

Кутаров В.В., Шевченко В.Н., Иоргов А.И.

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Научно-исследовательский институт физики,

Конденсация и испарение в открытых цилиндрических капиллярах

Рассмотрен адсорбционный гистерезис при полислойной адсорбции с петлей типа H1 по классификации IUPAC. Для описания адсорбционной ветви петли гистерезиса было использовано уравнение Френкеля-Холси-Хилла. Уравнение десорбционной ветви петли гистерезиса было получено на основании совместного решения уравнения для изменения потенциала Гиббса с учетом функции связности пор, и уравнением Лапласа, записанного для условий бесконечно вытянутого мениска. Было получено уравнение, связывающее относительное давление адсорбата в объемной фазе для десорбционной ветви петли гистерезиса с определяющими параметрами адсорбционной системы. Полученное уравнение было проверено для изотермы адсорбции азота на композитном материале Davisil.

Введение.

Исследование процессов, определяющих свойства межфазной границы раздела газ (пар) – нанопористое тело вызывает в настоящее время повышенный интерес, связанный как с решением фундаментальных задач термодинамики малых систем, так и в силу разрабатываемых многочисленных приложений нанотехнологий [1].

Характеристикой динамического равновесия на межфазной границе газ (пар) – твердое тело является изотерма адсорбции, изучение которой дает информацию как о фазовом равновесии, так и, что особенно интересно, о структуре и свойствах пористого тела. Очень важной характеристикой пористых тел является стохастическая геометрия порового пространства, которая определяется функцией распределения пор по размерам и связности пространства пор. Для более детального изучения условий фазового равновесия газа (пара) на поверхности твердого тела изотерму измеряют в прямом (адсорбция) и обратном (десорбция) процессах. В общем случае эти процессы необратимы и в эксперименте на изотерме фиксируется петля гистерезиса. Характер петли гистерезиса во многом определяется стохастической геометрией пространства пор. Однако, а priori, довольно трудно определить геометрические характеристики пространства пор.

По этой причине основные методы расчета по изотерме адсорбции-десорбции функции распределения пор по размерам основаны на априорном выборе вида поры: пора сферическая, цилиндрическая, щелевидная и ряд других видов пор [2]. Так, например, петля гистерезиса типа H1 по классификации IUPAC характерна для плотно упакованных глобулярных систем. Пространство между глобулами образует полость, геометрия которой зависит от координационного числа упаковки. Геометрия полости определяет геометрию поверхности

раздела фаз. В глобулярных системах мениски имеют седловидную форму [2]. Однако наиболее хорошо разработанные методы расчета функции распределения пор по размерам по изотерме адсорбции с петлей гистерезиса типа H1 основаны на модели открытого цилиндра [2,3]. В то же время сам процесс адсорбции-десорбции в открытых цилиндрах изучен не достаточно. Для процессов конденсации и испарения в открытых цилиндрах не разработан критерий термодинамической необратимости, позволяющий предсказать десорбционную ветвь петли гистерезиса.

Целью настоящей работы является получение теоретически обоснованного метода расчета условий десорбции для модели открытого цилиндра.

1. Конденсация и испарение в открытых цилиндрах.

Рассмотрим открытый цилиндр постоянного радиуса r . Он находится в контакте с объемной фазой (газ, пар) при температуре T и химическом потенциале μ . Величина изменения потенциала Гиббса при переносе dN молей вещества из объемной фазы в адсорбированную, которая находится при тех же температуре и давлении будет определяться уравнением вида:

$$dG - (\mu_a - \mu_v) dN + \eta \gamma dA. \quad (1)$$

Химический потенциал адсорбированной фазы μ_a определяется в рамках термодинамической теории полислоистой адсорбции Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ) [2]:

$$\mu_a = \mu_l - F(t), \quad (2)$$

где μ_l – химический потенциал объемной жидкости при той же температуре, $F(t)$ – потенциал, характеризующий взаимодействие поверхности твердого тела с молекулами в объемной фазе.

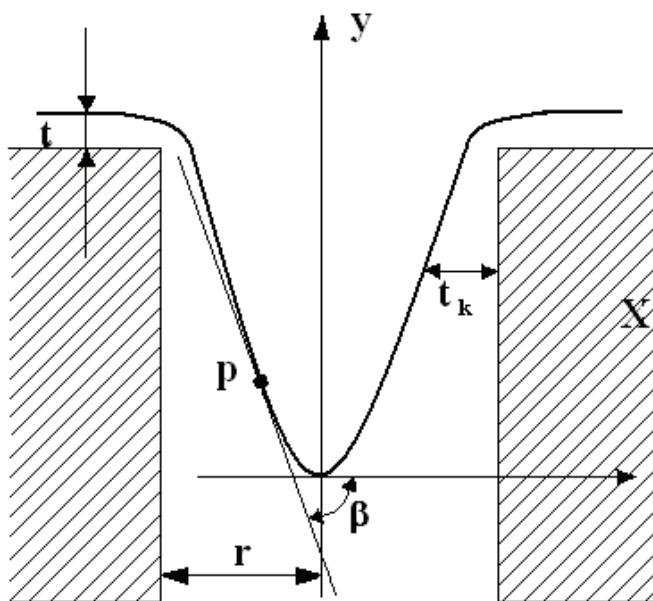


Рис.1. Осевое сечение мениска в открытом цилиндре.

Во втором члене уравнения (1) γ – поверхностное натяжение на границе раздела адсорбированная пленка – объемная фаза, а η – коэффициент связности пор [4]:

В условиях термодинамического равновесия [3]:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \frac{p_0}{p}, \quad (3)$$

где: p и p_0 – величина равновесного давления и давления насыщения соответственно.

В случае произвольной поверхности раздела фаз справедливо условие [5]:

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad (4)$$

где: R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны; dV изменение объема системы; dA – изменение площади поверхности системы.

Для поверхности раздела адсорбированная пленка – объемная фаза в открытом цилиндре уравнение (4) примет вид:

$$\frac{dA}{dN} = -V_l(r - t_k), \quad (5)$$

где V_l – мольный объем жидкой фазы; r – радиус цилиндра; t_k – толщина пленки, адсорбированной на внутренней поверхности цилиндра.

Объединяя уравнения (1), (2), (3), (5) при условии $dG=0$, получим уравнение, описывающее капиллярную конденсацию в открытом цилиндре:

$$\ln \frac{p_0}{p_a} = \frac{\eta \gamma V_l}{RT(r - t_k)} - \frac{F(t)}{RT}, \quad (6)$$

где: p_a – равновесное давление на адсорбционной ветви петли гистерезиса; t_k – критическая толщина адсорбированной пленки. При давлении в объемной фазе превышающем давление, соответствующее критической толщине адсорбированной пленки, пленка теряет устойчивость, и пора спонтанно заполняется по механизму капиллярной конденсации.

Рассмотрим теперь процесс испарения из открытого цилиндрического капилляра.

Выберем на поверхности мениска произвольную точку P (рис1). Главные радиусы кривизны мениска в точке P конечны, не равны друг другу и определяются следующим образом:

$$-\frac{1}{R_1} = \frac{y''}{[1 + (y')^2]^{3/2}}, \quad (7)$$

$$-\frac{1}{R_1} = \frac{\sin \alpha}{x}, \quad (8)$$

где: α – угол касательной в точке P по отношению к положительному направлению оси абсцисс. Уравнение (7), в дальнейшем, удобно записывать, введя тригонометрическую подстановку $y' = \operatorname{tg} \alpha$. Для равновесного мениска на де-

сорбционной ветви петли гистерезиса, объединяя уравнения (1), (4), (7), (8), запишем следующее дифференцированное уравнение:

$$\frac{d \sin \alpha}{dx} + \frac{\sin \alpha}{x} = \frac{1}{\eta \gamma V_l} \left[-RT \ln \frac{p_0}{p_d} - F(t) \right], \quad (9)$$

где: p_d – давление в объемной фазе на десорбционной ветви петли гистерезиса.

Ранее в [3] было записано в общем виде уравнение для расчета величины относительного давления десорбции для модели открытого цилиндра. Однако во втором члене уравнения, предложенного в [3] допущена неточность при учете толщины адсорбционной пленки справа от точки потери ее устойчивости. В общем случае проинтегрировать уравнение (9) не представляется возможным, так как не известна функциональная зависимость коэффициента связности пор. Положим, в первом приближении, коэффициент связности пор постоянной величиной.

Тогда интегрирование уравнения (9) на десорбционной ветви петли гистерезиса дает следующий результат для величины давления десорбции:

$$\ln \frac{p_0}{p_d} = \frac{2}{RT} \left[-\frac{\eta \gamma V_l \sin \alpha}{x} + \frac{1}{x^2} \int_x F(t) dx \right]. \quad (10)$$

Сделаем ряд замечаний относительно уравнения (10). Условия капиллярного испарения, соответствующие точке на десорбционной ветви петли гистерезиса, определяют для параметров p_d и t_k . Форма мениска при этом такова, что выполняются условия $\sin \alpha = -1$. Это соответствует бесконечно вытянутому мениску, что следует рассматривать как пробой пористой среды [8]. В точке пробоа пористой среды уравнение (10) принимает вид:

$$\ln \frac{p_0}{p_d} = \frac{2}{RT} \left[\frac{\eta \gamma V_l}{r - t_k} + \frac{1}{(r - t_k)^2} \int_{t_k}^r (r - t) F(t) dt \right]. \quad (11)$$

В уравнении (11) введена очевидная замена переменных $x = t - r$.

Для дальнейшего анализа преобразуем формулу (11) к удобному для практических расчетов виду. Для этого во втором члене справа в формуле (11) необходимо выразить функцию $F(t)$ через параметры, задающие адсорбционную ветвь петли гистерезиса. Это удобно сделать в рамках теории ФХХ [2]:

$$F(t) = RTbt^{-\beta}, \quad (12)$$

где: $\beta = \frac{1}{\alpha}$; b и α параметры уравнения ФХХ для изотермы адсорбции.

Тогда (11) с учетом (12) дает следующий результат.

$$-\ln \varphi_d = 2A \left\{ 1 + B^2 A b t_k^{2-\beta} \left[\frac{1}{1-\beta} C \times (C^{1-\beta} - 1) - \frac{1}{2-\beta} (C^{2-\beta} - 1) \right] \right\}, \quad (13)$$

где:

$$A = (-\ln \varphi_a - bt_k^{-\beta}); \quad B = \frac{\sigma RT}{\eta \gamma V_l}; \quad C = 1 + \frac{1}{BA t_k},$$

φ_a и φ_d – относительное давление в объемной фазе для адсорбционной и десорбционной ветви петли гистерезиса соответственно; σ – ван-дер-вальсовский диаметр молекулы адсорбата; t_k - критическая толщина адсорбционной пленки. Формула (13) справедлива для $t > t_k$.

Если для исследуемой изотермы известно уравнение ФХХ, то определены и параметры А, В и С.

2. Результаты и обсуждение.

Формула (13) дает возможность рассчитать десорбционную ветвь петли гистерезис. Покажем применимость полученных формул на примере адсорбции азота ($T = 78$ К) на образце гибридного материала Davisil.

На рис.2 приведена изотерма полислойной адсорбции с петлей гистерезиса типа Н1 [6]. Будем описывать изотерму адсорбции уравнением ФХХ [2]:

$$t = \left(\frac{b}{-\ln \varphi_a} \right)^\alpha. \quad (14)$$

На рис. 3 изотерма представлена в координатах уравнения (14). Из рис.3 четко видно, что полислойная адсорбция имеет место в интервале $0.3 \leq \varphi_a \leq 0.7$. Для значений φ_a из указанного интервала параметры уравнения (16) равны: $b = 1.92$; $\alpha = 0.485$. С этими параметрами уравнение (16) описывает изотерму адсорбции в интервале $0.3 \leq \varphi_a \leq 0.7$ с максимальным отклонением $\sigma = \pm 8.7\%$.

При $\varphi_a > 0.7$ адсорбционная пленка теряет устойчивость и пора спонтанно заполняется капиллярным конденсатом.

При расчете по уравнению (13) были приняты следующие значения тепло-

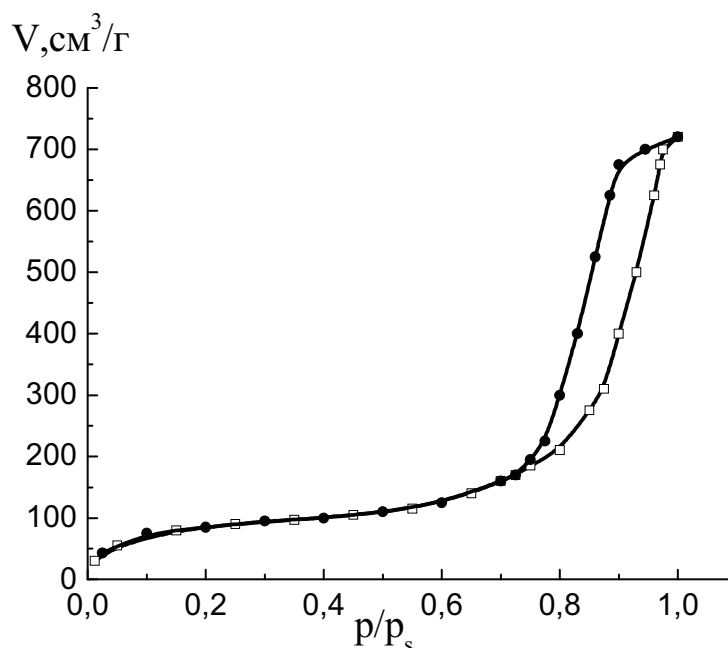


Рис.2. Изотерма адсорбции-десорбции азота на композитном материале Davisil.

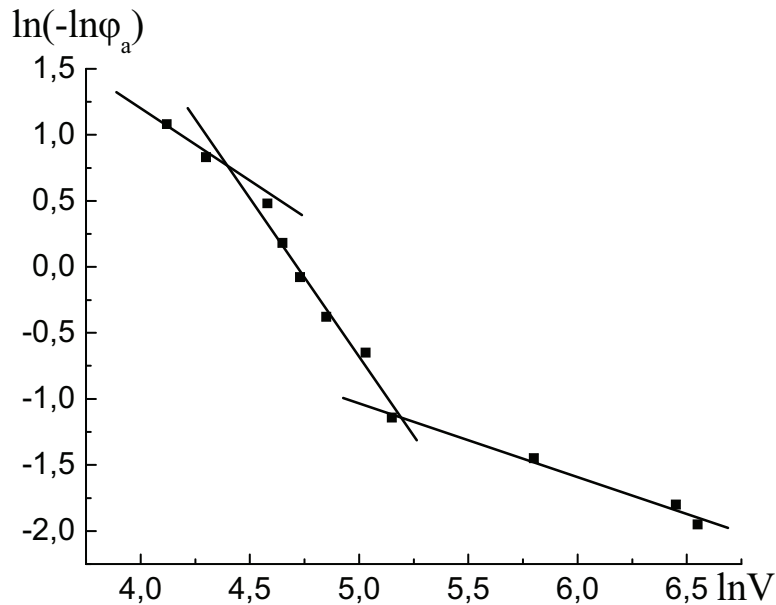


Рис.3. Изотерма адсорбции азота на композитном материале Davisil в координатах уравнения (14).

физических характеристик адсорбированного вещества: $\sigma = 3.15 \cdot 10^{-10}$ м, $\gamma = 10.5$ Н/м, $V_l = 40.5$ м³/моль [7]: В настоящее время не существует простых и надежных методов априорного расчета коэффициента связности пор η . На основании теоретических оценок, связывающих величину η с долей объема пор в пористом теле в первом приближении можно принять $\eta = 0.7$.

Десорбционная ветвь петли гистерезиса рассчитывается по уравнению (13) $0.7 < \phi < 0.95$. Проведенные расчеты для $\eta = 0.7$ дали хорошие совпадения расчетных и экспериментальных значений величины ϕ_d для $\phi_a \approx 0.85$. Для ϕ_a больших (меньших) величины $\phi_a \approx 0.85$ расчет по формуле (13) дает значение ϕ_d меньше (больше) по сравнению с экспериментально определенными величинами ϕ_d .

Это указывает на зависимость величины η от степени заполнения пространства пор адсорбатом.

Для экспериментальных значений величины ϕ_d соответствующих экспериментальным значениям ϕ_a были рассчитаны значения коэффициента η для интервала $0.7 < \phi < 0.95$. На рис. 4 представлена зависимость коэффициента связности η от относительной величины заполнения пространства пор. Из анализа рис. 4 следует, что в области капиллярных процессов можно выделить два интервала, в каждом из которых коэффициент η меняется линейно с изменением степени заполнения пространства пор и может быть представлен следующей зависимостью

$$\eta = m + nt, \quad (15)$$

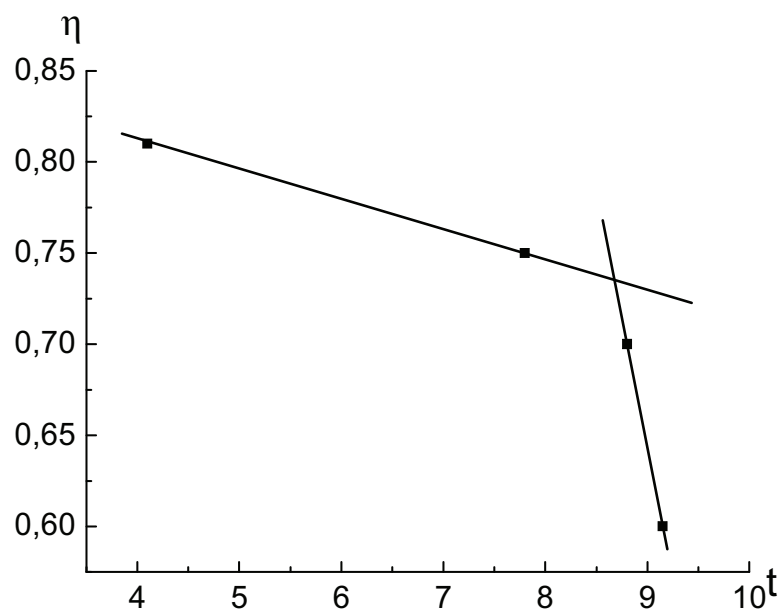


Рис.4. Зависимость коэффициента связности пор от толщины пленки конденсата

$m = 0.867$; $n = 0.011$ для интервала $0.7 < \varphi < 0.85$ и $m = 3.51$; $n = -0.32$ для $0.85 < \varphi < 0.95$. С учетом функциональной зависимости коэффициента η уравнение (13) предсказывает десорбционную ветвь петли гистерезиса с максимальной погрешностью $\pm\delta = 9.3\%$.

Выводы.

Сделаем ряд замечаний по поводу применимости уравнения (13) для расчета процессов конденсации и испарения в открытых цилиндрических капиллярах. Это уравнение однозначно описывает процессы, проходящие в пространстве наноразмерных пор. Управляющим механизмом в этом случае является фазовый переход первого. При относительных давлениях адсорбата в объемной фазе меньше величины 0.7 процессы адсорбции – десорбции полностью обратимы и описываются строго уравнением состояния Френкеля-Холси-Хилла .

Литература:

1. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. – Изд. МГУ. Москва. – 2007. – 336 с.
2. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М. Мир, 1984. – 310 с.
3. *Брукхофф И. К. П., Линсен Б. Г.* Исследование текстуры адсорбентов и катализаторов. В кн.: Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. *Б.Г. Линсена*. – М.: Мир, 1973. – С. 23-79.
4. *Письмен Л. М.* Капиллярный гистерезис модели разветвленных гофрированных пор // Доклады АН СССР. – 1973. – Т.211. №6. – С.1398-1401.
5. *Адамсон А.* Физическая химия поверхности. – М.: Мир, 1979. – 496 с.

6. *Kuchta O.V., Zub Yu.L., Dabrowski A.* Mesoporous adsorptive materials modified by calyx [4] frenes, crown-ethers and cyclodextrins functional groups. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications. // Proceedings. X Ukrainian-polish symposium. Lvov, 2006. – P 187-190.
7. *Руд Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1971. – 701с.

Кутаров В.В., Шевченко В.М., Іоргов А.І.

Конденсація і випаровування у відкритих циліндрових капілярах

АНОТАЦІЯ

Розглянутий адсорбційний гістерезис при полішаровій адсорбції з петлею типу H1 за класифікацією IUPAC. Для опису адсорбційної гілки петлі гістерезису було використано рівняння Френкеля-Холси-Хилла. Рівняння десорбційної гілки петлі гістерезису було отримане на підставі спільного вирішення рівняння для зміни потенціалу Гіббса з урахуванням функції зв'язності пір, і рівнянням Лапласа, записаного для умов нескінченно витягнутого меніска. Було отримано рівняння, що зв'язує відносний тиск адсорбату в об'ємній фазі для десорбційної гілки петлі гістерезису з визначальними параметрами адсорбційної системи. Отримане рівняння було перевірене для ізотерми адсорбції азоту на композитному матеріалі.

Kutarov V.V., Shevchenko V.N., Iorgov A.I.

Condensation and evaporation in the opened cylindrical capillaries

SUMMARY

Adsorption hysteresis is considered at multilayer adsorption with the loop of type H1 IUPAC classification. For description of adsorption branch of hysteresis loop was used Frenkel-Kholse-Hill equation. Desorption branch equation of hysteresis loop was obtained on the basis of joint decision of equation for the change of Gibbs potential of taking into account the function of pores connectedness, and by Laplace equation, written for the terms of infinitely prolate meniscus. Equation, connecting "volumetric" relative adsorbate pressure for the desorption branch of hysteresis loop with the determining parameters of the adsorption system, is recieved. Received equation was tested for the nitrogen adsorption isotherm of composite material.