

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и Л. В. РАДУШКЕВИЧ

**К ВОПРОСУ ОБ УРАВНЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ
ДЛЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

Как известно, функциональная зависимость адсорбционного потенциала от расстояния от поверхности адсорбента может быть выведена аналитически лишь для немногих простых случаев. Для плоской поверхности она была получена Лондоном⁽¹⁾, для геометрически правильных вогнутых поверхностей расчеты были сделаны Де-Буром и Кюстерсом⁽²⁾.

Применяемые в технике адсорбенты представляют собой пористые тела со сложным, не поддающимся прямому изучению строением. Для таких систем не представляется возможным вывести обычными методами теории поля значение адсорбционного потенциала. Поэтому вместо зависимости последнего от расстояния в теории Поляни вводится представление о так называемой характеристической кривой адсорбента. Эта кривая выражает зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбированного вещества в жидком состоянии и получается исключительно из опытных данных. Для одного и того же адсорбента и различных паров характеристические кривые являются аффинными и не зависят от температуры⁽³⁾.

Отмеченные свойства характеристических кривых используются для вычисления изотерм адсорбции различных паров по изотерме адсорбции одного парообразного вещества. Однако до настоящего времени не удалось вывести и физически обосновать уравнение этих кривых, хотя и были попытки эмпирического подбора зависимости в узких пределах⁽⁴⁾. Между тем, для пористых тел выбор функциональной зависимости не представляет больших затруднений и был нами сделан для активных углей.

Форма характеристических кривых для активных углей кажется достаточно сложной, но для различных образцов углей обнаруживается очевидное сходство в форме кривых, как можно видеть, например, из сравнения рис. 16 и 17 монографии Дубинина⁽⁵⁾. Устойчивость формы кривых при переходе от одного образца угля к другому заставляет предполагать простую и весьма распространенную функциональную зависимость, лежащую в основе явления.

Рассмотрим зависимость объема W ожиженного вещества от адсорбционного потенциала ϵ . Тогда характеристические кривые для активных углей имеют форму, показанную на рисунке. Наиболее пригодным уравнением для подобных кривых является, по видимому, уравнение гауссовой функции. Итак, положим:

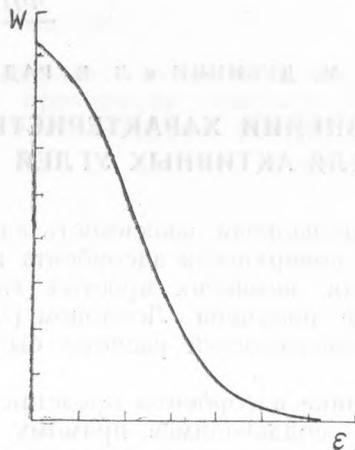
$$W = W_0 e^{-k\epsilon^2}, \quad (1)$$

где W_0 — объем ожиженного вещества при $\varepsilon=0$, а k — постоянная. Отсюда получаем уравнение характеристической кривой в обычном изображении

$$\varepsilon = \alpha \sqrt{\ln \frac{W_0}{W}}, \quad (2)$$

где $\alpha = k^{-1/2}$.

Из двух введенных нами констант α и W_0 только первая зависит от природы адсорбированного пара, так как объем W_0 ожиженного вещества на поверхности одного и того же адсорбента определяется исключительно его структурой. Таким образом, из формулы (2) непо-



средственно следует наблюдаемая на опыте аффинность характеристических кривых для различных паров на одном и том же адсорбенте.

При равных объемах W адсорбированных веществ из (2) находим:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \beta, \quad (3)$$

где β — коэффициент аффинности.

Критерием справедливости предлагаемого уравнения (1) или (2) служит постоянство отношения:

$$\frac{\varepsilon^2}{\ln(W_0/W)} = \alpha^2. \quad (4)$$

Для проверки справедливости этого вывода мы воспользовались данными Лоури и Ольмстеда (6), рассчитанными из опытов Титова по адсорбции углекислого газа на угле, а также нашими измерениями адсорбции паров этилового спирта на активном угле при различных температурах. Результаты расчетов приведены в таблице. Мы видим, что в весьма широком интервале изменений величин W и ε , когда первая изменяется в несколько десятков раз, а вторая в 5—20 раз, формула (4) хорошо оправдывается и в каждой серии опытов отношение α остается приблизительно постоянным; наиболее частые отклонения не превосходят 10% от среднего. Аналогичные результаты получены нами для адсорбции паров бензола на других углях. Поэтому можно считать, что для типичных активных углей уравнения (1) или (2) находятся в удовлетворительном соответствии с опытными данными.

Выведем уравнение изотермы адсорбции пара на угле, считая теорию Поляни справедливой. Известно, что по Поляни:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}, \quad W = \frac{a}{p},$$

где p_s — упругость насыщенного пара при температуре T ; a — величина адсорбции при равновесном давлении пара p и ρ — плот-

$\frac{W_0}{W}$	$\varepsilon \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$\lg \frac{W_0}{W}$	$\varepsilon^2 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\varepsilon^2}{\lg(W_0/W)} \cdot 10^{-6}$	$a \cdot 10^{-3}$
-----------------	--	---------------------	-------------------------------	--	-------------------

CO₂ на угле

1,14	1 000	0,0569	1,00	17,6	2,8
1,62	2 000	0,09	4,00	19,1	2,9
2,27	2 500	0,356	6,25	17,5	2,8
3,35	3 000	0,525	9,00	17,1	2,7
5,47	3 500	0,738	12,25	16,6	2,7
19,10	4 000	0,959	16,0	16,7	2,7
38,2	4 500	1,260	20,25	16,1	2,6
2,8	5 000	1,516	25,0	16,5	2,7

C₂H₅OH на угле

1,01	216	0,005	0,047	9,4	2,0
1,09	621	0,037	0,386	10,4	2,1
1,23	971	0,089	0,945	10,6	2,2
1,52	1 299	0,183	1,680	9,2	2,0
1,96	1 580	0,292	2,500	8,6	1,9
2,66	1 910	0,425	3,64	8,6	1,9
3,70	2 180	0,568	4,80	8,5	1,9
5,28	2 490	0,722	6,20	8,6	1,9
7,23	2 780	0,859	7,70	9,0	2,0
11,3	3 140	1,050	9,85	9,4	2,0
23,5	3 820	1,37	14,6	10,6	2,2
65,5	4 610	1,82	21,3	11,7	2,2

ность охлажденного пара в условиях опыта. Согласно уравнению (2) после элементарных преобразований получаем:

$$\left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 = \ln \left(\frac{a_0}{a} \right)^x, \quad (5)$$

где положено $x = (\alpha / RT)^2$ и $a_0 = W_0 \rho$ — предел адсорбции при $\varepsilon = 0$. Это уравнение изотермы адсорбции представляется графически выпуклой кривой для $p \leq p_s$ и $a \leq a_0$, причем для $a = 0$ и $p = 0$; для $a = a_0$ $p = p_s$.

Полученная зависимость ε от W может быть использована в различных расчетах изотерм и в состоянии заменить собой обычно применяемый графический метод. Впрочем, вполне возможно, что

подтвержденная на опыте зависимость (1) объема оживленного вещества от адсорбционного потенциала представляет собой нечто большее, чем простую эмпирическую формулу. Нетрудно видеть, что в данном случае мы имеем гауссово распределение адсорбционного потенциала в активном угле, связанное с особенностями структуры этого пористого материала. В таком случае характеристическая кривая имеет смысл статистической кривой, и кажется вполне закономерным ее постоянство для активных углей.

Лаборатория сорбционных процессов
Института физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
9 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. London, *Z. physik. Chem.*, В, **11**, 222 (1931). ² De Boer u. Custers, *Z. physik. Chem.*, В, **25**, 225 (1934). ³ M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 316 (1932).
⁴ С. Пшежецкий, *ЖФХ*, **11**, 205 (1938). ⁵ М. Дубинин, *Физико-химические основы сорбционной техники*, 2-е изд., 1935, стр. 90. ⁶ H. Lowry and Olmsted, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1601 (1927).