

**ЗОНАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИФфуЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ, КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорБЕНТОВ,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

В.М. Дмитриев, Л.С. Тарова, Е.А. Сергеева, С.П. Рудобашта

Кафедра «Природопользование и защита окружающей среды», ТГТУ

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: зернистые материалы; микрогранулы; эффективный коэффициент диффузии.

Аннотация. Описан зональный метод решения диффузионных задач. Приведена методика определения коэффициента диффузии для полидисперсных материалов. Показана необходимость учета реальной полидисперсности зернистых материалов при определении диффузионных характеристик и проведении кинетического расчета процесса массопереноса.

Интенсивное развитие производства носителей, катализаторов и адсорбентов, разработка новых композиций на их основе и т.д. требуют совершенствования и оптимизации технологии их производства и переработки. Знание тепло-массопереносных характеристик выпускаемых материалов позволяет не только рационально организовать производственный процесс, но и контролировать в ходе технологического процесса изменение других параметров перерабатываемых материалов. Обширный и постоянно растущий ассортимент зернистых материалов обуславливает развитие методов определения тепло- массопереносных характеристик, предъявляя особые требования к повышению оперативности и информативности [1 – 4].

Оптимальный выбор способа проведения и аппаратурного оформления процесса тепломассопереноса (ТМП) невозможен без физического анализа особенностей ТМП и гидродинамики исследуемых процессов в реальных условиях работы аппаратов, математического описания и решения поставленных задач аналитическими или численными методами [1]. Для дисперсных материалов основополагающей информацией являются сведения о кинетике сушки и нагрева отдельных частиц в условиях, максимально приближенных к условиям работы конкретного аппарата. Такую информацию можно получить из существующих модельных представлений или опытных сведений [5].

Многие дисперсные материалы, особенно гранулированные, относятся к анизотропным веществам. Для изготовления гранулированных материалов довольно широко используют метод окатывания для получения сферических носителей из порошкообразной глины, активного оксида алюминия, силикагеля и активного алюмомедного катализатора.

Следует отметить, что способы гранулирования существенно влияют на структуру гранулы дисперсного материала: проявляются эффекты поверхностно-

го уплотнения; микроструктура гранулы может изменяться по сечению гранулы [4, 5]. Таким образом, экспериментальные данные, в которых учитываются в совокупности все возможные эффекты анизотропии и индивидуальная форма частиц реальных материалов, являются более предпочтительными [5].

Одним из распространенных методов определения температурно-влажностной зависимости коэффициента диффузии для зернистых материалов является зональный метод, относящийся к методам нестационарного режима, позволяющий решать как прямые, так и обратные задачи диффузии [1]. Согласно этому методу для расчета концентрационной зависимости коэффициента диффузии снимается кривая кинетики изотермической сушки во всем диапазоне изменения концентрации в условиях, исключающих внешнедиффузионное сопротивление ($Bi_o \rightarrow \infty$). Весь интервал изменения концентрации в твердой фазе $C_n - C_k$ разбивается на m концентрационных зон, для каждой из которых принимается постоянное значение D_i . В каждой зоне определяется время τ_i изменения концентрации от $\bar{C}_{n,i}$ до $\bar{C}_{k,i}$ и рассчитывается значение \bar{D}_i по соответствующему решению для определенной формы тела зернистого материала.

Следует отметить, что существующий зональный метод позволяет определять зависимость $D_3 = f(C)$ для отдельных тел или ансамбля (дифференциального слоя) из частиц только одинакового размера канонической формы.

В случае исследования диффузионных свойств зернистых полидисперсных материалов применение зонального метода в существующем виде становится затруднительным, т.к. использование кинетической кривой дифференциального слоя полидисперсных частиц для определения зависимости $D_3 = f(C)$ может привести в конечном итоге к значительной ошибке дальнейшего кинетического расчета процесса массопереноса в условиях реального аппарата.

Указанные обстоятельства обуславливают дальнейшее развитие зонального метода определения коэффициента эффективной диффузии и распространение его на полидисперсные зернистые материалы.

Для определения эффективного коэффициента диффузии при изучении полидисперсных зернистых материалов с большой величиной внутридиффузионного сопротивления предлагается следующая методика:

1) для исследуемого материала определяются дифференциальные функции распределения частиц по размерам (в большинстве случаев - нормальный закон распределения):

для сферы

$$f(R) = \frac{1}{\sigma_R \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R-\bar{R})^2}{2\sigma_R^2}};$$

для цилиндра

$$f_1(R_1) = \frac{1}{\sigma_{R_1} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R_1-\bar{R}_1)^2}{2\sigma_{R_1}^2}};$$

$$f_2(R_2) = \frac{1}{\sigma_{R_2} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R_2-\bar{R}_2)^2}{2\sigma_{R_2}^2}};$$

для пластины

$$f_1(R_1) = \frac{1}{\sigma_{R_1} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R_1 - \bar{R}_1)^2}{2\sigma_{R_1}^2}} ;$$

$$f_2(R_2) = \frac{1}{\sigma_{R_2} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R_2 - \bar{R}_2)^2}{2\sigma_{R_2}^2}} ;$$

$$f_3(R_3) = \frac{1}{\sigma_{R_3} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R_3 - \bar{R}_3)^2}{2\sigma_{R_3}^2}} ;$$

2) при описании дисперсии нормальным законом распределения находим:
для сферы

$$\sigma_R, \quad \bar{R}, \quad \Psi_{\min} = R_{\min} / \bar{R}, \quad \Psi_{\max} = R_{\max} / \bar{R}, \quad \sigma_\Psi = \sigma_R / \bar{R} ;$$

для цилиндра

$$\sigma_{R_1}, \quad \sigma_{R_2}, \quad \bar{R}_1, \quad \bar{R}_2,$$

$$\Psi_{1\min} = R_{1\min} / \bar{R}_1, \quad \Psi_{1\max} = R_{1\max} / \bar{R}_1,$$

$$\Psi_{2\min} = R_{2\min} / \bar{R}_2, \quad \Psi_{2\max} = R_{2\max} / \bar{R}_2,$$

$$\sigma_{\Psi_1} = \sigma_{R_1} / \bar{R}_1, \quad \sigma_{\Psi_2} = \sigma_{R_2} / \bar{R}_2 ;$$

для пластины

$$\sigma_{R_1}, \quad \sigma_{R_2}, \quad \sigma_{R_3}, \quad \bar{R}_1, \quad \bar{R}_2, \quad \bar{R}_3,$$

$$\Psi_{1\min} = R_{1\min} / \bar{R}_1, \quad \Psi_{1\max} = R_{1\max} / \bar{R}_1,$$

$$\Psi_{2\min} = R_{2\min} / \bar{R}_2, \quad \Psi_{2\max} = R_{2\max} / \bar{R}_2,$$

$$\Psi_{3\min} = R_{3\min} / \bar{R}_3, \quad \Psi_{3\max} = R_{3\max} / \bar{R}_3,$$

$$\sigma_{\Psi_1} = \sigma_{R_1} / \bar{R}_1, \quad \sigma_{\Psi_2} = \sigma_{R_2} / \bar{R}_2, \quad \sigma_{\Psi_3} = \sigma_{R_3} / \bar{R}_3 ;$$

где $\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3$ – генеральные размеры гранулы.

3) для регулярного режима массопереноса решение дифференциального уравнения диффузии [1] с учетом полидисперсности частиц по размерам принимает вид:

для сферы

$$\bar{E}_R = \frac{B_n}{\sigma_\Psi \sqrt{2\pi}} \int_{\Psi_{\min}}^{\Psi_{\max}} e^{-\left[\mu_n^2 \frac{D_3 \tau}{R_1^2 \Psi^2} + \frac{(\Psi-1)^2}{2\sigma_\Psi^2} \right]} d\Psi ; \quad (1)$$

для ограниченного цилиндра

$$\begin{aligned} \bar{E}_{R_1, R_2} = & \frac{B_u}{\sigma_{\Psi_1} \sqrt{2\pi}} \int_{\Psi_{1\min}}^{\Psi_{1\max}} e^{-\left[\mu_u^2 \frac{D_3 \tau}{R_1^2 \Psi_1^2} + \frac{(\Psi_1 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_1}^2} \right]} \times \\ & \times \frac{B_n}{\sigma_{\Psi_2} \sqrt{2\pi}} \int_{\Psi_{2\min}}^{\Psi_{2\max}} e^{-\left[\mu_n^2 \frac{D_3 \tau}{R_2^2 \Psi_2^2} + \frac{(\Psi_2 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_2}^2} \right]} d\Psi_1 d\Psi_2; \end{aligned} \quad (2)$$

для ограниченной пластины

$$\bar{E}_{R_1, R_2, R_3} = \frac{B_n^3}{\sigma_{\Psi_1} \sigma_{\Psi_2} \sigma_{\Psi_3} (2\pi)^{1,5}} \int_{\Psi_{1\min}}^{\Psi_{1\max}} \int_{\Psi_{2\min}}^{\Psi_{2\max}} \int_{\Psi_{3\min}}^{\Psi_{3\max}} F_1(\Psi_1) F_2(\Psi_2) F_3(\Psi_3) d\Psi_1 d\Psi_2 d\Psi_3, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} F_1(\Psi_1) = & e^{-\left[\mu_u^2 \frac{D_3 \tau}{R_1^2 \Psi_1^2} + \frac{(\Psi_1 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_1}^2} \right]}; \quad F_2(\Psi_2) = e^{-\left[\mu_n^2 \frac{D_3 \tau}{R_2^2 \Psi_2^2} + \frac{(\Psi_2 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_2}^2} \right]}; \\ F_3(\Psi_3) = & e^{-\left[\mu_n^2 \frac{D_3 \tau}{R_3^2 \Psi_3^2} + \frac{(\Psi_3 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_3}^2} \right]}; \end{aligned}$$

Учитывая, что в общем случае для цилиндрической гранулы при $\bar{R}_1 \neq \bar{R}_2$:

$$\frac{Fo_{m, \bar{R}_1}}{Fo_{m, \bar{R}_2}} = \frac{\bar{R}_2^2}{\bar{R}_1^2};$$

и для пластинчатой гранулы при $\bar{R}_1 \neq \bar{R}_2 \neq \bar{R}_3$:

$$\frac{Fo_{m, \bar{R}_1}}{Fo_{m, \bar{R}_2}} = \frac{\bar{R}_2^2}{\bar{R}_1^2}, \quad \frac{Fo_{m, \bar{R}_1}}{Fo_{m, \bar{R}_3}} = \frac{\bar{R}_3^2}{\bar{R}_1^2},$$

уравнения (1), (2) и (3) преобразуем к виду:

$$\bar{E}_R = \frac{B_n}{\sigma_{\Psi} \sqrt{2\pi}} \int_{\Psi_{\min}}^{\Psi_{\max}} e^{-\left[\mu_n^2 \frac{Fo_{m, \bar{R}_1}}{\Psi^2} + \frac{(\Psi - 1)^2}{2\sigma_{\Psi}^2} \right]} d\Psi, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_{R_1, R_2} = & \frac{B_u}{\sigma_{\Psi_1} \sqrt{2\pi}} \int_{\Psi_{1\min}}^{\Psi_{1\max}} e^{-\left[\mu_u^2 \frac{Fo_{m, R_1}}{\Psi_1^2} + \frac{(\Psi_1 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_1}^2} \right]} \times \\ & \times \frac{B_n}{\sigma_{\Psi_2} \sqrt{2\pi}} \int_{\Psi_{2\min}}^{\Psi_{2\max}} e^{-\left[\mu_n^2 \frac{Fo_{m, R_1} \bar{R}_1^2}{R_2^2 \Psi_2^2} + \frac{(\Psi_2 - 1)^2}{2\sigma_{\Psi_2}^2} \right]} d\Psi_1 d\Psi_2, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\bar{E}_{R_1, R_2, R_3} = \frac{B_n^3}{\sigma_{\Psi_1} \sigma_{\Psi_2} \sigma_{\Psi_3} (2\pi)^{1,5}} \int_{\Psi_{1\min}}^{\Psi_{1\max}} \int_{\Psi_{2\min}}^{\Psi_{2\max}} \int_{\Psi_{3\min}}^{\Psi_{3\max}} F_1(\Psi_1) F_2(\Psi_2) F_3(\Psi_3) d\Psi_1 d\Psi_2 d\Psi_3; \quad (6)$$

4) при известных параметрах дисперсии конкретных частиц по размерам (по пункту 2.), задавая ряд значений Fo_{m, R_1} , строим график функции $E_R = f(Fo_{m, R_1})$;

5) на экспериментальной установке [1] получаем кривую кинетики процесса сушки элементарного слоя гранул полидисперсного состава при условиях, близких к изотермическим, и отсутствии внешнедиффузионного сопротивления процессу массопереноса;

6) кривую кинетики сушки $\bar{C} = f(\tau)$ разбиваем на ряд концентрационных зон $\bar{C}_{n,i} - \bar{C}_{к,i}$, для которых коэффициент $D_{э,i}$ принимается постоянным;

7) для каждой концентрационной зоны определяем время τ_i изменения концентрации $\bar{C}_{n,i} - \bar{C}_{к,i}$ и относительную концентрацию:

$$\bar{E}_{R,i} = \frac{\bar{C}_{к,i} - C_p}{\bar{C}_{n,i} - C_p}; \quad (7)$$

8) по графику $\bar{E}_R = f(Fo_m, \sigma_{\Psi})$ определяем соответствующее значение $Fo_{m, R_{1,i}}$;

9) находим значение $D_{э,i}$ в концентрационной зоне:

$$D_{э,i} = \frac{Fo_{m, R_{1,i}} \bar{R}_1^2}{\tau_i} \quad (8)$$

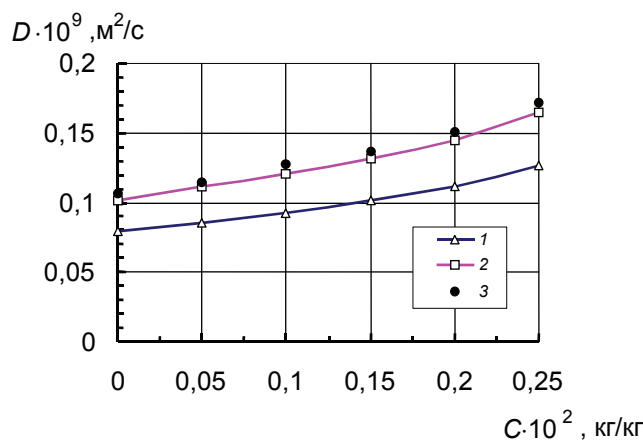


Рис. 1 Концентрационная зависимость эффективного коэффициента диффузии воды в гранулированном АВС-пластике ($T = 383 \text{ К}$):

1 – расчет по кинетической кривой сушки тонкого слоя материала без учета распределения частиц по размерам (по \bar{R}); 2 – расчет по кинетической кривой сушки тонкого слоя материала с учетом реального распределения частиц по размерам; 3 – расчет по кинетической кривой сушки выборочной партии гранул одинакового размера ($2R = (3,1 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ м}$)

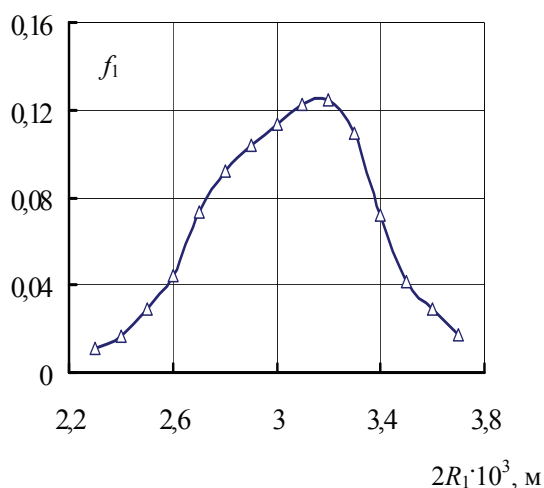


Рис. 2 Дифференциальные кривые распределения гранул АВС-пластика 1210 по диаметру

10) аналогичным образом рассчитываем последующие концентрационные зоны и получаем искомую зависимость $D_3 = f(\tau)$.

При использовании вычислительной техники, зная значение $\bar{E}_{R,i}$, методом последовательного приближения определяют $Fo_{m,R_{1,i}}$ и затем по уравнению (8) вычисляют значение $D_{3,i}$.

На рис. 1 представлена зависимость эффективного коэффициента диффузии для гранулированного АВС-пластика, полученная по предлагаемой методике с учетом реального распределения частиц по размерам (рис. 2).

Сопоставление с зависимостью $D_3 = f(C)$, полученной для выборочной партии образцов ($2R = 3,1 \cdot 10^{-3}$ м) одинакового размера, показывает хорошую согласуемость результатов. При расчете D_3 (по величине \bar{R}) по той же кинетической кривой сушки тонкого слоя полидисперсного материала, но без учета распределения частиц по размерам, получаются существенно заниженные значения D_3 ($\delta_{D_3} \approx 30\%$).

Проведенный анализ ошибок свидетельствует о необходимости учета реальной полидисперсности зернистых материалов как при определении диффузионных характеристик, так и при проведении кинетического расчета процесса массопереноса.

Список литературы

1. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.
2. Роджерс К. Растворимость и диффузия / К. Роджерс // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – С. 229-328.
3. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
4. Crank J. The Mathematics of Diffusion. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 414 s.

5. Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов / В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

6. Дмитриев В.М. Установка для определения коэффициентов диффузии влаги в зернистых материалах / В.М. Дмитриев, С.П. Рудобашта, Г.С. Кормильцин, А.М. Воробьев. – Вестник ТГУ, т.6, вып. 4, 2001. С. 424-427.

Zone Method of Determining Diffusive Properties of Polydisperse Carrying Agents, Catalysts and Adsorbing Materials Used in Environmental Protection

V.M. Dmitriev, L.S. Tarova, E.A. Sergeyeva, S.P. Rudobashta

Department «Environmental Protection», TSTU

Key words and phrases: grain materials; micro-grains; efficient diffusion coefficient.

Abstract: Zone method of solving diffusive tasks is described. The mechanism of determining diffusion coefficient for polydisperse materials is given. The necessity accounting for real polydispersity of grain materials to determine diffusive characteristics and kinetic calculation of mass transfer process is shown.

Zonale Methode der Bestimmung der beim Schutz der Umgebung verwendenden Diffusionseigenschaften der Polydisperssträger, der Katalysatoren und der Adsorbentien

Zusammenfassung: Es ist die zonale Methode der Lösung der Diffusionsaufgaben beschrieben. Es ist die Methodik der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die Polydispersstoffe angeführt. Es ist die Notwendigkeit der Berücksichtigung der realen Polydispersität der Körnstoffe bei der Bestimmung der Diffusionscharakteristiken und der Durchführung der kinetischen Rechnung des Prozesses der Massenübertragung aufgezeigt.

Méthode zonale de la définition des propriétés de diffusion des porteurs de la polydispersivité, des catalyseurs et des absorbants qui sont utilisés lors de la protection de l'environnement

Résumé: Est décrite la méthode de la solution des problèmes de diffusion. Est citée la méthode de la définition du coefficient de la diffusion pour les matériaux de polydispersivité. Est montrée la nécessité du calcul de la polydispersivité réelle des matériaux granulés lors de la définition des caractéristiques de diffusion et le calcul cinétique du processus du transfert de masse.
