

УДК 621.317.2

## АДАПТАЦИЯ МЕТОДИКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ

Половнева С.И., Носенко А.А., Мамин Т.Р.

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,  
Иркутск, e-mail: polovneva\_si@mail.ru

Одним из главных показателей качества дисперсных и пористых материалов, таких как катализаторы, сорбенты, биологически активные компоненты, пигменты и различные марки цементов, является удельная поверхность. Своевременный автоматизированный контроль данного параметра в темпе с технологическим процессом является актуальной задачей. Исследование кинетики гетерогенных и каталитических процессов свидетельствует о влиянии удельной поверхности твердой фазы на скорость и направление процесса и его возможную идентификацию. Существующие классические методы измерения удельной поверхности базируются на адсорбционных закономерностях и содержат большое количество ручных операций. От точности и очередности выполнения этих операций во многом зависит погрешность выполняемых измерений. Работа посвящена адаптации и совершенствованию методики сорбционного измерения удельной поверхности, формированию порядка измерительных процедур на установке СОРБИ-М, позволяющих избежать субъективных погрешностей и повысить точность измерений, что важно при исследовании промышленных сорбентов, применяемых при сорбционных технологиях извлечения золота из растворов и пульпы.

**Ключевые слова:** удельная поверхность, адсорбция, методика, сорбенты

## ADAPTATION METHOD AND STUDY THE SPECIFIC SURFACE AREA ADSORBENTS

Polovneva S.I., Nosenko A.A., Mamin T.R.

National Research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, e-mail: polovneva\_si@mail.ru

One of the main indicators of the quality of dispersed and porous materials such as catalysts, sorbents, biologically active components, pigments and various grades of cements is the specific surface area. Timely automated monitoring of this parameter in pace with the technological process is an urgent task. Kinetics of heterogeneous catalytic processes and indicate the specific surface of the solid phase impact on the speed and direction of the process and its possible identification. The existing classical methods of measuring the specific surface area based on the adsorption patterns and contain a large number of manual operations. The accuracy and sequence of these operations depends error measurements performed. The work is devoted to adapting and improving methods of sorption measurements, of the specific surface, the formation of the order of the measurement procedures SORBI-M equipment, avoiding subjective errors and improves the accuracy of the measurements, which is important in the study of industrial sorbents used in sorption technology of gold recovery from solutions and slurries.

**Keywords:** specific surface, adsorption, method of measurement, sorbents

Метод сорбционного (*sorbco* – поглощение, лат.) измерения удельной поверхности основан на поглощении (точнее – концентрировании) каких-либо компонентов из объема гомогенных сопредельных фаз на поверхности раздела этих фаз. Адсорбированные молекулы взаимодействуют с молекулами или атомами поверхности и снижают как свободную поверхностную энергию конденсированной фазы, так и суммарную энергию системы. Поэтому адсорбция – самопроизвольный процесс, происходящий с выделением тепла; процесс, обратный адсорбции, называют десорбцией.

Выделяют два предельных случая адсорбции: адсорбцию химическую, или хемосорбцию, и физическую. Типичная хемосорбция – это химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами или группами атомов адсорбента, при которой

молекула адсорбата отдает или получает от поверхности электрон (гомолитические реакции) или электронную пару (гетеролитические реакции). При этом молекула адсорбата диссоциирует на радикалы или отдельные атомы. В результате хемосорбированные молекулы теряют индивидуальность и обычно могут десорбироваться только в виде продуктов реакции, участвуют в изотопном обмене с атомами поверхности или другими хемосорбированными молекулами. Природа образующихся при хемосорбции связей в принципе та же, что и в объемных химических соединениях. Однако состояние поверхностных атомов адсорбента отличается от объемного, что может существенно влиять на особенности образующихся связей, распределение электронов и т.д. Для процесса измерения удельной поверхности приемлемо только физическая адсорбция газов.

Типичная физическая адсорбция осуществляется только за счет сил межмолекулярного взаимодействия без переноса или обобществления электронов. Молекулы гостя сохраняют индивидуальность, десорбируются в том же виде, обычно не способны к внутримолекулярному изотопному обмену, поэтому физическую адсорбцию часто называют молекулярной адсорбцией. Если сорбционные процессы не ограничены поверхностью конденсированной фазы, а продолжают в ее объеме за счет химического или физического взаимодействия, то такие процессы могут быть названы соответственно химической или физической абсорбцией (химическую абсорбцию часто называют химическим поглощением).

Поверхность твердого тела, находящегося при температуре  $T$  в контакте с газом при давлении  $P$ , непрерывно бомбардируется молекулами газа. Число ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени молекул равно

$$n = \frac{N_A P}{(2pMRT)^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $M$  – молекулярная масса;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Часть молекул упруго отражается от поверхности, а часть задерживается, т.е. адсорбируется. Относительную долю задерживающихся («прилипших») молекул  $s$ , часто называют коэффициентом прилипания. Вероятность и продолжительность адсорбции (задержки) зависит от сил межмолекулярного взаимодействия, места, куда ударила молекула, температуры и т.д. Но даже кратковременная задержка молекул приводит к их концентрированию на поверхности, или, как говорят, избыточной концентрации или плотности (по сравнению с концентрацией или плотностью на большом удалении от поверхности). Это избыточное содержание молекул в приповерхностном слое и называется адсорбцией.

Долгое время считалось, что истинная адсорбция мономолекулярна и что во многих случаях она достаточно хорошо может быть описана уравнением Ленгмюра (уравнение монослойной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата) [13]:

$$a = a_m \frac{KP}{1 + KP}, \quad (2)$$

где  $a_m$  – емкость монослойного покрытия;  $K$  – константа равновесия, введенная при

выводе уравнения;  $P$  – давление паров адсорбата.

Поглощение сверх монослойного объяснялось процессом капиллярной конденсации, а также сорбцией в объеме или в приповерхностных слоях [2–4, 6].

Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [2, 3] является дальнейшим развитием теории адсорбции Ленгмюра. Она снимает ограничения Ленгмюра об адсорбции исключительно на свободных местах поверхности, а допускает возможность физической адсорбции на втором и последующих слоях. Остальные допущения теории Ленгмюра – энергетическая однородность поверхности и отсутствие взаимодействия адсорбированных молекул вдоль поверхности – оставлены.

Упрощающее допущение [4] в теории БЭТ состоит в том, что в ней учтены только оба крайних значения теплоты в первом и последнем слое. Допускается, что только в первом слое теплота адсорбции имеет отличное от других слоев значение. Во всех остальных слоях она одинакова и равна теплоте конденсации.

Модель адсорбции, на которой основан вывод уравнения БЭТ (рис. 1), схематически показывает разрез адсорбционных слоев при каком-либо определенном давлении в определенный момент установившегося динамического равновесия.

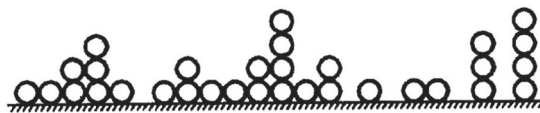


Рис. 1. Модель БЭТ физической адсорбции на поверхности твердого тела

Согласно этой модели процесс адсорбции состоит не в поочередном заполнении адсорбционных слоев, а в одновременной адсорбции на поверхности твердого тела и на ранее адсорбированных молекулах первого, второго, третьего или других слоев. Причем только для первого слоя среднее время пребывания молекул в нем является отличным от прочих и большим, чем для молекул в последующих слоях, где оно уже одинаково для любого слоя. Таким образом, на поверхности образуются вертикальные комплексы, состоящие из одной, двух, трех и т.д. молекул, и, кроме того, имеются свободные места. При увеличении давления доля низших комплексов (и свободных мест) уменьшается, доля высших – растет.

Полученное двухконстантное уравнение полимолекулярной адсорбции имеет вид

$$a = \frac{a_m C \cdot P/P_0}{(1 - P/P_0)[1 + P/P_0 \cdot (C - 1)]}, \quad (3)$$

где  $a_m$  – емкость монослоя в модели БЭТ;  $C$  – энергетическая константа;  $P/P_0$  – относитель.

В дальнейшем Эммет и Брунауэр вместе с Теллером [13] вывели уравнение полимолекулярной физической адсорбции (3), в котором  $a_m$  является одной из констант, наиболее просто определяемой из линейной формы этого уравнения:

$$\frac{P/P_0}{(1 - P/P_0) \cdot a} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} P/P_0. \quad (4)$$

Графическая обработка экспериментальных изотерм сорбции проводится следующим образом. На оси ординат откладывают величину левой части уравнения (6), а по оси абсцисс  $P/P_0$ . Если уравнение выполняется, экспериментальные точки располагаются на прямой линии. Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок  $D$ :

$$D = \frac{1}{a_m C}, \quad (5)$$

а тангенс ее наклона равен

$$E = \frac{C - 1}{a_m C}. \quad (6)$$

Из величин  $D$  и  $E$  можно вычислить константы уравнения:  $a_m$  и  $C$ .

Следует обратить внимание на то, что для определения  $a_m$  нет никакой необходимости строить изотерму адсорбции в ши-

роком интервале, в который обязательно входила бы эта величина. Достаточно иметь лишь несколько экспериментальных точек (минимально две) в интервале применимости уравнения БЭТ, в том числе в области покрытий, далеких от завершения монослоя.

НИЛ «Системы измерений и АСУ ТП» кафедры АПП ИРНИТУ получен анализатор удельной поверхности Сорби-М фирмы SORBI, который позволяет измерить удельную поверхность дисперсных и пористых материалов в диапазоне от 0,01 до 2000 м<sup>2</sup>/г, с пределом допускаемой относительной погрешности измерений ±6%. В состав анализатора также входит станция пробы подготовки образцов SorbiPrep<sup>®</sup> [1, 9, 10], которая служит для термотренировки образца, и программное обеспечение (рис. 2).

Измерение удельной поверхности происходит при низкотемпературной адсорбции азота. Газом-носителем является гелий. Задание необходимого значения относительного давления адсорбата  $P/P_0$  осуществляется автоматически установлением соответствующего соотношения расходов газа-носителя и газа-адсорбата регулятором расхода газа.

Порядок выполнения измерительных процедур содержит большое количество ручных операций, точность выполнения которых влияет на погрешность измерения. Перечень и порядок выполнения измерительных процедур приведен в таблице.

Результаты измерения эталонного образца показали хорошую сходимость результата и удовлетворительную погрешность измерения. Процесс адсорбции и десорбции изображен на рис. 3.



Рис. 2. Анализатор удельной поверхности Сорби-М:  
а – термостатированный блок анализатора; б – станция подготовки пробы SorbiPrep

## Порядок выполнения измерительных процедур

№ п/п	Содержание процедуры
1	<p>Определить примерную массу пробы. Диапазон измерения полной удельной поверхности прибора, составляет от 4 до 12 м<sup>2</sup>. В расчете используется среднее значение общей поверхности пробы равной 8 м<sup>2</sup>, тогда примерная масса навески определится как</p> $m_{\text{пробы}} [\text{г}] \approx \frac{8 [\text{м}^2]}{S_{\text{предполагаемая}} [\text{м}^2/\text{г}]}$
2	Поместить пробу в пробирку
3	Взвесить пробу, помещенную в пробирку. Для измерения массы пробы используемые весы должны быть высокого класса точности. Значение массы пробы является наиболее важным показателем в расчете погрешности
4	Устранить влагу с образца. Станция предварительной подготовки образцов предназначена для дегазации образцов дисперсных и пористых материалов перед проведением измерения удельной поверхности [9]. Процесс дегазации заключается в контролируемом и регулируемом нагреве исследуемого образца в потоке инертного газа в течение заданного времени. Температура нагрева задается в зависимости от состава исследуемого образца и выставляется в панели управления и индикации
5	Установить давление в линиях подачи газа-носителя и адсорбата, для этого: <ul style="list-style-type: none"> <li>– открыть вентили газовых баллонов с гелием и азотом;</li> <li>– установить с помощью редукторов выходное давление 0,3 МПа</li> </ul>
6	Включить Sorbi, проверить наличие газового потока на выходе посредством
7	Запустить программу на мониторе ПК
8	В сосуд Дьюара залить жидкий азот. Уровень жидкого азота в должен быть постоянным. Для его контроля в приборе имеется датчик уровня жидкого азота. Показания датчика непрерывно вводятся в программном обеспечении. В приборе жидкий азот постоянно кипит. Поэтому прибор устроен так, что испаряющийся азот свободно выходит из него, не создавая избыточного давления
9	Установить держатель с рабочей ампулой, содержащий исследуемый образец, в сосуд Дьюара и сразу запустить измерение. Перед запуском измерения необходимо ввести атмосферное давление, также возможно одноточечное измерение при относительном порционном давлении газа-адсорбата и газа-носителя 9%
10	Дождаться конца измерения. Время измерения зависит от величины дисперсности и размера пор. Результаты измерения сводятся в отчет, а также в графики выставления температур, графики адсорбции и десорбции при различных относительных давлениях адсорбата. При экспорте значений графиков зависимостей экспортируемый файл имеет формат «tхb», а для наглядности и получения графиков в Microsoft Excel, необходимо разделить около двух тысяч значений, что заняло бы большое количество времени. Решением данной проблемы была программа, которая разделяет значение по столбцу и посредством копирования вставляет значение в столбец в Microsoft Excel
11	При окончании работы с прибором необходимо выполнить выливку жидкого азота, закрыть редуктор, вентили газовых баллонов, закрыть программу и выключить прибор

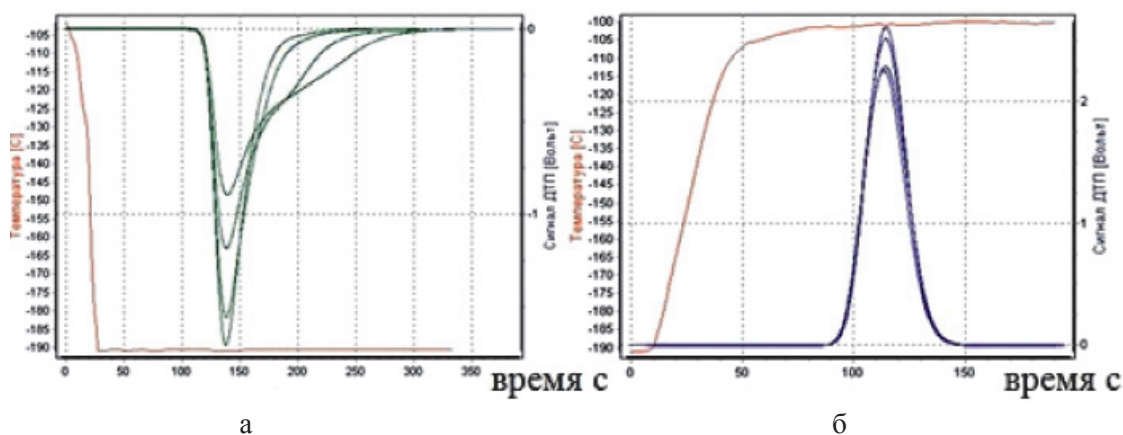


Рис. 3. График зависимости изменения температуры, адсорбции (а) и десорбции (б) от времени для Государственного стандартного образца с удельной поверхностью 77 м<sup>2</sup>/г при различном относительном давлении адсорбата

В соответствии с адаптированной методикой были выполнены исследования удельной поверхности активированного угля (угольного сорбента), применяемого в сорбционной технологии извлечения золота. Пробы сорбента были отобраны в разных местах технологической схемы. Установлено, что удельная поверхность сорбента может являться информативным параметром при управлении технологическим процессом, что позволит оптимизировать процесс реактивации и повысить извлечение золота. Результаты показали высокую воспроизводимость метода измерения и расчета, отсутствия процесса хемосорбции.

### Заключение

Обобщены результаты адаптации методики работы и исследования удельной поверхности. Сформулирован порядок измерительных процедур, решены проблемы с экспортом значений для построения графиков зависимостей, а также приведены результаты измерений государственного стандартного образца и рекомендации использования значения удельной поверхности при автоматизации процессов сорбционного извлечения золота.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 02.G25.31.0075 в рамках постановления Правительства Российской Федерации № 218 от 09.04.2010 г.*

### Список литературы

1. Бобров Н.Н. Блок адсорбера сорбтометра / Патент РФ № 2073860 от 20.02.1997 г.
2. Буянова Н.Е., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. – Новосибирск: Наука, 1965. – 76 с.
3. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности пористости материалов методом сорбции газов. – М., 2011. – 65 с.
4. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука СО РАН, 1999. – 200 с.

5. Киселев А.В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 86 с.

6. Кисилёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. Шк., 1986. – 360 с.

7. Леонов С.Б., Ёлшин В.В., Дударев В.И., Рандин О.И., Оздобихин Л.М., Домрачева В.А. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. – 268 с.

8. Машнич В.И., Оздобихин Л.М., Рандин О.И. Непротиворечивая теория адсорбции // Журнал Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 6. – С. 109–115.

9. Руководство по эксплуатации SorbiPrep. – Новосибирск: META, 2010. – 15 с.

10. Руководство по эксплуатации. – Новосибирск: META, 2007. – 42 с.

11. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость; пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

12. Фенелонов В.Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. – Новосибирск, 2000.

13. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60 – P. 309.

### References

1. Bobrov N.N. Blok adsorbera sorbtometra. Patent RF no. 2073860 ot 20.02.1997 g.
2. Buyanova N.E., Karnauhov A.P. Opredelenie udelnoy poverhnosti tvyordyh tel hromatograficheskim metodom teplovoj desorbicii argona. Novosibirsk: Nauka, 1965. 76 p.
3. Vyacheslavov A.S., Efremova M. Opredelenie ploshchadi poverhnostii poristosti materialov metodom sorbicii gazov. M., 2011. 65 p.
4. Karnauhov A.P. Adsorbciya. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov. Novosibirsk Nauka SO RAN, 1999. 200 p.
5. Kiselev A.V. Metody issledovaniya struktury vysokodispersnyh i poristyh tel. M.: Izd-vo AN SSSR, 1953. 86 p.
6. Kisilyov A.V. Mezhmolekulyarnye vzaimodejstviya v adsorbciy i hromotografij. M.: Vyssh. SHk., 1986. 360 p.
7. Leonov S.B., YOlshin V.V., Dudarev V.I., Randin O.I., Oznobihin L.M., Domracheva V.A. Uglерodnye sorbenty na osnove iskopaemyh uglej. Irkutsk. Izd-vo IrGTU, 2000. 268 p.
8. Mashnich V.I., Oznobihin L.M., Randin O.I. Neprotivorechivaya teoriya adsorbicii // ZHurnal Vestnik IrGTU»6 (2012), pp. 109–115.
9. Rukovodstvo po ehkspluatácii SorbiPrep. Novosibirsk: META, 2010. 15 p.
10. Rukovodstvo po ehkspluatácii. Novosibirsk: META, 2007. 42 p.
11. Greg S., Sing K. Adsorbciya. Udelnaya poverhnost. Poristost. Per. s angl. 2-e izd. M.: Mir, 1984. 306 p.
12. Fenelonov V.B. Vvedenie v osnovy adsorbicii i teksturologii. Novosibirsk 2000.
13. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60 pp. 309.