## Дәріс 4.

## Адсорбциялық процестерді зерттеу әдістері.

**Дәрістің жоспары:**

1 Зерттеу әдістерінің жіктелуі

2 Газ фазасынан адсорбцияны зерттеу әдістері

3 Ерітіндіден адсорбция және кинетикалық зерттеулер

4 Термодинамикалық, калориметриялық және спектроскопиялық әдістер

Адсорбциялық процестерді зерттеудің мақсаты — адсорбенттің сиымдылығын, адсорбция жылдамдығын, байланыс энергиясын және механизмін анықтау. Әдіс адсорбтивтің фазасына (газ немесе ерітінді) және қажетті ақпаратқа байланысты таңдалады. Тәжірибе алдында үлгіні әдетте вакуумда немесе инертті газ ағынында қыздырып, бетінен ылғал мен адсорбцияланған газдарды кетіреді (газсыздандыру, degassing). Бұл кезең нәтиженің дұрыстығына тікелей әсер етеді.

### 1 Зерттеу әдістерінің жіктелуі

Өлшенетін шамаға қарай әдістерді төрт топқа бөлуге болады: (а) тепе-теңдікті зерттеу әдістері, яғни изотерма алу; (б) кинетикалық әдістер; (в) энергетикалық әдістер (калориметрия, температуралық бағдарламаланған десорбция); (г) адсорбенттің құрылымы мен бет химиясын зерттейтін құрылымдық және спектроскопиялық әдістер. Негізгі әдістер 4.1-кестеде берілген.

**Кесте 4.1 – Адсорбцияны зерттеудің негізгі әдістері**

| Әдіс | Не өлшенеді | Ерекшелігі / шектеуі |
|---|---|---|
| Көлемдік (манометрлік) | Газ қысымы, одан адсорбция мөлшері | Стандартты әдіс, өлі көлемді калибрлеу қажет |
| Гравиметрлік | Үлгі массасының өзгерісі | Кинетика мен бу адсорбциясына ыңғайлы, кері көтерілу түзетуі қажет |
| Ерітіндіден адсорбция (batch) | Тепе-теңдік концентрация Ce | Қарапайым, уақыт пен pH әсері тексерілуі тиіс |
| Динамикалық (баған) | Өтіп кету қисығы | Өндірістік жағдайға жақын |
| Калориметрия | Адсорбция жылуы | Байланыс энергиясы туралы тікелей мәлімет береді |
| Температуралық бағдарламаланған десорбция | Десорбция шыңының температурасы | Байланыс күші мен орталықтар түрін бағалайды |
| ИК, РФС, Раман, СЭМ/ТЭМ | Бет химиясы, морфология | Адсорбция механизмін түсіндіруге көмектеседі |

## 2 Газ фазасынан адсорбцияны зерттеу әдістері

Көлемдік (манометрлік) әдісте калибрленген көлемнен белгілі мөлшерде газ тұрақты температурадағы үлгі ұяшығына жіберіледі. Тепе-теңдік орнағаннан кейін қысым өлшенеді. Адсорбцияланған газ мөлшері енгізілген мөлшер мен газ фазасында қалған мөлшердің айырмасына тең:

$$n_a = n_d - p_e\, V_f / (Z\, R\, T) \qquad (1)$$

Мұндағы na — адсорбцияланған зат мөлшері, nd — енгізілген зат мөлшері, pe — тепе-теңдік қысым, Vf — адсорбент алмаған бос (өлі) көлем, Z — газдың сығылу коэффициенті (идеал газға жақын жағдайда $Z \approx 1$). Өлі көлемді әдетте гелиймен калибрлейді, себебі гелий адсорбцияланбайды деп есептеледі. Изотерма газды бөлшектеп енгізу арқылы нүкте-нүктемен алынады.

Гравиметрлік әдісте адсорбент микротаразыда орналасады және массаның өзгерісі тікелей өлшенеді. Газдың кері көтеруші күші (Архимед күші) әсерінен массаның көрінетін өзгерісі Δm нақты адсорбцияланған массадан кем болады, сондықтан түзету енгізіледі:

$$m_a = \Delta m + \rho_g\, V_s \qquad (2)$$

Мұндағы ma — адсорбцияланған масса, Δm — өлшенген масса өзгерісі, ρg — газдың тығыздығы, Vs — ығыстырылған көлем (үлгі, адсорбцияланған фаза және ілгіштің көлемі). Түзету жоғары қысымда маңызды. Гравиметрия кинетикалық қисықты үздіксіз жазуға және бу адсорбциясын зерттеуге ыңғайлы.

Динамикалық әдісте адсорбент қабаты арқылы газ ағыны өткізіледі, шығысындағы концентрация детектормен бақыланады (фронтальды талдау, хроматография). Бұл әдіс адсорбентті өндірістік жағдайға жақын сынауға мүмкіндік береді.

## 3 Ерітіндіден адсорбция және кинетикалық зерттеулер

Ерітіндіден адсорбцияны зерттеудің ең көп қолданылатын әдісі — периодтық (batch) әдіс. Адсорбенттің белгілі массасы белгілі бастапқы концентрациялы ерітіндімен тұрақты температурада шайқалады. Тепе-теңдіктен кейін фазалар сүзгімен немесе центрифугамен бөлінеді, ерітіндінің концентрациясы Ce анықталады. Сандық анықтау үшін көбіне УК-көрінетін спектрофотометрия қолданылады. Бұл әдіс Бугер–Ламберт–Бер заңына негізделген:

$$A = \varepsilon\, l\, c \qquad (3)$$

Мұндағы A — оптикалық тығыздық, ε — молярлық жұтылу коэффициенті, l — кюветаның қалыңдығы, c — концентрация. Адсорбция мөлшері $q = (C0 - Ce)V/m$ формуласымен есептеледі (1-дәріс). Нәтижеге адсорбент мөлшері, ерітіндінің pH

мәні, иондық күш, температура және жанасу уақыты әсер етеді, сондықтан әр параметрдің әсері бөлек зерттеледі.

Кинетикалық зерттеуде адсорбция мөлшерін q уақытқа t тәуелді өлшейді. Кинетикалық қисықты сипаттау үшін үш модель жиі қолданылады. Жалған бірінші ретті (Лагергрен) модельдің сызықтық түрі:

$$ln\ (q_e - q) = ln\ q_e - k_1\ t \qquad (4)$$

Жалған екінші ретті (Хо–Маккей) модельдің сызықтық түрі:

$$t / q = 1 / (k_2\ q_e^2) + t / q_e \qquad (5)$$

Мұндағы qe — тепе-теңдік кезіндегі адсорбция мөлшері, q — t уақытындағы мөлшер, k1 және k2 — жылдамдық тұрақтылары. Бөлшек ішіндегі диффузияны Вебер–Моррис моделі сипаттайды:

$$q = k_{id}\ t^{1/2} + C \qquad (6)$$

Мұндағы kid — диффузия тұрақтысы, C — шекаралық қабат әсерін көрсететін тұрақты. q мен t^(1/2) арасындағы түзу координата басынан өтсе, бөлшек ішіндегі диффузия жылдамдықты шектейтін негізгі кезең болады. Модельдің сәйкестігі тек корреляция коэффициентімен емес, есептелген qe мен тәжірибелік qe-нің жақындығымен де бағаланады.

Баған әдісінде ерітінді немесе газ адсорбент қабаты арқылы өтеді, шығыстағы концентрация C уақыт бойы өлшенеді (өтіп кету қисығы). Адсорбенттің сиымдылығы қисықтың интегралы арқылы табылады:

$$q = (Q\ C_0 / m) \int_0^t (1 - C / C_0)\ dt \qquad (7)$$

Мұндағы Q — ағын жылдамдығы, C0 — кіріс концентрациясы, C — шығыс концентрациясы, m — адсорбент массасы. Бұл әдіс қорғаныш сүзгілері мен тазарту қондырғыларын жобалауда қолданылады.

## 4 Термодинамикалық, калориметриялық және спектроскопиялық әдістер

Әртүрлі температурада алынған изотермалардан адсорбцияның термодинамикалық параметрлері анықталады. Тепе-теңдік тұрақтысы K мен температура арасындағы байланыс Вант-Гофф теңдеуімен беріледі:

$$ln\ K = \Delta S / R - \Delta H / (R\ T) \qquad (8)$$

ln K мен 1/T координатасында түзу сызық құрылады: көлбеуінен ΔH, кесіндісінен ΔS табылады. Гиббс энергиясы ΔG = −RT ln K формуласымен есептеледі. ΔH < 0 болса адсорбция экзотермиялық, ΔG < 0 болса процесс өздігінен жүреді.

Калориметрия адсорбция жылуын тікелей өлшейді. Дифференциалды жылу qdiff мен изостерлі жылу qst арасында идеал газ үшін мынадай байланыс бар:

$$q_{st} = q_{diff} + R\,T \qquad (9)$$

Температуралық бағдарламаланған десорбцияда (TPD) адсорбцияланған үлгіні тұрақты жылдамдықпен қыздырып, десорбцияланатын газдың мөлшерін өлшейді. Бірінші ретті десорбция үшін шың температурасы Tp бойынша активтендіру энергиясын Редхед теңдеуімен бағалауға болады:

$$E_d \approx R\,T_p\,[\,\ln(\nu\,T_p/\beta) - 3{,}64\,] \qquad (10)$$

Мұндағы Ed — десорбцияның активтендіру энергиясы, ν — жиіліктік көбейткіш (әдетте $10^{13}$ $с^{-1}$ деп алынады), β — қыздыру жылдамдығы. Бұл жуық бағалау, ν мәні болжам болғандықтан, нәтиже шамамен беріледі.

Спектроскопиялық және құрылымдық әдістер адсорбция механизмін түсіндіреді. Инфрақызыл (ИК) спектроскопия бетінің функционалды топтарын және адсорбцияланған молекулалардың байланыс түрін анықтайды. Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (РФС) беттің элементтік құрамын және тотығу күйін береді. Раман спектроскопиясы көміртекті материалдарда D және G жолақтарының қатынасы ID/IG арқылы құрылымдық ақау дәрежесін бағалауға мүмкіндік береді. Сканерлеуші және трансмиссиялық электрондық микроскопия (СЭМ, ТЭМ) бөлшек морфологиясын көрсетеді. Көміртекті адсорбенттердегі қышқылдық оттекті топтардың мөлшерін Беме титрлеуі арқылы анықтайды.

**Дәрісті бекіту сұрақтары:**

1. Көлемдік және гравиметрлік әдістердің айырмашылығы қандай?
2. Өлі көлем деген не және оны қалай анықтайды?
3. Периодтық (batch) әдіс бойынша адсорбция мөлшері қалай есептеледі?
4. Жалған бірінші және екінші ретті кинетикалық модельдердің сызықтық түрін жазыңыз.
5. Вант-Гофф теңдеуі арқылы қандай термодинамикалық параметрлер анықталады?
6. TPD әдісінің мәні неде?

**Әдебиеттер:**

1. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Oxford: Academic Press, 2014.

2. Lagergren S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe // Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, Bd. 24, No. 4, S. 1–39.

3. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry, 1999, Vol. 34, P. 451–465.

4. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, 1963, Vol. 89, P. 31–60.

5. Redhead P.A. Thermal desorption of gases // Vacuum, 1962, Vol. 12, P. 203–211.

6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.