

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ.

Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы.

С целью выяснения природы центров и механизма радиационной адсорбции были сняты изотермы при температуре жидкого азота, комнатной температуре и 110⁰С манометрическим и масс – спектрометрическим методами. Установлено, что количество вещества, адсорбированное весовой или объемной единицей поглотителя, зависит от дозы, от температуры процесса и от концентрации поглощенного вещества в газовой смеси, соприкасающейся с поглотителем.

$$V = f(P, T, D) \quad (1)$$

Где V – количество вещества, адсорбированного объемной поглотителя, P-давления газа, D- доза, T- температура процесса адсорбции.

Вид изотермы радиационной адсорбции $V = f(C, S, P, T, D)$ зависит от природы адсорбата и адсорбента, температуры, давления и от величины дозы. Действие облучения проявляется в повышении не только количества адсорбированного газа, которое выявляется на изотермах радиационной адсорбции водорода, кислорода и воздуха облученными двуокиси кремния.

Имеющиеся исследования показывают, что с ростом температуры обработки двуокиси кремния от 200 до 500⁰С увеличивается поглощение кислорода и азота при – 196⁰С и 20⁰С. Повышение активности поверхности необлученного двуокиси кремния путем дегидратации его при высокой температуре, связано с образованием термических центров, однако за счет этих центров адсорбционная способность растет незначительно, тогда, как воздействие радиации увеличивает ее на 3-4 порядка, процесс десорбции газов с радиационных центров при высоких температурах идет гораздо медленнее, чем с термических. Величина радиационной адсорбции также зависит от температуры обработки двуокиси кремния, и кроме того от вида излучения. Так, поглощение водорода при высоко – частотном разряде уменьшается, а при γ - облучении увеличивается с ростом активирования.

Установлено, что γ - абсорбционная способность мелкопористого двуокиси кремния больше, а катодо – адсорбционная способность меньше, чем у крупнопористого двуокиси кремния при комнатной температуре. Результаты исследования показывают, что изотермы адсорбции газов линейны в области давлений 10⁻⁵-10¹ мм рт. ст. и подчиняются уравнению Лэнгмюра.

$$V = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (2)$$

где P- давление адсорбируемого вещества в газовой фазе, V- объем адсорбированного вещества при давлении P, V_m- объем адсорбированного вещества, при заполнении мономолекулярном слое, b- коэффициент, являющийся функцией температуры.

В наших опытах при малых давлениях можно пренебречь величиной bP в знаменателе (2) в связи, с чем получаем линейное уравнение Генри:

$$V = V_m bP$$

Адсорбция газа идет за счет сил Ван-дер-Ваальского взаимодействия. Следует отметить, что с известными ограничениями теория Лэнгмюра применима как физической, так и к химической адсорбции на двуокиси кремния.

Чтобы определить степень покрытия при адсорбции, необходимо знать число поверхностных атомов на единицу площади и общую площадь адсорбента. Число поверхностных атомов, приходящихся на единицу поверхности, можно рассчитывать

исходя из молекулярного веса, удельного веса, кристаллической структуры. Полная площадь обычно находится с помощью физической адсорбции. Измеряется количество газа, необходимое для образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента. Если известна площадь, занимаемая одной молекулой газа на адсорбенте, то полную легко рассчитать. При определении полной молекулы газа на адсорбенте обычно используют метод Бранауэра, Эммета и Теллера – метод БЭТ.

Несмотря на различные ограничения теории, метод БЭТ широко применяется для определения площади поверхности адсорбента. Чтобы оценить методом БЭТ, следовало бы использовать идеально плоскую поверхность с измеримой площадью. Это можно было бы сделать на поверхности жидкости или на однородной поверхности кристаллической грани. Однако в действительности очень трудно получить идеально плоскую поверхность, которая, кроме того, имела бы достаточно большую площадь, необходимую для вычисления высокой степени точности, поскольку количество адсорбированного газа определяется по разности его до и после адсорбции. Такие эксперименты проведены автором на двуокиси кремния и других адсорбентов.

Гравиметрический метод применен для снятия изотермы адсорбции с целью определения удельной поверхности. Определение величины адсорбции заключается в том, что изменяется и непрерывно записывается вес адсорбента в течение процесса адсорбции. Используются микровесы самых различных марок, наиболее распространены коромыслового типа, а также с пружинами из кварца и меднобериллиевых сплавов. Изменение веса адсорбента в процессе адсорбции устанавливается по величине отклонения коромысла весов или по растяжению пружины.

Кварцевые пружины до опыта калибруются и проверяются на подчинение закону Гука с помощью разновесов. Чувствительность применяемых пружин колеблется от 0,03 до 0,15 мг на одно деление катетометра КМ-6.

Исследуемые образцы весом 0,1 - 0,2 г помещались в стеклянные чашечки, подвешенные на нитях из стекла с ориентирами к откалиброванным спиральям, затем загружали в адсорбционные трубы установки. После этого начинали откачку форвакуумным масляным, а потом ртутным диффузионными насосами. Нижнюю часть адсорбционных труб, где находились чашечки с образцами в течении 5-6 часов, при откачке одновременно нагревали до 170-200⁰С с целью обезгаживания. Поправку на десорбции измеряли катетометром и затем учитывали. После откачки до 10⁻⁴-10⁻⁵мм рт.ст. образцы охлаждали до комнатной температуры, и адсорбцию измеряли при одной и той же температуре – обычно от 20 до 25⁰С из ампулы или емкости с адсорбтивом (метанолом) в установку впускали (из адсорбции) или отводили (при десорбции) небольшую порцию газа или пара. После установления адсорбционного равновесия замеряли линейное растяжение пружинных весов с помощью катетометра и определяли количество адсорбированного вещества. Равновесное давление адсорбтива в измерительной части установки находили по U – образному ртутному ионометру при помощи катетометра.

Поверхность двуокиси кремния определяли по адсорбции метанола при температуре 20-25⁰С, причем площадь для молекул считалось равной 25 А. Изотермы адсорбции снимались в интервале относительных давлений P/P_s – от 0,1 до 0,9 и воспроизводились с точностью 2-3%.

Изотермы хорошо описывались уравнением БЭТ, по которому рассчитывались величины удельной поверхности образцов. Этот показатель для двуокиси кремния замещения ионов водорода в поверхностных группах SiOH на катионы Ca⁺², Al⁺³, Fe⁺³ относительно уменьшается.

Удельная поверхность замещенного Ca⁺² – двуокиси кремния равнялась 320 м²/г, тогда как беспримесного двуокиси кремния - 600 м²/г.

Манометрическим методом сняты изотермы адсорбции простых газов в цельнопаяной стеклянной ампуле. Слева и справа расположены трубки с ампулами,

предварительно заполненными исследуемым газом при определенном давлении. Для измерения остаточного давления над адсорбентом снизу припаивается манометрическая лампа ЛТ-2 и отделяется от верхнего измерительного объема стеклянной перегородкой. В изогнутом отростке помещается стеклованный стальной блок или стеклянная палочка. В верхней части объема находятся термодарная и ионизационная манометрические лампы ЛТ-2 и ЛМ-2, предназначенные для измерения давления газа от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст.

Через стеклянную трубку с перетяжкой экспериментальная ячейка соединена с вакуумной установкой, свободные объемы с адсорбентом откачивают с прогревом до вакуума 10^{-3} - 10^{-6} мм рт.ст. и отпаивают. Соблюдая все необходимые условия обезгаживания стекла, удается получить в отпаянном приборе вакуум порядка 10^{-5} мм рт.ст. Бойком разбивают перегородку, отделяющую ампулу с газом, после чего устанавливается необходимое исходное давление газа, регистрируемое термодарной лампой ЛТ-2. Затем адсорбент приводится в соприкосновение с газом и по изменению давления в измеряемом объеме рассчитывается поглощенное количество газа. На таких же приборах после облучения снимались изотермы радиационной адсорбции. Датчики давления не позволяли снять изотермы в области Лэнгмюра и поэтому ограничилась областью Генри.

Литература

1. Ерматов С.Е. Радиационно-стимулированная адсорбция. / Под редакцией академика В.И.Специна/ - Алма-Ата, «Наука»,1973.
2. Кубо Р. Статистическая механика. Современный курс с задачами и решениями.- М: «Мир»
3. Ерматов С.Е. Очерки истории фото- и радиационной физико-химии твердых кристаллических веществ. Кемерово 2004.
4. Ерматов С.Е., Джаханова Б.Н. Радиационное повреждение твердых тел (учебное пособие) КазНПУ имени Абая. Алматы, 2007.
5. Ерматов С.Е., Джаханова Б.Н. Радиационное повреждение твердых тел (учебное пособие) КазНПУ имени Абая. Алматы, 2007.