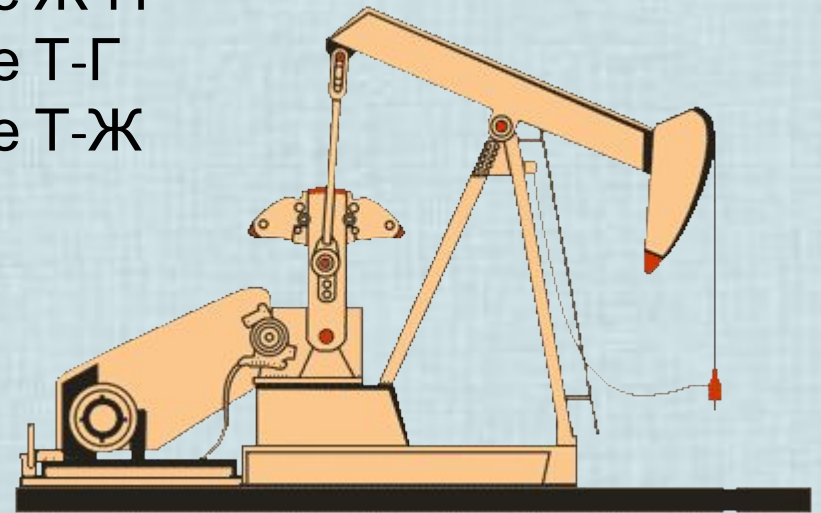


Содержание:

- Адсорбция. Классификация процесса
- Основные свойства адсорбентов
- Классификация адсорбентов
- Основные промышленные адсорбенты (активные угли, силикагели, цеолиты)
- Теория адсорбции
- Адсорбция на границе Ж-П
- Адсорбция на границе Т-Г
- Адсорбция на границе Т-Ж
- Выводы



Адсорбцией называется самопроизвольно протекающий диффузионный процесс взаимодействия двух фаз - твердого тела - адсорбента и газа, пара или растворенного вещества - адсорбтива, происходящий поглощением газа, пара или растворенного вещества поверхностью твердого тела. Адсорбция всегда сопровождается выделением тепла. В большинстве случаев тепловой эффект адсорбции по своей величине приближается к теплоте конденсации поглощаемого газа или пара.



Адсорбцию подразделяют на два вида:

1. *Физическая адсорбция* в основном обусловлена поверхностными вандервальсовыми силами, которые проявляются на расстояниях, значительно превышающих размеры адсорбируемых молекул, поэтому на поверхности адсорбента обычно удерживаются несколько слоев молекул адсорбата.
2. При *химической адсорбции* поглощаемое вещество вступает в химическое взаимодействие с адсорбентом с образованием на его поверхности обычных химических соединений.



Адсорбент должен обладать следующими основными свойствами:

- необходимой селективностью;
- отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам разделяемой смеси;
- достаточной механической прочностью;
- линейностью изотермы адсорбции;
- быть доступным.

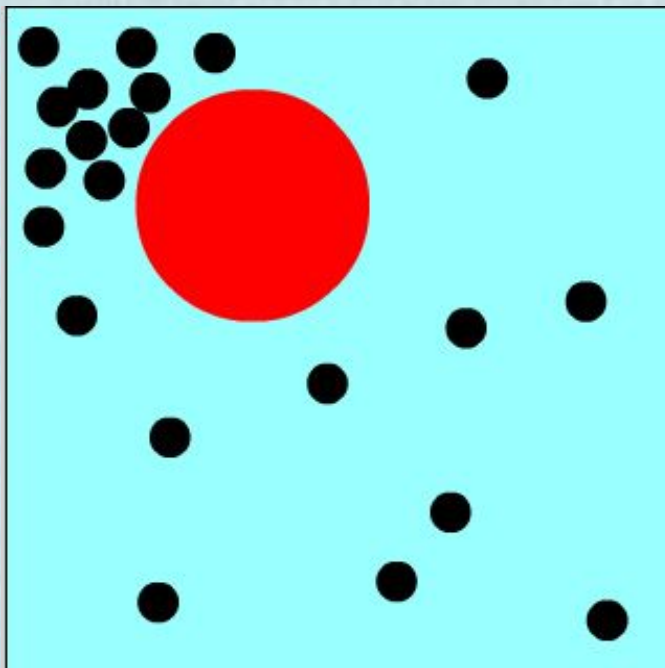


Основной характеристикой адсорбента является его активность, определяемая весовым количеством вещества, поглощенного единицей объема или веса поглотителя. Различают:

1. Статическая активность адсорбента характеризуется максимальным количеством вещества, адсорбированного к моменту достижения равновесия весовой или объемной единицей адсорбента при данной температуре и концентрации адсорбируемого вещества в газовой воздушной смеси.
2. Динамическая активность является характеристикой адсорбента при протекании паровоздушной смеси через слой адсорбента до момента проскока адсорбируемого газа.



Для очистки жидкостей от различных примесей в качестве адсорбентов применяют природные глинистые породы. Эти глины для их активации обрабатывают серной или хлороводородной кислотами и получают адсорбент с удельной поверхностью пор порядка $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^5$ м²/кг. Обычные адсорбенты имеют недостатки, к числу которых относят нелинейность изотерм и каталитическую активность. Поэтому широко используют модифицированные адсорбенты, для получения которых применяют один из следующих способов:

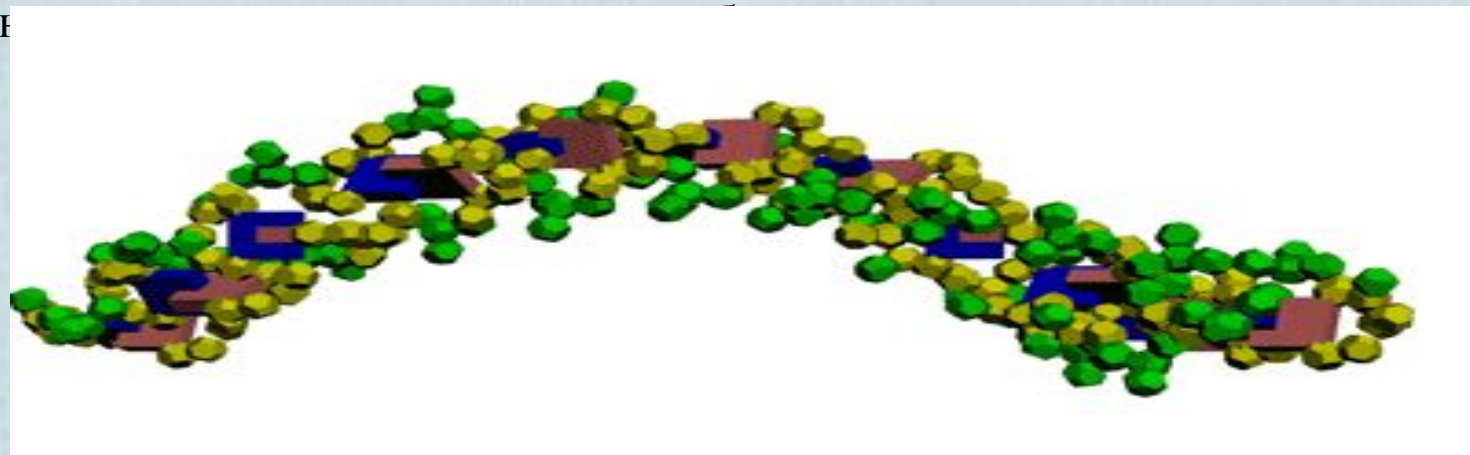


- обработку водой, растворами кислот, щелочей и неорганических солей;
- связывание гидроксильных групп хлорсиланами или другими веществами;
- нанесение нелетучих органических жидкостей;
- получение коллоидных систем;
- нанесение пыли адсорбента на инертный носитель.



В соответствии с классификацией Киселева адсорбенты делят на три типа:

- неспецифические, на поверхности которых нет каких-либо функциональных групп и ионов (угли, графитированная сажа, неполярные пористые полимеры);
- имеющие на поверхности положительные заряды (на гидроксильной поверхности силикагеля, на катионах молекулярных сит, на катионах солей);
- имеющие на поверхности связи или группы атомов с сосредоточенной электронной плотностью. Адсорбентами последнего типа являются некоторые полярные пористые полимеры, например содержащие



Основные промышленные адсорбенты

Основными промышленными адсорбентами являются пористые тела, обладающие большим объемом микропор. Свойства адсорбентов определяются природой материала, из которого они изготовлены, и пористой внутренней структурой.

В промышленных адсорбентах основное количество поглощенного вещества сорбируется на стенках микропор ($r < 10^9$ м). Роль переходных пор ($10^{-9} < r < 10^{-7}$ м) и макропор ($r < 10^{-7}$ м) в основном сводится к транспортированию адсорбируемого вещества к микропорам.

К углеродным адсорбентам относятся активные (активированные угли), углеродные волокнистые материалы, а также некоторые виды твердого топлива. Неуглеродные адсорбенты включают в себя силикагели, активный оксид алюминия, алюмагели, цеолиты и глинистые породы.



Активные угли

Активные угли, состоящие из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, обычно используют для поглощения органических веществ в процессах очистки и разделения жидкостей и газов (паров). Эти адсорбенты получают сухой перегонкой ряда углеродсодержащих веществ. После этого уголь активируют, например прокаливают его при температуре 850-900°C, что приводит к освобождению пор от смолистых веществ и образованию новых микропор. Качество активированного угля зависит от свойств исходных углеродсодержащих веществ и условий активации.



Серьезным недостатком этих углей является горючесть, и применять их можно при температурах не выше 200°. Для уменьшения горючести к ним подмешивают силикагель, однако такая добавка приводит к понижению активности адсорбента, поэтому активированные угли с добавкой к ним силикагеля практически применяют сравнительно редко.



Силикагели

Силикагелем называют продукт обезвоживания геля кремневой кислоты, получаемого действием серной или соляной кислот или растворов кислых солей на раствор силиката натрия. Выпавший гель кремневой кислоты после промывки высушивается при температуре 115-130° до влажности 5-7%.

К достоинствам силикагелей относятся их негорючесть и большая механическая прочность. Недостатком относится резкое снижение поглотительной способности по отношению к парам органических веществ в присутствии влаги.

По сорбционным свойствам к силикагелю близко примыкают алюмагели, получаемые термической обработкой гидроксида алюминия при температурах 600-1000°С. Поры полученного сорбента имеют диаметр 1-3 нм, удельную поверхность $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$ м²/кг; насыпная плотность такого сорбента 1600 кг/м³. Алюмагели используют для осушки газов, очистки водных растворов и минеральных масел.



Адсорбция на границе жидкость - пар

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис.1 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (т.н. изотермы поверхностного натяжения). Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют *поверхностно-активными* (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение - *поверхностно-инактивными* (ПИАВ).

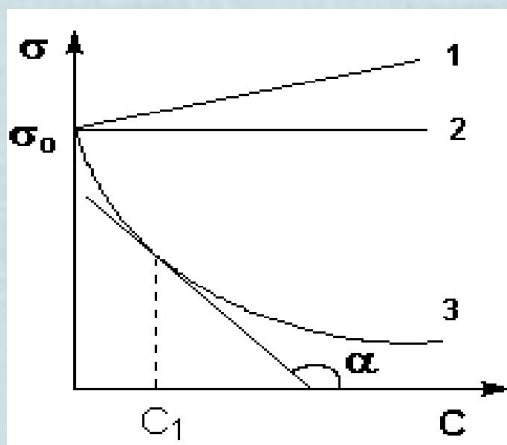


Рис.1 - Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (1, 2) и ПИАВ (3)

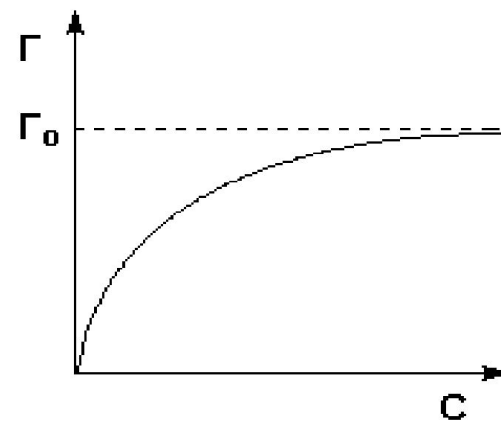


Рис. 2. - Изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор-пар

Адсорбция на границе твердое тело – газ

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно рассматривают два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами.

- ✓ **Физическая адсорбция** возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 - 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.
- ✓ **Химическая адсорбция** (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40 - 120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию.



Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

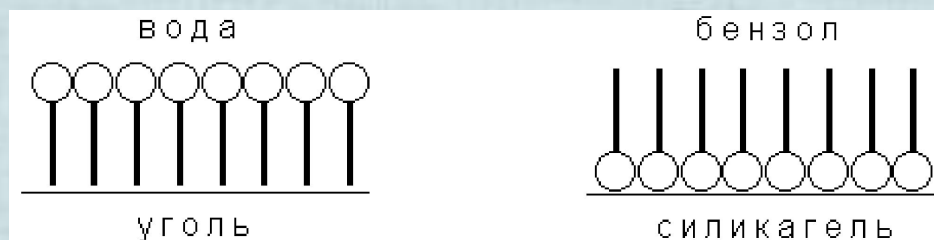


Рис. 5 - Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная - к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте - активированном угле - молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте - силикагеле - ориентация молекул кислоты будет обратной (рис. 5).

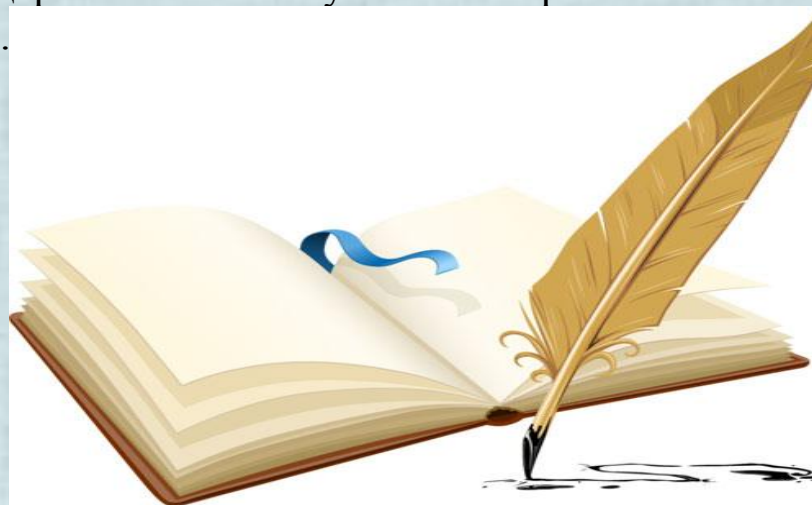
Выводы

Адсорбционные явления чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе. Толщи горных пород и почвы являются огромными колоннами с адсорбентами, по которым перемещаются водные и газовые растворы. Сегодня адсорбция составляет основу многих промышленных операций и научных исследований. Наиболее важные из них - очистка, выделение и разделение различных веществ, адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. Адсорбция является важной стадией гетерогенного катализа и коррозии. Исследования поверхности тесно связаны с развитием полупроводниковой техники, медицины, строительства и военного дела. Адсорбционные процессы играют ключевую роль при выборе стратегии защиты окружающей среды. Адсорбционные методы исследования свойств поверхности позволяют количественно охарактеризовать происходящие при адсорбции межмолекулярные взаимодействия адсорбат - адсорбент и адсорбат - адсорбат, определить термодинамические характеристики адсорбционного равновесия (например, теплоту и энтропию адсорбции), а также исследовать геометрические параметры адсорбента (величину удельной поверхности, объем пор и распределение пор по размерам, характерные для данного материала).



Список литературы

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. - М.: Высш. шк., 1986.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984.
3. Ф.Д. Овчаренко, Ю.И. Тарасевич, Ф.А. Белик, В.М. Руденко, И.И. Марции «Исследование адсорбции на дисперсных минералах» 2002.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М.: Химия. 1984.
5. Устинов Е.А. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах.-М.: Издательская группа «Граница», 2011.
6. Самонин В.В., Подвязников М.Л. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. -М.: Издательская группа «Граница», 2011.
7. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение, пер. с нем., Л.: 1984.



Спасибо за внимание

