УДК: 538.911 DOI: 110.69537/VKNIIRAN.2024.19.4.010

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПО ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ В ГРАНИЧНЫХ ДВОЙНЫХ РАСПЛАВАХ

© Элимханов Д.З. (a), Дадашев Р.Х. (b, c, d), Хазбулатов З.Л. (e), Джамбулатов Р.С. (f), Дадашева З.И. (g)

(a) Академия наук Чеченской Республики, edzhabrail@mail.ru, Грозный
(b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова РАН, raykom50@mail.ru, Грозный
(c) Чеченский государственный университет им. А.А Кадырова, raykom50@mail.ru, Грозный
(d) Адыгская международная академия наук, raykom50@mail.ru, Грозный
(e) Чеченский государственный университет им. А.А Кадырова, zelim_han9795@mail.ru, Грозный
(f) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова РАН, asldzam@mail.ru, Грозный
(g) Чеченский государственный университет им. А.А Кадырова, zarema-69-69@mail.ru, Грозный

Аннотация. В работе показана возможность прогнозирования адсорбционных явлении в тройных системах по данным о концентрационной зависимости поверхностного натяжения граничных бинарных расплавов. В качестве примера расчёты адсорбции проведены для тройных расплавов таллий-свинец-висмут. Выбор этой системы обусловлен тем, что концентрационная зависимость ПН и адсорбции компонентов в тройных и граничных бинарных расплавах была ранее определены нами экспериментально, что дают возможность определить точность и надёжность прогноза адсорбционных явлений в тройной системе по изотермам адсорбции компонентов в граничных двойных системах. В водной части даны определения различным вариантам определения адсорбции. Показано, что для прогнозирования адсорбционных процессов в многокомпонентных системах по данным о граничных расплавах наиболее удобным является N- вариант адсорбции по Гуггенгейму и Адаму. Для определения адсорбции компонентов в тройной системе по методу Колера нами использованы данные по изотермам адсорбции этих компонентов в граничных двойных системах. Результаты расчётов адсорбции показали, что изотермы адсорбции висмута, полученные по методу Колера, в пределах погрешности определения совпадают с данными, полученными по уравнению адсорбции Гиббса. Эти результаты дали основание для вывода о том, адсорбционные явления в тройных системах, несмотря на относительно сложный характер, с достаточной точностью можно предсказать по изотермам адсорбции в граничных двойных системах.

Ключевые слова: расплавы, поверхностное натяжение, адсорбция, десорбция, тройные системы, методы прогноза адсорбции компонентов, вычисление адсорбции, N-вариант адсорбции по Гуггенгейму и Адаму.

FORECASTING ADSORPTION PHENOMENA IN TERNARY SYSTEMS BY ADSORPTION ISOTHERMS IN BOUNDARY BINARY MELTS

© Elimkhanov D.Z. (a), Dadashev R.Kh. (b), Khazbulatov Z.L. (c), Dzhambulatov R.S. (d), Dadasheva Z.I. (e)

(a) Academy of Sciences of the Chechen Republic, edzhabrail@mail.ru
(b) Kh. I. Ibragimov Complex Research Institute of the Russian Academy of Sciences. Chechen State University named after A.A. Kadyrov. Adyghe International Academy of Sciences. raykom50@mail.ru
(c) Chechen State University named after A.A. Kadyrov. zelim_han9795@mail.ru
(d) Ibragimov Complex Research Institute of the Russian Academy of Sciences.asldzam@mail.ru
(e) A.A. Kadyrov Chechen State University. zarema-69-69@mail.ru

Abstract. The paper shows the possibility of predicting adsorption phenomena in ternary systems using data on the concentration dependence of the surface tension of boundary binary melts. As an example, adsorption calculations were performed for thallium-lead-bismuth ternary melts. The choice of this system is due to the fact that the concentration dependence of ST and adsorption of components in ternary and boundary binary melts was previously determined by us experimentally, which makes it possible to determine the accuracy and reliability of predicting adsorption phenomena in a ternary system using adsorption isotherms of components in boundary binary systems. The aqueous part provides definitions for various options for determining adsorption. It is shown that the N-variant of adsorption according to Guggenheim and Adam is the most convenient for predicting adsorption processes in multicomponent systems using data on boundary melts. To determine the adsorption of components in a ternary system using the Kohler method, we used data on the adsorption isotherms of these components in boundary binary systems. The results of adsorption calculations showed that the bismuth adsorption isotherms obtained using the Kohler method coincide with the data obtained using the Gibbs adsorption equation within the limits of the determination error. These results gave grounds for concluding that adsorption phenomena in ternary systems, despite their relatively complex nature, can be predicted with sufficient accuracy using the adsorption isotherms in boundary binary systems.

Key words*:* melts, surface tension, adsorption, desorption, ternary systems, methods for predicting component adsorption, adsorption calculation, N-variant of adsorption according to Guggenheim and Adam.

Адсорбция компонентов на поверхности жидких и твёрдых тел способна существенно изменить свойства межфазного слоя и широко используется при решении многих технологических задач. Поэтому экспериментальное и теоретическое исследования поверхностных явлений имеют научное и практическое значение. Адсорбцию компонентов

на поверхности твёрдых тел несложно измерить экспериментально. Для изучения адсорбции компонентов на поверхности твёрдых тел разработаны уникальные методы и сверхточные приборы. Достаточно точные методы разработаны и для измерения адсорбции в пористых и дисперсных телах. Однако разработанные методы и приборы малопригодны для анализа адсорбционных процессов на поверхности жидких растворов. Анализ адсорбционных явлений на границе жидкость-пар можно провести, используя адсорбционное уравнение Гиббса, если известна концентрационная зависимость ПН жидкой фазы. При этом поверхностное натяжение является наиболее точно измеряемым свойством жидкостей.

Зависимость поверхностного натяжения от состава и температуры позволяет найти практически важные параметры поверхностного слоя. Существуют два основных термодинамических метода описания межфазных границ. Это метод Гиббса, в котором свойства реальной двухфазной системы сравниваются со свойствами идеализированной системы сравнения, которая отличается от реальной отсутствием неоднородной границы раздела, т.е. профили локальных экстенсивных свойств в идеализированной системе считаются постоянными вплоть до математической поверхности, проведённой в области неоднородности. Получаемые при этом разности экстенсивных свойств (избыточных величин) приписаны к разделяющей поверхности и, считая, что это не послужит источником каких-либо недоразумении, названы Гиббсом поверхностными свойствами 1]. Однако, вопреки ожиданиям Гиббса, именно эта терминологии послужила источником ошибок и недоразумении.

Второй метод- метод слоя конечной толщины, предложенный голландскими учёными [2] и получивший дальнейшее развитие в трудах А.И. Русанова [3], рассматривает поверхностный слой как отдельную фазу конечной толщины, для характеристики которой применимы основные понятия и законы термодинамики.

Для бинарных систем в работах [3] получены формулы, которые позволяют найти основные термодинамические параметры поверхностного слоя, если теоретически или экспериментально определена зависимость ПН от состава. Однако вычисление свойств поверхностного слоя существенно затрудняется при анализе системам с большим числом компонентов. Существенно повышается при этом и трудоёмкость экспериментального определение концентрационной зависимости ПН многокомпонентных систем. Однако на практике в большинстве случаев применяются многокомпонентные сплавы, что диктует необходимость всестороннего изучения их физико-химических свойств и, в особенности, адсорбционных процессов на границе раздела фаз

В связи с изложенным (отсутствие строгой теории, трудоёмкость и сложность экспериментального измерения ПН) возрастает роль полуэмпирических методов прогноза свойств многокомпонентных систем по свойствам граничных двойных. Такие методы получили широкое развитие и применение для прогноза избыточных термодинамических свойств и ПН металлических расплавов. Однако до настоящего времени, несмотря на важность и актуальность, подобные методы не использованы для прогнозирования адсорбционных процессов в многокомпонентных системах по изотермам адсорбции компонентов в граничных двойных системах.

В связи с этим в данной работе сделана попытка использовать метод Колера для определения изотерм адсорбции компонентов в тройных системах. В качестве примера расчёты изотерм адсорбции проведены для тройной системы свинец-таллий-висмут. Зависимость ПН этих расплавов экспериментально изучена нами по гравитационной методике П.

П. Пугачевича (4). По полученным результатам были проведены вычисления изотерм адсорбции висмута в этих расплавах, что позволило сопоставить результаты прогноза со значениями, полученными по экспериментальным данным.

Прежде чем приступить к изложения основного материала остановимся кратко на основных понятиях и положениях теории капиллярности Гиббса. Для описания свойств физической границы раздела фаз Гиббс ввёл понятия избыточных величин, которые характеризуют отличие экстенсивных свойств реальной двухфазной системы от свойств идеализированной системы сравнения. Идеализированная система сравнения имеет такой же объем, как и реальная система, но плотности локальных свойств в ней постоянны вплоть до мысленной проведённой между фазами математической поверхности, которую Гиббс назвал разделяющей поверхностью.

Избыточные термодинамические величины (в их числе и адсорбция) зависят от положения разделяющей поверхности. Поэтому для решения конкретных научных и практических задач прежде всего необходимо зафиксировать положение разделяющей поверхности. Гиббс [1] предложил зафиксировать эту поверхность так, чтобы значение адсорбция одного из компонентов была равна нулю $\Gamma_j = 0$. Позднее, Гуггенгейм и Адам для границ раздела жидкость-пар предложили другие способы выражения адсорбции, которые отличаются от варианта Гиббса всего лишь выбором положения разделяющей поверхности. Не останавливаясь на этих вопросах подробно, отметим, что это - N, V. M - варианты адсорбции по Гуггенгейму и Адаму [2].

Рассмотрим подробнее особенности определения адсорбции компонентов в многокомпонентных системах по концентрационной зависимости ПН. Адсорбцию компонентов с поверхностным натяжением связывает уравнение Гиббса, которое для изотермических процессов записывается следующим образом:

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^{n} \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

В последнем выражении σ-поверхностное натяжение, μ_i= химический потенциал компонента,

$\Gamma_i = \frac{N_{i\omega}}{A} = \frac{N_i - N_i^{\alpha} - N_i^{\beta}}{A}$; - адсорбция i – го компонента (избыток числа частиц, приходящая на единицу поверхности).

Эти величины характеризуют отличие реальной системы от идеализированной системы сравнения и их значения зависят от положения разделяющей поверхности. При фиксированном положения разделяющей поверхности избыточные величины принимают конкретные значения и могут быть связаны с реальными свойствами поверхности. Для достижения цели, поставленной в работе, достаточно рассмотреть один из способов определения адсорбции, так как все известные варианты определения адсорбции связаны друг с другом. Поэтому дальнейшие рассуждения будем проводить для N-варианта адсорбции, которая определяется выражением:

$$\sum_{i=1}^{n} \Gamma_{i(n)} = 0. \quad (2)$$

Для двухкомпонентных систем легко получить формулы для вычисления адсорбции идеальных систем, если известна концентрационная зависимость ПН. В частности, для N-варианта имеем [3]:

$$\Gamma_{2(n)} = -\frac{x_2(1-x_2)}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_2 1}\right)_T \quad (3)$$

Однако, с увеличением числа компонент увеличивается и число неизвестных в адсорбционной уравнении Гиббса. Вопрос о вычислении адсорбции компонентов по концентрационной зависимости ПН значительно осложняется. Этот вопрос был подробно рассмотрен в работе [4] в которой получена система уравнений, для определения адсорбции компонентов по концентрационной зависимости ПН. Для наглядности и упрощения поставленной задачи запишем эти уравнения для трёхкомпонентной системы.

Существую несколько способов изменения состава тройной системы, которые подробно рассмотрены в [4], поэтому остановимся на случае изменения состава по лучевым сечениям $K_{jr} = \frac{x_j}{x_r} = const, j,\ r \neq m.$ В этом случае для трёхкомпонентной системы можно получить систему из двух независимых уравнений, связывающих адсорбцию с изменением поверхностного натяжения:

.

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_1}\right)_{\frac{x_2}{x_3}} = \sum_{i-1}^{2}\left[\Gamma_{i(n)} + \sum_{k=1}^{2}\Gamma_{k(n)}\frac{x_i}{x_3}\right]\left(\frac{\partial\, ln\, a_i}{\partial x_1}\right)_{\frac{x_2}{x_3}}$$

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial a_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} = \sum_{i-1}^{2}\left[\Gamma_{i(n)} + \sum_{k=1}^{2}\Gamma_{k(n)}\frac{x_i}{x_3}\right]\left(\frac{\partial\, ln\, a_i}{\partial x_2}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} \quad (4)$$

Как видно из системы уравнений (4), вычисление адсорбции компонентов в многокомпонентных системах по концентрационной зависимости ПН задача сложная и трудоёмкая. При этом исследователями приложены огромные усилия для расчёта изотерм адсорбции компонентов в бинарных системах. К настоящему времени имеются надёжные данные по изотермам адсорбции компонентов большинства бинарных систем, что может послужить основой для разработки простых и эффективных методов прогноза адсорбционных явлений в многокомпонентных системах.

Для идеальных систем в работе [4] получено выражение для вычисления N-варианта адсорбции тройных систем, который имеет вид:

$$\Gamma_{3(n)} = -\frac{x_2(1-x_2)}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_2 1}\right)_{\frac{x_1}{x_3}} \quad (5)$$

В связи с этим в работе поставлена цель - исследовать возможность и эффективность использования полуэмпирических методов расчёта избыточных термодинамических величин для прогнозирования адсорбционных процессов в тройных системах по данным о свойствах граничных систем.

В научной литературе разработаны методы прогноза избыточных термодинамических величин многокомпонентных растворов по данным о граничных двойных системах. Представляет интерес рассмотреть возможность использования этих методов для прогноза изотерм адсорбции компонентов в многокомпонентных системах. Анализ существующих методов прогноза избыточных термодинамических величин показывает, что наиболее про-

стым и надёжным методом прогноза избыточных термодинамических величин является метод Колера [6], который базируется на выражении, которое для адсорбции компонента можно записать в следующем виде:

$$\Gamma_3=\Gamma_3^{1-3}(x_1+x_3)^2+\Gamma_3^{2-3}(x_2+x_3)^2 \quad (6)$$

В последнем выражении отсутствует третий член, так как в двойной системе 1-2 отсутствует третий компонент и его адсорбция равна нулю $\Gamma_3^{1-2}=0$. Таким образом адсорбция компонента в тройных системах простым выражением связана с адсорбцией этого компонента в граничных двойных расплавах.

Нами ранее экспериментально измерена концентрационная зависимость ПН нескольких тройных систем, в их числе и расплавов таллий-свинец-висмут [7-9]. По полученные данным, решая систему уравнений (4), были проведены расчёты адсорбции компонентов в этих системах. Полученные результаты показали, что изотермы адсорбции висмута в тройной системе занимают промежуточное положение между изотермами адсорбции висмута в системах таллий-висмут и свинец-висмут, что дало основание для вывода о возможности предсказания адсорбционных процессов в тройных системах по изотермам в граничных двойных.

Для проверки сделанного вывода мы провели расчёты адсорбции висмута для одних и тех же сечении концентрационного треугольника составов, двумя способами – по адсорбционному уравнению Гиббса (используя экспериментальные данные по ПН) и по методу Колера (по изотермам адсорбции компонентов в граничных двойных системах) Полученные результаты позволили сопоставить изотермы адсорбции полученные разными методами и количественно оценить достоверность и точность результатов прогноза по методу Колера.

Нами проведены расчёты изотерм адсорбции висмута в тройных расплавах таллий-свинец-висмут при T=743 K. Состав расплава при этом менялся по секущим X_{Tl}: X_{Pb} = 3:1, 1:3.

Изотермы адсорбции висмута (N-вариант) при разных температурах приведены на рисунках 1 и 2, откуда видно, что с ростом температуры наблюдается десорбция висмута. При этом интенсивность этого процесса находится в прямой зависимости от величины адсорбции

С позиции решения поставленной в работе задачи особое значение имеет вид изотерм адсорбции. Как видно из графиков, изотермы адсорбции в системе свинец- висмут симметричны относительно оси проходящей через эквимолярный состав. Иначе ведут себя изотермы адсорбции в двойной системе таллий-висмут. Эти кривые при всех температурах характеризуются существенной асимметрией. Как было показано ранее [10,11], метод Колера описывает концентрационную зависимость термодинамических величин тройных систем у которых наблюдается симметричность кривых изотерм хотя бы в одной граничной двойной системе. Следовательно, метод Колера подходит для предсказания адсорбции висмута в исследуемой тройной системе.

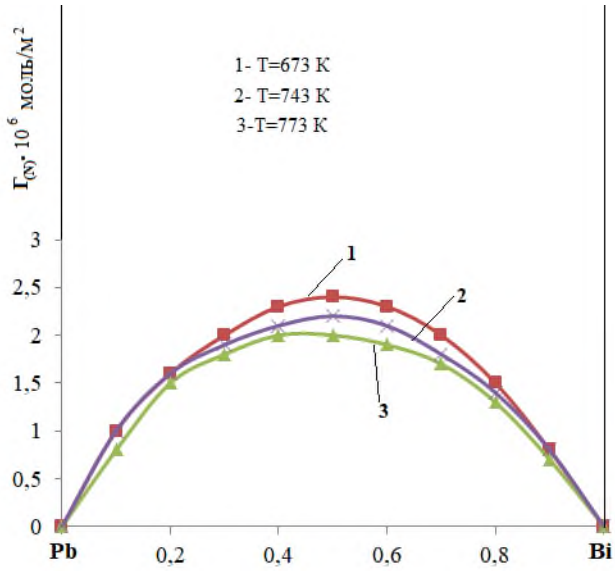

Рис.1. Адсорбция висмута в расплавах свинец-висмут

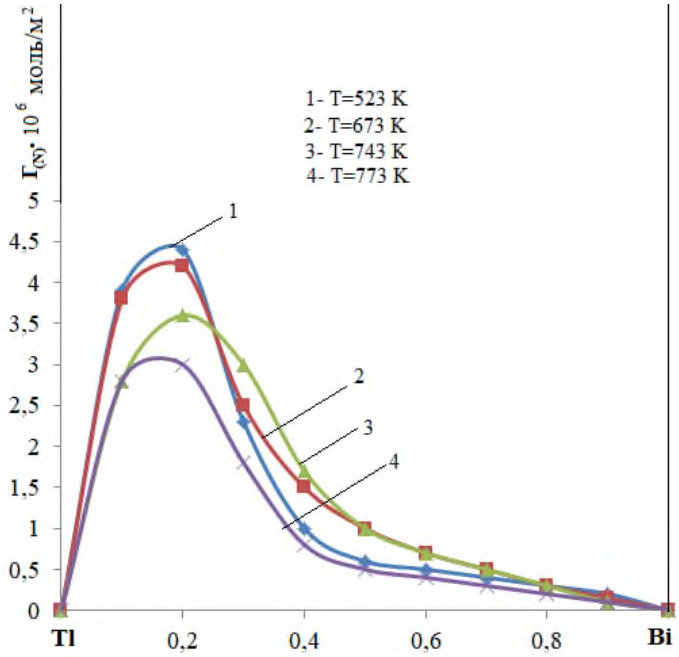

Рис.2. Адсорбция висмута в расплавах таллий-висмут

На рис.3 представлены изотермы адсорбции висмута, полученные из экспериментальных данных по адсорбционному уравнению Гиббса и вычисленные по выражению Колера. На этом рис.3 приведены также данные по изотермам адсорбции висмута в расплавах таллий-висмут и свинец-висмут. Отметим, что эти изотермы существенно отличаются друг от друга. В расплавах таллий-висмут изотермы адсорбции характеризуются локальным максимумом, смещённым в сторону инактивного компонента. В системе свинец-висмут эти кривые симметричны относительно эквимолярного состава.

Приведённые результаты получены из адсорбционного уравнения Гиббса, используя экспериментальные значения поверхностного натяжения. Представляет интерес сравнить с этими данными результаты расчёта изотерм адсорбции висмута по выражению Колера.

Нами по уравнению (5), используя данные по изотермам адсорбции в двойных расплавах, проведены расчёты адсорбции висмута в тройных системах. Сопоставление изотерм адсорбции висмута, предсказанных методом Колера, с результатами, полученными на основе экспериментальных данных по ПН растворов показывает, что эти кривые качественно описывает изотермы ПН адсорбции тройных расплавов.

Нами определены изотермы адсорбции висмута. Адсорбцию второго компонента (свинца, или таллия) можно определить аналогично. Адсорбция третьего компонента легко определяется из условия фиксации положения разделяющей поверхности $\Gamma_1(n)+\Gamma_2(n)+\Gamma_3(n) = 0$. Следовательно, полуэмпирические методы прогноза избыточных термодинамических величин, в частности метод Гиббса, можно с использовать и для расчёта адсорбции компонентов и анализа адсорбционных явлении в многокомпонентных расплавах.

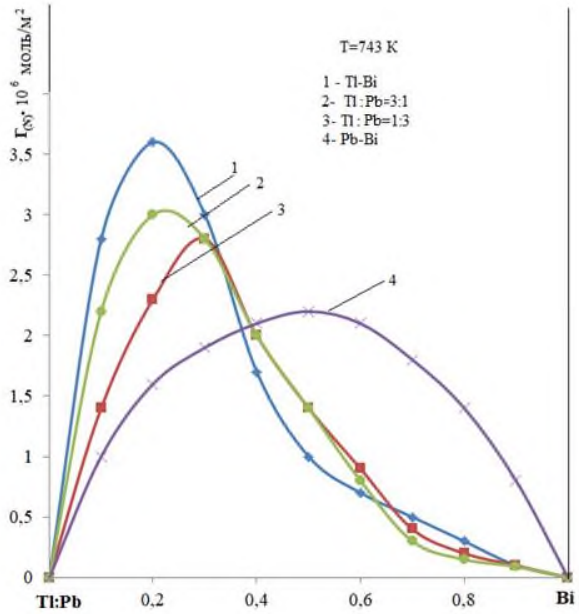

Рис.3. Адсорбция висмута в расплавах таллий-свинец-висмут

Таким образом, проведённые расчёты по формуле (6) и анализ полученных результатов показывает, что адсорбционные явления в тройных системах можно предсказать по изотермам адсорбции в боковых двойных системах и по результатам расчетов данный способ качественно описывает изотермы адсорбции компонентов в тройных системах. Однако, сделанный вывод основывается на результатах расчёта адсорбции компонентов в одной тройной системе. Поэтому, на наш взгляд, целесообразно продолжить эти исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 582 с.

2. Guggenheim B .A. Thermodynamics. Amsterdam. North.-Holland Publishing. Co. 1967.

3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления Л.: Химия, 1967. - 388 с.

4. Dadashev R.Kh. Thermodynamics of surface phenomena Cambridge International Science Publishing, 2008, -281 p.

5. Адамсон А. У. Физическая химия поверхностей М: Мир, 1979. – 568 с.

6. Kohler, F. Zur Berechnung der thermodynamischen daten eines ternären systems aus den zugehörigen binären systemen / F. Kohler // Monatshefte für Chemie. – 1960. Vol. 91. - №4. - P. 738-740.

7. Дадашев, Р. Х., Элимханов Д. З.. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов таллий-свинец-висмут по лучевым сечениям (Tl:Pb=1:3, 3:1) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – Т. 10, № 1. – С. 25-33.

8. Dadashev, R. Kh. Elimkhanov D. Z., Dadasheva Z. I. Surface Properties and Molar Volumes of Thallium–Lead–Bismuth Melts // Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – Vol. 2023, No. 2. – P. 92-99. – DOI 10.1134/s0036029523020040.

9. Дадашев, Р. Х., Элимханов Д. З.,. Кутуев Р. А Поверхностное натяжение и плотность системы таллий-свинец-висмут // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 712-713.

10. Dadashev, R. Kh. Predicting the Concentration Dependence of the Surface Tension of Ternary Systems / R. Kh. Dadashev, D. Z. Elimkhanov, Z. L. Khazbulatov // The Physics of Metals and Metallography. – 2023. – Vol. 124, No. 4. – P. 422-427. – DOI 10.1134/s0031918x23600331.

11. Dadashev, R. Kh. Prediction of physical and chemical properties of multicomponent metallic melts / R. Kh. Dadashev // Rasplavy. – 1994. – No. 6. – P. 72-84.

REFERENCES

1. Gibbs J.V. Thermodynamics. Statistical Mechanics. Moscow: Nauka, 1982. 582 p.

2. Guggenheim B.A. Thermodynamics. Amsterdam. North.-Holland Publishing. Co. 1967.

3. Rusanov A.I. Phase Equilibria and Surface Phenomena Leningrad: Chemistry, 1967. - 388 p.

4. Dadashev R.Kh. Thermodynamics of Surface Phenomena Cambridge International Science Publishing, 2008, -281 p.

5. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces Moscow: Mir, 1979. - 568 p.

6. Kohler, F. On the study of thermodynamic data on thermal systems using binary systems / F. Kohler // Monatshefte für Chemie. — 1960. Vol. 91. - №4. - P. 738-740.

7. Dadashev, R. Kh., Elimkhanov D. Z.. Concentration dependence of the surface tension of thallium-lead-bismuth melts by ray cross sections (Tl:Pb=1:3, 3:1) // Bulletin of the Kabardino-Balkarian State University. - 2020. - Vol. 10, No. 1. - P. 25-33.

8. Dadashev, R. Kh. Elimkhanov D. Z., Dadasheva Z. I. Surface Properties and Molar Volumes of Thallium–Lead–Bismuth Melts // Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – Vol. 2023, No. 2. – P. 92-99. – DOI 10.1134/s0036029523020040.

9. Dadashev, R. Kh., Elimkhanov D. Z., Kutuyev R. A. Surface Tension and Density of the Thallium–Lead–Bismuth System // Bulletin of Tambov University. Series: Natural and Technical Sciences. – 2012. – Vol. 17, No. 2. – P. 712-713.

10. Dadashev, R. Kh. Predicting the Concentration Dependence of the Surface Tension of Ternary Systems / R. Kh. Dadashev, D. Z. Elimkhanov, Z. L. Khazbulatov // The Physics of Metals and Metallography. – 2023. – Vol. 124, No. 4. – P. 422-427. – DOI 10.1134/s0031918x23600331.

11. Dadashev, R. Kh. Prediction of physical and chemical properties of multicomponent metallic melts / R. Kh. Dadashev // Rasplavy. – 1994. – No. 6. – P. 72-84.