**Теория термической обработки**

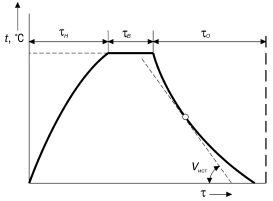
Задача термической обработки – путем нагрева и охлаждения вызвать необратимое изменение свойств вследствие необратимого изменения структуры. Любой вид термической обработки обычно изображается в координатах температура – время.

Собственно термическая обработка не предусматривает какого—либо иного воздействия, кроме температурного.

При термической обработке стали происходят следующие основные превращения:

1) превращение перлита в аустенит, происходящее при нагреве выше точки *Ас1* :

Fea + Fe3 C > Fev (C) или П – А;



*Рис. 8. График термической обработки: ?н – время нагрева, ?в – время выдержки, ?0* *– время охлаждения;* t max *– максимальная температура; tист – истинная скорость охлаждения при данной температуре, v = t* *max* *– средняя скорость охлаждения*

2) превращение аустенита в перлит, происходящее при медленном охлаждении из? – области:

Fev (C) > Fea (C) + Fe 3 C или А > П;

3) превращение аустенита в мартенсит, происходящее при быстром охлаждении из? – области:

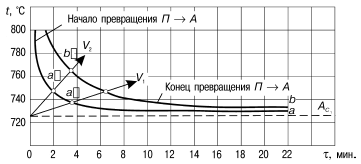
Fev (C) > Fea (C) или А > М;

4) превращение мартенсита при нагреве (отпуске):

Fea (C) > Fea + Fe3 C или М > П.

Описание структурных превращений, происходящих в стали при термической обработке, является одновременно и теорией термической обработки.

Превращение перлита в аустенит – необходимый этап для многих видов термической обработки.



*Рис. 9. Диаграмма изотермического превращения перлита (П) в аустенит*

Сталь с содержанием (А) углерода 0,8 %. Превращение перлита в аустенит реализуется при нагреве выше значения Ас 1, причем с повышением температуры оно непрерывно ускоряется. При непрерывном нагреве с различной скоростью лучи v1 и v2 превращения начинаются в точке а' (а' ) и заканчиваются в точке *b' (b' ),* которая тем выше, чем больше скорость нагрева. В связи с этим чем быстрее нагрев, тем выше должна быть температура нагрева стали, для того чтобы вызвать полное превращение перлита в аустенит, включая полное растворение карбидов и гомогенизацию аус—тенита.

В интервале между точками *а'Ь' (a» b»)* превращение идет с разной скоростью, но приблизительно в середине интервала превращение идет с сильным поглощением теплоты настолько бурно, что на кривой нагрева образуется площадка Это обычно и есть экспериментально определяемая температура превращения Ас1.

При исходной перлитной структуре образование аустени—та идет из многих центров, и тотчас после окончания превращения перлита в аустенит образуется мелкозернистый аус—тенит.

Дальнейший нагрев ведет к росту зерна аустенита, осуществляемого по одному из следующих механизмов: путем слияния мелких зерен в крупные, путем миграции границ зерен. Процесс слияния происходит при более низкой температуре (от +900 до +1000 °C), чем миграция (> +1100 °C), но приводит к образованию отдельных более крупных зерен, т. е к разнозернистости.

При термической обработке механические свойства стали могут изменяться в очень широких пределах. Так, например, твердость стали, содержащей 0,8 % углерода, после такой обработки возрастает до 160–600 МВ.

**АДСОРБЦИЯ** (от лат. ad-на, при и sorbeo-поглощаю), изменение (обычно-повышение) [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) в-ва вблизи пов-сти раздела фаз ("поглощение на пов-сти"). В общем случае причина адсорбции - нескомпенсированность межмол. сил вблизи этой пов-сти, т.е. наличие адсорбц. силового поля. Тело, создающее такое поле, наз. [адсорбентом](http://www.xumuk.ru/bse/26.html), в-во, [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) к-рого могут адсорбироваться,-а д с о р б т и в о м, уже адсорбиров. в-во-адсорбатом. Процесс, обратный адсорбции, наз. [десорбцией](http://www.xumuk.ru/bse/821.html).

Природа адсорбц. сил м. б. весьма различной. Если это ван-дер-ваальсовы силы, то адсорбция наз. физической, если валентные (т.е. адсорбция сопровождается образованием поверхностных хим. соединений), - химической, или [хемосорбцией](http://www.xumuk.ru/bse/2987.html). Отличит. черты [хемосорбции](http://www.xumuk.ru/bse/2987.html) - необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж/[моль](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html)), активированный характер. Между физ. и хим. адсорбцией существует множество промежут. случаев (напр., адсорбция, обусловленная образованием [водородных связей](http://www.xumuk.ru/bse/519.html)). Возможны также разл. типы физ. адсорбции наиб. универсально проявление дисперсионных межмол. сил притяжения, т. к. они приблизительно постоянны для [адсорбентов](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) с пов-стью любой хим. природы (т. наз. неспецифич. адсорбция). Физ. адсорбция может быть вызвана электростатич. силами (взаимод. между [ионами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html), диполями или квадруполями); при этом адсорбция определяется хим. природой [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) адсорбтива (т. наз. специфич. адсорбция). Значит. роль при **адсорбции** играет также геометрия пов-сти раздела: в случае плоской пов-сти говорят об адсорбции на открытой пов-сти, в случае слабо или сильно искривленной пов-сти-об адсорбции в порах [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html).

В теории адсорбции различают статику (система адсорбент-ад-сорбат находится в термодинамич. [равновесии](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html)) и кинетику ([равновесия](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html) нет).

**Статика адсорбции**

[**Термодинамика**](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4370.html)**.** Основы [термодинамики](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4370.html) адсорбции были созданы Дж. Гиббсом в 70-е гг. 19 в. По Гиббсу, в равновесной двухфазной системе вблизи пов-сти раздела фаз происходит нек-рое изменение локальных значений всех экстенсивных св-в (кроме объема). Однако фазы считаются однородными вплоть до нек-рой геом. пов-сти, разделяющей их. Поэтому значение к.-л. экстенсивного св-ва для системы в целом1006-21.jpg не равно сумме значений этого св-ва в однородных фазах1006-22.jpg и1006-23.jpg Разность1006-24.jpg приписывается двухмерной поверхностной фазе, связанной с разделяющей пов-стью. Т. к. поверхностная фаза не имеет толщины, то V0 =1006-25.jpg+1006-26.jpg и1006-27.jpg= —1006-28.jpg, где V- объем.

Изложенные представления позволяют привести фундам. термодинамич. ур-ние к виду:   
1006-29.jpg

где G-гиббсова своб. энергия, 5-энтропия,1006-30.jpg-межфазное [поверхностное натяжение](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3421.html), 5-площадь пов-сти раздела,1006-31.jpgи иi--соотв. хим. потенциал и число [молей](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html) i-того компонента. Индекс1006-32.jpg указывает на значение соответствующего св-ва в поверхностной фазе. Преобразование Лежандра позволяет видоизменить ур-ние (1) для изотермич. условий:   
1006-33.jpg

Величина1006-34.jpg наз. гиббсовой адсорбции и обозначается символом Г, (выражается в [моль](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html)/см2). Для двух-компонентной системы:   
1006-35.jpg

Положение разделяющей пов-сти м. б. выбрано произвольно. В частности, выбор этого положения может удовлетворять условию Г1 = 0. Такая пов-сть наз. эквимолекулярной. Для нее вводится обозначение Г2 = Г2(1) Отсюда следует осн. адсорбц. ур-ние Гиббса:   
1006-36.jpg

Если адсорбтив совершенно не раств. в одной из двух фаз,1006-37.jpg = const, и переход от ур-ния (2) к ур-нию (3) не требует условия Г1 = 0. Т. обр., гиббсова адсорбция - это избыток данного компонента в реальной двухфазной системе по сравнению с такой системой, в к-рой обе фазы были бы строго однородны вплоть до разделяющей пов-сти. Кроме гиббсовых избыточных величин адсорбции, в ее теории большую роль играет адсорбция, понимаемая как полное содержание компонента i в пространстве W, в к-ром проявляются адсорбц. силы. Обозначая полное содержание через а и считая, что компонент i совершенно не раств. в одной из объемных фаз, имеем:   
1006-38.jpg

где ci-концентрация i-того компонента в объемной фазе. При малых сi:   
1006-39.jpg

Адсорбция может происходить на любой пов-сти раздела между двумя любыми фазами, в частности на пов-сти раздела флюид-флюид ([жидкость](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) - [газ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html), [жидкость](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) - [жидкость](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html)) или твердое тело-флюид (твердое - [газ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html), твердое-жидкость). В системах флюид-флюид можно измерить а как ф-цию1006-40.jpg и экспериментально определить Г2(1) по уравнению (3). Во втором случае ппя определения Г2(1) измеряют любым методом ni0,1006-41.jpg,1006-42.jpg и [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) i-того компонента в этих объемах. Отсюда вычисляют Гi(1) Этот метод наз. объемным (или волюмометрич.). При весовом ([гравиметрии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1138.html).) методе непосредственно определяют кол-во i-того компонента на пов-сти раздела.

Изотерма адсорбции**.** В равновесной адсорбц. системе параметры, определяющие [равновесие](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html),-это ai парциальные [давления](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html) р (или сi) и т-ра Т. Они связаны т. наз. термич. ур-нием:   
1006-43.jpg

При адсорбции индивидуального адсорбтива (i=1) это ур-ние принимает вид:   
1006-44.jpg

Три частных случая термич. ур-ния (когда Т, р или a-константы) играют особую роль в теории адсорбции:

а=1006-45.jpg -ур-ние изотермы адсорбции,

Т=1006-46.jpg -ур-ние [изобары](http://www.xumuk.ru/bse/1022.html) адсорбции,

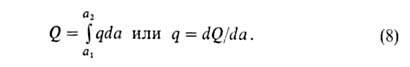
Р-1006-47.jpg -ур-ние изостеры адсорбции

Конкретный вид ф-ций1006-48.jpg и1006-49.jpgопределяется особенностями рассматриваемой системы. Если одна из них, напр.1006-50.jpg известна для любого значения Т= const, то, очевидно, становятся известными и две другие. При этом не обязательно, чтобы был известен аналит. вид зависимостей. Они м. б. заданы эмпирически в виде набора значений а, р и Т.

В теории адсорбции обычно решается вопрос о виде ф-ции а =1006-51.jpg(р)г, т.е. об ур-нии изотермы адсорбции**.** Эта проблема связана с тепловыми эффектами, сопровождающими адсорбцию**.** При расчете изменения значений осн. термодинамич. ф-ций в случае перехода dn [молей](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html) адсорбтива из объемной фазы в поверхностную в равновесной системе при р = const возможны два случая: в первом учитывается только превращ. адсорбтива в адсорбат, поскольку [адсорбент](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) при адсорбции термодинамически неизменен и его роль-служить источником адсорбц. поля; во втором учитывается и изменение [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html).

Т.к. система равновесна, то хим. потенциалы адсорбата и адсорбтива одинаковы; [энтропия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5386.html) адсорбата вследствие уменьшения подвижности [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) при адсорбции меньше [энтропии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5386.html) адсорбтива. Поэтому при инертном [адсорбенте](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) [энтальпия](http://www.xumuk.ru/bse/3292.html) всегда отрицательна, т.е. адсорбция экзотермична. Учет изменения [энтропии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5386.html) [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) может изменить этот вывод. Напр., при [сорбции](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4153.html) [полимерами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3528.html) в-в, в к-рых [полимер](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3528.html) набухает, [энтропия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5386.html) последнего (из-за увеличения подвижности [макромолекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2405.html)) может столь сильно возрасти, что адсорбция становится эндотермической. В дальнейшем в статье рассматривается только экзотермич. адсорбция**.**

Различают интегральную, дифференц., изостерич. и среднюю теплоты адсорбции. Интегральная теплота Q равна убыли [энтальпии](http://www.xumuk.ru/bse/3292.html) (при V= const -внутр. энергии) при изменении адсорбции от a1 до а2(в частном случае м.б. а1=0): Q= -(Н2 - Н1) Эту величину относят обычно к массе [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) и выражают в Дж/кг.

Дифференц. теплота q (Дж/[моль](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html)) равна убыли [энтальпии](http://www.xumuk.ru/bse/3292.html) dH при изменении а на da. Ее выражают отношением q = — (dH/da). Очевидно, что   


Изостерич. теплоту qst принимают равной:   
1006-53.jpg

где1006-54.jpgразность мольных объемов адсорбата и адсорбтива. Можно показать, что1006-55.jpg для идеального газового адсоритива:   
1006-56.jpg

Смысл введения qsi в том, что для ее определения не требуется калориметрич. данных (таких, как Q и q)и она м. б. вычислена по ур-нию (9) по результатам измерения адсорбции. Вводят также среднюю теплоту Q (Дж/[моль](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html)):   
1006-57.jpg

С ростом а параметр Q всегда возрастает, a q может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной. С ростом а при неоднородной пов-сти адсорбция происходит на все менее активных участках, что приводит к уменьшению q. Однако при этом уменьшаются средние расстояния между адсорбиров. [молекулами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), вследствие чего увеличиваются силы притяжения между ними, и q возрастает. Соотношение между двумя упомянутыми эффектами определяет ход зависимости q =f(a). При очень больших а начинают преобладать силы отталкивания и в этой области q всегда снижается с ростом а.

При очень малых заполнениях пов-сти ур-ние изотермы адсорбции имеет вид ур-ния Генри:   
1006-58.jpg

где КH-коэф. Генри. Действительно, при очень малых а адсорбц. слой подобен двухмерному [идеальному газу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1586.html), поэтому его ур-ние состояния имеет вид:1006-59.jpg= RT, где1006-60.jpg -двухмерное [давление](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html),1006-61.jpg-площадь, занимаемая одним [молем](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html) в-ва. Отсюда, учитывая, что1006-62.jpg= —1006-63.jpg, и используя ур-ние (3), получаем ур-ние (12). Ур-ние Генри требует, чтобы q было постоянным. При больших заполнениях это ур-ние перестает выполняться. Поэтому Г. Фрейндлих (1906) предложил описывать изотермы адсорбции след. эмпирич. ур-нием (ур-ние Фрёйндлиха):   
1006-64.jpg

где k и п - [константы](http://www.xumuk.ru/bse/1354.html). Этим ур-нием часто пользуются как интерполяц. ф-лой, хотя оно при малых р не переходит в ур-ние (12), а при очень больших р приводит к несогласующемуся с опытом неогранич. возрастанию а.

Строгая теория изотермы адсорбции была создана И. Ленгмюром (1914-18). В основу теории положена след. модель: 1) пов-сть [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) представляет собой набор энергетически одинаковых [активных центров](http://www.xumuk.ru/bse/74.html), на к-рых адсорбируются (локализуются) [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) адсорбтива; 2) на одном центре адсорбируется только одна [молекула](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), т.е. при адсорбции образуется только один адсорбц. слой ([монослой](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2690.html" \o "Химическая энциклопедия)); 3) адсорбция на данном центре не влияет на адсорбцию на др. центрах, т. е. взаимод. адсорбированных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) можно пренебречь.

Модель Ленгмюра наз. локализованной мономолекулярной адсорбцией на однородной пов-сти. Ур-ние изотермы адсорбции, соответствующее этой модели, м.б. получено при помощи разл. методов (молекулярно-кинетич., термодинамич., ста-тистико-термодинамич.). Так, адсорбц. [равновесие](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html) можно выразить след. схемой:

[Молекула](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) Своб. Адсорбц. в газовой + адсорбц.1006-65.jpg комплекс фазе центр (занятый центр)

[Концентрация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в [газе](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) пропорциональна р, [концентрация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) своб. центров-величине (ат — а), где ат- полное число центров, а-число занятых центров, [концентрация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) адсорбц. комплексов-величине а. Следовательно, [константа равновесия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2103.html) равна: Кр = р(ат — а)/а. Отсюда получаем ур-ние Ленгмюра:   
1006-66.jpg

где b-т. наз. адсорбц. коэф., равный Кр-1. В области очень малых [давлений](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html) bр " 1 и a = (amb)p, что отвечает ур-нию Генри, в к-ром КH = amb. В области очень больших [давлений](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html) bр1006-67.jpg1 и а1006-68.jpgат; при этом адсорбция перестает зависеть от [давления](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html). [Константа равновесия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2103.html) b-1связана со стандартным значением изобарного потенциала р-ции:   
1006-69.jpg

Модель Ленгмюра требует, чтобы дифференц. теплота и [энтропия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5386.html) адсорбции не зависели от степени заполнения пов-сти.

Ур-ние (14)-строгое выражение, соответствующее модели Ленгмюра, однако оно редко оправдывается на опыте, поскольку сама модель идеализирована. Учение об адсорбции с 20-х гг. 20 в. в значит. степени строилось на основе ослабления или исключения того или иного допущения Ленгмюра.

Уже Ленгмюр предложил способ описания адсорбции на неоднородной пов-сти (т.е. при допущении, что не все центры оди наковы). Объединяя одинаковые центры в группы и полагая, что к каждой группе применимо ур-ние (14), можно считать, что адсорбция на всей пов-сти выражается суммой членов ур-ния (14):   
1006-70.jpg

Полагая, что число адсорбц. центров м.б. описано непрерывной ф-цией распределения по значениям своб. энергии, Я.Б.Зельдович получил из ф-лы (16) для экспоненциальной ф-ции ур-ние типа (13).

Адсорбция на неоднородных пов-стях - большая глава теории адсорбции. Ее осн. задача-решение интегрального ур-ния:   
1006-71.jpg

где f(р)- т. наз. эмпирич. изотерма адсорбции, 1006-72.jpg-та или иная ф-ция распределения числа центров по значениям своб. энергии,1006-73.jpg(b, р)- локальная изотерма адсорбции, в кач-ве к-рой обычно принимают изотерму Ленгмюра.

Много попыток сделано в направлении отказа от второго допущения Ленгмюра. На этом пути особое значение приобрела теория полимолекулярной адсорбции, предложенная С. Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером (теория БЭТ). Теория постулирует, что при т-ре ниже критической каждая [молекула](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), адсорбированная в первом слое (теплота адсорбции qi,), является центром для [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), образующих второй слой, и т.д. При этом считается, что теплота адсорбции во всех слоях, кроме первого, равна теплоте [конденсации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2093.html)1006-74.jpg Такая модель приводит к ур-нию:   
1006-75.jpg

где с = ехр[(q1 -1006-76.jpg)/RT]. Ур-ние (18) в координатах a, p/ps соответствует S-образной кривой. В координатах p/ps,

изотерма адсорбции по ур-нию (18) должна быть линейной.1006-77.jpg Наклон этой прямой (обычно в интервале 0,05 < p/ps < < 0,30) и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, дают значения соотв. ат и с. Широкое распространение теории БЭТ связано с тем, что ее авторы, фактически считая адсорбцию нелокализованной, отождествляют [константу](http://www.xumuk.ru/bse/1354.html) ат не с числом дискретных адсорбц. центров, а с числом [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) адсорба-та в первом слое при [плотнейшей упаковке](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3410.html) (при р = ps). Поэтому, вводя представление о площади1006-78.jpg занимаемой одной [молекулой](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в этом слое, принимают:   
1006-79.jpg

где s- площадь пов-сти адсорбата. Как правило, для этого измеряют изотерму адсорбции [азота](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/68.html) и принимают, что для его [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html)1006-80.jpg= 0,162нм2. Часто выполняемый аналогичный расчет s по модели Ленгмюра не корректен, т.к. этот метод, очевидно, применим только к нелокализованной адсорбции.

В теорию полимолекулярной адсорбции большой вклад внес Я. де [Бур](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/649.html), экспериментально показавший, что зависимость среднего числа слоев (свыше первого) на всех пов-стях, близких по хим. природе, от p/ps выражается универсальной кривой (т. наз. t-кривой). Это также позволяет оценивать площади пов-сти адсорбтивов.

Предпринимались попытки учесть в модели Ленгмюра также взаимод. между адсорбиров. [молекулами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html). Так, Т. Хилл и Я. де [Бур](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/649.html), считая, что ур-ние состояния адсорбц. слоя есть двухмерный аналог ур-ния Ван-дер-Ваальса, получили след. ур-ние изотермы адсорбции:   
1006-81.jpg

где1006-82.jpg= а/ат, а и b-константы ур-ния Ван-дер-Ваальса. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, учтя взаимод. адсорбиров. [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html), вывели ур-ние:   
1006-83.jpg

где1006-84.jpg-константа, связанная с парным взаимодействием [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html).

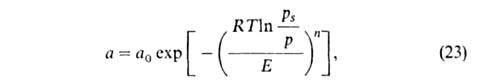
Существует еще один механизм, приводящий к дополнит. адсорбции адсорбтивов ниже их критич. т-ры на пористых [адсорбентах](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) при сравнительно высоких значениях p/ps. Это - [капиллярная конденсация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1850.html). Если в поре образовался вогнутый [мениск](http://www.xumuk.ru/bse/1617.html) адсорбата, то в ней начинается [конденсация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2093.html) при p/ps<1. Согласно ур-нию Кельвина:   
1006-85.jpg

где1006-86.jpg-поверхностное натяжение адсорбата, V-его мольный объем, r-радиус кривизны [мениска](http://www.xumuk.ru/bse/1617.html). [Капиллярная конденсация](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1850.html) приводит к резкому подъему изотермы адсорбции. При этом часто (но не всегда) наблюдается т. наз. адсорбц. гистерезис, т.е. несовпадение адсорбц. и десорбц. ветвей изотермы. Как правило, это связано с тем, что формы [менисков](http://www.xumuk.ru/bse/1617.html) при адсорбции и [десорбции](http://www.xumuk.ru/bse/821.html) не совпадают.

[Капиллярную конденсацию](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1850.html) используют для определения размеров пор [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html). По ур-нию (22) для каждого значения p/ps вычисляют радиус кривизны [мениска](http://www.xumuk.ru/bse/1617.html). Из него, учитывая толщину адсорбц. слоя (напр., по t-кривой), форму переходной области от слоя к [мениску](http://www.xumuk.ru/bse/1617.html) и зависимость1006-87.jpg от кривизны при очень малых r, находят линейный размер (эффективный радиус ref) пор, заполняемых при данном p/ps. Объем таких пор определяют по приросту адсорбции в этой точке изотермы. Используя полученные данные, строят кривую распределения объема пор по их радиусам. Метод применим при ref1006-88.jpg1,5 нм. Обычно расчет ведут по десорбц. ветви изотермы, но более строгая совр. теория требует для построения кривой учета обеих ветвей.

**Потенциальная теория адсорбции и теория объемного заполнения микропор.** Модель адсорбции, принципиально отличную от ленгмюровской, предложил в 1914 М. Поляки. Согласно этой модели, вблизи пов-сти [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) существует потенциальное адсорбц. силовое поле, убывающее с расстоянием от пов-сти. Вследствие этого [давление](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html) адсорбтива, равное вдали от пов-сти р, вблизи нее возрастает и на нек-ром расстоянии достигает значения ps, при к-ром адсорбтив конденсируется. Объем слоя между пов-стыо раздела и геом. местом точек, где р = ps, заполнен [жидкостью](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html), к-рой приписываются нормальные значения физ. св-в объемной [жидкости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html). Обратимая изотермич. работа е адсорбц. сил, определяемая по ур-нию1006-89.jpg= RTlnp/ps, наз. адсорбц. потенциалом, а вся концепция-потенциальной теорией адсорбции. При заданной величине объема V адсорбц. слоя потенциал1006-90.jpgне зависит от т-ры (вследствие независимости дисперсионных сил от т-ры). Такая температурная инвариантность дает возможность пересчитывать адсорбцию с одной т-ры на другую, хотя ур-ния изотермы адсорбции на основе излагаемой теории вывести не удавалось. Модель Поляни широко и успешно применялась мн. авторами, однако она содержала два очень уязвимых положения: 1) допущение о том, что тончайшая адсорбц. пленка имеет нормальные значения физ. св-в объемной [жидкости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) (это допущение не подтверждалось опытами); 2) температурная инвариантность ф-ции1006-91.jpg=f(V), лежащая в основе теории, приближенно подтверждалась опытом только для очень тонкопористых [адсорбентов](http://www.xumuk.ru/bse/26.html).

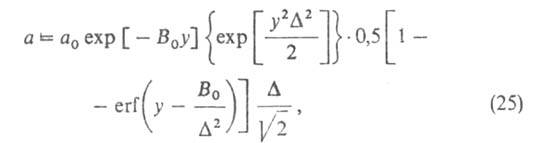
Используя потенциальную теорию, М.М. Дубинин предложил и разработал теорию объемного заполнения микро-пор (ТОЗМ). Было постулировано, что эта теория применима только к микропористым [адсорбентам](http://www.xumuk.ru/bse/26.html). Особенность таких [адсорбентов](http://www.xumuk.ru/bse/26.html), в к-рых линейные размеры пор r1006-92.jpg1 нм, состоит в том, что весь объем их пор "заполнен" адсорбц. полем. Поэтому при адсорбции они заполняются не послойно, а объемно. Величина1006-93.jpg в рассматриваемом случае - это не адсорбц. потенциал, а с точностью до знака хим. потенциал адсорбата, отсчитываемый от уровня хим. [потенциала нормальной](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4187.html) [жидкости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) при той же т-ре. Вся совокупность пор [адсорбентов](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) разделяется на три класса: микропоры (r1006-94.jpg0,6 нм), мезопоры (0,6 нм1006-95.jpgr1006-96.jpg20 нм) и макропоры (r1006-97.jpg20 нм). Адсорбция в микропорах происходит по схеме ТОЗМ, т.е. объемно, в мезопорах-по механизму послойного заполнения, завершаемого [капиллярной конденсацией](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1850.html). Макропоры при адсорбц. [равновесии](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html) никакой роли не играют.

Введя представление о ф-ции распределения объемов пор по значениям хим. потенциала адсорбата в них, М.М. Дубинин и Л. В. Радушкевич получили ур-ние изотермы адсорбции ТОЗМ, к-рое обычно записывают в след. форме:   


где п, Е и а0-параметры (а0 = а при р = ps). Температурная зависимость a0:   
1006-99.jpg

где1006-100.jpg= -(da0/dT); a00 = a0 при Т= Т0. Параметры п и Е практически не зависят от т-ры. В большинстве случаев п = 2. Лишь для случаев, когда начальные теплоты адсорбции очень велики, п > 2. Для пересчета изотерм адсорбции с одного адсорбтива на другой приближенно допускают, что E1/E21006-101.jpgP1/P=1006-102.jpgи что a01/a021006-103.jpgV1/V2,где Pi-парахор, Vi- мольный объем адсорбтива.

Каждый микропористый [адсорбент](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) характеризуется по ТОЗМ двумя параметрами: W-объемом микропор (W0 = = a0V0)и E0-характеристич. энергией; W0 и E0 относят к стандартному адсорбтиву, обычно к [бензолу](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/524.html).

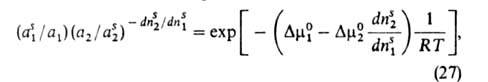
Пользуясь представлением, что в реальном [адсорбенте](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) имеются поры разных размеров, и вводя распределение значений Е с дисперсией, равной1006-104.jpg Ф. Стекли предложил обобщение ур-ния (23), названное ур-нием Дубинина-Стёкли:   


где B0 - [константа](http://www.xumuk.ru/bse/1354.html), связанная с E в ур-нии (23), а у=1006-106.jpg. T.к. в адсорбц. технике наиб. распространение получили именно микропористые [адсорбенты](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) ([активные угли](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/104.html), [цеолиты](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5138.html), тонкопористые ксерогели), ТОЗМ применяется не только в физ.-хим. исследованиях, но и в инженерных расчетах.

Адсорбция газовых и [жидких смесей](http://www.xumuk.ru/bse/969.html). Па практике всегда имеют дело не с индивидуальным адсорбтивом, а со смесью [газов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) или с жидкими р-рами. Поэтому требуется обобщение теории адсорбции на случай многокомпонентного адсорбтива. В принципе можно исходить из любой модели адсорбции и распространить ее на этот случай. При адсорбции газовой смеси это достигается не только большим усложнением ур-ний, но и введением в них дополнит. эмпирич. параметров, связанных или с взаимод. разнородных [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) или, в более общем виде, с влиянием одних в-в на коэф. [активности](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/101.html) других. Только модель Ленгмюра позволяет получить ур-ние изотермы адсорбции смеси без параметров, не входящих в ур-ния для адсорбции индивидуальных в-в. Для этого достаточно учесть, что при адсорбции k-того компонента из смеси i компонентов часть адсорбц. центров м.б. занята др. [молекулами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html). Поэтому:   
1006-107.jpg

В случае адсорбции жидких р-ров независимо от их [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) вся пов-сть [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) заполнена. Вследствие этого адсорбция [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) k-того компонента сопровождается вытеснением не-к-рого числа [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) остальных компонентов, т. е. адсорбция носит конкурентный характер.

Различают молекулярную и ионную адсорбцию р-ров. Первая происходит при адсорбции р-ров неэлектролитов, вторая-р-ров [электролитов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5306.html). [Молекулярная адсорбция](http://www.xumuk.ru/colloidchem/60.html), как правило, выражается избыточными величинами. Конкурентный характер адсорбции обусловливает то, что величина а м.б. как положительной, так и отрицательной. Выражая адсорбцию i-того компонента как ф-цию его мольной доли в р-ре хi-, имеем, что Гi = О при хi = 0 и хi = 1 (возможным изменением объема в-ва в адсорбц. слое пренебрегают). Поэтому изотерма адсорбции имеет один или неск. экстремумов.

Ур-ние изотермы адсорбции бинарных р-ров неэлектролитов, надежно обоснованное термодинамически, имеет вид:   


где индекс s указывает на адсорбц. фазу, — (dns2/dns1)показывает, сколько [молей](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html) второго компонента вытесняется одним [молем](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html) первого,1006-109.jpg-разность слагаемых (стандартных частей) хим. потенциала, зависящих только от т-ры.

Осн. проблема использования этого и ряда др. уравнений изотермы адсорбции - выяснение зависимости коэф. [активности](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/101.html) компонентов в адсорбц. слое от его состава. Важнейший вопрос при применении адсорбции для разделения или очистки в-в-подбор селективного [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) по отношению к данному компоненту р-ра.

Ионная адсорбция, как правило, не носит эквивалентного характера. На пов-сти из р-ра [электролита](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5306.html) адсорбируются преим. [катионы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1934.html) или [анионы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/293.html). Благодаря электрич. (кулонов-ским) силам на пов-сти образуется [двойной электрический слой](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1173.html).

Если в состав [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) входят [ионы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) или поверхностные функц. группы, способные в данном р-рителе к ионизации, то между [адсорбентом](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) и р-ром [электролита](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5306.html) происходит [ионный обмен](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1741.html). [Адсорбент](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) в этом случае наз. [ионитом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1727.html).

**Кинетика адсорбции**

Адсорбция, как и любой реальный процесс, происходит во времени. Поэтому полная теория адсорбции должна содержать раздел о кинетике адсорбции. Элементарный [акт](http://www.xumuk.ru/lekenc/154.html) адсорбции осуществляется практически мгновенно (исключение-хемосорбция). Поэтому временные зависимости адсорбции определяются в осн. механизмом [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html), т. е. подвода адсорбтива к месту адсорбции. Если адсорбция на открытой пов-сти не мгновенна, такой процесс происходит во внешнедиффузионной области; при этом законы [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) не специфичны для адсорбции. В случае же пористых [адсорбентов](http://www.xumuk.ru/bse/26.html), кроме внеш. [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html), важную роль начинает играть внутр. [диффузия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html), т.е. перенос адсорбтива в порах [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) при наличии в них градиента [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html). Механизм такого переноса может зависеть от [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) адсорбтива и размеров пор.

Различают молекулярную, кнудсеновскую и поверхностную (фольмеровскую) [диффузию](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html). Молекулярная [диффузия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) осуществляется, если длина своб. пробега [молекул](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) в порах меньше размера пор, кнудсеновская-если эта длина превышает размер пор. При поверхностной [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) [молекулы](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html) перемещаются по пов-сти [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) без перехода в объемную фазу. Однако значения коэф. [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) не одинаковы для разных механизмов [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html). Во мн. случаях экспериментально не удается установить, как именно происходит [диффузия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html), и поэтому вводят т. наз. эффективный коэф. [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html), описывающий процесс в целом.

Осн. эксперим. материалом о кинетике адсорбции служит т. наз. кинетич. кривая, т.е. ф-ция1006-110.jpg= а/аравн=f(t) где1006-111.jpg-относительная адсорбция, равная отношению текущего значения адсорбции а к aравн - её значению при времени t1006-112.jpg. Для истолкования кинетич. кривой в простейшем случае предполагают, что зерно [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) имеет совершенно однородную по объему пористую структуру (эту модель наз. квазигомогенной). значит. усовершенствование квазигомогенной модели-представление о том, что каждое зерно содержит области с более крупными и более тонкими порами. [Диффузия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) в таком зерне описывается двумя разл. коэффициентами.

В случае открытой пов-сти, принимая модель Ленгмюра, легко получить кинетич. ур-ние адсорбции. Скорость приближения к [равновесию](http://www.xumuk.ru/biochem/24.html)1006-113.jpg представляет собой разность скоростей адсорбции и [десорбции](http://www.xumuk.ru/bse/821.html). Считая, как обычно в кинетике, что скорости процессов пропорциональны [концентрациям](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) реагирующих в-в, имеем:   
1006-114.jpg

где kадс и kдес- [константы скорости](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2104.html) соотв. адсорбции и [десорбции](http://www.xumuk.ru/bse/821.html). [Давление](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html) в газовой фазе считается постоянным. При интегрировании этого ур-ния от t = 0 до любого значения t получим:   
1006-115.jpg

Отсюда при f1007-1.jpg имеем:1007-2.jpg=1007-3.jpgравн. Поэтому окончательно имеем:   
1007-4.jpg

где k = kадс + kдес.

Влияние т-ры на скорость адсорбции выражается ур-нием, аналогичным ур-нию Аррениуса. С увеличением т-ры kадс экспоненциально возрастает. Т.к. [диффузия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) в порах [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) связана с преодолением активац. барьеров, температурные зависимости kадс и kдес не одинаковы.

Знание скоростей [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html) важно не только для теории адсорбции, но и для расчета пром. адсорбц. процессов. При этом обычно имеют дело не с отдельными зернами [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html), а с их слоями. Кинетика процесса в слое выражается очень сложными зависимостями. В каждой точке слоя в данный момент времени величина адсорбции определяется не только видом ур-ния изотермы адсорбции и закономерностями кинетики процесса, но также аэро- или гидродинамич. условиями обтекания зерен газовым или жидкостным потоком. Кинетика процесса в слое [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) в отличие от кинетики в отдельном зерне наз. динамикой адсорбции, общая схема решения задач к-рой такова: составляется система дифференц. ур-ний в частных производных, учитывающая характеристики слоя, изотерму адсорбции, диффузионные характеристики (коэф. [диффузии](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1442.html), виды переноса массы по слою и внутри зерен), аэро- и гидродинамич. особенности потока. Задаются начальные и краевые условия. Решение этой системы ур-ний в принципе приводит к значениям величин адсорбции в данный момент времени в данной точке слоя. Как правило, аналитич. решение удается получить только для простейших случаев, поэтому такая задача решается численно с помощью ЭВМ.

При опытном изучении динамики адсорбции через слой [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) пропускают газовый или жидкостный поток с заданными характеристиками и исследуют состав выходящего потока как ф-цию времени. Появление поглощаемого в-ва за слоем наз. проскоком, а время до проскока — временем защитного действия. Зависимость [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) данного компонента за слоем от времени наз. выходной кривой. Эти кривые служат осн. эксперим. материалом, позволяющим судить о закономерностях динамики адсорбции.

**Аппаратурное оформление адсорбционных процессов**

Существует множество технол. приемов проведения адсорбц. процессов. Широко распространены циклич. (перио-дич.) установки с неподвижным слоем [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html), осн. узел к-рых - один или неск. [адсорберов](http://www.xumuk.ru/bse/27.html), выполненных в виде полых колонн, заполняемых гранулированным [адсорбентом](http://www.xumuk.ru/bse/26.html). Газовый (или жидкостной) поток, содержащий адсорбируемые компоненты, пропускается через слой [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) до проскока. После этого [адсорбент](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) в [адсорбере](http://www.xumuk.ru/bse/27.html) регенерируют, а газовый поток направляют в др. [адсорбер](http://www.xumuk.ru/bse/27.html). [Регенерация](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html) [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) включает ряд стадий, из к-рых ос новная-десорбция, т.е. выделение ранее поглощенного в-ва из [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html). [Десорбцию](http://www.xumuk.ru/bse/821.html) проводят нагреванием, сбросом [давления](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html) в газовой фазе, вытеснением (напр., острым водяным [паром](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html)) или комбинацией этих методов. Т. к. времена адсорбции и [регенерации](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html) не совпадают, подбирают такое число одновременно работающих и регенерируемых [адсорберов](http://www.xumuk.ru/bse/27.html), чтобы в целом процесс шел непрерывно.

По техн. и экономич. соображениям [регенерацию](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html) не доводят до конца. Поэтому рабочая емкость [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) равна разности между максимально достигаемой в данных условиях адсорбцией и кол-вом адсорбата, остающегося в [адсорбенте](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) после [регенерации](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html). Вследствие этого изотермы адсорбции, соответствующие процессу в [адсорбере](http://www.xumuk.ru/bse/27.html), не должны быть слишком крутыми.

В описанной схеме возможны два варианта: 1) целевой продукт адсорбируется из газового потока практически полностью, и тогда он содержится в десорбате, откуда его извлекают тем или иным способом; 2) целевой продукт адсорбируется хуже, чем др. компоненты газовой смеси, и тогда он содержится в выходящем газовом потоке. По первому варианту работают, напр., рекуперационные установки на вискозных произ-вах, улавливающие из отходящих [газов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) и возвращающие в цикл CS2. Производительность таких установок достигает сотен тысяч м3 очищаемого [газа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) в час; адсорбент-активный [уголь](http://www.xumuk.ru/bse/2807.html) с не слишком тонкими микропорами, т.е. [уголь](http://www.xumuk.ru/bse/2807.html), в к-ром [константа](http://www.xumuk.ru/bse/1354.html) E по ТОЗМ (см. выше) равна 20-25 кДж/[моль](http://www.xumuk.ru/bse/1692.html). Это значение E0 соответствует не слишком крутой изотерме, что обеспечивает хорошие условия [регенерации](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html). Такие [угли](http://www.xumuk.ru/bse/2807.html) наз. рекуперационными. [Десорбцию](http://www.xumuk.ru/bse/821.html) осуществляют острым водяным [паром](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html). Для экономии энергии холодные и газовые горячие потоки пропускают через [теплообменники](http://www.xumuk.ru/bse/2659.html).

Очень важна [осушка газов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/863.html) и [жидкостей](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html), напр. нефтяных [газов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) перед их переработкой или прир. [газов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) перед транспортировкой; адсорбенты-силикагель или [цеолиты](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5138.html). [Десорбцию](http://www.xumuk.ru/bse/821.html) осуществляют нагреванием. Т. к. [десорбция](http://www.xumuk.ru/bse/821.html) [цеолита](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5138.html) связана с большими энергозатратами, применяют комбинированный [адсорбент](http://www.xumuk.ru/bse/26.html): осн. массу влаги поглощают легко регенерируемым [силикагелем](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4056.html), а глубокую доосушку-цеолитом.

При тепловой [регенерации](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html) полный цикл включает адсорбцию, нагрев [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html), его [десорбцию](http://www.xumuk.ru/bse/821.html) и охлаждение. Большое число стадий обусловливает низкую интенсивность и высокую энергоемкость процесса. Поэтому широкое распространение получили т. наз. короткоцикловые установки, весь цикл в к-рых занимает неск. минут. В них [газ](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) подается в [адсорбер](http://www.xumuk.ru/bse/27.html) под значит. [давлением](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html), к-рое затем сбрасывается, и происходит [десорбция](http://www.xumuk.ru/bse/821.html). Весь процесс идет почти изотермически (отклонение от изотермичности вызывается только выделением теплоты адсорбции и поглощением теплоты при [десорбции](http://www.xumuk.ru/bse/821.html)). Стадии цикла: адсорбция, сброс [давления](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html), [десорбция](http://www.xumuk.ru/bse/821.html), подъем [давления](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1165.html). Пример-установки с [цеолитом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5138.html) для получения [воздуха](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/800.html), обогащенного [кислородом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1990.html).

В установках сдвижущимся слоем [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) (в т. наз. гиперсорберах) последний под действием силы тяжести медленно опускается, выводится из ниж. части [адсорбера](http://www.xumuk.ru/bse/27.html) и попадает в т. наз. эрлифт, представляющий собой вертикальную трубу, параллельную адсорбц. колонне. По этой трубе снизу вверх движется поток [воздуха](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/800.html), к-рый поднимает зерна [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) в верх. часть колонны. Перерабатываемый газовый поток поступает в среднюю часть [адсорбера](http://www.xumuk.ru/bse/27.html) и движется вверх противотоком к [адсорбенту](http://www.xumuk.ru/bse/26.html). В верхней части колонны непрерывно происходит адсорбция, в нижней - [регенерация](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/892.html) [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) (см. также [Адсорбционная очистка](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/42.html)).

В установках с псевдоожиженным ("кипящим") слоем [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) газовый поток, поступающий в [адсорбер](http://www.xumuk.ru/bse/27.html) снизу, приводит [адсорбент](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) во взвешенное состояние. При этом резко увеличивается эффективность [массообмена](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2447.html) между [адсорбентом](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) и [газом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) и сокращается длительность адсорбции и [десорбции](http://www.xumuk.ru/bse/821.html). Такие установки имеют высокую производительность. Их широкому распространению препятствуют высокие требования, предъявляемые к мех. [прочности](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3749.html) зерен [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) (недостаточная [прочность](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3749.html) обусловливает значит. потери [адсорбента](http://www.xumuk.ru/bse/26.html) вследствие его истирания и уноса из аппарата).

Осн. требования к [адсорбентам](http://www.xumuk.ru/bse/26.html): большая адсорбц. емкость, т.е. они должны представлять собой дисперсные тела с большой уд. пов-стью или с большим объемом пор; хим. природа пов-сти должна обеспечивать эффективную адсорбцию данных в-в в данных условиях; хим. и термич. стойкость, регенерируемость, доступность. наиб. распространение получили [активные угли](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/104.html), ксерогели нек-рых [оксидов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3047.html) (силика-гели, [алюмогели](http://www.xumuk.ru/bse/128.html) и др.), [цеолиты](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5138.html); из непористых адсорбентов-техн. [углерод](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4636.html) ([сажа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3948.html)) и высокодисперсный SiO2 ([аэросил](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/453.html" \o "Химическая энциклопедия), "[белая сажа](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/485.html)").

**Области применения адсорбционной техники**

На явлении адсорбции основаны мн. способы очистки [воздуха](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/800.html) от вредных примесей (см. [Газов очистка](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/864.html)), [воды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/786.html) (см. [Водоподготовка](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/789.html)), а также [сахарных сиропов](http://www.xumuk.ru/lekenc/7913.html) при сахароварении, фруктовых соков и др. [жидкостей](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) в пищ. пром-сти, отработанных [смазочных масел](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4105.html). Удаление влаги как вредной примеси из [газов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/879.html) и [жидкостей](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html) с помощью твердых адсорбентов-одна из важных отраслей адсорбц. техники (см. также [Газов осушка](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/863.html)).

На адсорбц. процессах основано тонкое разделение смесей в-в и выделение из сложных смесей определенных компонентов. Примеры-разделение [изомеров](http://www.xumuk.ru/bse/1029.html) [алканов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/127.html) с целью получения нормальных [углеводородов](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4630.html) для произ-ва ПАВ, разделение [нефтей](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2865.html) при произ-ве [моторных топлив](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2704.html). Для газовых смесей адсорбц. [методы разделения](http://www.xumuk.ru/bse/2291.html) используют при получении [воздуха](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/800.html), обогащенного [кислородом](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1990.html) (вплоть до почти чистого О2); во мн. случаях эти методы успешно конкурируют с ректификационным (см. [Воздуха разделение](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/801.html)).

Быстро развивающаяся область применения адсорбц. техники-медицина, где она служит для извлечения вредных в-в из [крови](http://www.xumuk.ru/biologhim/243.html) (метод гемосорбции) и др. физиол. [жидкостей](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1545.html). Высокие требования к [стерильности](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/1014.html) ставят очень трудную задачу подбора подходящих [адсорбентов](http://www.xumuk.ru/bse/26.html). К ним относятся специально приготовленные [активные угли](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/104.html).

**Коацерват** (от [лат.](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BD%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%8F%D0%B7%D1%8B%D0%BA) *coacervātus* — «собранный в кучу») — капли или слои с большей концентрацией [коллоида](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B8%D0%B4) (разведённого вещества), чем в остальной части раствора того же химического состава.

**Коацервация** — расслоение коллоидной системы с образованием коллоидных скоплений (**коацерватов**) в виде двух жидких слоев или капель. Коацервация может возникать в результате частичной [дегидратации](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B5%D0%B3%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F) дисперсной фазы [коллоида](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B8%D0%B4), являясь начальной стадией [коагуляции](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%B0%D0%B3%D1%83%D0%BB%D1%8F%D1%86%D0%B8%D1%8F).

Сущность явления коацервации заключается в отмешивании из однородного коллоидного раствора слоя или капель, связанном с переходом от полного смешивания к ограниченной растворимости.

**Коацерватные капли** — это сгустки подобно водным растворам [желатина](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%96%D0%B5%D0%BB%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BD). Образуются в концентрированных растворах [белков](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D0%BB%D0%BE%D0%BA) и нуклеиновых кислот. Коацерваты способны адсорбировать различные вещества. Из раствора в них поступают химические соединения, которые преобразуются в результате реакций, проходящих в коацерватных каплях, и выделяются в окружающую среду.

Коацерваты имеют важное значение в ряде гипотез о [происхождении жизни](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%8D%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D1%8E%D1%86%D0%B8%D1%8F) на Земле. Коацерваты в таких гипотезах представляют некие праорганизмы (протоорганизмы).

Каждая [молекула](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D0%B0) имеет определенную структурную организацию (атомы, входящие в ее состав, закономерно расположены в пространстве). Вследствие этого в разноатомных молекулах образуются полюсы с различными зарядами. Например, молекула воды H2O образует [диполь](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%8C), в котором одна часть молекулы несет положительный [заряд](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%B0%D1%80%D1%8F%D0%B4), а другая — отрицательный. Кроме этого, некоторые молекулы (например, соли) в водной среде [диссоциируют](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D0%B4%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%BE%D1%86%D0%B8%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F) на ионы.

В силу таких особенностей химической организации вокруг молекул образуются водные «рубашки» из определенным образом ориентированных молекул воды. Молекулы, окруженные водной «рубашкой», могут объединяться, образуя многомолекулярные комплексы — **коацерваты**. Коацерватные капли возникают также при простом смешивании разнообразных [полимеров](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%80). При этом полимерные молекулы «собираются» в многомолекулярные фазово-обособленные образования.

**Коацерватная теория**

Автором этой теории является советский биохимик академик [А. И. Опарин](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BF%D0%B0%D1%80%D0%B8%D0%BD,_%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80_%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87) ([1924](http://ru.wikipedia.org/wiki/1924) г.). Позже Опарина и независимо от него к аналогичным выводам пришел английский ученый [Дж. Холдейн](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BE%D0%BB%D0%B4%D0%B5%D0%B9%D0%BD,_%D0%94%D0%B6%D0%BE%D0%BD_%D0%91%D1%91%D1%80%D0%B4%D0%BE%D0%BD_%D0%A1%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B5%D1%80%D1%81%D0%BE%D0%BD).

Опарин полагал, что переход от [химической эволюции](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%8D%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D1%8E%D1%86%D0%B8%D1%8F) к [биологической](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B8%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%8D%D0%B2%D0%BE%D0%BB%D1%8E%D1%86%D0%B8%D1%8F) требовал возникновения индивидуальных фазово-обособленных систем, способных взаимодействовать с окружающей средой.

По теории [А. И. Опарина](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BF%D0%B0%D1%80%D0%B8%D0%BD,_%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80_%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87) коацервация сыграла большую роль на одном из этапов возникновения жизни на Земле.