

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

**К ВОПРОСУ О СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ  
АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ**

Изотермы сорбции паров воды активными углями резко отличаются по своей форме от изотерм для органических паробразных веществ. В области относительных равновесных давлений приблизительно до 0,4 пары воды мало адсорбируются активным углем. Изотерма имеет вогнутую форму и для беззольных углей, например из сахарозы, в этой области сорбционные и десорбционные ветви совпадают. При более высоких относительных давлениях наблюдается резкий подъем сорбционной и десорбционной ветвей изотермы, образующих характерную для водяных паров петлю гистерезиса, если поры угля не слишком малы (1).

Начальная обратимая часть изотермы до точки начала гистерезиса выражает процесс адсорбции водяных паров; необратимую и круто поднимающуюся часть кривой обычно связывают с капиллярной конденсацией паров. По Дубинину и Завериной, объемному заполнению пор угля предшествует образование конденсированной адсорбционной пленки в результате фазового превращения адсорбированного двумерного газа в жидкую двумерную пленку. Капиллярная конденсация осложняет адсорбционный процесс и имеет вынужденный характер (1). Юхола и Виг, на основании своих опытов, приходят к выводу, что сорбционная и десорбционная ветви изотермы в области гистерезиса соответствуют процессу капиллярной конденсации паров воды при различных величинах смачивания и именно при  $\cos \psi = 0,49$  для десорбции и  $\cos \psi = 0,28$  для сорбции (2). При таком допущении делается возможное вычисление по теории капиллярной конденсации по изотермам сорбции и десорбции паров воды структурных кривых активных углей и дифференциальных кривых распределения объема пор по их радиусам.

Естественно, что гипотеза о капиллярной конденсации паров воды имела бы большее обоснование, если бы изотермы сорбции паров воды на непористых углеродных адсорбентах существенно отличались по своему характеру в средней области от изотерм для активного угля. Тогда резкий подъем изотерм для активных углей в интервале относительных давлений 0,4—0,6 можно было бы связывать именно с наличием пористой структуры и процессом капиллярной конденсации.

В настоящем исследовании мы поставили задачу сравнительного изучения изотерм сорбции и десорбции водяных паров на непористых и пористых углеродных адсорбентах, химическая природа поверхности которых не могла отличаться сколь-либо значительно. В качестве непористого адсорбента, состоящего из углерода, применялась термически обработанная каналовая сажа со сферическими частицами. Прокаливание сажи производилось в вакууме при температуре 950°. Для опытов сажа применялась как в порошкообразном, так и в брикетированном виде без применения связующих веществ.

На рис. 1 изображены в линейной форме по уравнению изотермы адсорбции Брунауэра, Эмметта и Теллера (3) опытные данные по адсорбции паров бензола при 20° для порошкообразной и брикетированной сажи. Измерения проводились по вакуумному методу сорбционных весов. В области равновесных относительных давлений до 0,4 оба образца сажи идентичны по своей адсорбционной способности в отношении паров бензола.

Вычисленная по константам уравнения величина адсорбции паров бензола для сплошного монослоя на саже составляет  $a_m = 0,365$  мМ/г. Если принять по А. В. Киселеву, А. П. Карнаухову и Е. В. Храповой (4) наиболее вероятное значение молекулярной площадки бензола в монослое для аналогичного образца сажи в  $46,5 \text{ \AA}^2$ , мало отличающееся от величины в  $41 \text{ \AA}^2$ , найденной Смитом и Пирсом (5), то удельная поверхность исследуемого образца сажи будет равна  $103 \text{ м}^2/\text{г}$ . Статистическая обра-

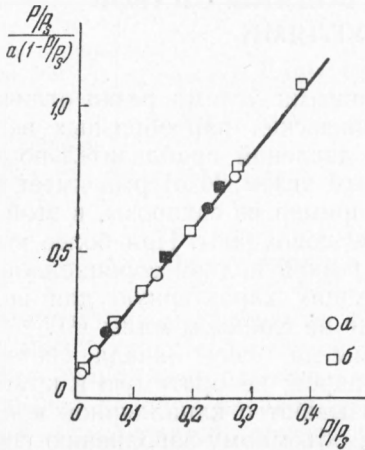


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° в линейной форме. *a* — порошкообразная сажа, *б* — брикетированная сажа. Черные значки — десорбционные точки

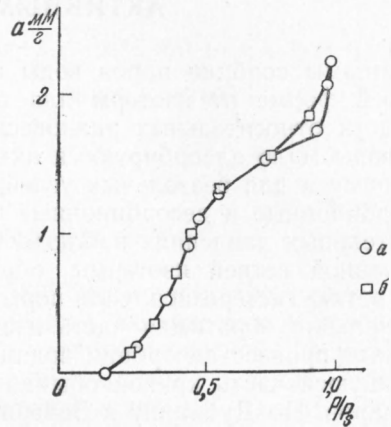


Рис. 2. Изотерма сорбции и десорбции паров воды на саже при 20°. *a* — адсорбция, *б* — десорбция

ботка многих электронно-микроскопических фотографий, выполненная в нашей лаборатории Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем, привела к величине удельной поверхности сажи в  $98 \text{ м}^2/\text{г}$ . Хорошее совпадение результатов адсорбционных и электронно-микроскопических измерений указывает на то, что образец сажи действительно представляет собой непористый углеродный адсорбент.

На рис. 2 изображены полученные по вакуумному методу сорбционных весов изотермы сорбции и десорбции паров воды на саже при 20°. В интервале малых относительных давлений адсорбция паров воды неизмеримо мала. В средней области относительных давлений адсорбция обратима и наблюдается резкий подъем изотермы. Точке перегиба кривой при относительном давлении 0,55 отвечает величина адсорбции  $a = 1,20$  мМ/г. При приближении к предельной величине сорбции вновь наблюдается резкий подъем изотермы, причем в этой области относительных давлений сорбционные и десорбционные ветви не совпадают, образуя характерную гистерезисную петлю.

По Гаркинсу и Юра, молекулярная площадка в сплошном монослое для воды составляет  $14,8 \text{ \AA}^2$  (6). При удельной поверхности сажи в  $103 \text{ м}^2/\text{г}$  заполнению монослоя отвечает адсорбция  $a_m = 1,15$  мМ/г. Это значение почти точно соответствует завершению области основного подъема изотермы и точке ее перегиба при  $a = 1,20$  мМ/г. Таким образом,

для сажи в интервале относительных давлений до 0,55 имеет место в среднем мономолекулярная адсорбция. Полимoleкулярная адсорбция при более высоких давлениях осложняется в непосредственной близости от насыщения капиллярной конденсацией паров воды в зазорах, образуемых контактуемыми сферическими частицами сажи.

В качестве пористых углеродных адсорбентов в опытах применялись четыре образца активных углей из древесины, полученные при содействии С. Г. Чепурного (7). Условия их термической обработки в точности соответствовали принятым для сажи. По общему характеру сорбционные ветви изотерм водяных паров не отличались от изотерм для сажи. Области основного подъема изотерм для активных углей и сажи соответствовали интервалу относительных давлений 0,4—0,6.

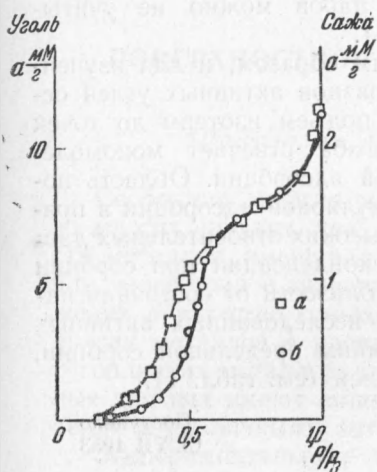


Рис. 3. Приведенные изотермы сорбции паров воды при 20° на саже (а) и активном угле 1 (б)

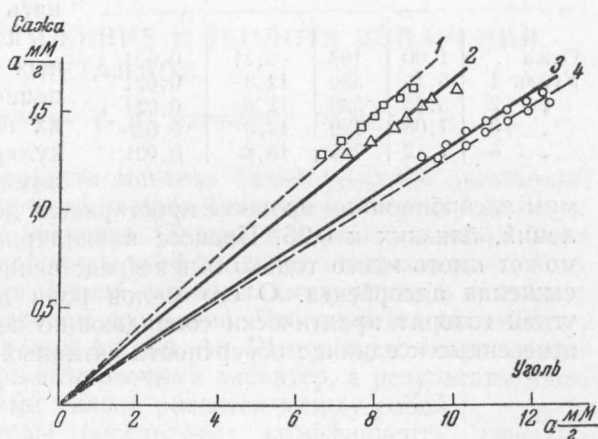


Рис. 4. Зависимость между величинами сорбции паров воды при 20° на саже и на активных углях при одинаковых равновесных давлениях. Номера кривых соответствуют номерам образцов углей табл. 1

На рис. 3 в виде примера изображены в различных масштабах для оси ординат сорбционные ветви изотерм водяных паров для сажи и угля 1. Области резкого подъема кривых несколько смещены, что обязано небольшому различию в свойствах поверхности активного угля и сажи. Точкам перегиба приведенных изотерм как для сажи, так и для активного угля при относительном давлении около 0,55, очевидно, соответствует завершение образования сплошного мономолекулярного адсорбционного слоя. После этого свойства поверхности сажи и активного угля становятся практически одинаковыми, и приведенные изотермы адсорбции совпадают в интервале относительных давлений 0,55—0,95, в котором имеет место полимолекулярная адсорбция.

Доказательством аффинности изотерм адсорбции паров воды для сажи и изученных образцов углей в этом интервале относительных давлений служит рис. 4, точки которого соответствуют величинам адсорбции для каждого угля и сажи при одинаковых относительных давлениях. Эти точки, полученные путем интерполяции по графикам изотерм сорбции водяных паров для каждого образца угля, удовлетворительно ложатся на прямые линии, проходящие через начало координат. Обратные величины угловых коэффициентов прямых представляют собой коэффициенты аффинности изотерм. Они указывают, во сколько раз удельная поверхность активных углей больше поверхности сажи (см. табл. 1).

Согласно развиваемым в нашей лаборатории представлениям резкий подъем адсорбционной ветви изотерм паров воды на углеродных адсор-

бентах связан с образованием конденсированного мономолекулярного адсорбционного слоя, в процессе которого основная роль принадлежит проявлению водородной связи (<sup>8-10</sup>). В данном исследовании мы непосредственно доказали соответствие адсорбционных ветвей изотерм водяных паров для ряда образцов активных углей и изотерм для сажи, отличающихся величинами удельных поверхностей при близкой их химической природе. Следует заметить, что в рассматриваемом адсорбционном процессе кохезионные силы не играют существенной роли. Поэтому влияние пористой структуры активных углей на адсорбцию водяных паров можно не учитывать (<sup>11</sup>).

Таблица 1

Адсорбент	Коэфф. аффинности изотерм $k$	Уд. поверхность $s=103k$ , $m^2/g$	Предельная величина сорбции паров воды	
			$a_s$ , мм/г	$a_s = a_s/s$ , мм/м <sup>3</sup>
Сажа .	1,00	103	2,21	0,021
Уголь 1	5,15	530	11,3	0,021
„ 2	5,75	590	12,6	0,021
„ 3	7,08	730	14,9	0,020
„ 4	7,42	765	15,8	0,021

Таким образом, и для изученных образцов активных углей основной подъем изотерм до точек их перегиба отвечает мономолекулярной адсорбции. Область полимолекулярной адсорбции в прямом адсорбционном процессе простирается до высоких относительных давлений, близких к 0,95. Процесс капиллярной конденсации при сорбции может иметь место только в непосредственной близости от состояния насыщения адсорбента. О его малой роли для исследованных активных углей говорят практически совпадающие величины предельной сорбции, отнесенные к единице поверхности активных углей (см. табл. 1).

Поступило  
13 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 21, 1373 (1947). <sup>2</sup> А. J. Juhola, E. O. Wiig, J. Am. Chem. Soc., 71, 2069 (1949). <sup>3</sup> S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *ibid.*, 60 309 (1938). <sup>4</sup> А. В. Киселев, А. П. Карнауков, Е. В. Храпова, ДАН, 92, № 2 (1953). <sup>5</sup> R. N. Smith, C. Pearce, H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., 72, 5595 (1950). <sup>6</sup> W. D. Harkins, G. Jura, *ibid.*, 66, 1366 (1944). <sup>7</sup> В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченков, С. Г. Чепурной, ДАН, 84, 301 (1952). <sup>8</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95 (1952). <sup>9</sup> Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 90, № 5 (1953). <sup>10</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 92, № 1 (1953). <sup>11</sup> М. М. Дубинин, ДАН, 84, 593 (1952).