

УДК 622.232

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ И ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

*д-р техн. наук С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ*  
(Полоцкий государственный университет)

*Вариационно, с использованием самых общих условий, исследована асимптотика приведенной концентрации вредной примеси при очистке потока сплошной среды активированным углем. Получена связь средней глубины проникновения сорбтива в толщу поглотителя с основными характеристиками сорбента и регенерируемого потока.*

Поглощение вредной примеси из потока сплошной среды является универсальной задачей многих химических, природоохранных и других технологий. Ее теоретическое исследование лежит в основе проектирования всевозможных фильтров, систем регенерации, очистных сооружений. Этим обусловлена актуальность новых подходов к изучению динамической сорбционной активности активированных углей.

Обычно динамика сорбции теоретически исследуется методами математической физики, что даже в простейших случаях (постоянство скорости течения, концентрации примеси на входе в сорбент, однородность последнего и т.п.) сопряжено со значительными математическими трудностями [1]. Все сводится к решению системы дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих кинетику сорбции и баланс поглощаемой примеси. То есть при наличии граничных и начальных условий эволюция концентрации примеси  $W(x, t)$  строго детерминирована. (Здесь  $t$  - время, а  $x$  - координата, растущая в направлении течения).

Вместе с тем совершенно очевидно, что элементарный акт сорбции – существенно случайное событие и возможен статистический подход (отчасти реализованный в [2]) к описанию динамики этого явления. В его рамках глубина проникновения примеси в поглощающий слой является величиной случайной. Закон ее распределения, характеризуемый дифференциальной функцией распределения  $f(x, t)$ , непосредственно связан с  $\omega(x, t) = W(x, t) / W_0$  – приведенной концентрацией примеси в толще поглотителя, где  $W_0 = W(0, t)$  – значение  $W$  на входе в сорбент. Статистическое определение вероятности, а также закон больших чисел (обеспечивающий детерминированность  $\omega$ ) позволяют записать

$$f(x, t) = \frac{\partial F(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial(1 - \omega(x, t))}{\partial x} = -\frac{\partial \omega(x, t)}{\partial x}, \quad (1)$$

где  $F(x, t)$  интегральная функция распределения, определяющая вероятность молекуле быть поглощенной до точки  $x$ .

Само по себе соотношение (1) довольно тривиально. Существенно, однако, то, что статистический смысл  $\omega$  (вероятность проскока сорбтива) позволяет ее получить из закона возрастания энтропии  $S$ , минуя решение упомянутой выше системы дифференциальных уравнений в частных производных.

### 1. Энтропия как мера неопределенности

Вывод выражения для  $S$  связан со средней длиной лаконично кодированного сообщения об исходе эксперимента по установлению места сорбции данной «молекулы» примеси. Обсудим в этой связи вопрос о мере информации, извлекаемой из эксперимента с несколькими возможными исходами. В качестве таковой можно взять среднюю длину сообщения об его итогах. Усреднение при этом проводится по всем возможным исходам.

Очевидно, что длина сообщения определяется не только содержанием эксперимента, но и используемой системой записи. Например, итог можно описать словами, а можно перенумеровать возможные исходы (закодировать их), и по окончании опыта указывать лишь соответствующий номер. По техническим причинам в системах записи, обработки, хранения и передачи цифровой информации наибольшее распространение получила двоичная система исчисления. То есть номер (код) любого исхода представляет собой последовательность нулей и единиц. Чтобы объективно сравнивать количество информации, извлекаемое из разных экспериментов, нужно в каждом из них максимально лаконично кодировать сообщения. В частности, нельзя присваивать исходам длинные номера, пока не использованы все более короткие. Кроме того, чтобы среднее число цифр в сообщении было минимальным, более вероятные исходы нужно кодировать в первую очередь (короткими номерами).

Для реализации вышеизложенного разобьем все исходы на две группы с примерно равными суммарными вероятностями (по 0,5 на группу). Одной из них поставим в соответствие 0, второй - 1. Затем

каждую из них (содержащую более одного исхода) снова разобьем на две части с примерно равными суммарными вероятностями. Тогда первой подгруппе первой группы будет соответствовать код 00, а второй - 01. Аналогично для первой и второй подгрупп второй группы имеем 10 и 11 соответственно. Разбиение по указанной процедуре будем продолжать до тех пор, пока в каждой из под...подгрупп ни останется по одному исходу.

В опытах с большим числом возможных исходов подсчет длин сообщений весьма громоздок. Заметим, однако, что исходу с вероятностью  $p = 0,5$  соответствует сообщение из одной цифры. Исходу с  $p = 0,25$  - две цифры, с  $p = 0,125$  - три и т.д. То есть  $n = -\log_2 p$ , где  $n$  - число цифр (длина сообщения). При этом

$$\bar{n} = -\sum_i p_i n_i = -\sum_i p_i \log_2 p_i = I, \tag{2}$$

где последнее равенство является определением количества информации, извлекаемой из опыта. Если последний еще не произведен, оно же может характеризовать степень неопределенности (энтропию) данного эксперимента или любой величины, имеющей закон распределения вероятностей по возможным состояниям:

$$S = -\sum_i p_i \log_2 p_i. \tag{3}$$

При внешней одинаковости формул (2), (3), они определяют  $S$  и  $I$  в разные моменты времени ( $S$  - до, а  $I$  - после опыта). Соответственно до него  $I = 0$ , а после  $S = 0$ . Значит

$$\Delta S = -\Delta I, \tag{4}$$

или получая информацию, мы уменьшаем степень неопределенности системы.

Обобщим данные определения на случай непрерывных случайных величин, характеризуемых дифференциальной функцией распределения  $f(x)$ . Предварительно заметим, что фигурирующие в (2), (3) логарифмы принято заменять натуральными, выбирая таким образом новый масштаб измерения энтропии ( $\log_2 p_i = \ln p_i / \ln 2$ ). Подставив после этого в (3)  $p_i = f(x_i) \Delta x_i$ , получим

$$S = -\sum_i f(x_i) \Delta x_i \ln(f(x_i) \Delta x_i) = -\sum_i f(x_i) \Delta x_i \ln f(x_i) - \sum_i f(x_i) \Delta x_i \ln(\Delta x_i), \tag{5}$$

где  $\Delta x_i$  и  $x_i$  - соответственно длина и внутренняя точка  $i$ -го интервала, на которые разбит непрерывный спектр возможных значений случайной величины. При этом  $i$ -й исход заключается в попадании случайной величины в  $i$ -й интервал.

Ничто не мешает сделать интервалы одинаковыми ( $\Delta x_i = \Delta x$ ). Тогда, с учетом условия нормировки, вторая сумма в правой части (5) не зависит от вида функции распределения:

$$\sum_i f(x_i) \Delta x_i \ln(\Delta x_i) = \ln(\Delta x) \sum_i f(x_i) \Delta x_i = \ln(\Delta x). \tag{6}$$

Поэтому, если интересоваться изменением  $S$  при вариации  $f(x)$ , второе слагаемое в (5) можно опустить. В результате, после перехода к бесконечно малым интервалам  $\Delta x_i$ , получим

$$S = -\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \ln f(x) dx. \tag{7}$$

Ниже функционал (7) будет использован для исследования динамической сорбционной активности активированных углей.

## 2. Природа случайного и эргодичность

Иллюстрируя статистические закономерности, обычно вспоминают молекулярно-кинетическую теорию идеального газа. Стандартным аргументом в пользу статистических методов при ее создании является очень большое число молекул в рассматриваемом объеме газа. Однако само по себе большое число частиц принципиально не препятствует механическому описанию образованной ими системы. И даже столкновения классических частиц полностью детерминированы законом их взаимодействия и начальными условиями. Проблема заключена в квантовой природе сталкивающихся молекул. Из-за нее классический результат рассеяния существенно случаен. Данная скорость молекулы может реализоваться, а может и нет. Уточнить ничего принципиально нельзя. В этом заключается объективная реальность

такая же, как и дифракция электронов. Конечно, у системы из двух молекул квантовые свойства проявляются менее ярко, чем при рассеянии электронов. Однако с каждым новым столкновением молекул неопределенность накапливается и происходит нивелировка начальных условий. По этой причине в уравнении Клапейрона - Менделеева нет исходных положений и скоростей отдельных молекул.

Итак, свойства газа не могут быть выведены из законов классической механики из-за ее детерминизма. Трудность не в том, что классические частицы могут собраться в одном месте (статистическое описание этого тоже не запрещает), а в том, что заранее известно, когда это произойдет. Вместе с тем они (свойства) легко объясняются с помощью теории вероятностей. Газ занимает весь предоставленный ему объем, так как у молекулы имеется вероятность в данный момент принадлежать части объема меньше единицы. А вероятность оставаться в этой части всегда (при любом числе испытаний) в соответствии с теоремой умножения вероятности равна нулю. Подчеркнем, что число молекул газа здесь совершенно ни при чем. Столкновения со стенками сосуда тоже носят существенно-случайный характер. Даже одна молекула занимает весь предоставленный ей объем, в том смысле, что плотность вероятности ее пребывания в конкретном месте равномерно распределена по всему объему. Главное заключается в том, что столкновения принципиально (в силу их квантовой природы) не позволяют долгосрочно прогнозировать место пребывания молекулы, исходя из начальных условий. И, следовательно, нет никаких оснований, какое-либо место предпочесть всем остальным.

Иными словами, стробоскопическая «фотография» одной молекулы (как отражение плотности вероятности) ничем не отличается от одномоментной фотографии многих, что дает основание среднее по времени заменять средним по ансамблю - совокупности систем (в данном случае - молекул) с одинаковым распределением изучаемого признака.

В классической статистической физике для обоснования такого феномена использовали эргодическую гипотезу, в соответствии с которой за достаточно большой промежуток времени фазовая траектория изолированной системы пройдет через любую точку гиперповерхности постоянной энергии. То есть имеется в виду, что фазовая траектория ровным слоем покрывает гиперповерхность, доступную изолированной системе, что дает основание с равными весами усреднять по ансамблю. При этом, однако, фазовая траектория не должна пересекать самое себя. Последнее означало бы, что из одного и того же состояния (задаваемого точкой в фазовом пространстве) система один раз эволюционирует в одном направлении, а второй - почему-то в другом.

Представить, как фазовая траектория без самопересечений покрывает сложную поверхность довольно трудно и, как позже выяснилось, это запрещено соответствующими теоремами топологии. Корни возникшего противоречия в использовании классического понятия - траектории, основанного на возможности достоверно отслеживать любые, сколь угодно малые перемещения в пространстве. Однако в действительности состояние системы задается набором чисел с дискретным рядом возможных значений, нумерующих квантовые состояния. Попытки использовать для этих целей неадекватные понятия (импульс и координату) приводят к потере информации, и как следствие, необходимости статистического описания. Его прогнозы сбываются тем чаще, чем шире доверительный интервал. То есть, если не рассматривать очень малые промежутки фазового пространства, классическое описание становится практически достоверным. Однако в его рамках нельзя исследовать проблему самопересечений фазовой траектории. В этом смысле эргодическая гипотеза - наглядный пример попытки классическими средствами решить существенно-квантовую проблему.

Для иллюстрации изложенного удобна аналогия с движением стакана насыщенного раствора соли. Благодаря флуктуациям из раствора то здесь, то там выпадает, а затем снова растворяется кристаллик соли. Пока погрешность измерения его координаты больше размеров самого стакана, можно говорить о траектории кристаллика, движущегося вместе со стаканом. Но попытки локализовать кристаллик в меньшем объеме обнаруживают отсутствие механического движения как такового. Кристаллик уничтожается в одном месте и рождается в другом (заранее не известно в каком), отстоящем на *конечном* расстоянии от первого. Адекватной характеристикой такой системы (отражающей ее суть) является, в частности, избыточная концентрация соли. Зная ее, можно (если все-таки интересоваться положением кристаллика) рассчитать плотность вероятности его выпадения в данном месте в единицу времени.

Резюмируя изложенное, можно сказать, что природа случайного заключена в неумении (по незнанию) или в нежелании (по соображениям простоты) использовать адекватный язык, во всей полноте отражающий суть исследуемого объекта.

### 3. Экстремальность энтропии и популярные распределения в статистике

Эргодическими будем называть системы, свойства которых в процессе эволюции перестают зависеть от ее начальных условий, даже если исключены сколь угодно малые внешние воздействия. Механизмы обеспечения эргодичности весьма разнообразны, однако в основе любого из них лежит множество случайных факторов, влияние каждого из которых на конечный результат эволюции чрезвычайно (исчезающе) мало.

Феномен эргодичности обеспечивает воспроизводимость опытов по установлению статистических закономерностей, так как позволяет ввести понятие статистического ансамбля - совокупности систем, эквивалентных между собой в том смысле, что они подчиняются одинаковым уравнениям движения. Добиться полной эквивалентности (совпадения и начальных условий тоже) практически невозможно. Но именно благодаря эргодичности этого и не нужно, так как законы распределения изучаемого случайного признака не зависят от начальных условий эволюции системы и потому одинаковы у всех элементов ансамбля.

Поскольку распределение случайного признака в данной системе не зависит от начальных условий ее эволюции, можно считать, что элементы ансамбля находятся по отношению друг к другу в некоторой хронологической последовательности. Это приводит к важнейшему следствию эргодичности - равенству средних по времени и средних по ансамблю. Чтобы оценить практическое значение последнего вывода, рассмотрим задачу об определении среднего положения молекулы газа в запаянной трубке длиной  $L$ , ориентированной горизонтально (вдоль оси  $Ox$ ).

Первый путь заключается в вычислении среднего по времени

$$x_{cp}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t x(t) dt \quad (8)$$

и требует интегрирования уравнений движения для получения вида  $x(t)$  - зависимости координаты рассматриваемой молекулы от времени. Даже если движение остальных молекул считать заданным, а закон их влияния на рассматриваемую молекулу - известным, это требует решения совершенно необозримого дифференциального уравнения:

$$m\ddot{x}(t) = F(x(t), x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t), \dot{x}(t), \dot{x}_1(t), \dot{x}_2(t), \dots, \dot{x}_n(t)), \quad (9)$$

где  $n = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot V/22,4$  - число молекул газа при нормальных условиях в трубке объемом  $V$  литров.

Второй путь (фактически он является единственно возможным и, как это не парадоксально, гораздо более корректным) неизмеримо проще, так как не требует определения механического состояния системы. Вместо интегрирования уравнений движения достаточно установить закон распределения молекул по координатам (что является гораздо более скромной информацией) и вычислить среднее по ансамблю:

$$x_{cp}(t) = \int_0^L x f(x, t) dx. \quad (10)$$

Для определения плотности вероятности  $f(x, t)$  выясним направление и конечный пункт эволюции, упомянутой в определении эргодичности. Заметим, что  $f(x, t)$  является характеристикой отдельной молекулы, но в силу эргодичности утрачивает зависимость от начальных условий ее движения и потому относится к газу в целом (молекулы которого могут считаться элементами статистического ансамбля). В частности, в интервале  $(x, x + dx)$  находится  $n f(x, t) dx$  молекул газа.

С каждым новым столкновением рассматриваемой молекулы мы утрачиваем информацию о возможном месте ее локализации. Следовательно, (если пренебречь флуктуациями) энтропия функции распределения должна расти, приближаясь к своему асимптотическому значению, достигаемому при полном (насколько позволяют внешние условия) размещивании системы. После этого  $x_{cp}$ , а значит и  $f(x, t)$ , перестает зависеть от времени. То есть вид равновесного распределения  $f(x)$  может быть установлен вариационно из условия экстремальности энтропии:

$$S = - \int_0^L f(x) \ln f(x) dx. \quad (11)$$

Специфика задачи войдет через те или иные дополнительные условия. Рассмотрим наиболее общие из них.

Прежде всего напомним о нормировке дифференциальной функции распределения

$$1 = \int_0^L f(x) dx. \quad (12)$$

Умножив обе части (12) на некоторую постоянную  $\alpha$  и прибавив результат к (11), получим

$$S + \alpha = - \int_0^L (f(x) \ln f(x) - \alpha f(x)) dx. \quad (13)$$

При фиксированном  $\alpha$  экстремальность правой части означает экстремальность  $S$ . Очевидно, интеграл минимален, если подинтегральная функция принимает минимально возможные значения во всех точках промежутка интегрирования. Эти точки равноправны, так как в (13) под знаком интеграла отсутствует явная зависимость от  $x$ . Значит, плотность вероятности представляет собой константу, значение которой определяется условием нормировки:

$$f(x) = \frac{1}{L} \quad (0 \leq x \leq L). \quad (14)$$

Равномерность экстремального распределения легко истолковать, так как полное отсутствие информации о локализации случайной величины не позволяет предпочесть какую-либо часть отрезка  $[0, L]$  всем остальным. По этой причине, а также в силу закона больших чисел газ равномерно заполняет весь предоставленный ему объем.

Иногда этому препятствуют внешние причины. В этом случае класс функций, на котором ищется экстремум (11), сужается. Рассмотрим, например, фильтрацию молекул через бесконечный слой однородного поглотителя. Очевидно, что средняя глубина их проникновения

$$m = \int_0^{\infty} x f(x) dx \quad (15)$$

должна быть конечной. Это качественно меняет ситуацию, приводя к явной зависимости от  $x$  под знаком интеграла в выражении для энтропии.

Умножим обе части (15) на новую постоянную  $\beta$  и прибавим полученное к (13), положив предельно  $L = \infty$

$$S + \alpha + \beta m = - \int_0^{\infty} (f(x) \ln f(x) - \alpha f(x) - \beta x f(x)) dx. \quad (16)$$

Используя приведенные выше рассуждения, подберем для каждого  $x$  свое значение  $f$  с целью минимизации подинтегральной функции в каждой точке промежутка интегрирования. Для этого, считая  $x$  параметром, а  $f$  – аргументом, продифференцируем подинтегральную функцию по  $f$  и запишем необходимое условие ее минимальности при данном  $x$

$$\ln f(x) + 1 - \alpha - \beta x = 0. \quad (17)$$

Фигурирующие в (17) константы определим с помощью (15) и условия нормировки. В результате получим искомую плотность вероятности:

$$f(x) = \frac{1}{m} e^{-\frac{x}{m}}. \quad (18)$$

В математической статистике распределение (18) часто встречается и называется экспоненциальным. При соответствующих условиях оно действительно реализуется в задаче динамики сорбции.

Конечность матожидания на полубесконечном интервале автоматически обеспечивает конечную дисперсию экстремального распределения. На бесконечном интервале этого приходится требовать отдельно, чтобы обеспечить реалистичность распределения

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m)^2 f(x) dx. \quad (19)$$

Тогда вместо (17) получим

$$\ln f(x) + 1 - \alpha - \beta x - \gamma (x - m)^2 = 0, \quad (20)$$

где  $\gamma$  – еще одна постоянная, которая вместе с  $\alpha$  и  $\beta$  подбирается с помощью условий (19), (15) и (12) (разумеется, интегрирование в последних двух ведется по всей числовой оси). В результате получим распределение

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}, \quad (21)$$

известное как нормальный закон.

Полученные распределения давно открыты, изучены и затабулированы, так как используются в самых разнообразных сферах деятельности человека. Причина такой популярности в том, что феномен эргодичности весьма распространен и возрастание энтропии - один из фундаментальных законов природы.

**4. Энтропийные аспекты динамики сорбции**

Вернемся теперь к динамической сорбционной активности активированных углей. Место элементарного акта сорбции определяется множеством случайных факторов, каждый из которых не способствует его априорной локализации. По этой причине энтропия возрастает, т.е. реализуется распределение, отвечающее экстремуму функционала (7). Происходит это за время протекания молекулы примеси через фильтр, после чего квазистационарное распределение примеси медленно эволюционирует по мере отработки слоев сорбента. Таким образом, вид  $f(x, t)$ , а следовательно и  $\omega(x, t)$ , может быть установлен вариационно. Это значит, что, подставив (18) в (1), с помощью очевидного граничного условия  $\omega(0) = 1$  найдем приведенную концентрацию вредной примеси

$$\omega(\xi(x)) = e^{-\xi}, \tag{22}$$

где  $\xi = x/m$  - безразмерная координата. Сравнив  $\xi$  с выражениями, полученными для него в рамках конкретных моделей (см. например формулу (10) в [1]), можно  $m$  выразить через характеристики сорбента и регенерируемого потока:

$$m = \frac{\nu}{\beta}, \tag{23}$$

где  $\nu$  - скорость фильтрации;  $\beta$  - феноменологическая постоянная, характеризующая скорость сорбции.

В случае очень активных сорбентов, когда изотерма сорбции имеет вид ступеньки, распределение (22) сохраняется в течение всего времени, лишь смещаясь как целое в направлении потока по мере отработки слоев сорбента (см. формулы (25),(26) в [2]). Причина заключена в том, что активность данного слоя сорбента не ослабевает вплоть до полного исчерпания его ресурса. Напротив, в области Генри (22) реализуется лишь в начальный момент, когда чистота сорбента обеспечивает однородность задачи (см. (22) в [1]).

В дальнейшем  $\omega$  самосогласованно зависит от загрязненности слоев сорбента, и экстремум функционала (7) нужно искать при наличии нетривиального условия. Воспользуемся, однако, тем, что экстремаль  $\omega(x, t)$  уже определена в [1] непосредственным интегрированием упомянутой выше системы уравнений в частных производных. И построим  $f(x, t)$  для различных времен численными методами с помощью имеющихся в [1] формул. С течением времени пик  $f(x, t)$  смещается вглубь фильтра по мере отработки слоев сорбента (рис. 1) и увеличивается по ширине, что приводит к делокализации места сорбции молекул и соответственно росту энтропии (рис. 2). (В том, что  $S(0) = 1$ , можно убедиться и аналитически, подставив (22) в (7)).

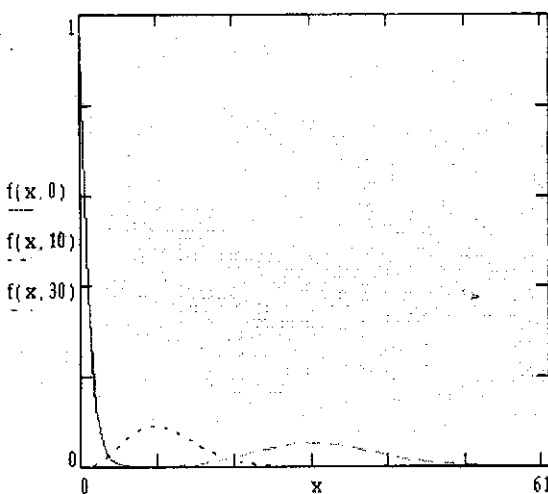


Рис. 1. Эволюция плотности вероятности сорбции из потока силошной среды

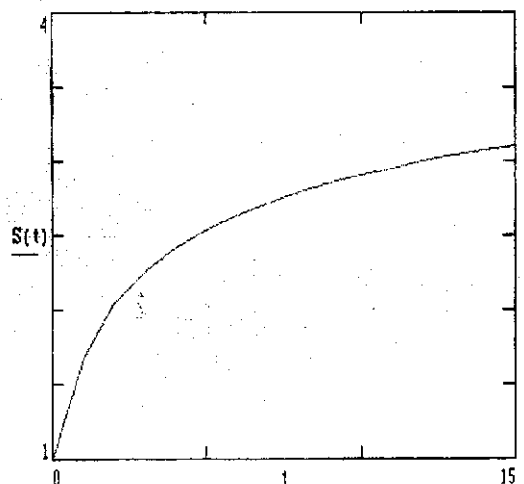


Рис. 2. Энтропия приведенной концентрации вредной примеси как функция времени

Видно (см. рис. 1), как экспоненциальное распределение плотности вероятности сорбции постепенно трансформируется в колокол, что допускает простую интерпретацию. Постепенно удаляясь от входа в фильтр пик  $f(x,t)$  все меньше чувствует влияние границы на всю картину сорбции. В пределе ноль на нижнем пределе в (15) - (16) можно заменить минус бесконечностью. Положительная определенность  $x$  автоматически обеспечивала конечность дисперсии при конечном матожидании и выполнении условия нормировки, в чем легко убедиться непосредственно с помощью (18), Отодвинув границу на минус бесконечность, конечность дисперсии приходится требовать отдельно (см. (19)), чтобы обеспечить реалистичность распределения. В результате получим распределение (21), которое содержится в любом справочнике и описывает Гауссову кривую.

Последний результат чрезвычайно важен с точки зрения приложений, так как позволяет, подставив (21) в (1), при больших временах аппроксимировать  $w(x, t)$  разностью  $1 - \Phi(x, t)$ , где  $\Phi$  - функция ошибок, получающаяся интегрированием нормального закона по координате [3]. Естественно, что при этом  $m$  и  $a$  должны быть функциями времени. Таким образом многократно улучшается сходимость имеющихся в [1] рядов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пак В.В., Ехилевский С.Г. Об использовании ресурса шахтных респираторов с химически связанным кислородом // Изв. вузов. Горный журнал. - 1996. - № 1. - С. 66 - 71. -
2. Пак В.В., Ехилевский С.Г. Изотерма сорбции и концепция работающего слоя в шахтных регенеративных дыхательных аппаратах // Изв. Донецкого горного ин-та. - 1996. - № 2. - С. 100 - 105.
3. Гмурман В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике. - М.: Высшая школа, 1979.- 400 с.