

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ В СОРБЕНТЕ СВ-ДА

Е. М. Евсина

*Астраханский инженерно-строительный институт,
г. Астрахань (Россия)*

Практическая близость сорбционных констант для случая характерной сорбции SO_2 , CH_3OH , HCON на силикагелях и алюмосиликатах, вместе с очень хорошей сорбцией H_2S , NO и CO , для которых сорбция на силикагелях и алюмосиликатах нехарактерна, позволяют считать, что хемосорбционные процессы связаны с диффузией различных сорбатов в сорбенте СВ-ДА и, практически, скорость и глубина диффузионных процессов являются главными в поглощении сорбатов сорбентом СВ-ДА. В связи с этим были поставлены опыты по изучению диффузии в сорбенте, представляющий собой не опущенный пиролюзитом керамзит тех органических и неорганических веществ, для которых была изучена адсорбция: SO_2 , H_2S , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CS_2 , CH_3OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{SH}$.

Установка для изучения диффузии является развитием методики для изучения диффузии электролитов в почвах по методу Лебедева [1, с. 48–68].

Коэффициент диффузии D рассчитывали по уравнению:

$$c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1)$$

где c – концентрация ($\text{кг}/\text{м}^3$) диффундирующего вещества на расстояние x (м), t – время (с), D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$).

Таблица 1

Коэффициенты диффузии в сорбенте СВ-ДА различных газов и паров

Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии диоксида серы $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,35	0,65	1,25	1,95
5,0	0,55	1,25	1,95	2,45
10,0	0,87	1,65	2,35	3,25
20,0	1,35	1,98	2,55	3,70
40,0	1,45	2,15	2,68	3,95
60,0	1,50	2,35	2,95	4,10
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии диоксида азота $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,20	0,58	1,05	1,75
5,0	0,40	1,10	1,75	2,30
10,0	0,80	1,50	2,10	3,10
20,0	1,20	1,85	2,65	3,50
40,0	1,30	1,95	2,75	3,75
60,0	1,35	2,05	3,10	–
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии сероводорода $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,22	0,50	1,10	1,70
5,0	0,35	0,95	1,75	2,15
10,0	0,65	1,25	2,10	2,90
20,0	1,15	1,80	2,60	3,20
40,0	1,25	1,95	2,80	3,60
60,0	1,37	2,15	3,05	3,60
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии оксида углерода $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,35	0,79	1,15	1,85
5,0	0,50	1,10	1,95	2,45
10,0	0,70	1,40	2,10	2,78
20,0	0,80	1,45	1,95	2,80
40,0	0,80	1,49	2,15	2,45
60,0	0,80	1,55	2,20	2,50
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии диоксида углерода $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,65	1,05	1,55	1,95
5,0	0,80	1,35	1,85	2,25
10,0	1,05	1,85	2,5	2,65
20,0	2,35	2,10	2,65	3,15
40,0	1,65	2,35	2,95	3,35
60,0	1,70	2,45	3,10	3,55

Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии формальдегида $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	1,15	2,45	3,98	5,40
5,0	2,50	5,85	8,25	12,50
10,0	3,50	8,40	14,15	18,25
20,0	4,85	10,80	19,75	24,10
40,0	5,68	12,50	21,40	26,10
60,0	6,15	14,10	22,50	27,50
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии паров фенола $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,18	0,56	1,25	2,18
5,0	0,35	0,85	1,35	2,35
10,0	0,65	1,45	2,15	3,50
20,0	0,90	1,95	3,20	4,50
40,0	1,45	2,68	3,98	5,40
60,0	1,55	2,85	4,15	5,55
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии сероуглерода $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,20	0,52	1,15	1,68
5,0	0,35	0,78	1,55	2,65
10,0				
20,0	0,45	0,98	1,95	3,25
40,0	0,55	1,20	2,45	3,60
60,0	0,60	1,30	2,80	3,85
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии бутилмеркантана $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	0,05	0,08	0,15	0,25
5,0	0,08	0,18	0,33	0,55
10,0	0,10	0,20	0,45	0,75
20,0	0,15	0,28	0,58	0,95
40,0	0,18	0,35	0,69	1,15
60,0	0,25	0,75	1,05	1,50
Влажность сорбента, %	Коэффициент диффузии метанола $D \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре, К			
	278	298	315	333
2,0	2,10	2,95	4,45	6,60
5,0	4,40	8,60	12,50	25,0
10,0	6,80	10,40	18,25	31,0
20,0	7,95	13,80	25,50	35,0
40,0	8,85	17,95	32,70	45,0
60,0	10,50	25,5	55,25	60,20

Величины коэффициентов диффузии в сорбент различных газов и паров приведены в таблице 1, при этом размеры частиц сорбента были одинаковы – 10 мм в диаметре.

Анализ результатов, приведенных в таблице 1, свидетельствует о том, что, во-первых, в сорбенте СВ-ДА легко диффундируют те вещества, которые в той или иной степени растворимы в воде (НСОН, SO₂, NO₂, CH₃ОН, С₆Н₅ОН). Поэтому и коэффициенты диффузии этих веществ резко возрастают с увеличением влажности сорбента и температуры среды. Для веществ, трудно растворимых в воде (H₂S, CH₃CH₂CH₂-CH₂SH, NO, CO) влажность мало влияет на коэффициенты диффузии и, определяющим фактором является температура, с увеличением которой скорость диффузии возрастает.

Для случая реакций, скорость которых лимитируется диффузией, как внешнесферной и внутрисферной можно использовать для расчета констант скорости реакции уравнение [4, с. 55–56]:

$$K_3 = 4 \cdot \pi \cdot R^* \cdot D \cdot N_A \quad (2)$$

где R* – расстояние между А и В при образовании пары столкновения [АВ]* – адсорбент активирует, D – коэффициент диффузии, N_A – число Авогадро.

Таким образом, при известных значениях R* можно рассчитать константы скорости образования ионных ассоциатов между сорбентом СВ-ДА и различными кислыми газами. Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и различными кислыми газами приведены в таблице 2.

Таблица 2

Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и различными кислыми газами

Влажность сорбента, %	Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и метанола при температуре, K (10 ¹⁰)			
	278	298	315	333
2,0	158,76	223,02	336,42	498,96
5,0	332,6	650,16	945	1890
10,0	514,08	786,24	1379,7	2343,6
20,0	601,2	1043,28	1905,12	2646
40,0	669,06	1357,02	2472,12	3402
60,0	793,8	1905,12	4176,9	4551
Влажность сорбента, %	Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и диоксида азота при температуре, K (10 ¹⁰)			
	278	298	315	333
2,0	15,12	43,848	79,38	132,3
5,0	30,24	83,16	132,3	173,8
10,0	60,48	113,4	158,76	234,36
20,0	90,72	139,86	200,34	264,6
40,0	98,28	147,42	207,9	283,5
60,0	102,06	154,98	234,36	–

Влажность сорбента, %	<i>Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и сероводорода при температуре, К (10^{10})</i>			
	278	298	315	333
2,0	16,6	37,8	83,16	128,52
5,0	26,46	71,82	132,3	162,54
10,0	49,14	94,5	158,76	219,24
20,0	86,94	136,08	196,56	251,52
40,0	94,5	147,42	211,68	272,16
60,0	103,6	162,54	230,58	272,16
Влажность сорбента, %	<i>Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и оксида углерода при температуре, К (10^{10})</i>			
	278	298	315	333
2,0	26,46	59,72	86,94	139,86
5,0	37,8	83,16	147,2	162,54
10,0	52,92	105,84	158,76	210,168
20,0	60,48	109,62	147,42	211,68
40,0	60,48	112,6	162,54	185,22
60,0	60,48	117,18	166,32	189
Влажность сорбента, %	<i>Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и формальдегида при температуре, К (10^{10})</i>			
	278	298	315	333
2,0	86,94	185,22	300,89	408,24
5,0	189	442,3	623,7	945
10,0	264,6	635,04	1069,74	1379,7
20,0	366,6	816,48	1493,1	1821,96
40,0	429,4	945	1617,84	1973,16
60,0	464,94	1065,96	1701	2079
Влажность сорбента, %	<i>Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и паров фенола при температуре, К (10^{10})</i>			
	278	298	315	333
2,0	13,6	42,3	94,5	164,8
5,0	26,46	64,26	102,6	177,66
10,0	49,14	109,62	162,54	264,6
20,0	68,4	147,42	241,92	340,2
40,0	109,6	202,6	300,9	408,24
60,0	117,18	215,46	313,74	419,58
Влажность сорбента, %	<i>Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и сероуглерода при температуре, К (10^{10})</i>			
	278	298	315	333
2,0	15,12	39,3	86,94	127,01
5,0	26,46	58,97	117,18	200,34
20,0	34,02	74,09	147,42	245,7
40,0	41,58	90,72	185,22	272,16
60,0	45,36	98,28	211,68	281,06

Влажность сорбента, %	Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и бутилмеркантана при температуре, К (10^{10})			
	278	298	315	333
2,0	3,78	6,05	11,34	18,9
5,0	6,05	13,6	24,94	41,58
10,0	7,56	15,12	34,02	56,7
20,0	11,34	21,17	43,84	71,82
40,0	13,6	26,46	52,16	86,94
60,0	18,9	56,7	79,38	113,4
Влажность сорбента, %	Константы скоростей реакций формирования ионных ассоциатов между СВ-ДА и метанола при температуре, К (10^{10})			
	278	298	315	333
2,0	158,76	223,02	336,42	498,96
5,0	332,64	642,6	945	1890
10,0	514,08	786,24	1379,7	2343,6
20,0	601,02	1043,28	1927,8	2646
40,0	669,06	1357,02	2472,12	3402
60,0	793,8	1905,12	4176,9	4551,12

Весьма важным фактором является то, что во всех случаях происходит проникновение диффундирующих веществ в толщу сорбента. Это особенно важно в тех случаях, когда сорбент обрабатывается не водой, а диоксидом марганца. При этом хемосорбционные процессы наблюдаются не только на поверхности, но и в толще сорбента.

Особо следует отметить еще одно важное обстоятельство, которое связано с дисперсностью сорбента СВ-ДА [2, с. 76–80]. Это скорость поглощения и масса поглощенного вещества.

Список литературы

1. Агабальянц, Э. Г. Регулирование процессов коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях искусственных смесей глинистых минералов / Э. Г. Агабальянц, Н. Н. Круглицкий, В. И. Оробченко // Физ.-хим. механика и леофильность дисперс. систем. – 1971. – Вып. 2. – С. 120–125.
2. Сандеров, Э. Э. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе / Э. Э. Сандеров, Н. И. Хитаров. – М. : Наука, 1970. – 282 с.
3. Лазман, М. З. Стационарное кинетическое уравнение. Нелинейный одномаршрутный механизм / М. З. Лазман, Г. С. Яблонский, В. И. Быков // Хим. физика. – 1983. – Т. 2. - №2. - С.239-248.
4. Алыков, Н. М. Объединенная математическая модель процессов диффузии, сорбции и химической кинетики для описания процессов хемосорбции / Н. М. Алыков, Е. М. Евсина // Экологические системы и приборы. – 2007. – № 10. – С. 55–56.