

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. П. ЖДАНОВ

**К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ
ПО СОРБЦИОННЫМ ИЗОТЕРМАМ**

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 12 VI 1948)

Реальность явления гистерезиса сорбционной изотермы для сорбентов не слишком тонкопористых вряд ли в настоящее время может оспариваться со сколько-нибудь серьезными доводами.

Однако по вопросу о том, какая ветвь гистерезисной петли является истинно равновесной, до настоящего времени не существует единого мнения. Так, некоторые исследователи, исходя из предположения о неполном смачивании (1) или допуская возможность задержки в образовании мениска (2, 3), считают истинно равновесной десорбционную ветвь изотермы. Другие авторы (4, 5), наоборот, истинно равновесной считают сорбционную ветвь. Наконец, существует точка зрения (6), согласно которой истинно равновесная кривая должна лежать между сорбционной и десорбционной ветвями гистерезисной петли.

Для расчета структуры пористого сорбента выбор ветви является весьма существенным.

Как известно, для определения функции распределения пор по радиусам исходят из изотермы, применяя к ней уравнение Томсона

$$r = \frac{2\sigma V \cos \vartheta}{RT \ln(p_s/p)},$$

где r — радиус кривизны мениска, σ — поверхностное натяжение жидкого сорбата, V — его молярный объем, p — измеряемая равновесная упругость пара, p_s — упругость насыщающих паров сорбата при температуре опыта T , R — газовая постоянная, ϑ — краевой угол. При расчетах допускается полное смачивание ($\vartheta = 0$).

Коэн (7, 8), допуская наличие в структуре пористых сорбентов открытых с обоих концов капилляров, приходит к выводу, что в таких капиллярах конденсация пара происходит на цилиндрической пленке жидкости, образованной адсорбированным мономолекулярным слоем. Для случая открытых цилиндрических капилляров выведенное им уравнение имеет следующий вид:

$$p = p_s e^{-\sigma V / r RT}, \text{ или } r = \frac{\sigma V}{RT \ln(p_s/p)}, \quad (2)$$

где r — радиус открытого капилляра, уменьшенный на толщину моно-слоя. Обозначения других параметров те же, что в уравнении (1).

С точки зрения тех исследователей, которые истинно равновесной считают десорбционную ветвь изотермы, расчеты функции распределения пор по радиусам должны производиться по этой ветви; с проти-

воположной точки зрения расчеты по сорбционной ветви являются более обоснованными. Некоторые авторы (9, 10) для определения наиболее вероятных радиусов пор пользовались обеими ветвями гистерезисной петли. Коэн (8) предполагает, что конденсация пара в порах при прямом сорбционном процессе происходит в согласии с уравнением (2), тогда как опорожнение пор в процессе десорбции подчиняется уравнению (1).

Понятно, что график функции распределения пор по эффективным радиусам будет существенно отличным в зависимости от того, какое из уравнений, (1) или (2), используется при расчетах и к какой ветви изотермы применяется уравнение (1). Особенно большие расхождения получаются в величинах наиболее вероятных радиусов пор в случае

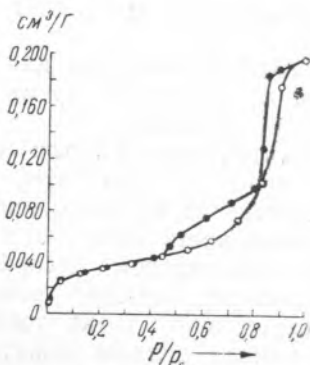


Рис. 1

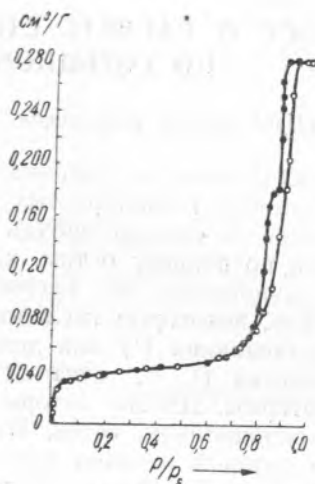


Рис. 2

расчетов функции распределения с использованием уравнения (1) для разных ветвей гистерезисной петли.

Хотя применение уравнения (1) к нисходящей ветви изотермы логически является более обоснованным и в большинстве случаев расчеты структуры производились по десорбционной ветви (3, 11, 12), никаких прямых доказательств невозможности использования для этих целей сорбционной ветви изотермы до настоящего времени приведено не было.

На рис. 1 и 2 изображены изотермы сорбции и десорбции этилового спирта на двух образцах пористых стекол, снятые нами при 15° С на установке типа весов Мак-Бэна. Изотерма рис. 1 относится к образцу, в порах которого была искусственно образована более тонкая вторичная структура. Изотерма рис. 2 относится к пластинке пористого стекла, состоящей из двух слоев с различным показателем преломления, отчетливо разграничивающихся визуально. В связи с особенностями получения этих образцов можно было ожидать, что их пористая структура в той или иной мере будет бидисперсной.

В отличие от ранее описанных в литературе изотерм для обычных пористых сорбентов типа силикагелей, у изотерм рис. 1 и 2 нисходящая ветвь не повторяет хода восходящей ветви и характеризуется наличием дополнительного перегиба. Уже из общего вида изотерм следует ожидать, что в этих случаях функция распределения пор по эффективным радиусам будет иметь совершенно различный вид в зависимости от того, по какой ветви изотермы будет производиться расчет этой функции.

На рис. 3 и 4 изображена функция распределения $du/dr = j(r)$, рассчитанная по той и другой ветви изотермы. Кривые рис. 3 относятся

к изотерме рис. 1, кривые рис. 4 — к изотерме рис. 2. Из кривых отчетливо видно, что бидисперсность структуры отражается кривой распределения только в том случае, когда расчеты производятся до десорбционной ветви изотермы с применением к ней уравнения (1). Кривые распределения, рассчитанные по сорбционной ветви изотермы, как по уравнению (1), так и по уравнению (2), не дают даже слабых намеков на наличие двух максимумов, столь отчетливо выраженных в первом случае.

Полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы следующим образом.

Следует допустить, что в общем случае пористая структура сорбентов образована комбинацией пор двух типов: закрытых с одного конца

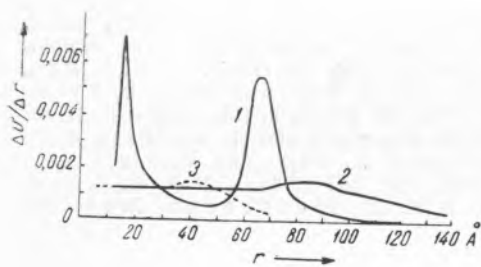


Рис. 3. 1 — по десорбционной ветви с применением уравнения (1); 2 — по сорбционной ветви с применением уравнения (1); 3 — по сорбционной ветви с применением уравнения (2)

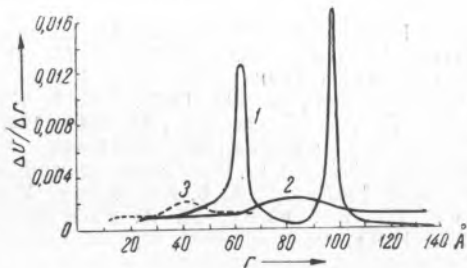


Рис. 4. 1 — по десорбционной ветви с применением уравнения (1); 2 — по сорбционной ветви с применением уравнения (1); 3 — по сорбционной ветви с применением уравнения (2)

и открытых с обоих концов. Тогда при прямом сорбционном процессе в порах первого типа возможно образование сферического мениска, и конденсация в них будет происходить в согласии с уравнением (1), в то время как в порах второго типа конденсация происходит в согласии с уравнением (2) на цилиндрическом мениске, образованном адсорбционной пленкой жидкого сорбата, покрывающей стенки открытых пор. В процессе сорбции при одном и том же p/p_s должна происходить конденсация пара одновременно в порах разных радиусов: в более широких закрытых порах и в более тонких открытых. Сорбционная ветвь гистерезисной петли описывает, следовательно, наложение двух существенно различных процессов конденсации, подчиняющихся разным законам. Поэтому кривые распределения, рассчитанные по сорбционной ветви гистерезисной петли, не могут передавать действительного распределения пор по радиусам, и даже явно выраженная бидисперсность структуры в некоторых случаях при этом может совершенно нивелироваться.

Десорбция из заполненных пор, независимо от их типа, должна подчиняться одному и тому же закону, передаваемому уравнением (1), так как в заполненных порах как того, так и другого типа будет существовать только сферический мениск.

Следовательно, действительная картина распределения пор по радиусам может быть выявлена только в том случае, если исходить при расчетах из уравнения Томсона, применяя его к десорбционной ветви изотермы, что с достаточной очевидностью следует из вышеприведенных экспериментальных данных. Понятно, что при этом остаются в силе и должны учитываться допущения и ограничения, с которыми это уравнение применимо в подобных случаях.

Повидимому, во многих случаях конфигурация гистерезисной петли может быть объяснена, исходя из допущения одновременного существо-

ВНИИ
ПЕРИОДИКА

вания в структуре сорбентов открытых и закрытых пор и различными соотношениями их объемов.

Что касается вопроса о равновесной ветви гистерезисной петли, то, поскольку эта петля является вполне воспроизводимой (^{5, 9, 10}) и, следовательно, каждой точке как сорбционной, так и десорбционной ветви отвечает определенное равновесное состояние системы, отдавать предпочтение какой-либо из ветвей, в этом смысле, нет никаких оснований.

Пользуюсь случаем выразить искреннюю благодарность акад. И. В. Гребенщикову за содействие и постоянный интерес к настоящей работе.

Государственный оптический
институт

Поступило
20 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Zsigmondy, *Z. anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911). ² A. G. Foster, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 645 (1932). ³ М. М. Дубинин, *Физико-химические основы сорбционной техники*. 1935. ⁴ P. Kudelka, *Koll. Z.*, **55**, 129 (1931). ⁵ K. S. Rao, *J. Phys. Chem.*, **45**, 500 (1941). ⁶ S. S. Kistler, E. A. Fischer and I. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1909 (1943). ⁷ L. H. Kohan, *ibid.*, **60**, 433 (1938). ⁸ L. H. Kohan, *ibid.*, **66**, 98 (1944). ⁹ P. H. Emmett and T. de-Witt, *ibid.*, **65**, 1253 (1943). ¹⁰ P. H. Emmett and M. Cines, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **51**, 1248 (1947). ¹¹ А. В. Киселев, *Усп. хим.*, **14**, 367 (1945). ¹² А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова, *ЖФХ*, **21**, 1223 (1947).