

УДК 541. 183: 543. 42

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко, А. И. Иоргов

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики,
ул. Пастера, 27, Одесса, 65082, Украина

РАСЧЕТ ДЕСОРБЦИОННОЙ ВЕТВИ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА ДЛЯ АДсорбЕНТОВ КОРПУСКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР

Предложен метод расчета десорбционной ветви петли гистерезиса для адсорбентов корпускулярного строения базирующийся на модели цилиндрических пор. Применимость уравнения проверена путем сравнение расчетных результатов с данными, определенными по экспериментальным изотермам, на примере двух адсорбционных систем с различными адсорбатами и адсорбатами.

Ключевые слова: адсорбция, изотерма, гистерезис, пленка адсорбата.

Вопросы корректного описания и прогнозирования адсорбционно-десорбционных равновесных характеристик для адсорбентов корпускулярного строения являются в настоящее время предметом повышенного внимания. Это связано как с разрабатываемыми нанотехнологиями, так и с решением проблем термодинамики малых систем. Для большого класса адсорбентов, петли адсорбционного гистерезиса согласно классификации де Бура относятся к типу H1 [1]. Теория адсорбционного гистерезиса для типа H1 была наиболее полно представлена в работах А.В.Киселева и А.П.Карнаухова [2,3]. В этих работах было разработано представление об объемных упаковках (правильной и хаотической) сферических частиц одинакового диаметра и порах (пустотах) в таких упаковках. Существенной особенностью строения таких адсорбентов является то, что стенки пор имеют отрицательную кривизну и образующийся в процессе капиллярной конденсации мениск имеет седловидную форму с двумя радиусами кривизны противоположных знаков [2,3]. Такие особенности адсорбционной системы, безусловно, могут быть строго описаны методами равновесной и неравновесной термодинамики, однако это приводит к сложным моделям, строгое решение для которых, за исключением ряда частных случаев, отсутствует.

В настоящее время теория капиллярно-конденсационного гистерезиса в ее практических применениях основана на приближении «эквивалентных» открытой цилиндрической и сферической пор и успешно используется в расчетах по экспериментальным данным функции распределения пор по их размерам [1]. Однако, даже для столь простого случая строгих теоретических методов расчета петли гистерезиса типа H1 не существует.

Один из возможных подходов расчета петли гистерезиса типа H1 с использованием модели открытых цилиндрических капилляров был предложен авторами данной публикации ранее [4]. В этой работе величина относительного давления адсорбата в объемной фазе для десорбционной ветви петли гистерезиса получалась как решение уравнения Лапласа для бесконечно вытянутого мениска – неравновесного состояния, что приводило к сложным расчетам.

Целью настоящей работы явилась разработка метода расчета десорбционной ветви петли

гистерезиса типа Н1 для адсорбентов корпускулярного строения на основании равновесного состояния мениска, определяющего процесс капиллярного испарения с использованием модели открытых цилиндрических пор.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим открытую цилиндрическую пору. Конденсация в такой поре инициируется пленкой конденсата на стенках цилиндра. Мениск в этом случае имеет цилиндрическую форму с главными радиусами кривизны $R_1 = r_k$ где r_k - радиус поры и $R_2 = \infty$. В процессе конденсации радиус поры уменьшается и равновесное давление над мениском по сравнению с давлением в объемной фазе, становится все более низким. Конденсация приводит к полному спонтанному заполнению поры. Испарение из полностью заполненной поры контролируется полусферическим мениском, с главным радиусом кривизны $R_1 = R_2 = r_k$. При рассмотрении процессов конденсации и испарения в открытом цилиндрическом капилляре будем использовать предложенную авторами ранее модель [4].

Далее рассмотрим открытую цилиндрическую пору постоянного диаметра, находящуюся в контакте с паром при температуре T и относительном давлении $x = p/p_s$, где p и p_s - равновесное давление и давление насыщения адсорбата в объемной фазе, соответственно. Изменение потенциала Гиббса dG , рассматриваемой термодинамической системы, запишется в виде:

$$dG = (\mu_a - \mu_g) dN + \beta \gamma dA \quad (1)$$

В первом слагаемом уравнения (1) μ_a - потенциал адсорбированной фазы толщиной t . Этот потенциал в рамках теории полислоной адсорбции Френкеля-Хелси-Хилла (ФХХ) можно представить в виде: $\mu_a - \mu_l = F(t)$ (2)

где μ_l - потенциал объемной жидкости при той же температуре, а функция $F(t)$ определяется как:

$$F(t) = bt^{-1/\alpha} \quad (3)$$

где b и α - параметры уравнения ФХХ рассматриваемой изотермы полислоной адсорбции [1]. Функция $F(t)$ определяется для $t > t_k$, где t_k - критическая толщина адсорбционной пленки. Величина потенциала газовой фазы μ_g в условиях равновесия определяется соотношением $\mu_g = \mu_l + RT \ln x$.

Второе слагаемое уравнения (1) дает вклад в изменение потенциала Гиббса, связанный с работой образования (исчезновения) мениска. Здесь γ - поверхностное натяжение на границе раздела пар-адсорбат, dA - изменение величины поверхности раздела фаз, β - коэффициент связности пор. Взаимосвязь пор, выражающаяся через функцию связности множества пор, существенно влияет на процессы переноса в пористых структурах.

В термодинамике поверхностных явлений строго показано, что для произвольной поверхности изменения площади поверхности системы при изменении ее объема в условиях равновесия обратно пропорционально среднему радиусу r кривизны поверхности [5]. Для уравнения (1) это условие запишется в виде:

$$\frac{dA}{dN} = \frac{V_l}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \quad (4)$$

где V_l - мольный объем адсорбата, R_1 и R_2 - главные радиусы кривизны поверхности.

Уравнения (1), (2) и (4) позволяют записать условие равновесия для образования устойчивой адсорбционной пленки, последующей капиллярной конденсации (5) и капиллярного испарения (6):

$$-RT \ln x_a - F(t) = \frac{\beta_a \gamma V_l}{r - t_k} \quad (5) \quad RT \ln x_d - F(t) = \frac{2\beta_g \gamma V_l}{r - t_k} \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) β_a и β_g – коэффициенты связности пористой структуры для процессов адсорбции и десорбции соответственно; r – радиус поры и $r - t_k = r_k$ – радиус коры; x_a и x_d – относительное давление адсорбата в объемной фазе процессов адсорбции и десорбции. Уравнение (5) записано для цилиндрического мениска, а уравнение (6) – для сферического мениска. Объединяя уравнения (5) и (6) и выражая функцию $F(t)$ через параметры уравнения ФХХ, после несложных преобразований получим уравнение для расчета величины относительного давления адсорбата в объемной фазе x_g , соответствующее процессу десорбции:

$$x_d = (x_a)^{2\bar{\beta}} \exp \left[bt^{-\frac{1}{\alpha}} (2\bar{\beta} - 1) \right] \quad (7)$$

В уравнении (7) $\bar{\beta}$ определяется как отношение коэффициентов связности пор в процессе десорбции к коэффициенту связности пор в процессе адсорбции. Рассмотрим поведение величины $\bar{\beta}$ вдоль десорбционной ветви петли гистерезиса. Для рассматриваемого ансамбля пор процесс заполнения конденсатом в последующей поре не зависит от состояния предыдущей поры. Однако в процессе десорбции, даже для ансамбля пор простой геометрической формы, десорбция из последующей поры будет зависеть от состояния предыдущей поры, так как ход десорбционного процесса определяется, прежде всего, наличием свободного от конденсата канала, связывающего данную пору с внешней поверхностью. Наличие подобного канала зависит от количества конденсата, еще сохранившегося в пространстве пор. И в этом случае необходимо учитывать взаимосвязь пор. В предлагаемом методе расчета десорбционной ветви петли гистерезиса, основанном на уравнении (7), процесс освобождения коры от конденсата не рассматривается. В этом случае в первом приближении можно принять $\bar{\beta} = 1$. В качестве примера рассмотрены две адсорбционные системы с петлей гистерезиса Н1: низкотемпературная адсорбция азота на кремнеземе марки Davisil при $T=70\text{K}$ [7] и адсорбция метанола на силикагеле при $T=293\text{ K}$ [8], структура которых состоит из агломератов, образованных сферическими частицами случайным образом упакованных в пространстве.

Первоначально рассмотрим возможность упрощенного представления процесса десорбции. Для величины времени освобождения коры от капиллярного конденсата может быть использована оценка максимального времени десорбции [9]:

$$\tau_0 \sim \frac{\eta_0}{\Delta p} \quad (8)$$

где η_0 – вязкость конденсата при данной температуре; Δp – шаг изменения давления в адсорбционном эксперименте. Для азота $\eta_0 = 0,21\text{ мПа с}$, а для метанола $\eta_0 = 0,597\text{ мПа с}$ [10].

Шаг изменения величины давления в адсорбционном эксперименте $\Delta p \sim 10^4\text{ Па}$, а характерное время изменения давления в опыте $\tau_y \sim 10^0\text{ с}$. Для рассматриваемых адсорбционных систем характерное время освобождения коры от капиллярного конденсата, рассчитанное по формуле (8) $\tau_0 \sim 10^{-6}\text{ с}$, что существенно меньше времени изменения давления в опыте $\tau_y \gg \tau_0$. Таким образом, предположения, положенные в основу при выводе уравнения (7) можно считать вполне оправданным.

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции-десорбции азота на кремнеземе марки Davisil

при $T=70$ К, а на рис.2 адсорбционная ветвь этой изотермы представлена в координатах уравнения ФХХ [1]:

$$V = \left(\frac{b}{-\ln x_a} \right)^\alpha \quad (9)$$

преобразованного к следующему виду:

$$\ln(-\ln x_a) = \ln b - \frac{1}{\alpha} \ln V \quad (10)$$

Из рис.2 видно, что полислоенная адсорбция проходит в интервале относительного

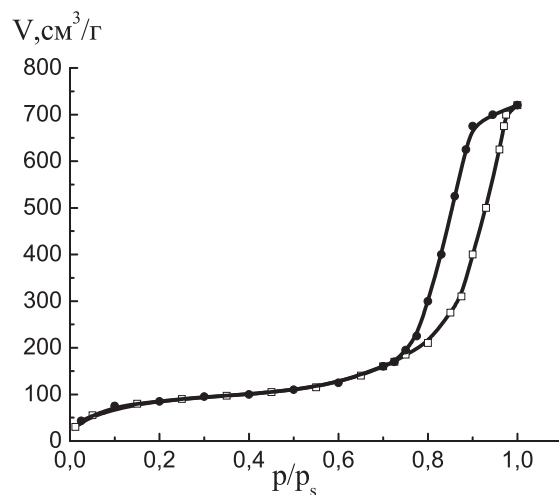


Рис.1. Изотерма адсорбции-десорбции азота на кремнеземе марки Davisil.
(□ – адсорбция, ● – десорбция)

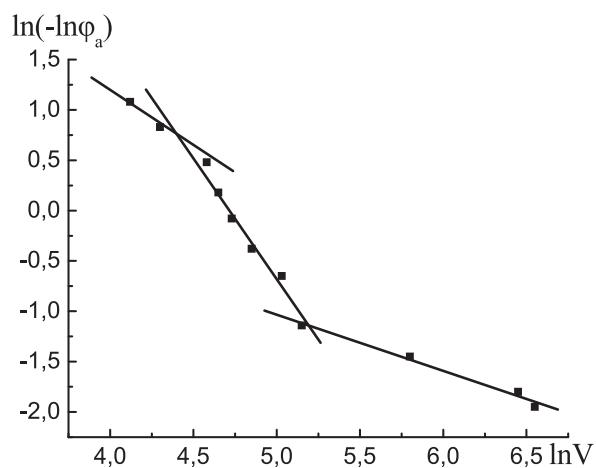


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота на кремнеземе марки Davisil
в координатах уравнения ФХХ.

Таблица 1

Результаты расчетов десорбционной ветви

Кремнезем Davisil + азот			Силикагель+метанол		
x_a	x_d		x_a	x_d	
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет
0,80	0,78	0,79	0,80	0,75	0,77
0,85	0,79	0,81	0,85	0,80	0,82
0,90	0,82	0,84	0,90	0,83	0,85
0,95	0,86	0,88	0,95	0,85	0,87

давления адсорбата в объемной фазе $0,3 \leq x \leq 0,7$. При $x > 0,7$ пленка адсорбата теряет устойчивость, и кора спонтанно заполняется конденсатом. Параметры уравнения (9), определенные по уравнению (10) в интервале $0,3 \leq x \leq 0,7$ равны $b=1,92$; $\alpha=0,485$; $V_m=71 \text{ см}^3/\text{г}$. С этими параметрами уравнение (9) описывает анализируемую изотерму адсорбции в интервале $0,3 \leq x \leq 0,7$ с максимальным отклонением $\pm 8,7\%$.

Аналогичный анализ, проведенный для изотермы адсорбции метанола [8], дал следующие значения параметров уравнения (9) $b=1,67$; $\alpha=0,43$; $V_m=77 \text{ ммоль/г}$. С этими параметрами уравнение (10) описывает рассматриваемую изотерму с максимальным относительным отклонением $\pm 9,3\%$. В таблице 1 представлено сравнение результатов расчета десорбционной ветви петли гистерезиса по уравнению (7) с экспериментальными данными. В уравнении (7) толщина пленки адсорбата рассчитывается как $t = V / V_m$.

Выводы

Таким образом, в качестве определяющего параметра при расчете величины относительного давления адсорбата в объемной фазе, соответствующего процессу десорбции из порового пространства адсорбентов корпускулярной структуры может быть выбрано равновесное состояние сферического мениска, формирующегося при завершении процесса адсорбции в случае применения модели цилиндрических пор. При этом условия отношения коэффициентов связности порового пространства будет величиной постоянной, приближенно равной единице. В такой модели рассчитанные величины относительного давления адсорбата в объемной фазе, соответствующего процессу десорбции, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Литература

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
2. Карнаухова А.П. Киселев А.В. К теории корпускулярной структуры адсорбентов. Капиллярная конденсация и сорбционный гистерезис в зазорах между правильно упакованными шарами. // Журн. физ. химии. - 1957. Т. 31. Вып. 12 С. 2635-2643.
3. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука (Сибирск. презид. РАН). 1999. - 469 с.
4. Кутаров В.В. Теория подобия процессов конденсации и испарения в открытых цилиндрических капиллярах. // Дисперсные системы. XXIV научная конференция стран СНГ 20-24 сентября 2010. - Одесса, Украина. С. 193-194.
5. Базаров И.П. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 1991. - 376 с.
6. Everett D.H. in "The Solid-Gas Interface" (ed. E.A. Flood), Dekker, New York, 1962. p. 1055-1067.

7. Kuchma O.V., Zub Yu.L., Dabrowski A. // Proceedings of the X Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications", September 26-30, 2006, Lviv-Uzhlyssa, Ukraine.–Part 1, P. 187-190.
8. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. - Киев: Наукова думка. 1982.-216с
9. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Гидродинамика. М.:Наука.1986.-735с.
10. Справочник химика т.1. – Ленинград – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. - 1071с.

В. В. Кутаров, Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко, О. І. Іоргов

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, НДІ фізики
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: v.kutarov@onu.edu.ua

РОЗРАХУНОК ГІЛКИ ДЕСОРБЦІЇ ПЕТЛІ ГІСТЕРЕЗИСУ ДЛЯ АДСОРБЕНТІВ КОРПУСКУЛЯРНОЇ БУДОВИ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ЦИЛІНДРОВИХ ПІР

Резюме

Запропоновано метод розрахунку десорбційної гілки петлі гістерезису для адсорбентів корпускулярної будови заснований на моделі циліндричних пір. Застосування рівняння перевірено шляхом порівняння розрахункових результатів за даними, визначених по експериментальним ізотермам, на прикладі двох адсорбційних систем з різними адсорбатами і адсорбатами.

Ключові слова: адсорбція, ізотерма, гістерезис, плівка адсорбату

V. V. Kutarov, R. M. Dlubovski, V. N. Shevchenko, A. I. Iorgov

I. I. Mechnikov Odessa National University, Physical Research Institute
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: v.kutarov@onu.edu.ua

CALCULATION OF DESORPTION BRANCH OF HYSTERESIS LOOP FOR THE ADSORBENTS OF CORPUSCULAR STRUCTURE ON THE BASIS OF MODEL OF CYLINDRICAL PORES

Summary

The method of calculation of desorption branch of hysteresis loop for the adsorbents of corpuscular structure is offered. The method is based on the model of cylindrical pores. Applicability of equation is tested by a way comparing of calculation results to information, certain on experimental isotherms, on the example of two adsorption systems with different adsorbents and adsorbates.

Keywords: adsorption, isotherm, hysteresis, film of adsorbate.