национальный технический университет

Наиболее популярным из уравнений, описывающих внутридиффузионную кинетику процесса адсорбции является уравнение Глюкауфа [1], которое в безразмерных переменных можно записать

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \beta_i(y, -y). \quad (1)$$

Это уравнение является эмпирическим приближением известного уравнения диффузии вещества в порах отдельной гранулы адсорбента для линейной изотермы и справедливо при относительно больших степенях обработки зерна. В работе [2], на основе анализа экспериментальных данных адсорбции бензола из потока азота, было показано, что уравнение (1) можно использовать для практических расчетов в условиях переменного коэффициента внутренней диффузии для нелинейной изотермы адсорбции, причем коэффициент массопередачи  $\beta_i$  убывает с ростом заполнения до некоторого постоянного значения. Но, к сожалению, были изучены лишь качественные измерения коэффициента массопередачи  $\beta_i$  с ростом заполнения, а аналитических формул, отражающих зависимость  $\beta_i$  от заполнения зерна  $u$  и от степени нелинейности изотермы не найдено.

Ниже предлагаются, полученные нами аналитические выражения, связывающие коэффициент массопередачи  $\beta_i$  со степенью заполнения зерна  $u$  и структурными параметрами адсорбента, выраженными степенью нелинейности изотермы адсорбции  $m$ , в качестве которой берется известная изотерма Фрейндлиха:

$a = kc \frac{1}{m}$ . В качестве основного инструмента получения предложенных формул используются найденные нами [3] приближенные решения задачи внутридиффузионной кинетики для зерен цилиндрической формы, непроницаемых с боков (пластина) и сферических зерен адсорбента в случае нелинейных изотерм адсорбции. Процесс внутренней диффузии в зерне адсор-

бента разбивается на две стадии. На первой стадии идет процесс распространения адсорбционной волны, на второй происходит насыщение всего зерна.

После относительно несложных выкладок и преобразований для пластины получим

$$\beta_i = \begin{cases} \frac{mn}{(n+1)y(1-y)}, & \text{если } y \leq \frac{1}{n+1} \\ m(n+1), & \text{если } \frac{1}{n+1} < y \leq 1 \end{cases}, \quad (3)$$

$$\text{где } n = (4 - m + \sqrt{m^2 + 4m + 12}) / (6m - 2). \quad (4)$$

Анализ полученной зависимости показывает, что если для линейной и близких к ней изотерм ( $m \leq 1,5$ ) коэффициента  $\beta_i$  монотонно убывает до степени заполнения  $y = 1/(n+1)$ , сохраняя полученное значение при дальнейшем росте  $y$ , то при увеличении степени нелинейности зависимость  $\beta_i$  проходит через минимум и затем достаточно быстро возрастает. Для сильно выпуклых изотерм, близких к прямоугольной ( $m \rightarrow \infty$ ), коэффициент  $\beta_i$  резко растет при  $\gamma \rightarrow 1$ . Это означает, что на заключительной стадии заполнения, как и на начальной стадии кинетики, наиболее существенно влияние внешней диффузии. Аналогичные закономерности изменения коэффициента массопередачи были экспериментально отмечены и описаны в работе [4].

В случае сферических зерен получены аналогичные, только более громоздкие зависимости. Анализ этих зависимостей выявляет картину подобную адсорбции на пластине, только здесь еще более выделяется эффект резкого роста коэффициента  $\beta_i$  для сильно выпуклых изотерм, в области заполнений близких к 1.

Реальные адсорбционные процессы, как правило, проводят на адсорбентах с резко выпуклыми изотермами, поэтому при  $m \geq 2,5$  можно рекомендовать следующую аналитическую зависимость для прямоугольной изотермы (сферические зерна)

$$\beta_i = \frac{3}{y + (1-y)^{2/3} - 1}. \quad (5)$$

Для изотерм же близких к линейным ( $m \leq 1,5$ ) можно предложить простую приближенную формулу

$$\beta_i = \begin{cases} 3 \frac{1 + \sqrt{1-y}}{y\sqrt{1-y}}, & \text{если } y < 0,75 \\ 12, & \text{если } 0,75 \leq y \leq 1 \end{cases} \quad (6)$$

Сравнение приведенных в таблице 1 результатов вычисления  $\beta_i$ , выполненных по формуле (6) и эмпирической формуле, полученной в работе [2] для различных значений степени заполнения  $y$ , показывает хорошее совпадение результатов.

Таблица 1

у	$\beta_i$	
	Формула (6)	Работа [2]
0,01	601	577,76
0,10	61,62	59,10
0,30	21,95	20,97
0,40	17,18	16,37
0,60	12,91	12,21
0,70	12,11	11,40
0,80	12,00	11,37
0,90	12,00	12,98

Таким образом, проведенный анализ показывает, что уравнение (1) хорошо описывает внутридиффузионную кинетику процесса адсорбции, если коэффициент  $\beta_i$  является функцией заполнения. Получен конкретный вид зависимости  $\beta_i(y)$  для изотерм различной степени нелинейности при адсорбции пластине и сферических зернах адсорбента.

#### Литература

1. Glueckauf, E. Trans. Faraday Soc.-1955.-Vol.51, №395, №2.-P.1540-1551.
2. Дубинин, М.М., Годес, О.М., Лезин, Ю.С. Изв. АН СССР. Сер. хим.-1970.-№3.-С.767-712.
3. Кожушко, В.В., Новосельский, А.В. ЖФХ.-1988.-т.LXII, №5.-С.1303-1308.
4. Кисаров, В.М., Фишер, Р.Я., Бегун, Л.Б. ЖПХ.-1978.-Т.51, №11.-С.2487-2490.