**Электрохимические элементы**

**Классификация электродов**

***Электрод*** – проводник, погруженный в электролит. Каждый электролит характеризуется ***электродным межфазным потенциалом*** – разностью напряжений между электродом и электролитом.

***Электроды первого рода*** – системы, у которых значение электродных потенциалов зависит от активности окисленной (или восстановленной) формы. Например, *Ag* помещенный в раствор *AgNO*3 : на электроде происходит реакция



К электродам первого рода относится также водородный электрод: черненая платина, погруженная в раствор кислоты и обдуваемая потоком газообразного водорода. На электроде происходит реакция

(газ)

Потенциал водородного электрода, у которого активность ионов водорода равна единице и летучесть газообразного водорода равна 1 бар, принимается на нуль отсчета стандартных электрохимических потенциалов (нормальный водородный электрод, НВЭ). Принята следующая запись для электродов первого рода: *Mn*+,*M*0 или *Mn*+|*M*0, где *Mn*+ - окисленная форма (Ox), *M*0 – восстановленная форма (Red) вещества электрода.

***Электроды второго рода*** – системы, у которых значение электродных потенциалов не зависит от активности окисленной и восстановленной формы металла, а определяется активностью анионов, не принимающих участие в окислительно-восстановительных превращениях. Такие электроды состоят из металла, покрытого его труднорастворимой солью и погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Например, хлорсеребрянный электрод, который представляет собой металлическое серебро, покрытое осадком хлорида серебра и погруженное в раствор, содержащий анионы хлора. На этом электроде происходит окислительно-восстановительная реакция



Для электродов второго рода принята запись *M*0,*MnXm*,*X* -

***Электроды третьего рода*** – системы, у которых значение электродного потенциала не зависит от активности окисленной и восстановленной формы, а определяется активностью катиона в растворе. Этот электрод состоит из металла, на котором осажены две труднорастворимые соли. Например, серебро, покрытое сначала хлоридом серебра, а затем хлоридом цинка; электрод погружен в раствор *PbNO*3 . На этом электроде идет процесс



Для электродов третьего рода принята запись 

### Встречаются *окислительно-восстановительные электроды*, значение электродного потенциала которых зависит от активности окисленной и восстановленной формы ионов в растворе. Этот электрод состоит обычно из инертного металла (платина, палладий, и т.д.), погруженного в раствор, содержащий ионы как высшей, так и низшей форм окисления. Например,



При обозначении окислительно-восстановительного электрода указывают на природу нейтрального металла в виде Ox, Red (Pt). Например  .

**Механизм образования электродных потенциалов**

### Рассмотрим водородный электрод



При этом металлическая платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. *H*+ , покидая платину, совершает работу против электрических сил. В равновесии

 (10.1)

где  - химический потенциал электрона в платине. Раскрывая это выражение, получим



где  и  - электрический потенциал раствора и платинового электрода, соответственно;  - летучесть газообразного водорода;  - активность катионов водорода в растворе; *n* – заряд протона или число электронов, участвующих в реакции; *F* – число Фарадея (*F* = *eNa* = 96485 Кл/моль). Для разности потенциалов находим

 (10.2)

где

 (10.3)

представляет собой стандартный электродный потенциал водородного электрода, принимаемый равным нулю для указанных выше стандартных условий. Величину

 (10.4)

***называют потенциалом полуэлемента***, или ***электродным*** ***потенциалом***. Эту величину записывают в общем виде

 (10.5)

**Напряжение гальванического элемента**

***Гальванический элемент*** – два электрода, соединенные проводником. ***Напряжение гальванического элемента*** – это предельное значение разности электродных потенциалов, при токе через элемент, стремящемся к нулю.

Например, гальванический элемент из двух электродов первого рода:



Исходя из общей формулы (10.5), запишем выражения для потенциалов обоих электродов:





Напряжение гальванического элемента:

 (10.6)

где

 (10.7)

Величину *E*0 называют ***стандартной разностью электродных потенциалов***:

 (10.8)

Уравнение (10.6) называется ***уравнением Нернста***.

**Распределение и потоки ионов через мембрану**

Движение ионов через полупроницаемую мембрану может привести к возникновению разности электрических потенциалов на мембране, из за разной проницаемости мембраны для разных ионов. Эта разность потенциалов влияет на равновесное распределение других ионов, переносимых через мембрану.

Рассмотрим раствор, содержащий ионы *X*+ и *Y* -, разделенный мембраной на две части (1) и (2), каждая из которых характеризуется концентрациями ионов и своим электрическим потенциалом: (,, ) и (,,). Выпишем выражения для химического потенциала катиона в первой и во второй части системы:

 (10.9)

 (10.10)

В равновесии выполняется равенство химических потенциалов:

 

откуда следует, что

 (10.11)

Аналогично, для аниона :

 (10.12)

Сравнивая уравнения (10.11) и (10.12), получаем

 (***Доннаново равновесие***) (10.13)

**Адсорбция**

**Поверхностная адсорбция**

***Физическая адсорбция*** – происходит за счет дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий молекул, образования водородных связей и других сил электростатического характера. Характерная теплота адсорбции 2-5 кДж/моль.

***Химическая адсорбция*** – происходит за счет образования химических связей. Характерная теплота адсорбции 10 кДж/моль.Может сопровождаться диссоциацией молекул адсорбата и другими его химическими превращениями.

**Изотерма адсорбции Ленгмюра**

Рассмотрим процесс адсорбции с учетом степени заполнения монослоя на поверхности:



Если *Nп* - полное число мест на поверхности, и  - степень заполнения поверхности, то константа равновесия равна

 (11.1)

где  - концентрация адсорбата (вещества *M*) в среде,  - коэффициент активности адсорбата в среде,  - коэффициент активности поверхностных молекул. Уравнение (11.1) можно преобразовать к виду

 (***изотерма Ленгмюра***) (11.2)

**Прикладные задачи адсорбции.**

При изложении современной ситуации, хорошо известной лишь специалистам, может создаться впечатление о ненадежности традиционной интерпретации адсорбционных данных, где все и вся может подвергаться сомнениям и критике: и классический метод БЭТ, и методы расчета объема и распределения микропор и т.д. Но эта ситуация хорошо описывается известным изречением Уистона Черчилля, который сказал в другое время и по другому поводу, что ”...нет ничего хуже демократии, но ничего лучшего человечество не придумало”. Заменив *демократию* на *адсорбцию* (физическую, которая более универсальна и демократична, чем разновидности специфической и химической адсорбции ), получим афоризм, довольно точно описывающий современную ситуации в методологии исследований текстурных характеристик. Действительно, все другие *”неадсорбционные”* методы, время от времени появляющиеся и исчезающие, как правило, уступают физадсорбции и в универсальности, и в прямой связи с геометрическими характеристиками разных уровней и законами их формирования.

Конечно, современные исследования текстуры трудно вообразить без использования электронной микроскопии и многих других спектральных и прочих методов. Сейчас время *комплексных* подходов, хотя пока недостаточно четко определены области оптимального использования разных методов. Здесь, говоря на языке математики, пока не совсем ясно, где эти области образуют *пересекающиеся*, а где-*дополняющие* множества достоверной информации. Но адсорбционные методы, которые в последнее время резко эволюционируют, в любом случае сохранят достойное место среди других методов исследования текстуры и ее изменений. А все сомнения в надежности традиционной интерпретации адсорбционных данных-прямое следствие развития теории адсорбции и текстурологии последних лет; просто в настоящее время старые методы интерпретации начинают казаться все более неудовлетворительными, а новые слишком молоды, чтобы на них уверенно опереться, но они очень быстро взрослеют.

А данная глава посвящена многочисленным возможностям использования адсорбции и адсорбентов для решения прикладных задач, непосредственно не связанных с измерениями текстурных характеристик, но прямо зависящих от этих характеристик. Итак, в каких еще задачах эффективно используются или могут использоваться адсорбция и адсорбенты ?

*Использование адсорбции для задач очистки (****удаления*** *компонентов)*.

Наиболее прямая задача адсорбции- *селективное поглощение* компонентов газовых и жидких сред. Эта задача, в свою очередь, может быть разделена на две подгруппы задач.

К **I** подгруппе относем задачи типа *поглощение для очистки основного ( целевого) компонента от ненужных или вредных сопутствующих компонентов,* т.е. удаления этих компонентов*..* Это многочисленные задачи очистки, осушки, поглощения вредных примесей, дурных запахов и т.д.. К этой же группе относится довольно новое перспективное направление медицинского использования адсорбции и адсорбентов для очистки крови (*гемосорбция*), лимфы (*лимфосорбция*), плазмы (*плазмосорбция*), сюда же примыкают очистка питьевой воды, промышленных стоков и газовых выбросов, спирта, сахара, регулирования качества пива, адсорбенты в сигаретных фильтрах и т.д. и т.п.

В этой группе задач главное - эффективность *удаления* нежелательных компонентов*, степень очистки* целевого компонента на стадии *адсорбции*, расход адсорбента на очистку одного и того же количества целевого или удаляемого компонента. Очистка может проводиться с периодической *регенерацией* адсорбента, т.е. восстановлением его свойств или *без регенерации* с периодической заменой адсорбента. Необходимость регенерации в каждом конкретном случае определяется экономикой и вопросами безопасности. При поглощении радиоактивных и других особо опасных веществ или токсичных компонентов при гемосорбции повторное использование адсорбента, как правило, недопустимо. Здесь применяется режим “одноразового” использования. Такой же режим часто выбирается из экономических соображений, когда регенерация, обычно требующая значительных энергозатрат, экономически нецелесообразна, когда дешевле заменить адсорбент, а использованный захоронить или сжечь, если это не связано с выделением вредных примесей. Так поступают, например, с адсорбентами, после их использования для удаления разливов масла или нефти с поверхности водоемов, для очистки при малом или нерегулярном объеме выбросов и т.д. Одноразовое использование в большинстве случаев требует применения недорогих адсорбентов, синтезированных из дешевого сырья по несложной технологии ( например, получаемых активированием глин или органических отходов).

Регенерация адсорбента становится рентабельной при больших объемах очищаемых компонентов, в условиях непрерывных или достаточно регулярных процессов. Выбор режима регенерации также определяется экономическими соображениями с учетом обеспечения желаемой степени очистки целевого компонента при его адсорбции. При многоцикловой работе предельная адсорбционная емкость адсорбента определяется разницей равновесных величин адсорбции на стадиях адсорбции и регенерации.

*Использование адсорбентов для* ***выделения*** *компонентов газовых и жидких сред.*

К **II** подгруппе отнесем задачи типа *поглощение с целью выделения ценного компонента* в концентрированном или в предельно чистом виде. Это многочисленные задачи *рекуперации*, т.е. возврата в производство летучих растворителей, выделяющихся при сушке окрашенных изделий, извлечение ценных компонентов из морской воды или продуктов гидродобычи с подземной экстракцией ценных компонентов. На этом основана, например, современная добыча золота. Рассыпное грубодисперсное золото преимущественно кончилось, сейчас чаще добывают высокодисперсное золото, экстрагируемое из породы комплексообразующими цианатами. Далее эти комплексы извлекают из раствора с помощью активных углей и десорбируют в виде концентрата для последующей переработки. Подобный метод начинает применяться и для добычи некоторых полезных ископаемых, его преимущества- в резком упрощении и удешевлении технологии, где вместо шахт с их сложным подземным оборудованием могут буриться более простые скважины с системами ввода и вывода экстрагирующего агента и выделения растворенных компонентов. В принципе в этих случаях возможно непосредственное введение адсорбента в экстрагирующий раствор, что приведет к резкому увеличению содержания извлекаемого компонента в единице объема раствора.

В этой подгруппе задач важна как *степень извлечения* на стадии адсорбции, так и условия и полнота *десорбции*, которая здесь проводится уже не только с целью регенерации адсорбента. Соответственно, такие процессы осуществляются, как правило, в цикловых режимах с периодическим проведением стадий *адсорбции и десорбции.*

В случаях, когда десорбция неэкономична или малоэффективна, целевой компонент можно выделять путем экстракции, растворения или даже сжигания адсорбента (последнее- при извлечении металлов с помощью малозольных активных углей)Кроме того, десорбция иногда совмещается с модификацией поглощенного компонента. Например, поглощение SO2 на активных углях из горячих промышленных газовых выбросов часто сопровождается окислением до SO3. В этих случаях возможна, например, десорбция растворами NaOH с выделением Na2SO4 для получения гипса или непосредственно в виде SO3 для последующего получения H2SO4.

На непрерывном протекании адсорбционно-десорбционных процесс-сов основана *аналитическая адсорбционная хроматография*, которую иногда удается использовать и для непрерывного разделения компонентов в вариантах препаративной или промышленной хроматографии.

*Использование адсорбции для задач* ***хранения****.*

Способность адсорбентов поглощать различные вещества в довольно больших количествах может быть использована и для задач *хранения* различных компонентов *в адсорбированном виде*. Сначала отметим, что способность аккумулировать, а затем постепенно отдавать- это вообще распространённое свойство адсорбции и адсорбентов. Например, хорошие французские духи отличаются от обычных “*нефранцузских”* не только изысканным ароматом, но и способностью достаточно долго сохранять этот аромат. А этот эффект сохранения аромата прямо связан с их адсорбци-онно-десорбционными характеристиками, в том числе способностью адсорбироваться, например, на коже и затем медленно десорбироваться в заданных количествах. Поэтому парфюмерам тоже полезно знать основные законы адсорбции. На этом же принципе могут быть основаны дозировщики микроконцентраций различных газов, наиболее эффективные при крутой изотерме десорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, способные “хранить и отдавать” значительное количество компонента с практически постоянной концентрацией в газовой фазе. В качестве другого примера можно привести известный способ хранения ацетилена в *абсорбированном* или *адсорбированном* виде для предотвращения его способности взрываться при хранении в чистом виде в баллонах.

Еще более актуальна задача создания *адсорбентов-аккумуляторов* природного газа и СН4, способных при давлении 2-4 МПа удерживать эти газы в количествах, эквивалентных их содержанию в баллонах при давлении 15-20 Мпа и десорбировать при атмосферном давлении. Это позволит заменить тяжелые стальные баллоны высокого давления на гораздо более легкие баллоны из высокопочных армированных полимеров или композитов и тем самым решить проблему перевода автотранспорта на экологически более чистое топливо-СН4. В этом направлении ведутся интенсивные исследования, задача принципиально разрешима, например, с помощью углеродных молекулярных сит с минимальным свободным объемом пор и промежутков, не участвующих в адсорбции. Такие же аккумуляторы разрабатываются и для хранения других газов, предназначенных как для технологического использование, так и в качестве источников энергии сжатого газа.

Способность *адсорбировать* при увеличении концентрации поглощаемых компонентов и *десорбировать* при снижении их концентрации может быть использована в *адсорбционных стабилизаторах концентра-ции* или *адсорбционных демпферах,* (рис.....) которые могут устанавливаться, например, перед каталитическим дожигателем, работающим в условиях больших колебаний входной концентрации окисляемых компонентов. При этом предельно высокие концентрации компонента могут приводить к чрезмерному адиабатическому разогреву катализатора, а слишком низкие-чрезмерному охлаждению. Разместим перед таким реактором слой адсорбента, обратимо поглощающий окисляемые компоненты. Пусть изотерма адсорбции этих компонентов на выбранном адсорбенте линейна, а средняя концентрация далека от насыщения. Через некоторое время в адсорбере установится равновесие между величиной адсорбции и средней концентрацией компонента в газовом потоке, в этом случае газ проходит через адсорбер без изменений. Всякое увеличение концентрации компонента на входе в адсорбер сопровождается его *поглощением*, а снижение концентрации-*десорбцией* ранее погло-щенного. В результате такой демпфер сглаживает колебания концентрации до допустимых значений и повышает надежность работы каталитического дожигателя.

*Адсорбенты как* ***носители*** *и диспергаторы.*

Адсорбенты широко используются в катализе в качестве *носителей катализаторов*, обеспечивающих *формирование и стабилизацию* высокой дисперсности нанесенных активных компонентов катализатора. Такие системы являются по сути дисперсными системами типа т/т, где носитель выполняет роль дисперсионной среды.

Наряду с обычными металлическими и другими твердофазными нанесенными катализаторами, последнее время все большее внимание привлекают различные нанесенных *гомогенно-гетерогенные* катализаторы, совмещающие возможности тонкого направленного синтеза активных центров в гомогенном катализе с простотой отделения катализатора от продуктов реакции, достигаемой в гетерогенном катализе. Многообещающим представляется симбиоз ферментативного и гетерогенного катализа в виде различных форм иммобилизации. Такое объединение в принципе позволяет многократно использовать довольно сложные и дорогостоящие гомогенные катализаторы, открывает новые возможности регулирования их селективности и активности за счет оптимизации химического состава и текстуры носителя-адсорбента.

Аналогично, адсорбенты могут быть носителями-диспергаторами и многих некаталитических систем, где сохранение высокой дисперсности необходимо для обеспечения различных физических и химических свойств, начиная от магнитной памяти ферромагнетиков и кончая сверхпроводимостью керамики, свойства которой, как утверждают, также зависят от дисперсности.

Возможность иммобилизация биологических медицинских препаратов на носителях позволяет использовать особо сильно действующие пре-параты, которые опасно *бесконтрольно* приводить в контакт с человеческим организмом. Но *иммобилизованные* формы таких препаратов вполне могут контактировать, например, с кровью во внешнем устройстве, т.е, в режиме гемосорбции с соответствующим контролем и последующим удалением или приниматься внутрь на ограниченное время пребывания в организме.

В качестве еще одного примера можно отметить перспективность использования радиоактивных препаратов на прочно их удерживающих адсорбентах-носителях, повышающих безопасность, позволяющих дополнительно контролировать излучение и т.д.

*Адсорбенты в энергетике.*

В последнее десятилетие стали уделять внимание еще одной особенности адсорбции и адсорбентов-*экзотермичности* адсорбции и *эндотермичности* десорбции. На основе этих эффектов разрабатываются многочисленные *адсорбционные тепловые машины*, необходимость в кото- рых обусловлена непрерывно растущей стоимостью энергии, ужесточающимися экологическими требованиями, а также поиском новых портативных и экологически безопасных устройств для получения тепла или холода. В этом плане любой адсорбер можно рассматривать как тепловую машину, выделяющую тепло при адсорбции и поглощающую тепло при десорбции.

В качестве простейшего примера возможных адсорбционных аккумуляторов тепла или холода рассмотрим холодильник, встроенный в бак молоковоза, который заполнен водой в виде пленки на каком либо носителе для увеличения поверхности испарения. Это испарение обеспечивает охлаждение и происходит за счет адсорбции паров, напри-мер, в адсорбером с цеолитом или другим микропористым адсорбентом, который расположен вне бака с молоком. Эндотермический эффект охлаждения может быть несколько усилен при испарении не с свободной поверхности жидкой пленки, а из пленки, адсорбированной на каком-либо крупнопористом носителе. Регенерация этих адсорбентов может прово-диться в стационарных условиях с использованием дешевых источников энергии и выполнении соответствующих экологических требований. Другой пример- устройство для быстрого разогрева двигателя автомобиля в зимних условиях, представляющее, например, встроенный в двигатель адсорбер с цеолитом, заливаемый дозированным количеством воды. Температура при этом может превышать 1000С, тепловыделение-~15-20 ккал/моль воды (3.5-4.5 кДж/г воды). В настоящее время на этом принципе разрабатываются кондиционеры для автомобилей, жилых помещений и т.д. ( в последнем случае возможно использовать солнечную энергию днем для регенерации и получать тепло в ночное время или пасмурные дни).

Кроме того, высокодисперсные и пористые системы в последнее время начали рассматривать как перспективные материалы для хранения и преобразования *электрической энергии*- в различного рода электрохимических батареях, аккумуляторах, топливных ячейках и фильтрах. Известно, что емкость электрического конденсатора пропорциональна площади поверхности его пластин-электродов, диэлектрической проницаемости размещаемого между пластинами диэлектрика и обратно пропорциональна толщине слоя диэлектрика. Параметры такого конденсатора могут быть существенно улучшены при использовании композиций на основе пористых и дисперсных мате-риалов. Так, например, площадь электрода толщиной h≈0.1 мкм, изготовленного из пористого углеродного материала с удельной поверх-ностью A≈500 м2 /г, превышает площадь обычного непористого электрода почти в 500 раз, что следует из простого соотношения **fA=A ρ(1-ε)h**, где **ρ**-плотность мате-риала электрода с пористостью **ε, fA-**отношение поверхностей пористого и непористого электрода.

Один из наиболее перспективных электрохимических аккумуляторов для малой электроники (часы, калькуляторы и др.) изготавливается из пористого графитоподобного углерода, интеркалированного фтором. На внешней поверхности такого электрода размещается металлический литий, образующий с фторуглеродом гальваническую пару. Взаимодействие лития и фтора приводит к выделению электрической энергии.

Наконец, адсорбенты, насыщенные газом при высоком давлении, могут использоваться как *аккумуляторы механической энергии.*

Совокупность возможных направлений использования адсорбции и адсорбентов представлена на схеме

а)АДСОРБЕНТЫ НОСИТЕЛИ

селективное поглощение: стабилизация дисперсности

выделение и концентрирование тепловые аккумуляторы

хранение аккумуляторы энергии

хроматография демпферы концентрации или энергии.

*Основные понятия кинетики и динамики адсорбции*

Кратко рассмотрим особенности адсорбции из потока в задачах очистки, выделения и концентрирования разных компонетов из газовых смесей. Закономерности таких процессов исследуются в отдельном разделе теории адсорбции, называемом *теорией кинетики и динамики адсорбции*.

К *кинетике адсорбции* (и десорбции) обычно относят адсорбционные процессы, происходящие на уровне зерна или тонкого слоя зерен, в котором отсутствует градиент концентраций адсорбтива по толщине слоя и рассматриваются лишь градиенты по радиусу зерна адсорбента. В каталитических исследованиях это соответствует режиму *идеального смешения*, который реализуется в безградиент-ных реакторах. Собственно акт физадсорбции не требует энер-гии активации, проходит достаточно быстро и лимитируется процессами транспорта в объеме зерна ( т.е. *внутренней диффузией* ) или подводом к внешней поверхности зерна (т.е. *внешней диффузией*). Однако, ввиду экзотермичности адсорбции и зависимости равновесных величин адсорбции от температуры, кинетика адсорбции может лимитироваться *отводом тепла*. Стадия десорбции практически всегда связана с энергией активации, требуемой для отрыва молекулы адсорбата от адсорбента, поэтому эта стадия может лимитироваться как собственно актом десорбции (связанным с теплоподводом), так и внутри- или внешне- диффузионными процессами. В остальном кинетика адсорбции и десорбции описывается общими уравнениями массообмена и теплообмена, которые подробно описаны в литературе.

К *динамике адсорбции и десорбции* относят процессы, происходящие *в слое зерен* с градиентом концентрации адсорбтива по длине слоя. Это процессы, аналогичные происходящим при фронтальной газоадсорбционной хроматографии, которая отличается от обычной газоаналитической хроматографии непрерывной подачей исходной газовой смеси в слой адсорбента. Процессы динамики *десорбции* в токе газа более подобны процессам, происходящим при проявительной хроматографии. Основная задача динамики адсорбции- расчет аппаратов-адсорберов, предназначенных для удаления более адсорбируемых компонентов из газовых или жидких смесей (например, осушка влажного воздуха, его очистка, очистка промышленных стоков и др.) или, наоборот, выделения более адсорбируемых компонентов для последую-щего их использования-*рекуперации*. (Термин *рекуперация* происходит от лат. *recuperatio*-возвращение, получение обратно, в современной трактов-ке-улавливание и использование отходов производства для повторного применения; в общем случае можно рекуперировать как вещества так и энергию). В режимах адсорбции с рекуперацией рабочими стадиями являются и стадия адсорбции и стадия десорбции. Если десорбируемый компонент- называемый иногда *десорбатом*, не предполагается использовать, то стадию десорбции, проводимую в таких случаях лишь для восстановления свойств адсорбента, называют стадией *регенерации адсорбента*.

Процессы адсорбции *экзотермичны*, а обратные им процессы десорбции обычно требуют подвод тепла.

*Динамика адсорбции в изотермических условиях.*

Рассмотрим модельный случай изотермической адсорбции, не осложненной тепловыми эффектами (в гетерогенном катализе его аналог-режим *идеального вытеснения*). Пусть изотерма адсорбции поглощаемого компонента (адсорбтива) имеет форму типа изотермы Ленгмюра, которая характерна для многих случаев адсорбции на тонкопористых адсорбентах. Через слой зерненого адсорбента длиной **L** продувают смесь газа-носителя с адсорбтивом. Концентрацию адсорбтива на входе в слой обозначим **С0**, удельную скорость газа, отнесенную к единице сечения адсорбера, обозначим **w**, пусть эти значения в ходе эксперимента поддерживаются постоянными. Дополнительно допустим, что концентрация адсорбата в адсорбенте до начала эксперимента равна нулю. Проследим за изменениями концентрации адсорбтива **С(L,τ)** и его содержанием в адсор-бированном виде **а(L,τ)** по длине слоя **L** в разные моменты времени **τ**.

Исследования таких процессов показывают, что в начальный пери-од времени **τ** при **τ<τ**0, где **τ**0 - некоторое характерное время, происходит насыщение лобового слоя длиной **Lф** в нестационарном режиме. Далее при времени **τ** > **τ**0 на длине слоя **L > Lф** устанавливается стационарный режим с показанным на рис...... изменением профиля концентраций, ко- торый называют *фронтом сорбции*. В стационарном режиме фронт сорбции перемещается с постоянной скоростью **U =C0w/a0Δ**, где **С0** - концентрация на входе, **а0**-равновесная этой концентрации величина адсорбции, **Δ**- насыпная плотность адсорбента. На этой стадии в слое сорбента можно выделить 3 характерных зоны ( см. рис......): зону *работающего слоя* **L0**, в которой простирается фронт адсорбции, и кон-центрация адсорбтива снижается от **С0** до **С**~0, зону *отработавшего слоя*, в котором концентрация адсорбтива равна С0 и зону, которая еще не участвует в процессе ( зона *неработвшего слоя*). В момент, когда фронт адсорбции достигает конца слоя, концентрации адсорбтива в газовом потоке на выходе из слоя начинает увеличиваться от **С**≈O до **С0**.

График изменений концентрации адсорбтива на выходе из слоя в зависимости от времени **τ** называется *выходной кривой* ( или кривой прос-кока). Время до появления заданной концентрации адсорбтива **Сп** за слоем называется *временем до проскока* **Сп** или *временем защитного действия* слоя данного адсорбента до заданного проскока. Реализуемая за время до проскока величина адсорбционной емкости называется *динамической емкостью*, которая всегда несколько ниже равновесной емкости в статических условиях из-за неполной отработки замыкающего слоя. Зависимость времени защитного действия от длины слоя адсорбента **L** в хорошем приближении описывается обычно уравнением Шилова

 **τ = К L - τ0**  (1)

где **К**= **a0Δ/ C0w**,= **U-1**, **U**- скорость перемещения фронта адсорбции в стационарной области. Параметр **τ0**, называемый *потерей времени защитного действия*, связан с начальным периодом формирования рабо-тающего фронта.

Следует отметить, что это уравнение Николай Александрович Шилов, выдающийся русский физико-химик, получил в 1916 г. во время I мировой войны при испытаниях первых противогазов в условиях фронтовой лаборатории Западного фронта русской армии. Эту лабораторию он, профессор МГУ, добровольно возглавил после первых газовых атак на фронте с применением боевых отравляющих веществ. Уравнение Шилова и общие представления о динамике адсорбции в условиях проти-вогаза были опубликованы в 1929 г. журнале Русского Физико-Хими-ческого общества, В этой публикации были по сути предопределены основы современной динамики адсорбции.

В современной трактовке величина параметра **τ0** может быть представлена как

**τ0** =[ **a0Δ/ C0β] f(C/C0**)

в результате

**τ**=[ **a0Δ/ C0 w]L -** [ **a0Δ/ C0β] f(C/C0**) (2)

или

**τ**=[ **a0Δ/ C0 w] [L-Lô) (3)**

где Lф ≈L0 =(w/**β**) **f(C/C0**)-длина зоны формирования cтационарного режима (называемой также по Шилову *зоной параллельного переноса* точек концентрационного фронта), **f(C/C0**)- функция фиксированных значений проскоковых концентраций.

А теперь запишем уравнение материального баланса изотермической адсорбции в элементе слоя адсорбента длиной **dL** в виде

**∂(àΔ)/∂τ + ∂Ñ/∂τ + ∂(wÑ)/ ∂L = D\* ∂2Ñ/ ∂ L2**  (4)

где составляющая **∂(аΔ)/∂τ** соответствует изменению содержания адсорбированного компонента в единице объема слоя за единицу времени, **∂С/∂τ**-изменение концентрации адсорбтива в пространстве между зернами в единице объема слоя за единицу времени, **∂(wС)/ ∂L** -изменение содержания адсорбтива при прохождении фронта через единицу длины слоя. Правая часть уравнения определяет изменения концентрации из-за продольной диффузии. Здесь **D\*** -коэффициент продольной диффузии, учитывающий нарушения структуры потока в слое, связанные с неравномерностью упаковки зерен, стеночными эффектами, застойными зонами и т.д.

Для описания суммарного процесс изотермической динамики адсорбции к уравнению баланса (4) необходимо добавить уравнение изотермы адсорбции (5)

 **а=f(C)** (5)

и уравнение кинетики адсорбции в слое малой толщины

 **∂(аΔ)/∂τ =ψ(а,С) (6)**

Система уравнений (4-6) не имеет общего аналитического решения и обычно рассматриваются решения лишь для идеализированных и частных случаев. Так, в условиях, когда эффект продольной диффузии пренебрежимо мал и допустимо полагать, что **D\***~0, последний член зануляется. Далее, в газоадсорбционной хроматографии обычно допускается, что при малых скоростях газового потока в каждой точке адсорбционного фронта устанавливается равновесие, что позволяет дополнительно исключить уравнение (6)

В этом случае оставшаяся система уравнений имеет два решения:

  **U = w/[1+ а0Δ /C0 ]** (7)

  **U = w/[1+ f'(Ci )]** (8)

Решение (7) называется уравнением Вильсона и соответствует гипотетическому случаю движения ”обрывного” фронта, при котором концентрация адсорбтива изменяется скачкообразно от С0 до 0. Здесь **аΔ**- величина равновесной адсорбции в единице объема слоя при концентрации **С0**. Более реальное решение (8) называется законом Зельдовича-Викке. В этом уравнении **f'(C ) = ∂аΔ/∂C⎮Ci-** производная изотермы адсорбции при концентрации **Сi**.

Рассмотрим особенности решения (8) для разных видов изотерм адсорбции.

15.8. *Влияние формы изотерм адсорбции на динамику сорбции*.

*Выпуклая изотерма адсорбции* ( наиболее распространенный и практически значимый случай). Рассмотрим движение двух точек адсорбционного фронта **С1** и **С2**, причем **С2>С1**. Производная изотермы адсорбции **f'(C1) > f'(C2 )**, поэтому точка с концентрацией **С2** должна двигаться быстрее точки с концентрацией **С1**. Но насыщению слоя при концентрации **С2** должно предшествовать насыщение при концентрации **С1**. В результате фронт по мере перемещения по слою должен становиться все круче, в пределе превращаясь в *обрывной фронт*, все точки которого двигаются с постоянной скоростью, определяемой уравнением Вильсона. Но эти решения относятся к модельной ситуации, возникающей в реакторе идеального вытеснения без учета факторов размытия фронта. На практике конечная скорость адсорбции, как и неоднородности слоя неизбежно приводят к *размытию* адсорбционного фронта. При этом кинетика адсорбции обычно выражается уравнениями

 **da/dτ = βã (Ñ - Ñ\* )** (9)

или

 **da/dτ = βin (а\* - а )** (10)

где уравнение (9) соответствует условиям внешней диффузии, а уравнение (10)- внутренней диффузии; здесь **βг** и **βin** коэффициенты внешнего и внутреннего массообмена, **С**- концентрация в потоке вне зерна, **С\*** концентрация у внешней поверхности, равновесная величине адсорбции в объеме зерна. **а\*** -величина адсорбции, равновесная концентрации в потоке **С**, **а**- текущее значение величины адсорбции.

Cуммарный эффект размытия при выпуклой изотерме адсорбции обычно выражают уравнением Тодеса-Биксона

 1/**b =1/bг+1/bin +D\*/w2**  (11)

где **β**- суммарный коэффициент массообмена, включающий вклад внешней, внутренней и продольной диффузии. Согласно этому уравнению, суммарное диффузионное сопротивление равно сумме сопротивлений как в законе Кирхгоффа для электрических цепей.

В результате положение концентрационных точек адсорбционного фронта при выпуклой изотерме адсорбции определяется двумя противоположно действующими факторами: фактором *размытия*, стремящимся ускорить перемещение точек с низкой концентрацией, и фактором *сжатия*, вытекающим из значений производной изотермы адсорбции, который стремится *сдержать* перемещение точек с низкой концентрацией. В результате на некотором расстоянии от входа в слой - на длине **L>Lф** эти факторы взаимокомпенсируются и устанавливается стационарный режим параллельного переноса фронта. Длина слоя **L < Lф** соответствует нестационарному режиму или *зоне формирования* работающего слоя **L0**, причем обычно **L0 ~ Lф**. Эта гипотеза впервые была предложена Я. Зельдовичем и далее развита О. Тодесом.

Скорость перемещения стационарного фронта **U** определяется уравнением Вильсона (7), которое с учетом условия **аΔ>>C 0** записывается в виде

**U = w/[1+ àΔ/C0 ]= wC0 /[C0 + àΔ]≈ wC0 / àΔ** (12)

Это позволяет обосновать уравнение Шилова (1).

Особенности перемещения адсорбционного фронта при другой форме изотерм адсорбции удобно рассмотреть на примере перемещения *порции* адсорбтива, введенного в слой адсорбента в газохроматографическом режиме ( рис.......). Пусть через слой адсорбента перемещается такая порция, проекция которой в исходном положении имеет, например, треугольную форму. Ограничимся изотермическим режимом.

*При выпуклой изотерме адсорбции* лобовая часть фронта находится, как показано выше, под действием сжимающих и размывающих факторов, в результате на длине слоя **L>Lф** формируется режим перемещения с постоянной скоростью. Но на *замыкающей* части фронта фактор формы изотермы усиливает размытие: как следует из уравнения (8), точки фронта с низкой концентрацией должны *отставать* от точек с более высокой кон центрацией. Факторы продольного размытия, обусловленные, например, конечной скоростью десорбции, действуют в ту же сторону и дополнительно усиливают размытие. В результате по мере перемещения фронта его замыкающая часть прогрессивно размывается приблизительно пропорционально времени **τ**, образуя “хвост” возрастающей длины. Из-за этого эффекта системы с выпуклой изотермой адсорбции нежелательно использовать в аналитической хроматографии.

Интенсивное размытие замыкающей части фронта при выпуклой изотерме осложняет осуществление цикловых адсорбционно-десорбционных процессов очистки и разделения с проведением десорбции в изотермическом режиме. Частично этот нежелательный эффект может быть устранен в режиме *вытеснительной* десорбции с помощью дополнительного более адсорбируемого компонента 2, который перемещается по слою со скоростью **U2 >U1** , вытесняя целевой компонент, двигающийся со скоростью **U1**. В этом случае зона десорбции целевого компонента принудительно ограничивается участком слоя между фронтами компонентов 1 2. Другой способ борьбы с эффектом размытия десорбционной части фронта при такой форме изотермы-проведение десорбции в режиме *противотока*, т.е. с противоположным направлением потоков при адсорбции и десорбции. Противоток в данном случае также ограничивает зону распространения десорбируемого компонента.

При линейной изотерме адсорбции (изотерме Генри) эффекты, способствующие *сжатию* адсорбционного фронта, отсутствуют. Действие эффектов диффузионного размывания приводит к симметричному расширению лобовой и замыкающей части адсорбционного фронта, приблизительно пропорционально **τ0.5**. Поведение адсорбционного фронта при *вогнутой изотерме адсорбции* зеркально обратно поведению фронта при выпуклой изотерме в этом случае происходит нарастающее размытие лобовой части фронта и крутой замыкающий фронт, перемещающийся с постоянной скоростью, определяемой уравнением Вильсона (7).

Идеальным условиям цикловой работы слоя адсорбента, на котором попеременно проводятся стадии адсорбции и десорбции, была бы выпуклая форма изотермы при адсорбции и вогнутая-при десорбции. На практике к такой ситуации можно приблизиться лишь при использовании систем с линейной изотермой адсорбции или проведением десорбции на системах с выпуклой изотермой в условиях постепенного повышения температуры, компенсирующего рост значений производной **f'(C).**

15.9. *Динамика неизотермической адсорбции*

Реальный процесс адсорбции происходит в условиях выделения теплоты адсорбции. Для учета тепловых эффектов к уравнению материального баланса (4) необходимо добавить уравнения теплового баланса в виде

 **hа∂Та/∂τ + hg∂Tg/∂τ + whg∂Tg/ ∂L = ∂Qa(а)/∂ τ**  (13)

где **hа** и **hg**-теплоемкость адсорбента и газа, **Та** и **Тg** -температура адсорбента и газа, **Qa(а)-** тепловой эффекет адсорбции; и уравнение теплообмена между адсорбентом и газом, которое в простейшем случае имеет вид

 **hа∂Та/∂τ= Кg (Та--Тg)+ ∂Qa(а)/∂τ (**14**)**

где **Кg** - коэффициент теплообмена. Ограничимся простейшими ситуациями, когда **Та-**≈**Тg, т.е.** тепловое равновесие между адсорбентом и газом устанавливается достаточно быстро, но по слою адсорбента распространяется фронт адсорбции и порождаемая им тепловая волна (тепловой фронт). Последний движется со скоростью

 **UT=whg/H** (15)

где  **Н=hgε+ha(1-ε)**-суммарная объемная теплоемкость газа и адсорбента, ε-пористость слоя адсорбента. Здесь можно выделить два крайних режима

а) скорость тепловой волны **UT**>>**UC,** где **UС**--скорость движения адсорбционного фронта. В этом случае все тепло отводится проходящим потоком газа и адсорбция проходит в практически изотермических условиях на “холодном” адсорбенте. Тепловой эффект в этом предельном случае не влияет на динамику адсорбции, схема распределения температуры и концентрации по длине слоя показана на рис......Максимальная температура **Тмах**в ядре тепловой волны определяется уравнением

 **Тмах=[Qa0/H][Uc/(UT- Uc)** (16)

в) скорость тепловой волны **UT**<**UC,D**

В этом случае тепло не успевает отводиться и адсорбция происходит на разогретом адсорбенте, что снижает адсорбционную емкость в зоне адсорбции. Но дальнейшее охлаждение зоны отработавшего адсорбента приводит к дополнительной адсорбции. В конечном итоге в этом случае по слою адсорбента распространяются *два* адсорбционных фронта, скорость которых приближенно задается уравнениями

 **UC1=w[C1/(a1+C1) = whgTmax/(HT max+a1 Q1)**  (17**)**

**UC2=w{(C0-C1)/[C0+a0 )-(C1+a1)]} = whgTmax/[Q(a0-a1)+HTmax]**  (18)

где **C1** и **a1** -значения равновесной концентрации и адсорбции при **Т=Тмах**, **UC2=**скорость перемещения второй адсорбционной волны.

*Cхемы адсорбционно-десорбционных циклов с термической регенерацией*.

Кратко остановимся на принципиальных схемы осуществления адсорбционных процессов очистки, разделения и сепарации газов. В настоящее время наиболее широко используются и разрабатываются два метода, называемые в зарубежной литературе методами **TSA** и **PSA**.

Метод **TSA** ( *temperature swing adsorption* ) - традиционный метод проведения адсорбционных процессов в циклах адсорбции - десорбции при разных температурах, так что **ТА<ТД** ( температуры адсорбции и десорбции, соответственно). Полный технологический цикл включает стадии *адсорбции, нагрева* слоя *адсорбента*, стадию *десорбции* и стадию *охлаждения* перед проведением следующего цикла. Необходимость пери-одического нагревания и охлаждения слоя адсорбента осложняет использование этого метода и является его главным недостатком. Стадия нагревания обычно весьма энергоемка, т.к. здесь приходится прогревать не только адсорбент, но и весь адсорбер, а далее это тепло необходимо отводить, тепловой КПД такой схемы довольно низок. Температура нагрева при регенерации **ТД** определяется адсорбентом и адсорбатом. Так, регене-рация цеолитов, используемых для глубокой осушки воздуха, проводится в токе сухого воздуха при 300-4000С, при тех же температурах обычно регенерируют осушители на основе AL203, регенерацию тонкопористых силикагелей проводят при **Т** ~ 200-3000С, крупнопористых- при 150-2000С. Активные угли обычно регенерируют острым паром при 200-4000С с последующей отдувкой влаги при 150-2000С и т.д. Процессы адсорбционной очистки могут проводиться в одно- двух-или многоадсор-берном вариантах. Одноадсорберный вариант обеспечивает периодическую очистку с проведением длительной (десятки часов) стадии адсорбции и более кратковременным проведением всех остальных стадий. Полную непрерывность процессов очистки из-за многостадийности часто реализуют в многоадсорберном варианте, включающем 4-6 и более адсорберов, в которых последовательно осуществляются все стадии.

*Метод PSA.*

Метод PSA (pressure swing adsorption, или по-русски - КБА- короткоцикловая безнагревная адсорбция)-новый прогрессивный метод, предложенный и запатентованный в 60-ых годах Скарстромом. Главная отличительная особенность этого метода в том, что циклы адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же температуре (**ТА=ТД**), но парциальное давление адсорбирующихся компонентов при адсорбции (**РА** ) больше, чем при десорбции ( **РД** ), т.е. **РА>РД** Рассмотрим суть метода PSA на примере процесса разделения воздуха при 200С (рис..... ). Воздух при повышенном давлении (3-8 атм) подается на асорбер 1, работающий в режиме адсорбции. Пусть адсорбер заполнен цеолитом. В этом случае происходит преимущественная адсорбция азота, в результате выходящий из слоя поток обогащается кислородом-до 50-70% и более. Часть обогащенного кислородом воздуха пропускается через дроссель 3, где давление снижается до~1 атм и используется для регенерации адсорбера 2. Регенерация проводится при давлении **РД<РА** противотоком без дополнительного подвода тепла Выделяющийся десорбат, обогащенный азотом, в такой схеме обычно не используется. Переключение адсорберов с помощью крана 4 переводит адсорбер 1 в режим десорбции и адсорбер 2 в режим адсорбции.

Адсорбционная емкость цеолитов по азоту при 200С мала ( несколько нсм3/г), поэтому переключение адсорберов производится через интервалы времени порядка минуты. Для получения из воздуха азота в режиме PSA в качестве адсорбентов применяют углеродные молекулярные сита, в которых происходят подобные процессы, но уже с преимущественной адсорбцией О2. В этом случае разделение обусловлено различием скоростей адсорбции O2 и N2.

Такая схема устраняет главный недостаток метода TSA- необходимость периодического нагрева и охлаждения, резко сокращает энергозатраты, т.к. разница давлений **РА** и **РД** может быть обеспечена ис- пользованием технологических газов повышенного давления с их дросселированием для проведения десорбции. Устранение этих дополнительных стадий позволяет осуществлять циклы очень малой продолжительности - порядка 1 минуты, что сокращает расход адсорбента и позволяет использовать адсорбенты с небольшой динамической адсорбционной емкостью.

Процессы PSA эффективны для осушки воздуха и разделения СН4/Н2, СН4/N2, СО/H2 и других постоянных газов, включая углеводороды с С<C4, для разделения более тяжелых углеводородов и других газов, трудно удаляемых без повышения температуры, возможны аналогичные схемы разделения, но уже при более высоких температурах адсорбции и десорбции. Мощность современных единичных установок PSA измеряется в млн. м3 газа/сутки, предельная степень очистки, например, Н2, достигает 99,999 %, такая степень чистоты, необходимая для его использования в пузырьковых камерах Вильсона, обеспечивается двух- ступенчатой системой адсорбционного разделения. Но даже при доле примесей в исходном Н до 40% за один проход их содержание удается снизить до остаточной концентрации менее 1 мл/м3 ( т.е. 10 % или 99.99% Н2).