

## МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА В ПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ

Д. П. Тимофеев

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	405
I. Перенос несорбирующихся газов	405
Вязкое течение	404
Молекулярная диффузия	406
Течение газа в переходной области	408
Модель пористого тела. Смешанный перенос	409
II. Перенос адсорбирующихся газов	411
Диффузия по поверхности сорбента	412
Энергия активации диффузионного процесса в пористых телах	416
Другие способы оценки роли миграционного эффекта	418
Течение жидкого адсорбата	419
Капиллярное течение	420
Особенности переноса паров воды на мелкопористых адсорбентах	420
Заключение	421

## ВВЕДЕНИЕ

Пористые сорбенты находят широкое применение в промышленности как адсорбенты и как основа для различных добавок (абсорбционных, хемосорбционных, каталитических). И в том и другом случае эффективность применения сорбентов определяется главным образом их емкостью и скоростью сорбции, которые в значительной мере зависят от пористой структуры сорбента. Вопрос о связи емкости сорбента с пористой структурой исследован весьма обстоятельно в большом числе работ. В особенности большую роль в понимании этой связи сыграли работы М. М. Дубинина и его сотрудников. Зависимость скорости сорбции от структуры сорбента исследована значительно менее полно. В то же время этот вопрос важен для технологии сорбентов, так как создание рациональной пористой структуры немыслимо без учета кинетических свойств сорбента.

В качестве предпосылки для успешного решения задачи о нахождении оптимальной пористости сорбента необходима достаточная ясность в понимании механизма переноса вещества в порах сорбента, отличающегося рядом особенностей по сравнению с переносом газов и жидкостей в слоях зернистых материалов, например в грунтах, детально рассмотренных в ряде монографий<sup>1-6</sup>. Эти особенности заключаются прежде всего в большей роли дополнительных видов переноса, обусловленных адсорбцией вещества в порах сорбента и в большей неоднородности пористой структуры сорбента по сравнению со структурой слоя зернистого материала.

За последние 10 лет в отечественной и в особенности в зарубежной литературе опубликован ряд работ, посвященных изучению механизма переноса адсорбирующихся газов в пористых сорбентах. Нам представлялось целесообразным дать обзор основных работ, кратко рассмотрев вначале в целях систематизации материала основные виды переноса несорбирующихся газов.

## I. ПЕРЕНОС НЕСОРБИРУЮЩИХСЯ ГАЗОВ

## ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ

При наличии градиента давления газа в пористом теле возникает поток в направлении градиента. Характер движения газа зависит от соотношения средней длины свободного пути молекул  $\Lambda$  и радиуса капилляра  $r$ . Если  $\Lambda/r \ll 1$ , то течение газа является вязкостным, при  $\Lambda/r \gg 1$  течение становится молекулярным. В первом случае характерно соударение молекул газа между собой, во втором случае преимущественными являются соударения молекул газа со стенками пор. Вязкое течение может быть ламинарным или турбулентным в зависимости от числа Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega d}{\nu} \quad (1)$$

где  $\omega$  — средняя линейная скорость потока,  $d$  — диаметр поры,  $\nu$  — кинематическая вязкость.

В круглых прямых трубах ламинарное течение сохраняется до  $Re < 2200^7$ . В зернистых слоях вследствие искривленности каналов, периодического сужения и расширения пор, турбулизация потока происходит при значительно меньших числах Рейнольдса. По данным разных авторов, переход от ламинарного течения к турбулентному происходит в интервале  $20 < Re < 200^{8-10}$ . В зернах сорбентов ламинарное течение имеет место до  $Re \leq 4-6^{11}$ . Для анализа характера движения газа в пористых телах были предложены также другие критерии <sup>12</sup>. В обычных условиях применения сорбентов, ввиду малого радиуса пор, течение газа в них является ламинарным.

Скорость ламинарного течения несжимаемых жидкостей, а также газов при небольших перепадах давлений, т. е. когда можно пренебречь изменением плотности газа, выражается уравнением Дарси <sup>13</sup>:

$$\frac{V}{t} = B \operatorname{grad} p. \quad (2)$$

В уравнении (2):  $V$  — объем протекшей жидкости или газа в  $\text{см}^3$ ,  $p$  — давление в барах,  $t$  — время в секундах,  $B$  — постоянная, выражающая проницаемость пористой среды.

Для одиночного круглого прямого капилляра, как показали Гаген <sup>14</sup> и Пуазейль <sup>15</sup>:

$$B = \frac{\pi r^4}{8\eta} \quad (3)$$

и скорость течения газа в этом случае выражается:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{p_1 - p_2}{l}. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4)  $r$  — радиус капилляра,  $\eta$  — вязкость газа,  $p_1$  и  $p_2$  — давление на концах капилляра,  $l$  — длина капилляра.

Если изменением плотности газа в капилляре пренебречь нельзя, то уравнение (4) применяется в форме

$$\frac{pV}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \bar{p} \frac{\Delta p}{l}, \quad (5)$$

где  $\bar{p}$  — давление, при котором измеряется объем прошедшего газа  $\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$  — среднее давление,  $\Delta p = p_1 - p_2$ .

Сравнительная характеристика проницаемости различных тел может быть дана по скорости течения при разности давлений в 1 бар,

$$K = \frac{pV}{t\Delta p} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \bar{p} \frac{1}{l}. \quad (6)$$

Проницаемость  $K$ , отнесенная к единице площади поперечного сечения и единице длины образца составляет удельную проницаемость:

$$K_0 = \frac{K}{F} l. \quad (7)$$

Удельная проницаемость круглого капилляра для сжимаемых газов равна\*

$$K_0 = \frac{r^2}{8\tau_1} \bar{P} \quad (8)$$

и капилляра с произвольной формой сечения

$$K_0 = \frac{r_m^2}{k\tau_1} \bar{P}, \quad (9)$$

где  $r_m = \frac{F}{P}$  — гидравлический радиус,  $F$  — площадь сечения,  $P$  — периметр,  $k$  — коэффициент, зависящий от формы сечения капилляра.

В табл. 1 приведены значения  $k$  для сечений капилляров различной формы<sup>17</sup>.

Из уравнения (8) следует, что проницаемость для вязкого течения сильно падает с уменьшением радиуса капилляра.

Вязкое течение, как уже отмечалось ранее, имеет место при  $\Lambda/r \ll 1$ . В сорбентах имеются поры различных размеров от видимых в лупу до сизмеримых с величиной молекул. В наиболее крупных порах с радиусами порядка  $r = 10^{-2} - 10^{-3}$  см вязкое течение возможно лишь при давлениях газа не менее 1 мм Нг. При атмосферном давлении длина свободного пути равна  $\Lambda \approx 10^{-5}$  см и, следовательно, в этих условиях вязкое течение может быть только в порах с  $r > 10^{-5}$  см. В мелких порах ( $r = 10^{-7} - 10^{-6}$  см) вязкое течение при атмосферном давлении отсутствует.

ТАБЛИЦА 1  
Значения  $k$  уравнения (9)

Форма сечения капилляра	$k$
Круг	2
Квадрат	1,78
Прямоугольник: высота $h$	
ширина $b=2h$	1,94
$b=5h$	2,38
$b=10h$	2,65
Параллельные плоскости (щель)	3,0
Эллипс: полуоси $a$ и $b$	
$a=2b$	2,13
$a=10b$	2,45

$= 10^{-2} - 10^{-3}$  см вязкое течение возможно лишь при давлениях газа не менее 1 мм Нг. При атмосферном давлении длина свободного пути равна  $\Lambda \approx 10^{-5}$  см и, следовательно, в этих условиях вязкое течение может быть только в порах с  $r > 10^{-5}$  см. В мелких порах ( $r = 10^{-7} - 10^{-6}$  см) вязкое течение при атмосферном давлении отсутствует.

#### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ

При очень низких давлениях газа или малом радиусе капилляра, когда средняя длина свободного пути молекул много больше радиуса капилляра, преимущественными становятся соударения молекул со стенками капилляра, а не между собой. Молекулы, ударяющиеся о стенку, отражаются в различных направлениях и лишь немногая часть их отражается зеркально.

Диффузный характер отражения яляется следствием двух причин: 1) любая поверхность в микроскопическом смысле не является гладкой, имеет выступы, впадины, вследствие чего молекулы отражаются в различных направлениях и 2) все вещества в той или иной степени адсорбируются, так что после соударения молекулы некоторое время находятся в адсорбированном состоянии, после чего вследствие теплового движения десорбируются, причем движение десорбирующихся молекул равновероятно по всем направлениям.

Молекулярная диффузия в капиллярах впервые обстоятельно изучена Кнудсеном<sup>18</sup>. Кнудсен показал, что через круглый прямой капилляр

\* Баррер<sup>16</sup> в величину  $K_0$  не включает среднее давление  $\bar{P}$ .

скорость молекулярной диффузии в стационарном состоянии достаточно хорошо выражается уравнением:

$$\frac{pV}{t} = \frac{4\pi r^3}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \cdot \frac{\Delta p}{l}, \quad (10)$$

где  $M$  — молекулярный вес газа,  $T$  — абсолютная температура и  $R$  — газовая постоянная.

Удельная проницаемость капилляра для молекулярной диффузии по аналогии с (8) выразится

$$K_M = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}. \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что проницаемость капилляра для молекулярной диффузии не зависит от давления газа.

Формула (10) получена для круглого прямого капилляра при предположении, что все ударяющиеся молекулы отражаются по закону косинуса и что  $\frac{l}{\Delta} = 0$ ,  $\frac{l}{r} = \infty$ . Если эти условия не соблюдаются, то необходимо внесение поправок.

*Учет зеркального отражения.* Если доля диффузно отраженных молекул равна  $f$ , а зеркально отраженных  $1-f$ , то формула Кнудсена примет вид:

$$\frac{pV}{t} = \frac{4\pi r^3}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \cdot \frac{\Delta p}{l} \cdot \frac{2-f}{f}. \quad (12)$$

Во многих практических важных случаях применения сорбентов величина  $f$  близка к единице.

*Поправка на конечную длину капилляра.* Для определения проницаемости капилляров конечной длины с  $\frac{l}{r} < 1000$  Клаузинг<sup>19</sup> предложил следующую формулу:

$$\frac{K_l}{l} = b \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, \quad (13)$$

где  $K_l$  — удельная проницаемость капилляра длиною  $l$ ,  $b$  — вероятность того, что молекула пройдет капилляр без возврата обратно.

Значения множителя Клаузинга приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2  
Множитель  $b$  для различных величин  $\frac{l}{r}$

$\frac{l}{r}$	0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	3	5	10	20	50	100	1000	$\infty$
$b$	1	0,909	0,801	0,672	0,581	0,514	0,421	0,315	0,197	0,114	0,050	0,026	0,0027	$\frac{8r}{3l}$

На основании (11) и (13) находим, что

$$\frac{K_l}{K_M} = \frac{3}{8} b \frac{l}{r}. \quad (14)$$

Отношения  $K_l/K_M$  для некоторых значений  $l/r$  согласно уравнению (14) приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Отношения  $K_l/K_M$  для разных величин  $l/r$

$l/r$	0,5	1	2	3	5	10	100	1000
$K_l/K_M$	0,152	0,252	0,384	0,474	0,588	0,737	0,972	0,998

Из данных табл. 3 следует, что вычисленные значения  $K_M$  по формуле (11) для капилляров с малым отношением  $l/r$  существенно завышены. Вопрос о проницаемости коротких капилляров в кнудсеновской области подробно рассмотрен Поллардом и Презентом<sup>20</sup>.

*Учет извилистости капилляров.* Формула Кнудсена (10) получена для прямого капилляра, а в пористых телах капилляры извилисты.

Хиби и Паль<sup>21-24</sup> полагают, что извилистые капилляры могут рассматриваться как ряд последовательно соединенных прямолинейных капилляров, для которых  $2 < l/r < 10$ . В структурах глобуллярного строения каналы между частицами авторы заменяют системой изогнутых капилляров с  $l/r = 3$ . В этом случае проницаемость уменьшается согласно данным табл. 3 приблизительно в два раза по сравнению с проницаемостью прямого капилляра.

*Проницаемость нецилиндрических капилляров.* Удельная проницаемость капилляров с произвольной формой сечения выражается<sup>25</sup> уравнением:

$$K_M = \frac{8F}{3P} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}, \quad (15)$$

где  $F$  — поперечное сечение и  $P$  — периметр капилляра.

#### ТЕЧЕНИЕ ГАЗА В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ

В переходной области (т. е. когда длина свободного пути приблизительно равна диаметру капилляра) наблюдается уменьшение проницаемости капилляра. Минимум на кривой  $K - p$  наблюдается в районе  $r = 0,2 - 0,3 \text{ \AA}$ , причем глубина минимума составляет  $\sim 5\%$  от проницаемости

для молекулярной диффузии. В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальные данные Кнудсена<sup>18</sup> по проницаемости стеклянных капилляров для углекислого газа. Аналогичные результаты получены в работах Клозе<sup>26, 27</sup>, Адзуми<sup>28</sup>, Клаузинга<sup>19</sup> и других авторов. Выяснению природы минимума на кривой проницаемости посвящено большое число работ<sup>29-34</sup>, хотя нельзя сказать, чтобы в этом вопросе была достигнута полная ясность.

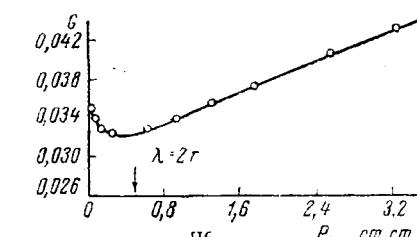


Рис. 1. Проницаемость стеклянного капилляра для углекислого газа по данным Кнудсена<sup>18</sup>

Из уравнения (6) следует, что проницаемость для вязкого течения должна убывать по линейному закону до  $p=0$ . Однако в области малых давлений коэффициент вязкости не остается постоянной величиной, не зависящей от давления, как того требует молекулярно-кинетическая теория Максвелла<sup>35</sup>, а падает с давлением.

Мейер<sup>36</sup>, наблюдая уменьшение вязкости воздуха при малых давлениях, объяснил это явление скольжением газа вблизи твердой поверхности. По Мейеру, коэффициент скольжения связан с длиной свободного пути соотношением:

$$\zeta = \frac{2}{3} \Lambda. \quad (16)$$

Если часть молекул отражается зеркально, то

$$\zeta = \frac{2}{3} \Lambda \left( \frac{2}{f} - 1 \right) \quad (17)$$

Экспериментальное определение  $\zeta$  было выполнено впервые Кундтом и Варбургом<sup>37-39</sup>. Авторы нашли для воздуха в пересчете на  $p=760 \text{ мм рт. ст.}$  коэффициент скольжения равным  $\zeta=0,79 \cdot 10^{-5}$ . Милликен<sup>40</sup>

методом падающей капли нашел для воздуха и масла  $\zeta = 0,77 \cdot 10^{-5}$ . Различные способы экспериментального определения  $\zeta$  рассмотрены в работах <sup>41, 42</sup>.

Уравнение Гагена — Паузеля с учетом явления скольжения Кундт и Варбург выразили в форме:

$$\frac{pV}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \bar{p} \frac{\Delta p}{l} \left( 1 + 4 \frac{\zeta}{r} \right). \quad (18)$$

Как следует из уравнения, в области малых давлений поправка на скольжение газа является существенной и скорость течения газа возрастает. При очень малых давлениях, когда характер течения становится молекулярным, формула (18) разумеется не пригодна для вычисления скорости течения газа.

В широкой области давлений, включающей и вязкое течение и молекулярную диффузию, скорость переноса газа удовлетворительно выражается полуэмпирическим уравнением Кнудсена:

$$\frac{pV}{t} = \left( \frac{\pi r^4}{8\eta} \bar{p} + \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} \cdot \frac{4\pi r^3}{3} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \right) \frac{\Delta p}{i}, \quad (19)$$

где

$$c_1 = 2,00 \frac{r}{\eta} \sqrt{\frac{p}{\bar{p}}}$$

$$c_2 = 2,47 \frac{r}{\eta} \sqrt{\frac{p}{\bar{p}}}$$

$\rho$  — плотность газа.

В достаточно длинном капилляре, по Викке <sup>34</sup>, имеют место оба вида транспорта — ламинарное течение и молекулярная диффузия; по мере уменьшения давления по длине капилляра вязкостный поток переходит в молекулярный. Рассматривая течение в переходной области как два последовательных потока, т. е. вязкостный и молекулярный, Викке получил формулу, аналогичную (19).

В пористых сорбентах имеются каналы всевозможных размеров и в широком интервале давлений, режим течения лежит в переходной области.

#### МОДЕЛЬ ПОРИСТОГО ТЕЛА. СМЕЩАННЫЙ ПЕРЕНОС

Выше были рассмотрены вопросы, связанные с течением газа в отдельном капилляре. В сорбентах, имеющих множество пор различных размеров произвольной формы и по-разному соединенных между собой, картина значительно более сложная. Поэтому при количественном описании процесса переноса вещества в реальных пористых телах их структура обычно представляется в виде той или иной упрощенной модели.

В исследовании фильтрации газа в грунтах Лейбензон <sup>1</sup> исходил из модели пористой системы как пучка прямых цилиндрических параллельных капилляров одинакового радиуса («идеальный грунт») или слоя шарообразных частиц одинакового размера («фиктивный грунт»). Схема «идеального грунта» (рис. 2) при изучении сорбционных процессов принималась в работах Дамкелера <sup>43</sup>, Баррера <sup>44</sup>, Флада <sup>45</sup>, Дейси <sup>46</sup> и других авторов. Одним из недостатков этой модели является то обстоятельство, что проницаемость пористого тела в поперечном направлении равна нулю, что не находится в соответствии с опытом.

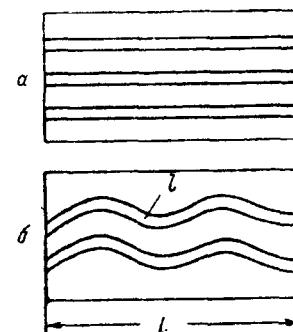


Рис. 2. Простейшая модель пористого тела.  
 $l = k_1 L$

Адзуми<sup>48</sup> видоизменил модель «идеального грунта», приняв пористое тело в виде системы цилиндрических параллельных капилляров, диаметры которых изменяются вдоль длины. Каждый капилляр в отдельности состоит из серии капилляров разной длины и разного диаметра, последовательно соединенных между собой. Схематическая модель пористого тела по Адзуми изображена на рис. 3.

Викке<sup>49, 50</sup> и Дубинин<sup>51</sup> в исследованиях сорбционных процессов на активных углях приняли пористую структуру как разветвленную систему крупных пор, свободно связанных между собой. Микропоры являются ответвлениями с поверхности крупных пор, как показано на рис. 4.

Виггс<sup>52</sup> допускает в зернах сорбента наличие зон низкой и высо-

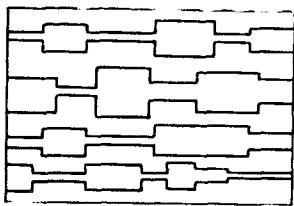


Рис. 3. Модель пористого тела по Адзуми<sup>48</sup>

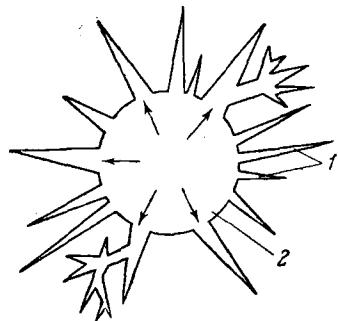


Рис. 4. Схема транспортной и адсорбирующих пор по Викке<sup>49, 50</sup>.

1 — адсорбирующие поры;  
2 — транспортная пора

кой проводимости, соотношение которых и взаимное расположение в зерне зависит от условий получения и может быть различным. Модель пористого тела по Виггсу схематически изображена на рис. 5.

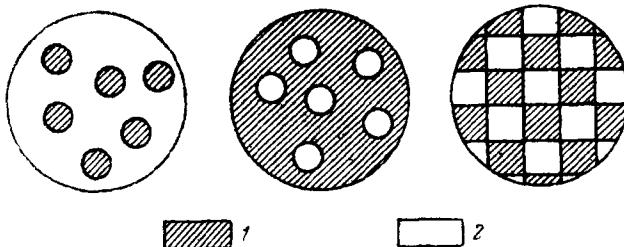


Рис. 5. Пористая структура сорбента по Виггсу.  
1 — зоны малой проводимости, 2 — зоны высокой проводимости.

Для силикагелей характерна глобулярная структура<sup>53—55</sup>. В этом случае, по-видимому, более подходящей является модель «фиктивного грунта».

Дерягин и Баканов<sup>53</sup> в теоретическом исследовании движения газа в переходной области приняли модель высокопористого тела в виде системы беспорядочно расположенных и жестко закрепленных сфер (не соприкасающихся между собою).

Зерна сорбента могут иметь трещины за счет усадки и растрескивания материала в процессе изготовления или содержать элементы структуры исходного сырья, как например, древесные угли<sup>56</sup>. Это обстоятельство еще более усложняет текстуру реальных сорбентов, вследствие чего количественный учет особенностей структуры для кинетики процесса чрезвычайно затруднителен.

Адзуми на основании простых соображений получил выражение для проницаемости предложенной им модели пористого тела в форме:

$$K = \frac{\pi}{8\gamma} \bar{p} \sum_{m=1}^n \frac{1}{\sum_{l=1}^m \frac{l}{r^4}} + \gamma \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \sum_{m=1}^n \frac{1}{\sum_{l=1}^m \frac{l}{r^3}}, \quad (20)$$

где  $n$  — число параллельно соединенных капилляров,  $m$  — число последовательно соединенных капилляров,  $\gamma$  — постоянная.

В случае однороднопористых сорбентов по формуле (20) можно вычислить эффективный радиус пор и число их на единицу сечения образца. Если принять поры одного размера длиной  $l$  и радиуса  $r$ , то уравнение (20) может быть написано в форме:

$$K = A_0 \bar{p} + \gamma B_0, \quad (21)$$

где

$$A_0 = \frac{\pi r^4}{8\gamma l} n \text{ и } B_0 = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \cdot \frac{r^3}{l} n.$$

Исследуя зависимость  $K$  от давления  $\bar{p}$  нетрудно найти величины  $A_0$  и  $B_0$ . Полагая  $\gamma \approx 1$ , получаем:

$$r = \frac{A_0}{B_0} \text{ и } n = \frac{B_0^4}{A_0^3}.$$

По найденной величине  $r$  может быть вычислена поверхность пор ( $S$ ) по формуле:

$$S = \frac{2\varepsilon}{r}, \quad (22)$$

где  $\varepsilon$  — объем пор в  $\text{см}^3/\text{см}^3$ .

Аналогичные соображения положены в основу метода определения удельной поверхности порошков<sup>57-75</sup>. Критика метода и границы его применимости давались в ряде работ. Недавно этот вопрос вновь рассмотрен в работе<sup>76</sup>.

Кривые зависимости  $K - \bar{p}$  для пористых тел часто не имеют минимума<sup>32</sup>. По Полларду и Презенту<sup>20</sup>, это объясняется тем, что в пористых материалах имеется множество коротких капилляров ( $l < 2\Lambda$ ), проницаемость которых меньше, чем вычисляемая по формуле Кнудсена и, следовательно, предел к которому стремится  $K$  при  $\bar{p} = 0$  в действительности ниже, чем обычно принимается во внимание. Для высокопористых тел, пористость которых  $\varepsilon \geq 0,7$ , как показано теоретически Дерягиным и Бакановым<sup>33</sup>, кривая  $K - \bar{p}$  должна иметь минимум.

Дейси и Фендли<sup>46</sup> наблюдали изменение пористой структуры сарнового угля при адсорбции аргона, а также метана в количестве более 5% от веса угля. Характер течения гелия в одной и той же области давлений менялся от молекулярного (до адсорбции аргона) к вязкому (после адсорбции аргона). При адсорбции аргона в количестве менее 3% этих изменений не наблюдалось.

В случаях, довольно широко распространенных на практике, когда поры сорбента первоначально заполнены каким-либо газом, например воздухом, и в сорбенте отсутствует градиент давлений, перенос другого газа происходит путем диффузии в объеме пор обычной или кнудсеновского типа в зависимости от величины отношения  $\Lambda/r$ . Уравнения диффузии и их решения для тел различной формы рассмотрены в монографиях<sup>77-79</sup>.

## II. ПЕРЕНОС АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ГАЗОВ

Понятия адсорбирующийся и неадсорбирующийся газ весьма условны. Известно, что все газы и пары в той или иной степени адсорбиру-

ются на поверхности твердых тел. В этом смысле несорбирующихся газов нет. Адсорбируемость данного вещества зависит от условий, в которых происходит адсорбция. Например, азот при обычных температурах адсорбируется мало, но при низких температурах адсорбция его может быть большой. Несорбирующими газом принято называть вещество, которое при рассматриваемых условиях адсорбируется так мало, что его адсорбция заметно не влияет на скорость течения через пористую среду.

Проницаемость пористых тел для несорбирующихся газов чаще всего выражают уравнением Адзуми:

$$K = \frac{A}{\eta} \bar{p} + B \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (23)$$

где  $A$  и  $B$  — структурные характеристики, связанные с размерами, числом и формой пор.

Если из опытов с одним газом найти константы  $A$  и  $B$  и применить их для вычисления скорости течения другого несорбирующегося газа, то обычно наблюдается хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных величин. Если же произвести аналогичные вычисления для адсорбирующихся газов, то, как показывает опыт, экспериментальные величины превышают расчетную. Такие наблюдения сделаны в большом числе работ <sup>31, 80–86</sup>.

Для объяснения повышенной скорости течения адсорбирующихся газов было выдвинуто несколько гипотез. Наиболее распространена гипотеза о дополнительном переносе вещества в адсорбционной фазе за счет миграции молекул по поверхности. Такая точка зрения развивается в работах Баррера, Кармана, Хауля и других авторов <sup>87–92</sup>.

По мнению Томлинсона и Флада <sup>31</sup>, повышенная проницаемость адсорбирующихся газов связана с большей ролью скольжения, так как плотность адсорбирующихся газов существенно увеличивается вблизи стенок пор. В более поздних работах Флад <sup>93–99</sup> развил идею о течении вещества в адсорбционной фазе. Вследствие этого дополнительного переноса вещества, общая скорость течения газа в пористой среде увеличивается.

#### диффузия по поверхности сорбента

Молекулы, адсорбированные на поверхности твердых тел, находятся в непрерывном тепловом движении и при наличии градиента концентраций в адсорбционной фазе возможна миграция их по поверхности, что было впервые обнаружено в опытах Фольмера и Эстермана <sup>100</sup> при исследовании роста кристаллов ртути при  $-63^\circ$  из паров ртути, находившихся при  $-10^\circ$ . Авторы наблюдали большую скорость роста тонких гексагональных кристаллов в направлении плоскости шестигранника. Линейный рост был в 1000 раз больше, чем можно было ожидать исходя из молекулярно-кинетической теории. В последующих работах Фольмера, а также других авторов миграция по поверхности наблюдалась для других систем <sup>101–107</sup>. Изучение подвижности адсорбированных молекул проводилось различными методами <sup>108–114</sup>, в том числе и адсорбционными, основанными на вычислении энтропии адсорбции.

Первая попытка оценки миграционного эффекта для скорости переноса адсорбирующихся газов (в капиллярах) сделана Клаузингом <sup>115</sup> и Дамкёлером <sup>43</sup>. В этих работах диффузионный поток  $P$  в направлении градиента концентраций выражен суммой двух параллельных потоков: в газовой фазе  $P_g$  и по поверхности  $P_a$ . В стационарном состоянии скорость переноса вещества пропорциональна градиенту концентрации, то есть:

$$P = P_g + P_a = - \left( D_g \frac{\partial c}{\partial x} + D_a \frac{\partial a}{\partial x} \right), \quad (24)$$

где  $D_r$  и  $D_a$  — коэффициенты диффузии, соответственно, в газовой и адсорбционной фазе;  $\frac{\partial c}{\partial x}$  — градиент концентрации в газовой фазе;  $\frac{\partial a}{\partial x}$  — градиент концентрации в адсорбционной фазе.

Если принять линейную изотерму адсорбции  $a = \Gamma \cdot c$  ( $\Gamma$  — константа Генри), то уравнение (24) можно написать в форме:

$$P = - \left( D_r \frac{\partial c}{\partial x} + D_a \Gamma \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (25)$$

или

$$P = - D_r \left( 1 + \frac{D_a \Gamma}{D_r} \right) \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (26)$$

Для нестационарной одномерной диффузии аналогичным путем получаем выражение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}, \quad (27)$$

которое при линейной изотерме адсорбции принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_r + D_a \Gamma}{1 + \Gamma} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (28)$$

В большинстве случаев  $\Gamma \gg 1$  и, следовательно

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (29)$$

где  $D_e = \frac{D_r}{\Gamma} \left( 1 + \frac{D_a \Gamma}{D_r} \right)$  — эффективный коэффициент диффузии.

В обоих случаях, т. е. в (26) и (28), миграционный эффект оценивается величиной комплекса  $\frac{D_a \Gamma}{D_r}$ .

Если  $\frac{D_a \Gamma}{D_r} \ll 1$ , то доля вещества, переносимого в адсорбционной фазе мала и ролью поверхностной диффузии для скорости переноса можно пренебречь. Напротив, в тех случаях, когда  $\frac{D_a \Gamma}{D_r} \gg 1$ , основное значение для переноса вещества имеет поверхностная диффузия. Аналогичный способ оценки роли поверхностной диффузии для скорости переноса вещества в пористых сорбентах принят во многих работах других авторов.

Подсчет величины комплекса  $\frac{D_a \Gamma}{D_r}$  Дамкёлер произвел следующим путем.

Из молекулярно-кинетической теории известно, что  $D_r = 1/3 u \Lambda$ . Полагая средний радиус пор в активном угле  $r = 10^{-6} \text{ см}$ , и принимая среднюю скорость молекул  $u = 3 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ , Дамкёлер нашел коэффициент диффузии в газовой фазе равным  $D_r = \frac{2ru}{3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Рассматривая далее адсорбированное вещество как двухмерный газ, для которого  $D_a = 1/2 u_a \Lambda_a$ , где  $u_a$  и  $\Lambda_a$  — средняя скорость и средняя длина свободного пути молекул в адсорбционном слое и, принимая  $u_a = 3 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$  и  $\Lambda_a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , Дамкёлер получил для коэффициента поверхностной диффузии величину  $D_a = 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Для хорошо адсорбирующихся веществ константа Генри порядка  $\Gamma \approx 10^3$ , отсюда комплекс  $\frac{D_a \Gamma}{D_r} \approx 30$ , т. е. существенно большее единицы. На этом основании Дамкёлер сделал вывод, что для переноса хорошо адсорбирующихся веществ поверхностная диффузия имеет основное значение. Подобная оценка миграционного эффекта дана Клаузингом<sup>115,116</sup>.

Принимая для стекла и аргона  $\Lambda_a = 30 \cdot 10^{-8}$  Клаузинг нашел, что для капиляря с  $r = 0,005 \text{ см}$   $\frac{D_a \Gamma}{D_r} \ll 1$ , т. е. в данном случае поверхностной диффузией можно пренебречь.

В последующих работах делаются попытки более непосредственной оценки роли поверхностной диффузии. Эти попытки сделаны в трех направлениях: 1) определение коэффициента поверхностной диффузии по экспериментальным значениям суммарного  $D_o = D_r + D_a\Gamma$  или эффективного  $D_e$  коэффициента диффузии и коэффициента диффузии в газовой фазе  $D_r$ ; 2) сопоставление энергии активации внутренне-диффузионного процесса с теплотой адсорбции и 3) исключение или существенное уменьшение доли объемной диффузии, как слагающей переноса.

Определение суммарного коэффициента диффузии наиболее часто производится из измерений проницаемости при стационарном процессе диффузии.

Сущность метода заключается в следующем. На одной стороне пористой пластины толщиной  $L$  создается постоянная во времени концентрация газа  $c_1$  (или давление  $p_1$ ), а на другой —  $c_2$  ( $p_2$ ). Через некоторое время в пористой пластине устанавливается стационарный поток, скорость которого выражается уравнением

$$P = K F \frac{p_1 - p_2}{L}. \quad (30)$$

Если вязкое течение в порах сорбента отсутствует, т. е. поток является молекулярным или диффузия происходит в присутствии другого вещества (газоносителя), то постоянная  $K$  связана с суммарным коэффициентом диффузии соотношением:

$$K = D_o \varepsilon. \quad (31)$$

Согласно (26) суммарный коэффициент диффузии равен:

$$D_o = D_r \left( 1 + \frac{D_a \Gamma}{D_r} \right). \quad (32)$$

Для несорбирующихся газов

$$\frac{D_a \Gamma}{D_r} = 0 \text{ и } K = D_r \varepsilon. \quad (33)$$

Из опытов с несорбирующими и адсорбирующими газом находят величину  $K$  и по формулам (31) и (33) вычисляют значения  $D_o$  и  $D_r$ . Далее по уравнению (32) вычисляют значение  $D_a$ . Разумеется, этот расчет имеет смысл только в том случае, если выполняется условие линейности изотермы адсорбции, лежащее в основе уравнения (32).

Для определения эффективного коэффициента диффузии  $D_e = \frac{D_o}{\Gamma}$  широко применяется метод «time-lag» (время запаздывания). Метод заключается в следующем. Если на одной стороне пористой пластины поддерживать постоянную концентрацию газа  $c_1$ , а на другой  $c_2 = 0$ , то количество вещества, прошедшее через пластину, выразится кривой, изображенной на рис. 6. Если диффузия происходит в ограниченный объем, то начиная с некоторого момента времени  $t'$  концентрация  $c_2$  в этом объеме (причем  $c_2$  остается много меньшей  $c_1$ ) возрастает пропорционально времени, что указывает на стационарность процесса. Отрезок, отсекаемый на оси  $t$  продолжением прямой ОА, выражает время, соответствующее  $c_2 = 0$ . Время  $t_0$  связано с эффективным коэффициентом диффузии соотношением:

$$t_0 = \frac{k_1^2 L^2}{6 D_e}, \quad (34)$$

где  $L$  — толщина пористой пластины,  $k_1$  — коэффициент, учитывающий извилистость каналов (см. рис. 2б).

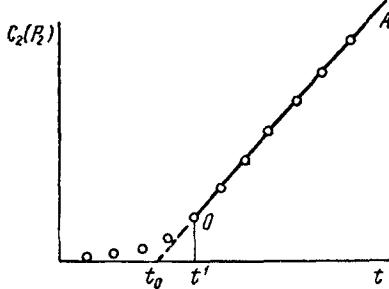


Рис. 6. Определение «времени запаздывания»

Уравнение (34) является приближенным решением дифференциального уравнения диффузии для указанных выше граничных и начальных условий<sup>88</sup>. Дерягиным<sup>117</sup> дан статистический вывод уравнения (34).

Вопрос о величине  $k_1$  для пористых тел не является вполне ясным. Для зернистых слоев  $k_1 = 1,4 - 2,0$ <sup>47, 57, 118</sup> в пористых же телах значения  $k_1$ , найденные по электропроводности, а также другими методами, аномально высоки<sup>119</sup>. Однако в сравнительных расчетах для адсорбирующихся и неадсорбирующихся газов  $k_1$  может быть упрощен.

Возможность применения метода определения эффективного коэффициента диффузии по времени запаздывания для случая, когда коэффициент диффузии является функцией концентрации, рассмотрен в работе<sup>120</sup>. Методы определения  $D_a$  по измерению скорости адсорбции из постоянного объема при изменяющейся концентрации газа у поверхности сорбента рассмотрены в работе Кармана и Хауля<sup>121</sup>.

В табл. 4 приведены величины  $D_a$  и  $D_r$ , найденные в работе Баррера и Страхана<sup>92</sup> по методу определения времени запаздывания. В этой интересной работе авторы исследовали проницаемость пористых цилиндров, приготовленных прессованием сажи под различным давлением. Пористость угольных цилиндров  $\epsilon$  колебалась от 0,37 до 0,79. Средние размеры пор по оценке авторов для образцов с пористостью 0,37 и 0,64, соответственно, составляли 6,5 и 18,8 Å.

Оценивая миграционный эффект по величине комплекса  $\frac{D_a \Gamma}{D_r}$  авторы пришли к выводу, что для лучше адсорбирующихся газов (азот, криптон) большее количество вещества переносится за счет поверхностной диффузии.

ТАБЛИЦА 5  
Величины  $D_a$  и  $D_r$  на пористом стекле

Газ	$D_a \cdot 10^8$	$D_r \cdot 10^8$
O <sub>2</sub>	2,05	8,8
N <sub>2</sub>	2,26	9,4
A	1,91	7,9
Kr	0,78	5,4
CH <sub>4</sub>	0,73	12,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,60	9,0

Баррер и Барри<sup>44</sup> измерили изотермы и скорость сорбции ряда газов на пористом стекле. Кельвиновский радиус пор, оцененный по формуле (20) из измерений с разными газами оказался равным  $\sim 30$  Å. В табл. 5 приведены данные для  $D_a$  и  $D_r$ , найденные из опытов, проведенных при 70°. Константа Генри колебалась от 2 до 8 и величина комплекса  $\frac{D_a \Gamma}{D_r}$  была существенно меньше единицы. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что в порах с  $r \geq 30$  Å объемная диффузия имеет большее значение.

Викке и Калленбах<sup>87</sup> методом стационарной диффузии исследовали проницаемость угольной мембранны для углекислого газа в интервале температур 0—300°. Было найдено, что скорость проникания углекислого газа зависит от температуры значительно более сильно, чем должно было бы быть для диффузии в объеме пор. По оценке авторов, доля поверхностной диффузии от общей скорости переноса составляла, в зависимости от условий опыта, от 0 до 50%.

ТАБЛИЦА 4

Величины коэффициентов диффузии  $D_a$  и  $D_r$  в угольных цилиндрах

Газ	$\epsilon = 0,37$		$\epsilon = 0,64$	
	$D_a \cdot 10^8$	$D_r \cdot 10^8$	$D_a \cdot 10^8$	$D_r \cdot 10^8$
He	1,74	5,7	2,7	15,4
Ne	1,05	2,6	1,6	6,7
H <sub>2</sub>	2,8	8,3	4,2	20,9
A	0,16	1,9	0,54	4,7
N <sub>2</sub>	0,21	2,2	0,61	5,6
Kr	0,05	1,2	0,13	3,1

Величина комплекса  $\frac{D_a \Gamma}{D_r}$  возрастает с увеличением  $\Gamma$ , если  $D_a$  не зависит от концентрации. В случае выпуклых изотерм адсорбции, применив, например, «дифференциальный метод» Кармана<sup>121</sup>, можно оценить долю поверхностной диффузии в различных областях изотермы. При этом оказывается, что эта доля в области малых заполнений значительно меньше вычисленной, если принять значение  $D_a$ , найденное при более высоких величинах адсорбции. Отсюда следует, что коэффициент поверхностной диффузии уменьшается с уменьшением величины адсорбции.

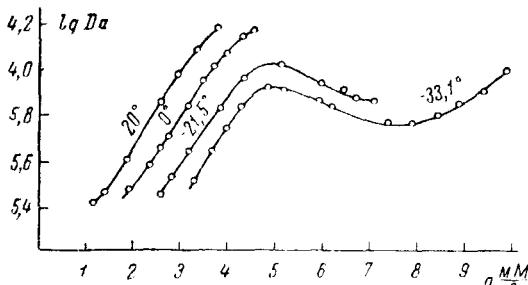


Рис. 7. Зависимость коэффициента поверхностной диффузии от величины адсорбции по данным Кармана и Раля<sup>84</sup> (фреон на спрессованной саже). Характеристики логарифмов на оси ординат должны быть взяты со знаком минус

сходимость  $D_a$  от заполнения по данным Кармана и Раля<sup>84</sup>.

Фоллмер<sup>85</sup>, на основании результатов исследования проницаемости бумаги для паров воды при различных относительных давлениях, нашел линейную зависимость диффузионного потока по поверхности от произведения величины адсорбции  $a$  на градиент  $\frac{\Delta a}{\Delta p}$ :

$$P_a = 2\pi r D_a a \frac{\Delta a}{\Delta p} \quad (35)$$

Аналогичное выражение получено Баббитом<sup>122</sup>. Каммермейер<sup>123</sup> уточнил уравнение (35), приняв для диффузионного потока по поверхности выражение:

$$P_a = 2\pi r D_a \left[ a_1 \left( \frac{\Delta a}{\Delta p} \right) - a_2 \left( \frac{\Delta a}{\Delta p} \right)_2 \right], \quad (36)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — величины адсорбции соответственно при давлениях  $p_1$  и  $p_2$ .

#### ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

В серии работ Дейси и Томаса<sup>124-126</sup> сделана попытка оценки роли поверхностной диффузии по величине энергии активации внутренне-диффузионного процесса. Авторы исходят из того положения, что если энергия активации равна теплоте адсорбции, то диффузия происходит в объеме пор, так как акт перескока молекулы сопровождается полным отрывом ее от поверхности, если же найденная энергия активации меньше теплоты адсорбции, то молекулы только подскакивают, приобретают подвижность и за счет этого перемещаются по поверхности. Такая трактовка связи величины энергии активации с природой переноса, как увидим далее, не совсем верна.

Перемещение молекул по поверхности требует энергии активации даже в том случае, если адсорбент является однородным с правильной кристаллической решеткой. На каждом адсорбционном центре теплота адсорбции одинакова, но для перехода адсорбированной молекулы из положения 1 в положение 2 (см. рис. 8) требуется энергия активации равная

$$E = E_1 - E_2, \quad (37)$$

где  $E_1$  — энергия адсорбированных молекул,  $E_2$  — энергия двухмерного газа.

Поверхность реальных адсорбентов энергетически еще более неоднородна. На рис. 9 схематически изображена потенциальная кривая неоднородного адсорбента. Вероятность перехода из положения 1 в положение 2 равна  $v e^{-\frac{E_1}{kT}}$ , где  $v$  — частота колебаний адсорбированной молекулы.

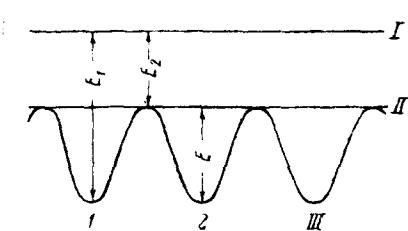


Рис. 8. Кривая потенциальной энергии однородного адсорбента  
I — энергия молекул газа в объеме;  
II — энергия двухмерного газа;  
III — энергия адсорбированных молекул

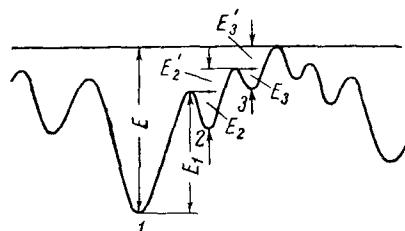


Рис. 9. Кривая потенциальной энергии неоднородного адсорбента

Из положения 2 молекула может вернуться в первоначальное положение 1 или перейти в положение 3. Вероятность перехода молекулы из 2 в 3 равна

$$\frac{1}{2} v \exp \left[ -\frac{E_2 + E_2'}{kT} \right]$$

и следовательно полная вероятность перехода из 1 в 3 выражается

$$\frac{1}{2} v \exp \left[ -\frac{E_1 + E_2 + E_2'}{kT} \right].$$

Рассуждая таким образом и далее находим вероятность перехода при наличии  $n$  — энергетических барьеров:

$$\left( \frac{1}{2} \right)^n v \exp \left[ -\frac{E}{kT} \right] \exp \left[ -\sum_{i=2}^n \frac{E_i}{kT} \right]. \quad (38)$$

При достаточно большой величине  $\sum E_i$  вероятность ухода молекулы из данной области миграции становится малой<sup>127,128</sup>. Отсюда следует, во-первых, что наличие подвижности молекул на поверхности, о чем можно судить, например, по величине энтропии адсорбции, не означает свободной миграции молекул по всей поверхности, имеющей значение для переноса вещества и, во-вторых, энергия активации может быть равна теплоте адсорбции и при поверхностной диффузии.

По Френкелю<sup>129</sup> коэффициент поверхностной диффузии связан с временем пребывания молекул в адсорбированном состоянии уравнением:

$$D_a = \frac{\Delta}{4\tau}, \quad (39)$$

где  $\Delta$  — расстояние, на которое перескакивает адсорбированная молекула (длина прыжка).

С другой стороны, время  $\tau$  связано с периодом колебания атомов в решетке адсорбента  $\tau_0$  уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}}. \quad (40)$$

Из (39) и (40) следует, что

$$D_a = D_0 e^{-\frac{F}{RT}}, \quad (41)$$

где

$$D_0 = \frac{\Delta^2}{4\tau_0}.$$

Величины  $\tau_0$  для некоторых адсорбентов приведены в табл. 6<sup>130</sup>.

Определение энергии активации проводится путем измерения коэффициента диффузии  $D_a$  при двух близких температурах. Если найденные значения  $D_a$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно равны  $D_1$  и  $D_2$ , то согласно (41):

ТАБЛИЦА 6

Адсорбент	$\tau_0 \cdot 10^{14}$ сек.	$E = 4,58 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{D_1}{D_2}$
Графит (активный уголь)	5	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,5	
$\text{SiO}_2$	9,5	
$\text{MgO}_2$	6,7	

В работе<sup>125</sup> описан метод определения  $E$  при двух температурах в ходе одного опыта.

Дейси и Томас исследовали скорость адсорбции большого круга веществ на углях из сарана и нашли, что  $E = \frac{1}{2} - \frac{1}{3}\Delta H$ . Отсюда авторы сделали вывод о существенной роли поверхностной диффузии для переноса веществ в углях из сарана. Однако в мелких микропорах вследствие перекрывания адсорбционных полей противоположных стенок перескок молекул от одной стенки к другой требует энергии активации меньшей теплоты десорбции и, следовательно, при переносе вещества через газовую фазу может также иметь место неравенство  $E < \Delta H$ . По данным<sup>44, 91, 131</sup> для других систем энергия активации внутренне-диффузионного процесса составляет 0,3 — 0,9  $\Delta H$ .

#### ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОЦЕНКИ РОЛИ МИГРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Попытка выключить объемную диффузию сделана в работе Хауля<sup>90, 91</sup> и Тимофеева и Воскресенского<sup>132</sup>. Хауль исследовал скорость внутренней диффузии ряда органических паров при низких температурах, при которых давление пара было мало и можно было полагать, что вещество перемещается главным образом в адсорбционной фазе за счет миграции по поверхности. При помощи специально сконструированных весов определялся центр тяжести сорбированного вещества в зерне сорбента и по известным уравнениям диффузии вычислялся  $D_a$ . В расчетах Хауля было сделано допущение о независимости  $D_a$  от величины адсорбции, что, как отметил Карман<sup>133</sup>, является существенной ошибкой, обесценивающей выводы автора.

Тимофеев и Воскресенский<sup>132</sup> исследовали скорость диффузии паров бромистого этила в угольных цилиндрах при наличии и отсутствии в зерне встречного потока несорбирующегося газа (азота). Положение фронта адсорбции бромистого этила в зерне определялось методом рентгеновской диаскопии. Опыты проводились при 20°, концентрации паров бромистого этила 20,7 и 75,9 мг/л и давлении азота равном атмосферному. Азот при этих условиях практически не влияет на адсорбцию бромистого этила и, следовательно, встречный поток мог оказывать влияние на скорость переноса паров бромистого этила только в газовой фазе, причем в порах с радиусами большими длины свободного пути молекул. Наличие встречного потока азота, как показали опыты, существенно тормозило перенос бромистого этила в активном угле, что указывает на большую роль объемной диффузии для скорости переноса.

Резюмируя сказанное относительно роли поверхностной диффузии для скорости переноса вещества в пористых сорбентах, можно сказать, что

диффузия по поверхности вносит некоторый вклад в общую скорость процесса. Этот вклад может быть больше или меньше в зависимости от характера пористости и условий работы сорбента. В мелкопористых и достаточно однородных сорбентах, как например описанных в работах Баррера, поток вещества в адсорбционной фазе может быть соизмерим с потоком в газовой фазе. В сорбентах с полимодальным распределением объема пор по размерам при протекании сорбционных процессов при обычных температурах и, в особенности, если величины адсорбции небольшие, поверхностной диффузии можно пренебречь по сравнению с переносом вещества в газовой фазе.

#### ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОГО АДСОРБАТА

Повышенная скорость течения адсорбирующихся газов в пористых телах возможна по Фладу<sup>93-98</sup> за счет перемещения вещества в жидким виде в адсорбционной фазе. Вывод Флада основан на следующих соображениях.

Если принять термодинамические свойства адсорбированного вещества такими же, как в объеме, тогда условие изотермического равновесия выразится уравнением:

$$v_1 dp_1 = v_2 dp_2, \quad (43)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — объем, соответственно, газовой и адсорбционной фазы;  $p_1$  и  $p_2$  — давление в газовой и адсорбционной фазе.

Из (43) следует, что

$$p_2 = \int_0^{p_1} \frac{v_1}{v_2} dp_1 = \int_0^{p_1} \frac{\rho_2}{\rho_1} dp_1, \quad (44)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность вещества в газовой и адсорбционной фазе.

Принимая средние значения  $\rho_2$  и  $\rho_1$ , в интервале давлений  $0 \rightarrow p_1$ , Флад находит, что

$$\rho_2 = \left| \frac{\rho_2}{\rho_1} \right| p_1 \quad (45)$$

Так как  $\frac{\rho_2}{\rho_1} \gg 1$ , то следовательно, небольшим градиентам давления в газовой фазе отвечают большие давления в адсорбционной фазе, вызывающие течение жидкого адсорбата по поверхности.

Принимая ряд упрощающих допущений, Флад теоретически получил уравнение для вязкого течения в адсорбционной фазе в форме:

$$G = \frac{b}{\eta_2} \left| \frac{\rho_2}{\rho_1} \right| \frac{\Delta p}{L}, \quad (46)$$

где  $\eta_2$  — вязкость жидкого адсорбата,  $\Delta p$  — разность давлений в газовой фазе,  $b$  — постоянная.

С учетом (46) проницаемость пористых тел для адсорбирующихся газов выразится более общим уравнением:

$$K = A \sqrt{\frac{T}{M} + \frac{B}{\eta_1} \bar{p} + \frac{b}{\eta_2} \left| \frac{\rho_2^2}{\rho_1} \right|}. \quad (47)$$

Третий член правой части уравнения описывает течение жидкого адсорбата в микропорах.

Значительно лучше согласуется с опытными данными эмпирическое уравнение Флада, Томлинсона и Легера<sup>93</sup>:

$$K = A \sqrt{\frac{T}{M} + \frac{B}{\eta_1} \bar{p} + \alpha \bar{a} + \beta \frac{a_1^n - a_2^n}{\Delta p}}, \quad (48)$$

где  $\bar{a}$  — средняя величина адсорбции в интервале давлений  $\Delta p$ ,  $a_1$  и  $a_2$  — величины адсорбции, соответствующие давлениям  $p_1$  и  $p_2$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $n$  — константы.

Авторы показали хорошую применимость уравнения (48) к экспериментальным данным, полученным в исследовании скорости течения паров бензола, хлористого этила, воды, этилового эфира и метилового спирта на активном угле.

#### КАПИЛЛЯРНОЕ ТЕЧЕНИЕ

В области капиллярной конденсации возможно перемещение адсорбированного вещества под действием капиллярных сил за счет разной кривизны мениска<sup>133</sup>. Для иллюстрации этого явления на рис. 10 схематически изображена пора сорбента, на концах которой давление пара равно  $p_1$  и  $p_2$ , а внутри находится капиллярно-сконденсированное вещество. Кривизна мениска, как известно, связана с относительным давлением уравнением Кельвина:

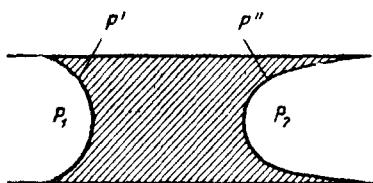


Рис. 10. Капиллярное течение жидкого капилляра

$$\ln \frac{p_s}{p_1} = \frac{\sigma}{r_{m_1} \rho_2} \cdot \frac{M}{RT} \cos \theta_1,$$

$$\ln \frac{p_s}{p_2} = \frac{\sigma}{r_{m_2} \rho_2} \cdot \frac{M}{RT} \cos \theta_2, \quad (49)$$

где  $\sigma$  и  $\rho$  — поверхностное натяжение и плотность жидкого адсорбата,  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $p_s$  — давление насыщенного пара. Внутреннее давление связано с радиусом мениска уравнением Лапласа:

$$p' = \frac{\sigma \cos \theta_1}{r_{m_1}} \quad (50)$$

$$p'' = \frac{\sigma \cos \theta_2}{r_{m_2}}.$$

Сопоставляя (49) и (50) находим:

$$\Delta p = p'' - p' = \frac{\rho RT}{M} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (51)$$

За счет этой разницы давлений капиллярно-сконденсированное вещество перемещается в порах сорбента.

#### ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ПАРОВ ВОДЫ НА МЕЛКОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Дейси и Томас<sup>124</sup>, исследуя скорость адсорбции большого круга веществ на углях из сарана обратили внимание на то обстоятельство, что скорость адсорбции паров воды меньше, чем для других веществ с одинаковыми размерами молекул. В связи с этим авторы предприняли специальное исследование<sup>134</sup>, в котором изучена скорость сорбции и десорбции паров воды на трех образцах угля из сарана.

Авторы нашли, что до области крутого подъема изотермы сорбции вода ведет себя подобно низкомолекулярным газам, величина адсорбции пропорциональна корню из времени. По мере увеличения концентрации и величины сорбции начинает сказываться действие водородных связей. При относительно высоких концентрациях скорость адсорбции паров воды не зависит от времени. Авторы предположили, что при помещении сухого угля в атмосферу водяных паров с высоким относительным давлением, пары воды конденсируются на внешней поверхности и закрывают отверстия пор. Далее, при проникании воды с поверхности в очень тонкие поры,

в которые может проникнуть одна или несколько молекул, происходит разрыв водородных связей. Этот разрыв водородных связей, по мнению авторов, является лимитирующей стадией процесса проникания молекул воды в глубь зерен углей из сарана и, следовательно, скорость адсорбции должна быть постоянна во времени, что и наблюдается в опыте.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение различных методов исследования механизма переноса в пористых сорбентах способствовало более глубокому пониманию особенностей переноса адсорбирующихся газов. На основании имеющегося материала в общих чертах может быть составлена качественная картина процесса переноса адсорбирующихся газов в разных областях относительных давлений и при разных заполнениях. Однако этого недостаточно. Важно установить количественные связи отдельных видов переноса со структурой сорбента. Найденные некоторые закономерности, связывающие скорость переноса с величиной адсорбции, являются лишь первыми шагами в этом направлении.

Чрезвычайно мало исследована структура сорбентов с кинетических позиций. Имеющиеся разработанные весьма тонкие сорбционные и другие методы исследования структуры сорбентов позволяют с достаточно высокой точностью определить эффективные размеры пор и распределение объема пор по размерам, однако они не в состоянии указать на характер взаимосвязи адсорбирующих и транспортных пор, что имеет важное значение для кинетики процесса. Для этого должны быть разработаны кинетические методы исследования структуры пористых тел. Эти вопросы еще ждут своего разрешения.

### ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, Гостехиздат, М.—Л., 1947.
- A. Scheidegger, *The physics of flow through porous media*, London, 1957.
- G. N. Patterson, *Molecular flow of gases*, N. Y., 1956.
- R. C. Cargman, *Flow of gases through porous media*, London, 1956.
- А. В. Лыков, Явление переноса в капиллярно-пористых телах, ГИТТЛ, М., 1954 г.
- В. И. Аравин, С. Н. Нумеров, Теория движения жидкостей и газов в недеформируемой пористой среде, ГИТТЛ, М., 1953.
- Л. Прандтль, Гидроаэромеханика, ИЛ, М., 1949, стр. 143.
- T. H. Chilton, A. R. Colbigin, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1913 (1931).
- И. М. Федоров, Сб. Современные проблемы сушильной техники, Госэнергоиздат, 1941.
- А. Ф. Чудновский, Теплообмен в дисперсных средах, ГИТТЛ, М., 1954, стр. 371.
- R. C. Cargman, *Flow of gases through porous media*, London, 1956, стр. 159.
- F. C. Blake, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, **14**, 415 (1922).
- H. P. G. Darcy, *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris, 1856.
- G. Hagen, *Pogg. Ann.*, **46**, 423 (1839).
- J. L. M. Poiseuille, *C. r.*, **11**, 961 (1840).
- Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948, стр. 78.
- R. C. Cargman, *Flow of gases through porous media*, London, 1956, стр. 12.
- M. Knudsen, *Ann. d. Physik*, **28**, 75 (1909).
- R. Clausius, *Physica*, **9**, 65 (1929).
- W. G. Pollard, R. D. Present, *Phys. Rev.*, **73**, 762 (1948).
- J. W. Hiby, M. Pahl, *Ztschr. Physik*, **129**, 517 (1951).
- J. W. Hiby, M. Pahl, *Ztschr. Physik*, **130**, 348 (1951).
- J. W. Hiby, M. Pahl, *Naturforsch.*, **7a**, 533 (1952).
- J. W. Hiby, M. Pahl, *tam. же*, **11a**, 80 (1956).
- С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, ИЛ, М., 1950.
- W. Close, *Phys. Ztg.*, **31**, 503 (1930).
- W. Close, *Ann. Phys.*, **11**, 73 (1931).
- H. Adzumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 292 (1937).
- S. Weber, *Über den Zusammenhang zwischen der laminaren Strömung der reinen Gase durch Rohre und dem Selbstdiffusionskoeffizienten*, Kobenhavn, 1954.
- J. W. Hodgins, E. A. Flood, J. R. Decey, *Canad. J. Research*, **B 24**, 167 (1946).

31. R. H. Tomlinson, E. A. Flood, *Canad. J. Research*, **B26**, 38 (1948).
32. P. C. Cargman, *Proc. Roy. Soc.*, **203A**, 55 (1950).
33. Б. В. Дерягин, С. П. Баканов, *ЖТФ*, **27**, 2056 (1957).
34. E. Wicke, W. Vollmer, *Chem. Eng. Soc.*, **1**, 282 (1952).
35. J. C. Maxwell, *Phil. Mag.*, **19**, 31 (1860).
36. O. E. Meyer, *Pogg. Ann.*, **125**, 177 (1865).
37. A. Kundt, E. Warburg, там же, **155**, 337 (1875).
38. A. Kundt, E. Warburg, там же, **155**, 525 (1875).
39. E. Warburg, там же, **159**, 399 (1876).
40. R. A. Milliken, *Phys. Rev.*, **21**, 217 (1923).
41. L. J. Stacy, там же, **21**, 239 (1923).
42. K. Skillman, Van Dyke, там же, **21**, 250 (1923).
43. G. Damköhler, *Ztschr. phys. Chem.*, **A 174**, 222 (1935).
44. R. M. Barrer, J. A. Barrie, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 213**, 250 (1952).
45. E. A. Flood, *Canad. J. Chem.*, **33**, 203 (1955).
46. J. R. Decey, J. A. Fendley, *Colston Symposium*, Bristol, 1958.
47. J. Kozepu, *Ber. Wien. Akad.*, **136a**, 271 (1927).
48. H. Adzumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 304 (1937).
49. E. Wicke, *Koll. Ztschr.*, **93**, 129 (1940).
50. E. Wicke, *Koll. Ztschr.*, **86**, 167 (1939).
51. М. М. Дубинин, Г. С. Жук, Е. Д. Заверина, *ЖФХ*, **31**, 1126 (1957).
52. P. K. C. Wiggs, *Conference on Industrial Carbon*, London, 1957.
53. Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, *ДАН*, **103**, 1039 (1955).
54. А. В. Киселев, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1958, стр. 47.
55. В. М. Лукьянович, *Усп. химии*, **27**, 690 (1958).
56. М. Е. Варкер, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 926 (1930).
57. P. C. Cargman, *Trans. Inst. Chem. Engrs (London)*, **15**, 150 (1937).
58. P. C. Cargman, *J. Soc. Chem. Ind.*, **57**, 225 (1938).
59. P. C. Cargman, там же, **58**, 1 (1939).
60. F. M. Lea, R. W. Nygse, там же, **58**, 277 (1939).
61. Б. В. Дерягин, *ДАН*, **53**, 627 (1946).
62. J. C. Agnelli, *Canad. J. Res.*, **A 24**, 103 (1946).
63. J. C. Agnelli, *Canad. J. Res.*, **A 25**, 191 (1947).
64. Б. В. Дерягин, Р. М. Фридлянд, В. И. Крылова, *ДАН*, **61**, 653 (1948).
65. J. C. Agnelli, G. O. Неппебегу, *Canad. J. Res.*, **26 A**, 29 (1948).
66. Б. В. Дерягин, В. И. Крылова, Р. М. Фридлянд, *ЖФХ*, **24**, 1371 (1950).
67. В. В. Товаров, *Зав. лаб.*, **14**, 68 (1948).
68. Т. А. Заварикая, О. Н. Григорьев, *ДАН*, **86**, 757 (1952).
69. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, Е. Е. Зусман, М. В. Талаев, В. В. Филиповский, *ЖФХ*, **29**, 860 (1955).
70. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талаев, *ЖПХ*, **29**, 46 (1956).
71. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талаев, В. В. Филиповский, Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха, Изд. АН СССР, М., 1957.
72. R. M. Barrer, D. M. Grove, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 826 (1951).
73. R. M. Barrer, D. M. Grove, там же, **47**, 837 (1951).
74. Б. Ф. Журавлев, М. М. Сычев, *ЖПХ*, **20**, 171 (1947).
75. G. Kraus, J. W. Ross, L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **57**, 330 (1953).
76. J. Cartwright K. Wheatley, K. S. W. Sing, *J. Appl. Chem.*, **8**, 259 (1958).
77. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948, стр. 11.
78. W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, N. Y., 1952.
79. J. Grank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, 1956.
80. E. A. Flood, *Canad. J. Res.*, **B 24**, 167 (1946).
81. E. Wicke, U. Voigt, *Angew. Chem.*, **B19**, 94 (1947).
82. P. C. Cargman, *Nature*, **163**, 684 (1949).
83. P. C. Cargman, P. R. Malherbe, *Proc. Roy. Soc.*, **203A**, 55 (1950).
84. P. C. Cargman, F. A. Raal, там же, *A 209*, 38 (1951).
85. M. Vollmer, *Chem. Eng. Techn.*, **26**, 90 (1954).
86. K. Kammermeier, D. Wyrick, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1309 (1958).
87. E. Wicke, R. Kallenbach, *Koll. Ztschr.*, **97**, 135 (1941).
88. R. M. Barrer, *Diss. Faraday Soc.*, **61**, 3 (1948).
89. R. A. W. Haul, *Angew. Chem.*, **62**, 10 (1952).
90. R. A. W. Haul, *Ztschr. phys. Chem.*, **1**, 153 (1954).
91. R. M. Barrer, *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 49 (1954).
92. R. M. Barrer, E. Strachan, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 231**, 52 (1955).
93. E. A. Flood, R. H. Tomlinson, A. E. Legge, *Canad. J. Chem.*, **30**, 348 (1952).
94. E. A. Flood, R. H. Tomlinson, A. E. Legge, *Canad. J. Chem.*, **30**, 389 (1952).
95. E. A. Flood, R. D. Heyding, там же, **32**, 660 (1954).
96. E. A. Flood, М. Е. Нивер, там же, **33**, 203 (1955).
97. E. A. Flood, М. Е. Нивер, там же, **33**, 979 (1955).
98. М. Е. Нивер, E. A. Flood, R. D. Heyding, там же, **34**, 1288 (1956).
99. E. A. Flood, *Colston Symposium*, Bristol, 1958.

100. M. Volmer, J. Esterman, *Ztschr. Physik*, **7**, 13 (1921).
101. M. Volmer, G. Adhikari, там же, **35**, 170 (1925).
102. M. Volmer, G. Adhikari, там же, **46**, 119 (1926).
103. F. Moll, *Ztschr. phys. Chem.*, **136**, 183 (1928).
104. V. J. Clancy, *Nature*, **166**, 275 (1950).
105. M. Benjamin, R. O. Jenkins, *Proc. Roy. Soc.*, **A 176**, 262 (1940).
106. M. Benjamin, R. O. Jenkins, там же, **A 180**, 225 (1942).
107. J. A. Becker, C. D. Hartman, *J. Phys. Chem.*, **57**, 153 (1953).
108. W. H. Brattain, J. A. Becker, *Phys. Rev.*, **43**, 428 (1933).
109. J. B. Taylor, J. Langmuir, там же, **44**, 423 (1933).
110. R. C. L. Bosworth, *Proc. Roy. Soc.*, **A 150**, 58 (1935).
111. R. C. L. Bosworth, там же, **A 154**, 112 (1936).
112. D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 957 (1950).
113. J. A. de Boer, S. Kruyger, *Proc. Koninkl. nederl. akad. Wetensch.*, **B 58**, 61 (1955).
114. J. W. Ross, R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1167 (1956).
115. P. Clausing, *App. d. Physik*, **7**, 489 (1930).
116. P. Clausing, там же, **7**, 521 (1930).
117. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талеев, В. В. Филиповский, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Изд. АН СССР, 1958, стр. 203.
118. F. E. Bartell, A. J. Osterhof, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1553 (1928).
119. P. C. Craman, *The Flow of Gases through porous media*, 1956, стр. 50.
120. H. L. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 93 (1957).
121. P. C. Craman, R. A. W. Haul, *Proc. Roy. Soc.*, **222**, 109 (1954).
122. J. D. Babbit, *Canad. J. Res. A*, **28**, 449 (1950).
123. K. Kammermeier, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 697 (1958).
124. J. R. Decey, D. G. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 740 (1954).
125. J. R. Decey, D. G. Thomas, *Canad. J. Chem.*, **33**, 350 (1955).
126. J. R. Decey, D. M. Jung, H. J. McDougall, там же, **35**, 689 (1957).
127. Н. И. Кобозев, *ЖФХ*, **13**, 1 (1939).
128. О. М. Полторак, *ЖФХ*, **31**, 188 (1957).
129. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 302.
130. J. A. de Boer, *The Dynamical character of Adsorption*, Oxford, 1953.
131. А. В. Алексеева, К. А. Гольберт, ДАН, **113**, 1310 (1957).
132. Д. П. Тимофеев, А. А. Воскресенский, ДАН, **122**, 434 (1958).
133. P. C. Craman, *The Flow of Gases through porous media*, London, 1956, стр. 125.
134. J. R. Decey, J. C. Clinie, D. G. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 250 (1958).

Ин-т физической химии  
АН СССР