

УДК 541.183

К ВОПРОСУ О СОЗДАНИИ КОМПЬЮТЕРНОГО БАНКА ДАННЫХ ПО АДСОРБЦИИ

А. М. Толмачев, И. А. Годовиков

(кафедра физической химии)

Обсуждены проблемы создания компьютерного банка данных по адсорбции. Обоснована необходимость использования реферативного варианта представления информации по адсорбции индивидуальных веществ, бинарных и многокомпонентных смесей на адсорбентах различного типа, связанная с лабильностью адсорбционных систем. Показана целесообразность включения в банк данных кратких сведений о свойствах основных типов адсорбентов и физико-химических характеристик соответствующих адсорбционных систем, получаемых при обработке экспериментальных данных с использованием специально выбранных систем уравнений. Дано краткое описание схемы построения банка данных.

Информационное обеспечение научно-исследовательских и инженерно-конструкторских работ является одной из важнейших задач современной науки. В настоящее время идет интенсивная замена печатных информационных изданий (справочники, базы данных по различным проблемам) на их более совершенные компьютерные аналоги.

Отсутствие справочной информации по проблемам адсорбции является серьезным сдерживающим фактором развития этой важнейшей области знаний. Издания справочной литературы, осуществленные в последние годы, особого успеха не имели, ввиду ограниченности приводимой в них информации.

Идея создания компьютерного варианта банка данных по адсорбции, выдвинутая одним из авторов, была, с одной стороны, активно поддержана учеными, а с другой, вызвала много вопросов в силу некоторых особенностей. Одна из них заключается в том, что из-за невоспроизводимости свойств адсорбентов и условий их подготовки в банке нельзя собрать лишь некоторые наиболее точные данные или константы, а нужно представить весь спектр экспериментальных данных так, как это сделано в реферативных журналах. Это обстоятельство долгое время являлось ограничивающим фактором в решении проблемы информации в области адсорбции. Однако резкое расширение возможностей соответствующих баз данных при их реализации в компьютерном варианте позволяет вернуться к идее создания компьютерного банка данных по адсорбции.

При этом возникают три проблемы:

1. Проводить ли отбор систем, не подлежащих включению в банк данных и, если да, то на основе каких критериев?

2. Представлять только исходные экспериментальные результаты или проводить их дополнительную обработку с целью получения наиболее широко используемых характеристик соответствующих адсорбционных систем?

3. Как именно проводить обработку данных, какие уравнения и модели использовать и какие приводить параметры?

Что касается первой проблемы, то, к сожалению, приходится констатировать невозможность выработки объективных критериев, поскольку в подавляющем числе случаев авторы публикаций не приводят данных, на основании которых можно было бы оценить надежность полученных ими результатов. Оценки точности измерений, приведенные авторами, относятся обычно к оценкам возможных погрешностей собственно измерений и не дают полной информации о «предыстории» образца адсорбента и способах его подготовки к эксперименту, что иногда более важно, чем точность самих измерений.

Вторая проблема широко обсуждалась на различных конференциях и совещаниях. В результате было решено для удобства пользователей банка проводить дополнительную максимально стандартизованную и широко применяемую в разных странах обработку первичных данных, а соответствующие характеристики включать в блоки первичной и полной информации. Третья проблема будет кратко рассмотрена ниже.

Физико-химические характеристики адсорбционных систем

В настоящее время существуют два основных широко используемых метода описания адсорбционных равновесий. Это метод избыточных величин Гиббса [1, 2] и метод полного содержания [3–5]. Экспериментально измеряются всегда избыточные величины адсорбции, а полные или «абсолютные» концентрации компонентов в адсорбционной фазе, как и параметры структуры этой фазы, выбирают на основании тех или иных ее моделей. При этом модели, в свою очередь, выбирают на основании сравнения результатов термодинамической обработки данных по двум этим методам.

Термодинамические функции в первом методе рассчитывают на основе экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции [2, 3], и, поскольку их вычисление не зависит от предположений о характере и механизме адсорбции, они являются объективными характеристиками адсорбционной системы в целом, но не позволяют получать какую-либо информацию о свойствах

адсорбционной фазы, о емкости адсорбента по отношению к компонентам объемной фазы, о ее структуре, свойствах и т. п.

Метод полного содержания термодинамически менее строг, поскольку основан на выборе той или иной модели адсорбционной фазы. Однако он позволяет рассчитывать главные, усредненные по всему объему фазы характеристики: емкость фазы к сумме адсорбируемых компонентов, степень заполнения тем или иным компонентом, состав адсорбционного раствора, избыточные величины свободной энергии и энтальпии смешения, коэффициенты активности и т. д. Эти характеристики отражают реальные свойства адсорбционного раствора при условии, что выбранная модель верна.

Значительная часть современной информации об адсорбции представляется в рамках метода полного содержания, а метод избытков используется для получения первичной информации и как критериальный при выборе модели для перехода к методу полного содержания.

Достоинства и недостатки рассмотренных выше методов, способы выбора моделей адсорбционной фазы и пересчета избыточных величин адсорбции в полные (абсолютные) многократно обсуждались в литературе, и мы не будем останавливаться на этом вопросе [2–6]. Отметим лишь, что в случае адсорбции газов, паров и растворов на микропористых адсорбентах выбор объема микропор в качестве модели адсорбционного раствора достаточно строго обоснован и общепризнан, при адсорбции газов на макропористых адсорбентах используется монослойная модель, при адсорбции компонентов растворов на таких

адсорбентах – моно- и реже двухслойная модели [3, 7]. При полимолекулярной адсорбции паров метод полного содержания практически не используется за исключением тех случаев, когда давление паров невелико, а избыточные и абсолютные величины адсорбции практически совпадают.

Принимая во внимание все вышесказанное, в качестве основных величин, приводимых в банке данных, наиболее целесообразно использовать избыточные величины адсорбции и, если возможно, пересчитанные на их основе величины адсорбции по методу полного содержания. В том случае, когда рассматривается адсорбция газов при небольших давлениях, мы принимаем, что значения избыточных и полных величин адсорбции равны.

Все адсорбенты в соответствии с классификацией М.М. Дубинина разделены в банке данных с известной степенью условности на микро-, мезо- и макропористые. Для получения физико-химических характеристик соответствующих адсорбционных систем используют модели и вытекающие из них системы уравнений, предложенные в литературе применительно к каждому из названных выше типу адсорбентов.

Очевидно, что набор физико-химических параметров будет разным для адсорбционных систем разного типа и должен отвечать по крайней мере двум требованиям:

1. Используемые уравнения должны описывать экспериментальные данные в достаточно широком интервале их изменения, а их параметры должны представлять определяющие физико-химические характеристики соответствующей адсорбционной системы.

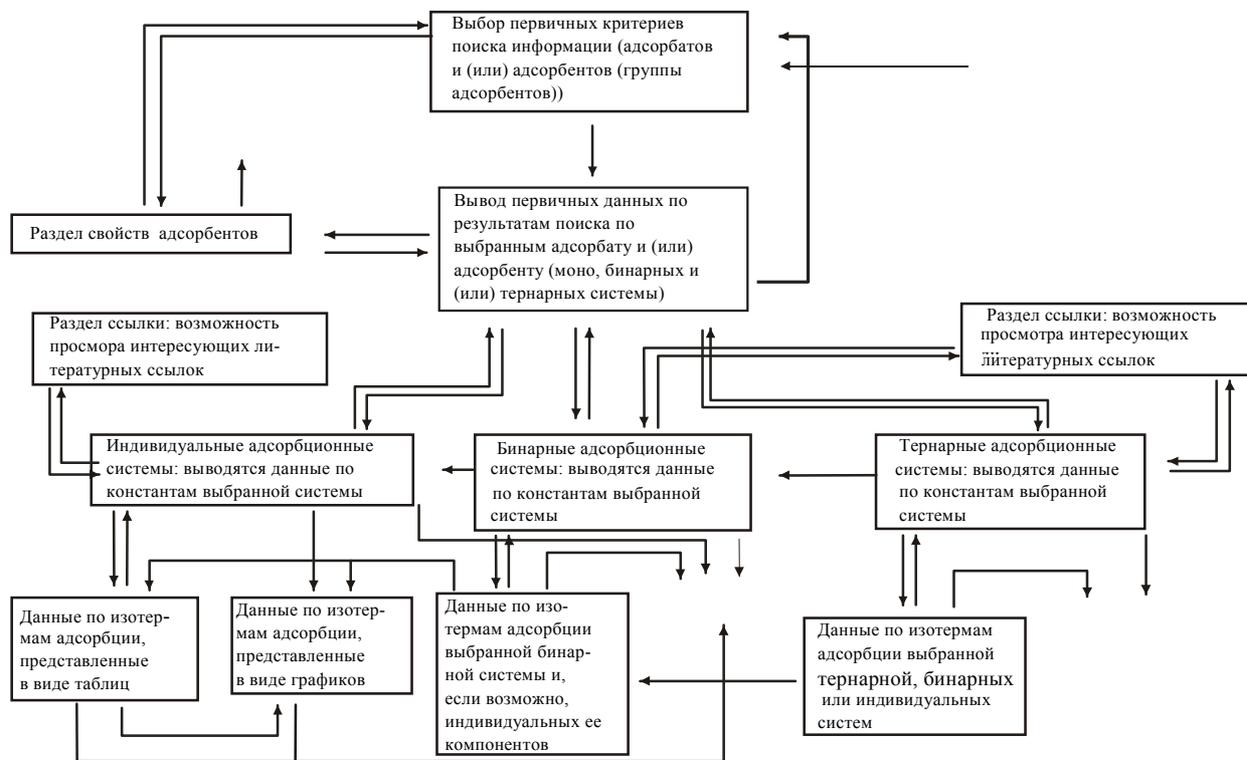


Рис. 1. Общая схема построения компьютерного банка данных по адсорбции

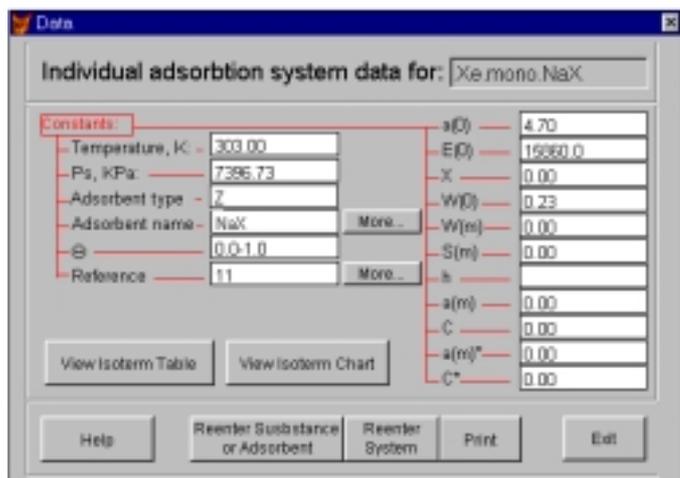


Рис. 2. Диалог первичной информации по основным константам выбранной системы Xe-mono-NaX

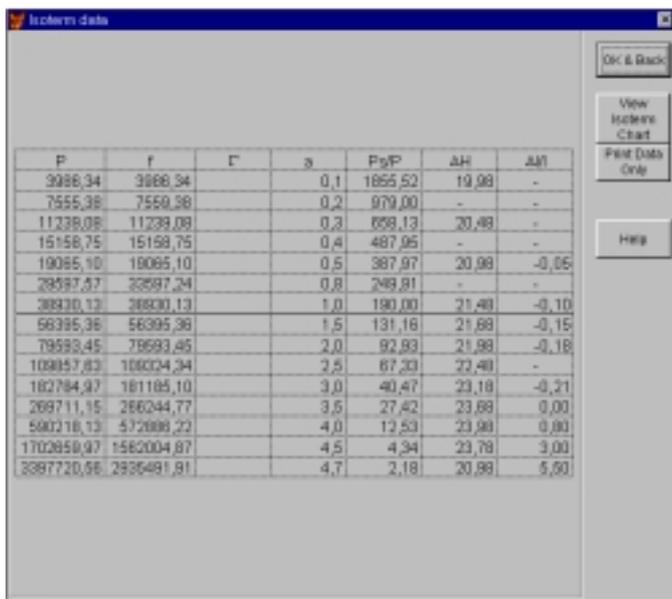


Рис. 3. Представление изотермы адсорбции Xe-mono-NaX в цифровом виде

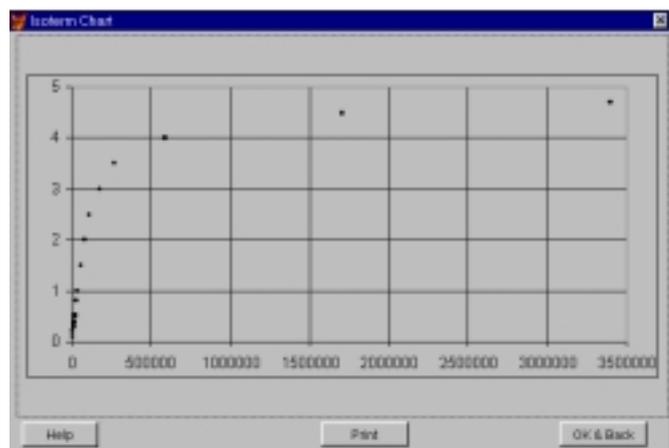


Рис. 4. Представление изотермы адсорбции Xe-mono-NaX в графическом виде

2. Поскольку из-за практически неизбежного различия используемых моделей и реальных систем значения получаемых параметров всегда в той или иной степени условны, необходимо, чтобы они были общепринятыми и широко использовались исследователями различных школ.

Подробное обсуждение этой проблемы будет проведено в последующих сообщениях применительно к каждому конкретному типу системы (однородно-, неоднороднопористые активные угли, цеолиты, макро-, мезопористые адсорбенты), а здесь лишь отметим, что, как показывает анализ литературы, наиболее полный набор физико-химических характеристик может быть получен при совместном использовании: теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [8] и вытекающих из нее уравнений и соотношений; простой решеточной модели Оно-Кондо-Арановича [9–12] и соответствующих систем уравнений для адсорбции паров и компонентов растворов на различных адсорбентах; стехиометрической и осмотической теорий адсорбции [13–15] на основе уравнений, полученных различными авторами при соответствующих эмпирических допущениях о концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора; уравнений теории БЭТ и Арановича [10, 16].

Очевидно, что набор моделей и уравнений в каждом конкретном случае будет определяться типом адсорбционной системы.

Одной из важных составляющих полной информации об адсорбционной системе являются характеристики адсорбента, на котором происходят процессы адсорбции. Конечно, приводимые характеристики в большой степени будут, очевидно, усредненно-типичными и разными для разных адсорбентов (активные угли, силикагели, сажи, цеолиты будут иметь специфические отличные параметры). Чаще всего в работах приводят стандартные маркировки и все рекламные данные, относящиеся к структурным параметрам данной марки адсорбента, производимого соответствующей фирмой. Мы не стали уходить от этой устойчиво работающей системы. Можно лишь добавить, что в характеристиках цеолитов будут дополнительно присутствовать структурно-кристаллохимические параметры, а в характеристиках силикагелей – общая площадь поверхности.

Схема построения компьютерного варианта банка данных

Общая схема построения банка данных приведена на рис. 1. Она реализована нами на языке программирования MS Visual FoxPro/MS SQL для компьютеров типа IBM PC с дальнейшей возможностью работы в открытом режиме во всемирной информационной сети Интернет и состоит из следующих основных блоков:

1. Блок выбора интересующей (-их) адсорбционной системы в виде сортированных списков адсорбатов и адсорбентов, по которым осуществляется поиск систем в базе данных. Результаты поиска представляются в виде сортированного списка адсорбционных систем с указанием первичной информации по каждой из них. Его опционально дополняет блок добавления информации в банк данных для пользователя.

2. Блок представления конечных данных, выбранных пользователем на основании первичной информации в первом блоке, для адсорбции индивидуальных веществ, бинарных и тернарных смесей. Данные представляются в виде таблицы, в которой собраны все полученные, как описано выше, физико-химические характеристики выбранной системы, а также собственно экспериментальные данные (избыточные и, если возможно, полные величины адсорбции компонентов, теплоты и изменения объема адсорбентов как функции состава объемной фазы). Для однокомпонентных систем дополнительно приводятся графики изотерм адсорбции. Есть возможность вывода интересующей информации на печать и просмотра литературных ссылок.

3. Блок свойств и технологий получения адсорбентов,

состоящий из таблиц с техническими характеристиками и технологиями получения. Этот блок может быть вызван практически из любого диалога программы.

4. Блок литературных ссылок на работы, из которых взята вся включенная в банк данных экспериментальная информация.

Кроме того, во введении к банку данных приведена подробная информация для пользователей о всех возможных процедурах получения информации, способах стандартной обработки данных и полученных при такой обработке физико-химических характеристиках адсорбционных систем.

На рис. 2–4 приведены примеры представления конечной информации в банке данных для адсорбции ксенона на цеолите NaX.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-ВНШ-1, № 00-15-97346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.–Л., 1950.
2. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М., 1983.
3. Ларионов О.Г. // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1975.
4. Фомкин А.А. // Дис. ... докт. физ-мат. наук. М., 1993.
5. Толмачев А.М. // Усп. химии. 1981. **50**. С. 769.
6. Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 190.
7. Толмачев А.М., Трубников О.И., Бородулина М.В. // ЖФХ. **74**. С. 357.
8. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. N.Y., 1975. **9**. P. 1.
9. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., 1963. С. 262.
10. Aranovich G.L. // J. Coll. and Interface Sci. 1991. **141**. P. 30.
11. Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 682.
12. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А. // ЖФХ. 1999. **73**. С. 1267.
13. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. №7. P. 1400.
14. Беринг Б.П., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. 1978. Сер. хим. № 8. С. 1732.
15. Якубов Т.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1979.
16. Аранович Г.Л. // ЖФХ. 1989. **63**. С. 2529.

Поступила в редакцию 13.02.01