

*А. Г. Гвоздев, Н. П. Дивин, В. А. Евдокимова,
Л. П. Карацуба, С. В. Ланкин*

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПОРИСТЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ МИКРОКАЛОРИМЕТРА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» (грант № 2.1.1/3847)

*С использованием метода кондуктивной микрокалориметрии произведено количественное измерение тепловыделения в процессе адсорбции молекул *n*-гексана и 3,4-бензпирена в *n*-гексане клиноптилолитом, его разделение на составляющие, обусловленные адсорбцией на поверхности и в пористых структурах объема. Показано, что величина объемной адсорбции *n*-гексана и 3,4-бензпирена в 2,5 раза больше поверхностной, так что молекулы *n*-гексана адсорбируются значительно больше на внутренних поверхностях образцов клиноптилолита.*

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, микрокалориметрия, клиноптилолит, *n*-гексан, 3,4-бензпирен.

A. Gvozdev, N. Divin, V. Evdokimova, L. Karatsuba, S. Lankin

THE RESEARCH OF POROUS MATTER ABSORPTION BY MEANS OF MICROCALORIMETER

*The quantitative measurements of heat release during the absorption of *n*-hexane and 3,4- benzpyrene molecules in *n*-hexane klinoptilolite were produced with use of conductive microcalorimetry, and its division into components provided by absorption on the surface and in porous structures was made. It is shown that the volume absorption value for *n*-hexane and 3,4-benzpyrene is two and a half times higher than the surface absorption value, so that *n*-hexane molecules are absorbed more intensively on the inner surfaces of klinoptilolite samples.*

Keyword: adsorption, desorption, microcalorimetry, *n*-hexane, 3,4- benzpyrene, klinoptilolite.

Методика калориметрических измерений адсорбции

В результате экспериментальных исследований адсорбции и десорбции молекул 3,4-бензпирена различными пористыми материалами было выяснено, что все исследуемые адсорбенты (цеолиты, полевой шпат, мезопористые материалы) активно адсорбируют молекулы ПАУ из *n*-гексановых растворов [2]. При объяснении результатов исследований было высказано предположение о том, что молекулы 3,4-бензпирена могут адсорбироваться как на межкристаллических внешних поверхностях исследуемых адсорбентов, так и на внутренних поверхностях пор и каналов, пронизывающих объемы кристаллов во всех направлениях. Это предположение не вызывает никаких сомнений для объяснения

адсорбции на образцах мезопористых веществ, так как входные окна пор (27, 40 и 51 Å) больше размеров молекул 3,4-бензпирена ($3 \times 12 \text{ Å}$), что позволяет им свободно заходить во внутренние каналы и адсорбироваться на стенках этих каналов.

В случае, когда адсорбентом являются поликристаллические образцы клиноптилолита с характерными для них размерами входных окон 8-10 Å, вопрос о возможности проникновения молекул 3,4-бензпирена во внутренние каналы остается дискуссионным.

Полагая, что процесс адсорбции какого-либо вещества поверхностью пористого материала и его каналами протекает одновременно, но с разной скоростью, можно измерить тепловой выход, сопровождающий адсорбцию, с помощью микрокалориметра и разложить энергию тепловыделения на составляющие, если таковые будут иметь место. Для этого необходимо выполнение следующих условий.

1. Площадь внешней поверхности пористого материала должна быть сопоставима с суммарной поверхностью внутренних каналов.

2. Постоянная времени микрокалориметра должна быть достаточно мала (по нашим оценкам, $\leq 0,01$ с).

В нашей работе первое условие было достигнуто путем тщательного измельчения образцов клиноптилолита в агатовой ступке, а второе — применением кондуктивного микрокалориметра оригинальной конструкции на основе анизотропных термоэлементов (АТЭ) из висмута маркировки Ви-0000 [1] (рис. 1).

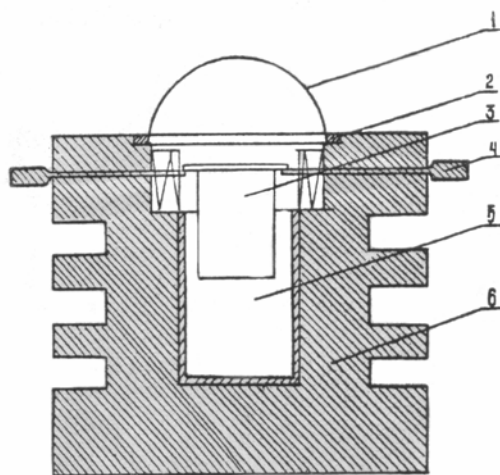


Рис. 1. Микрокалориметр для исследования тепловых процессов цеолитов:

- 1 — стеклянный колпак; 2 — уплотнительное кольцо;
3 — контейнер с исследуемым порошком; 4 — спусковое устройство;
5 — реакционная камера, обклеенная батареями из АТЭ; 6 — радиатор

Контейнер для исследуемого вещества 3 представляет собой тонкостенный алюминиевый стаканчик диаметром 5 мм и высотой 6 мм. По всей поверхности контейнера проделаны отверстия диаметром 0,6 мм, через которые происходит взаимодействие исследуемого вещества (цеолита) с растворителем, находящемся в реакционной камере 5.

Для кондуктивного микрокалориметра на АТЭ мгновенное значение выходной э.д.с. ε пропорционально мгновенной мощности теплового потока P через стенки реакционной камеры:

$$\varepsilon = S_0 P, \quad (1)$$

где S_0 — вольт-ваттная чувствительность микрокалориметра, определяемая экспериментом по Джоулеву теплу.

В настоящем исследовании измерялось S_0^* , которое условно можно назвать эффективной вольт-ваттной чувствительностью, так как это значение определялось в условиях, максимально приближенных к эксперименту, то есть с учетом потерь Джоулева тепла через открытую стенку реакционной камеры. На практике это осуществлялось путем подмены контейнера для исследуемого вещества нагревателем с аналогичной геометрией. Подводимая микрокалориметру мощность измерялась методом вольтметра-амперметра по четырехзондовой схеме. В нашем исследовании $S_0^* = 12$ мВ/Вт.

По известному значению S_0^* количество теплоты, выделяемой в реакционной камере за временной интервал от t_1 до t_2 , можно найти путем интегрирования мгновенной мощности:

$$Q = \frac{1}{S_0^*} \int_{t_1}^{t_2} \varepsilon dt \quad (2)$$

Выходное значение ε микрокалориметра регистрировалось через специальный разъем с помощью самопишущего потенциометра Н308 на максимальной скорости временной развертки.

В качестве исходного материала нами использовались обезвоженные поликристаллические образцы клиноптилолита с размером фракции $\leq 0,25$ мм.

Перед экспериментом цеолит перетирался в агатовой ступке в порошок и обезвоживался в печи при температуре 400 °С в течение двух часов, а затем охлаждался в эксикаторе под слоем силикагеля до комнатной температуры. Непосредственно перед измерением цеолит плотно загружался в измерительный контейнер, взвешивался на аналитических весах и спускался с помощью спускового механизма в реакционную камеру микрокалориметра, в которую перед самым спуском с помощью дозатора наливался растворитель.

На рис. 2 приведена баллистическая кривая, относящаяся к адсорбции н-гексана на клиноптилолите, на которой хорошо видно, что с момента времени 12 с тепловой поток принимает отрицательные значения и стремится к некоторой постоянной величине. Очевидно, этот участок соответствует теплу, уносимому за счет испарения н-гексана. Запись кривой адсорбции на самописце гладкая (аналоговая). Для компьютерной обработки записи на баллистическую кривую нанесены точки для расчетов.

Если исходить из того, что полученная баллистическая кривая есть отражение суперпозиции трех процессов — поверхностной адсорбции, адсорбции порами (каналами) клиноптилолита и испарения н-гексана, — то возникают определенные трудности в разложении представленной кривой, так как одна из составляющих теплового потока (испарение) имеет отрицательный знак. Постановка эксперимента, в котором испарение сводилось бы к систематической

погрешности с последующим исключением путем смещения начала отсчета, не представляется возможным, так как это повлекло бы введение новой поправки на тепловой поток из-за разности температур исходного растворителя и цеолита.

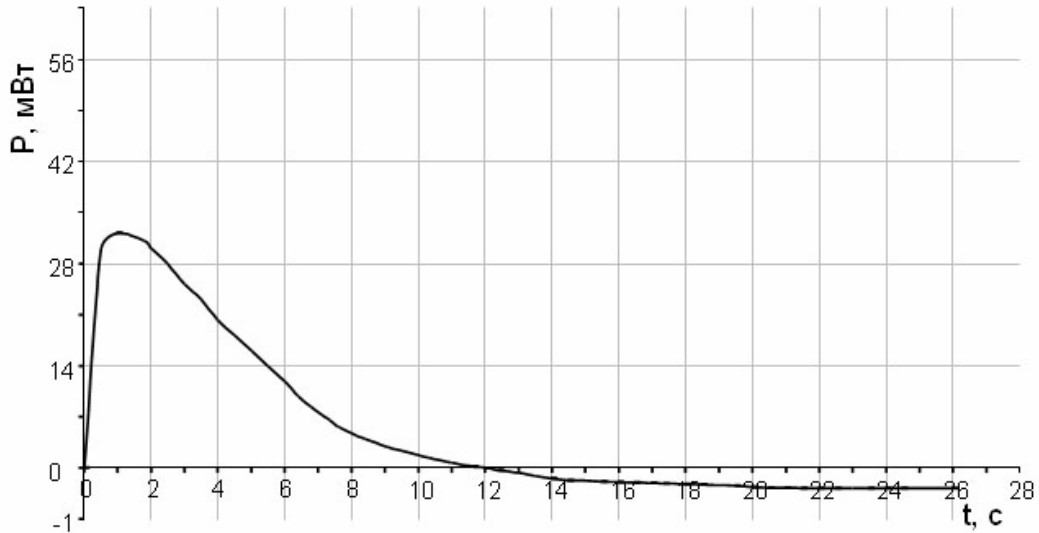


Рис. 2. Баллистическая кривая адсорбции н-гексана на клиноптилолите

Поэтому возникла необходимость проведения дополнительного эксперимента с подменой цеолита истолченным молибденовым стеклом того же размера зерна и объема для исключения положительных тепловых потоков, обусловленных адсорбцией.

На рис. 3 представлена баллистическая кривая, соответствующая испарению н-гексана на стекле, которую с достаточно большой уверенностью можно считать идентичной испарению н-гексана на клиноптилолите.

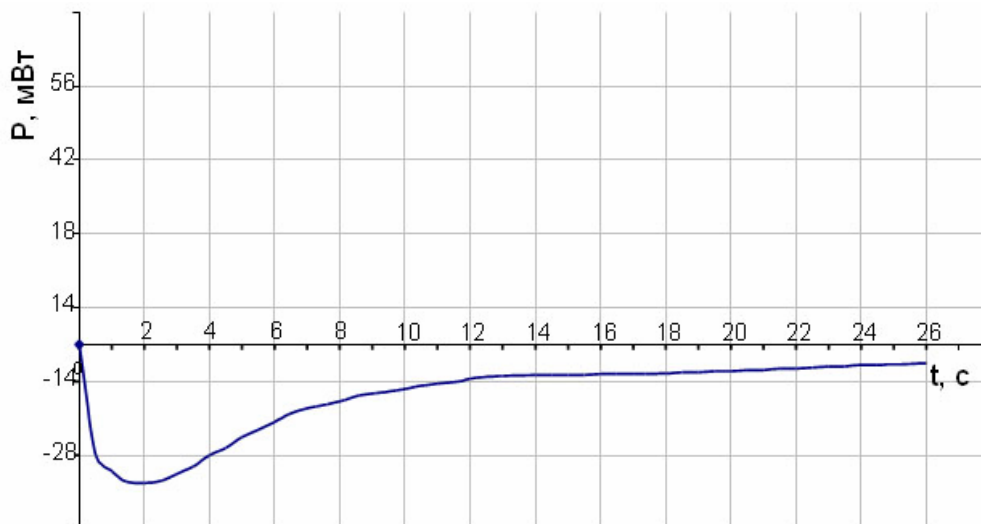


Рис. 3. Баллистическая кривая испарения н-гексана на стекле

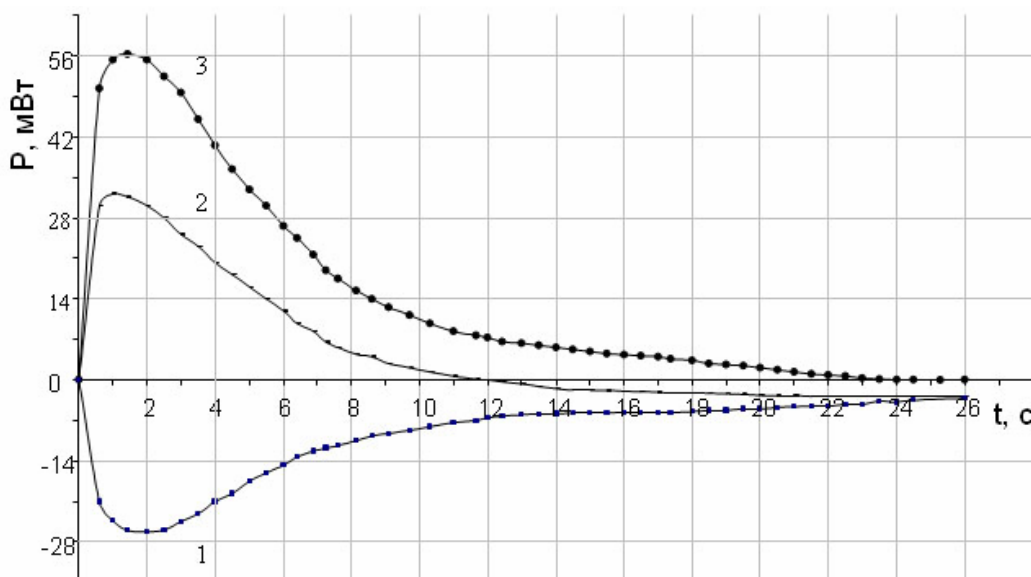


Рис. 4. Баллистические кривые:
 1 — соответствующая испарению, 2 — исходная,
 3 — исходная с поправкой на испарение

Сделанное утверждение об идентичности баллистической кривой испарения н-гексана на стекле испарению на клиноптилолите основывается на том факте, что баллистические кривые на рис. 2 и 3 выходят на одно и то же постоянное значение теплового потока за одинаковое время от начала отсчета. На рис. 4 показаны исходная баллистическая кривая 2, кривая 1, соответствующая испарению, и исходная кривая с поправкой на испарение 3.

Влияние адсорбированных молекул 3,4-бензпирена на общую, поверхностную и объемную адсорбцию клиноптилолита

При исследовании теплот адсорбции н-гексана на поликристаллических образцах клиноптилолита были получены баллистические кривые, аналогичные, представленной на рис. 5, восходящие и нисходящие участки которой относятся к переходным тепловым процессам и описываются уравнением Тиана [3].

Восходящий участок баллистической кривой соответствует мощному тепловому выбросу на начальной стадии контакта внешней поверхности клиноптилолита и н-гексана в очень ограниченном временном интервале ($< 0,5$ с), что не позволяет провести его анализ с какой-нибудь приемлемой надежностью. Поэтому мы ограничились в основном анализом ниспадающего участка путем сведения к линейной зависимости.

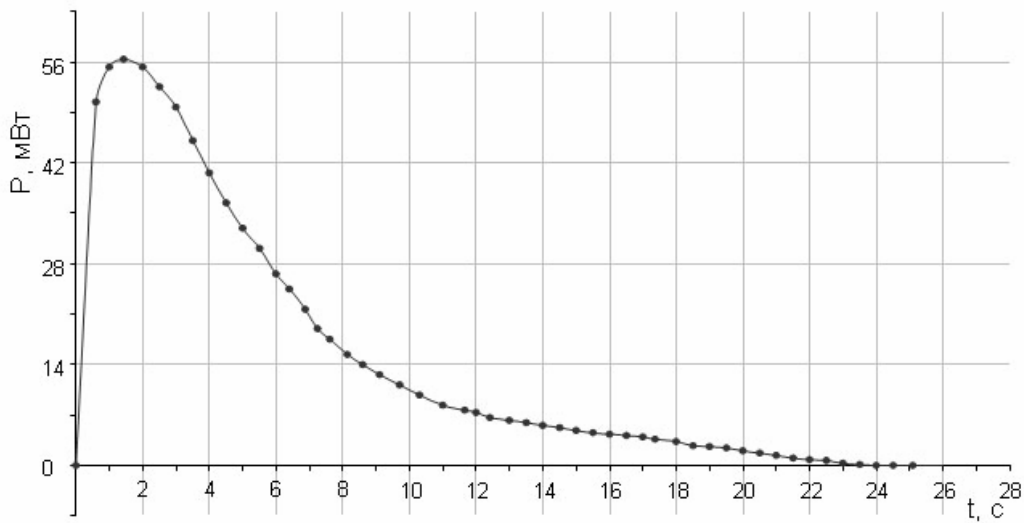


Рис. 5. Баллистическая кривая адсорбции н-гексана на клиноптилолите

На рис. 6 представлена временная зависимость $\ln P(t)$ (значения приведены в относительных единицах), где виден характерный излом с момента времени, начиная с 10,5 с, что свидетельствует о наличии двух экспоненциальных тепловых процессов. Пунктирной линией 2 обозначена экстраполяция более медленного теплового процесса, которой мы связываем с проникновением н-гексана в каналы клиноптилолита.

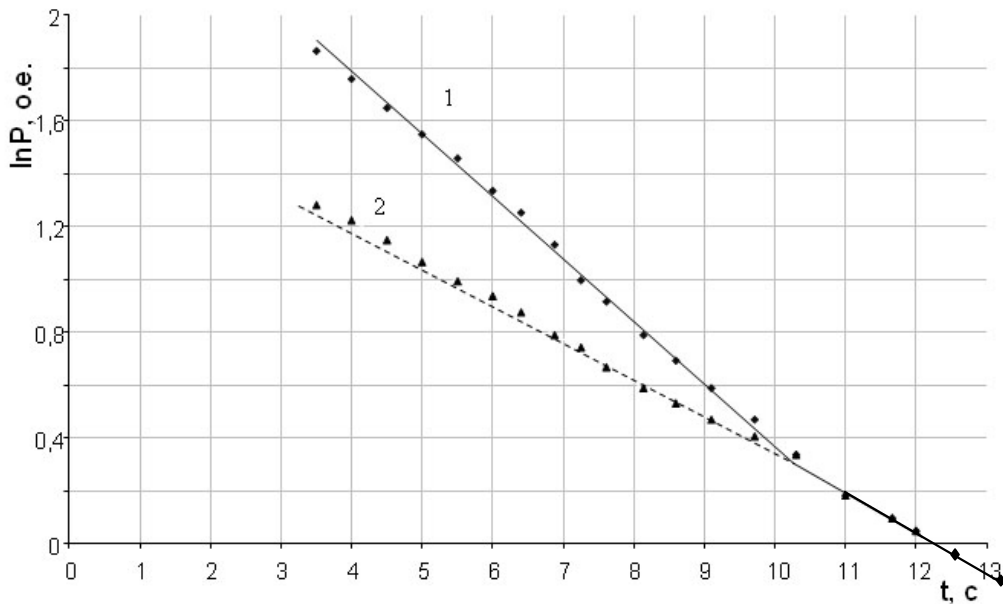


Рис. 6. Временная зависимости $\ln P(t)$: 1 — общий процесс, 2 — объемный эффект

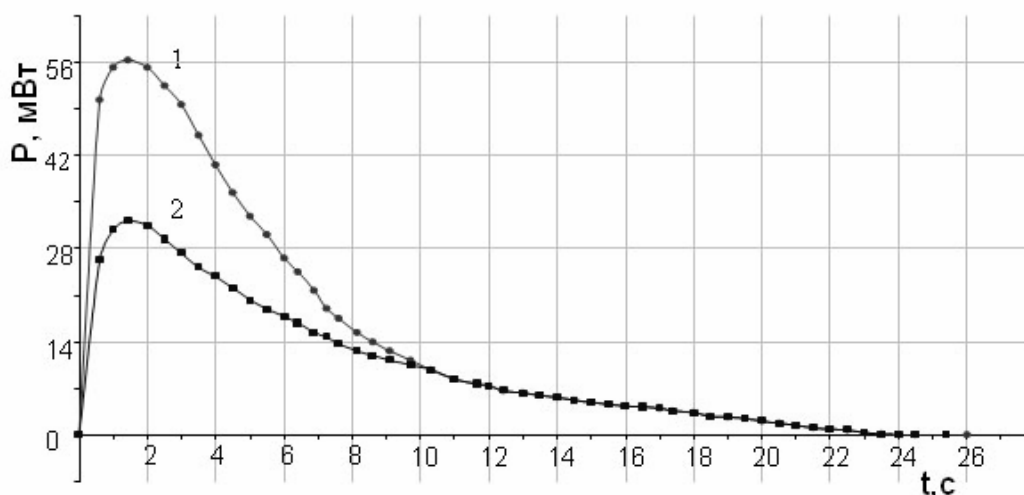


Рис. 7. Баллистическая кривая адсорбции н-гексана на клиноптилолите:
1 — общий процесс, 2 — объемный эффект

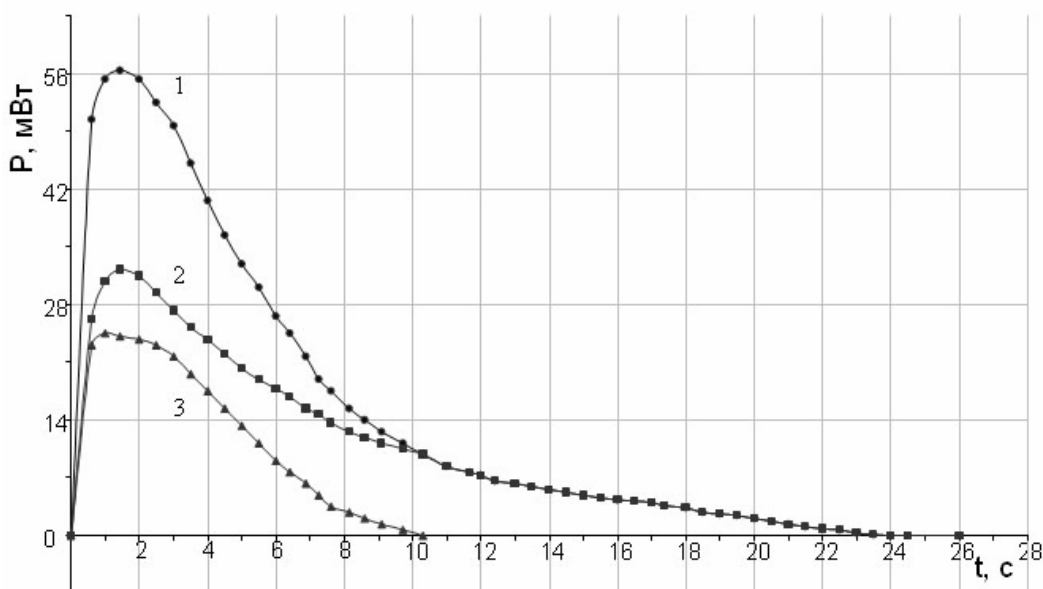


Рис. 8. Баллистические кривые адсорбции н-гексана на клиноптилолите:
1 — общий процесс, 2 — объемный эффект, 3 — поверхностный эффект

На рис. 7 показана реконструкция баллистической кривой, относящейся к тепловыделению за счет адсорбции н-гексана на внутренних полостях каналов клиноптилолита (кривая 2). Баллистическая кривая 2 восстановлена по точкам из линейной зависимости $\ln P(t)$ (рис. 6).

Путем вычитания мгновенных значений $P(t)$ объемного эффекта из общего была построена кривая мощности тепловыделения, соответствующая поверхностной составляющей адсорбции 8 (кривая 3).

Полученные с помощью самописца кривые $P(t)$ дают сведения о тепловыделении процесса адсорбции во времени, а их площади, опирающиеся на ось времени, как показывает теория [3], соответствуют количеству теплоты, выде-

лившейся за определенный интервал времени. Расчет площади под кривой производился методом численного интегрирования. Аналогичным способом были получены сведения по адсорбции н-гексана и молекул 3,4-бнзпирена в н-гексановых растворах на клиноптилолите, баллистические кривые которых приведены на рис. 9. С помощью полученных данных были найдены отношения объемной и поверхностной адсорбции к общей адсорбции. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Весовые значения площадей контуров различных видов адсорбции н-гексана, 3,4-бензпирена в н-гексановых растворах на клиноптилолите

Адсорбат	Отношение объемной адсорбции к общей, %	Отношение поверхностной адсорбции к общей, %
н-гексан	72,72	33,21
3,4-б/п и н-гексан	71,25	26,00

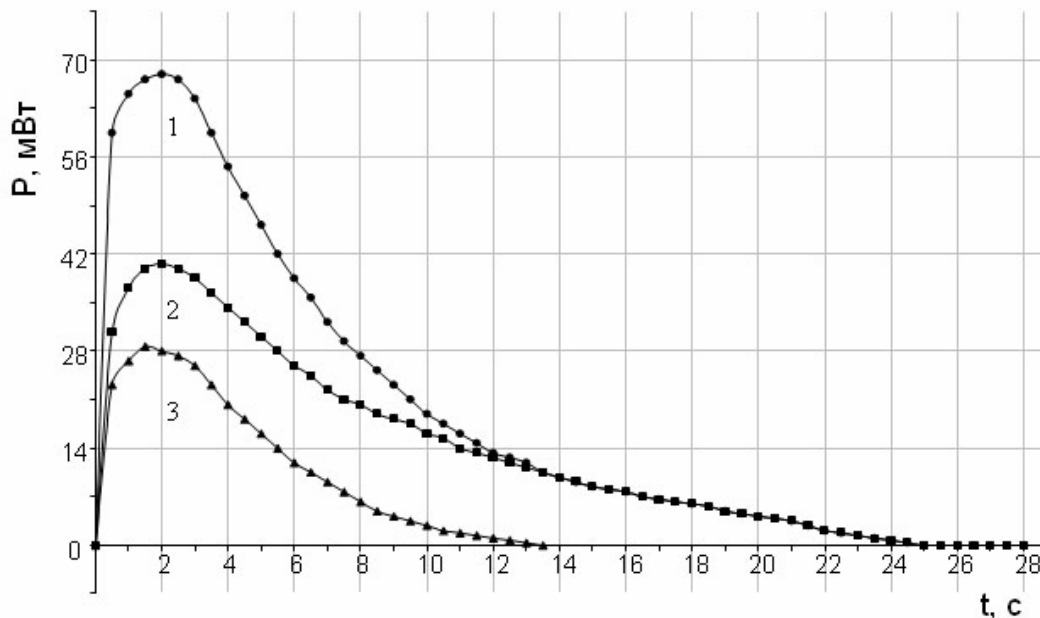


Рис. 9. Баллистические кривые адсорбции 3,4-бензпирена и н-гексана на клиноптилолите: 1 — общий процесс, 2 — объемный эффект, 3 — поверхностный эффект

Анализируя данные табл. 1, можно утверждать, что для полученной в исследовании степени измельчения цеолита объемная адсорбция н-гексана (72,72%) больше поверхностной (33,21%). Присутствие молекул 3,4-бензпирена в растворе н-гексана приводит к увеличению общей и объемной адсорбции в 1,4 раза, при этом поверхностная составляющая адсорбции возрастает незначительно (в 1,1 раза). Результаты объясняются тем, что молекулы адсорбата свободно проникают через входные окна вовнутрь каналов (пор) и адсорбируются на их внутренних поверхностях [2].

Для лучшей иллюстрации оценки составляющих адсорбции экспериментальные данные табл. 1 приведены в виде гистограмм (1,2 на рис. 10), по оси ординат которых отложены значения количества теплоты Q в условных едини-

цах (у.е.). Здесь a , b , v относятся к общей, объемной и поверхностной адсорбции соответственно. Гистограмма 1 представляет адсорбцию раствора н-гексана, а 2 — адсорбцию молекул 3,4-бензпирена в н-гексане на клиноптилолите. Хорошо видно, что отношение объемной составляющей к общей адсорбции составляет 71,25–72,72%, т. е. процесс адсорбции протекает преимущественно за счет объемной составляющей.

Метод измерения площадей контуров зависимостей $P(t)$ взвешиванием довольно грубый. Определенная нами относительная ошибка этого метода лежит в пределах от 2,8 до 5,9 %.

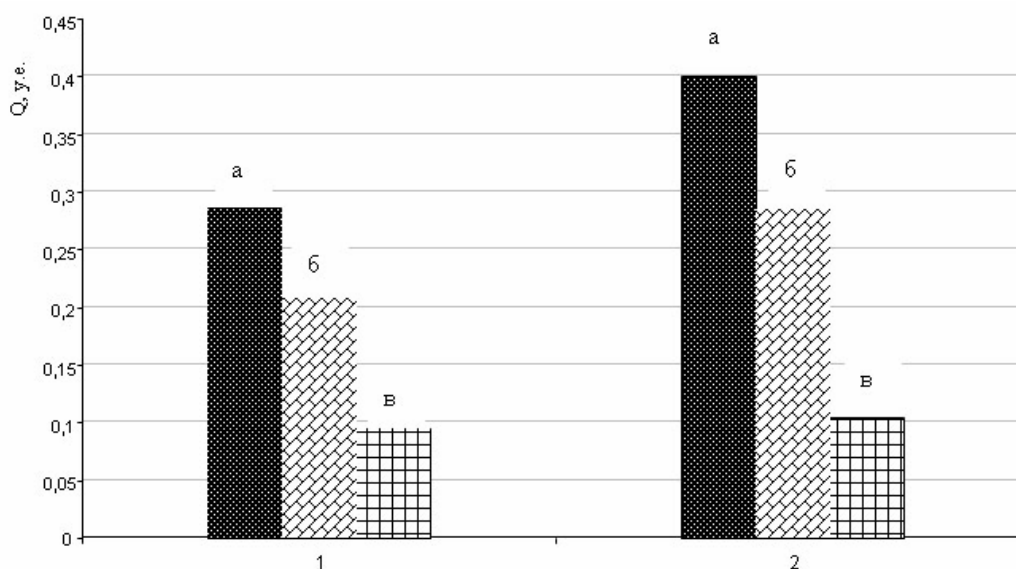


Рис. 10. Сравнительные гистограммы общей (а), объемной (б) и поверхностной (в) адсорбции:

1 — н-гексан на клиноптилолите, 2 — 3,4-бензпирена и н-гексан на клиноптилолите

Подводя итоги проведенным исследованиям, можно сделать следующие выводы.

1. В своих исходных рассуждениях мы полагали, что процесс адсорбции молекул н-гексана и 3,4-бензпирена в н-гексане поверхностью клиноптилолита сопровождается тепловыделением, которое, как показали эксперименты, имеет место. Размер фракции цеолита должен быть менее 0,05 мм. Исходную баллистическую кривую тепловой мощности можно разложить на две составляющие, относящиеся к объемной и поверхностной адсорбции.

2. Адсорбированные молекулы 3,4-бензпирена на клиноптилолите увеличивают объемную адсорбцию н-гексана на внутренних поверхностях каналов и пор. По-видимому, ион-дипольное взаимодействие катионов клиноптилолита с молекулами 3,4-бензпирена способствует тому, что катионы алюмосиликатного каркаса становятся более активными центрами адсорбции молекул н-гексана и 3,4-бензпирена.

3. При сравнении величин общей, объемной и поверхностной адсорбции видно, что для полученной в исследованиях степени измельчения цеолита величина объемной адсорбции н-гексана и 3,4-бензпирена в 2,5 раза больше поверх-

ностной. Это свидетельствует о том, что молекулы н-гексана адсорбируются значительно больше на внутренних поверхностях образцов клиноптилолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапожников С. З., Митяков В. Ю., Митяков А. В. Градиентные датчики теплового потока. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. 168 с.
2. Евдокимова В. А. Исследование особенностей адсорбции ПАУ различными материалами методом Шпольского / В. А. Евдокимова // Молодежь XXI века: шаг в будущее. Благовещенск: Изд-во ДальГАУ. 2008. С. 167–69.
3. Кальве Э. Микрокалориметрия / Э. Кальве, А. Прат. М.: ИЛ, 1963. 477 с.

REFERENCES

1. Sapozhnikov S. Z., Mityakov V. Yu., Mityakov A. V. Gradientnye datchiki teplovogo potoka. Sankt-Peterburg: Izd-vo SPBGPU, 2003. 168 s.
2. Evdokimova V. A. Issledovanie osobennostei adsorbtsii PAU razlichnymi materialami metodom Shpol'skogo / V. A. Evdokimova // Molodezh' XXI veka: shag v budushee. Blagoveschensk: Izd-vo Dal'GAU. 2008. S. 167–169.
3. Kal've E. Mikrokalorimetriya / E. Kal've, A. Prat. M.: IL, 1963. 477 s.