

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

АДСОРБЦИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Проблема сорбции водяных паров активными углями привлекала внимание многочисленных исследователей. Однако влияние структуры активных углей на сорбцию систематически не изучалось.

Образцы активных углей с закономерно изменяющейся в широких пределах структурой могут быть получены путем прогрессирующего активирования практически беззольного сахарного кокса углекислым газом ⁽¹⁾. Исследование адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул представляет независимый метод, позволяющий расположить полученные образцы активных углей по возрастающим размерам пор ⁽²⁾.

Для опытов применялись две серии активных углей из сахара, полученных активированием сахарного кокса углекислым газом при температурах 850°С (серия В) и 1000°С (серия А). Эти образцы углей применялись в нашей работе ⁽²⁾, где детально охарактеризованы их свойства. Дополнительно был получен уголь путем термического разложения окиси углерода при 450°С над порошком восстановленного железа. Обеззолненный уголь обозначен индексом „СО“. Уголь В1 представляет собой наиболее мелкопористый образец с микропорами (адсорбирующими порами) молекулярных размеров. Для углей В1 и В2 наблюдается обращение ряда Траубе при адсорбции одноосновных органических кислот жирного ряда; смешанные адсорбционные ряды получены для углей В3 и В4, и только для образцов В5 и В6 при обгарах 40 — 60% адсорбция закономерно возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекулах кислот (ряд Траубе) ⁽²⁾. Ряд углей серии А завершается наиболее крупнопористым углем А8 (обгар 95,5%), аналогичным по характеру пористости обесцвечивающим углям. Уголь „СО“ по своим свойствам приближается к непористым кристаллическим адсорбентам. Таким образом, избранные для исследования образцы углей образуют правильный ряд с закономерно возрастающим размером пор.

Исследование изотерм сорбции и десорбции водяных паров при 20°С производилось по ранее описанному методу сорбционных весов в варианте Чмугова ⁽²⁾. Прибор имел две трубки с сорбционными весами. Предварительное эвакуирование углей производилось при 450°С в течение 6 час. трехступенчатым ртутным насосом до „прилипания“ ртути в манометре Мак Леода. Состояние равновесия при сорбции и, в особенности, при десорбции устанавливалось крайне медленно (от 40 мин. до 6 — 10 час. для каждой точки изотермы в зависимости от угля и относительного давления). На контроль установления равновесия обращалось особенно тщательное внимание.

Типичные изотермы сорбции водяных паров изображены на рис. 1 для углей В1, В3 и В4. Для углей В1 и В2 сорбционное равновесие обратимо на всем протяжении изотермы, и ветви сорбции и десорбции

совпадают. Дальнейшее увеличение размеров пор в результате активирования приводит к относительно мелкопористому углю В3. В области высоких относительных давлений водяных паров сорбционное равновесие для этого угля уже необратимо, и наблюдается ясно выраженная петля гистерезиса. Однако начальный и на значительном протяжении средний участки изотермы обратимы. Для угля В4 с более крупными порами область гистерезиса охватывает почти всю

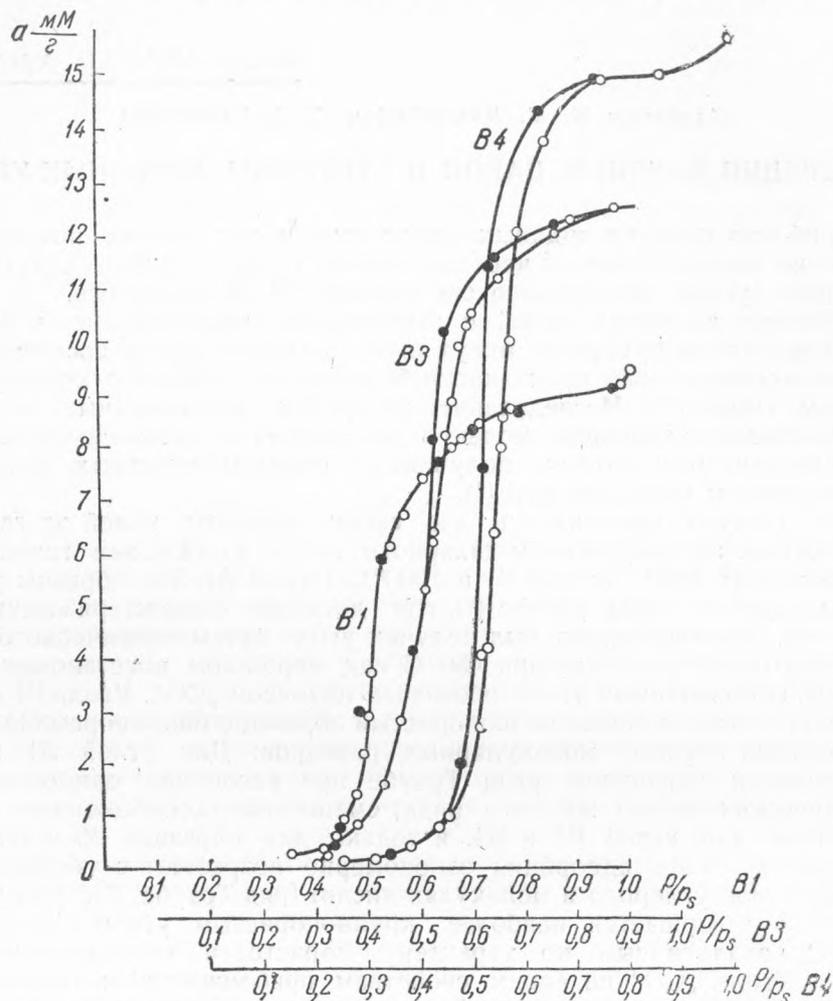


Рис. 1. Изотерма сорбции паров воды: на угле В1, на угле В3, на угле В4

изотерму. Только начальный и завершающий участки изотермы обратимы. По мере дальнейшего активирования углей (образцы В4—В6 и все серии А) общий характер изотермы остается почти без изменения. Резко возрастают величины предельной сорбции (до 50 мм/г для углей В6 и А6), площадь петли гистерезиса, в общем аналогичная углю В4 по форме, увеличивается с обгаром угля при активировании. Отрезки, отсекаемые продолжением почти прямолинейных участков ветвей сорбции изотерм (см. рис. 1) до пересечения с осью давлений, служащие относительной мерой гидрофобности углей, возрастают по мере увеличения времени активирования, например от 0,42 для угля В3 до 0,59 для В6 и от 0,55 для угля А5 до 0,72 для угля А8. Другими словами, по мере увеличения размеров пор угля S-образная изотерма сорбции смещается в область более высоких относительных давлений.

Изотерма сорбции водяных паров для угля „СО“ соответствует типу 4 по Брунауэру и характеризуется полной обратимостью сорбционного равновесия, т. е. совпадением ветвей сорбции и десорбции изотермы. Простейшее уравнение теории Брунауэра, Эмметта и Теллера применимо к изотермам адсорбции органических паров на угле „СО“ и приближенно к изотерме водяных паров (3). Оценка удельной поверхности приводит к практически одинаковой величине в 164 м²/г. Уравнение изотермы совершенно неприменимо для углей серий А и В, как для органических паров, так и для паров воды.

Предельно сорбированные объемы водяных паров, рассматриваемые в виде жидкости, практически совпадают с объемами микропор изученных образцов активных углей (4). Таким образом, сорбция водяных паров в основном сводится к заполнению объема микропор ожигенным паром. Адсорбция на поверхности более крупных пор не имеет значения, так как величина их поверхности на два порядка менее поверхности микропор.

Наиболее интересными экспериментальными фактами являются полная обратимость сорбционного равновесия для наиболее мелкопористых углей В1 и В2, возникновение и постепенное развитие гистерезиса по мере прогрессирующего возрастания размеров пор для углей В3—В6, А5—А6 и, наконец, достижение вновь полной обратимости сорбционного равновесия для угля „СО“ с наиболее „открытой“ поверхностью. Столь сложную картину возможно объяснить сосуществованием двух сорбционных процессов — адсорбции и капиллярной конденсации. Геометрические соображения допускают возможность капиллярной конденсации, так как точкам начала гистерезиса, согласно уравнению Томсона, соответствуют поры угля, по диаметру свободного пространства которых укладывается от 9 до 13 молекул воды. Заметим также, что явление гистерезиса находит объяснение только в теории капиллярной конденсации.

Для наиболее мелкопористых углей В1 и В2 поры столь малы, что понятие мениска жидкости для этих пор не имеет физического смысла. Поры этих углей заполняются и опорожняются в результате обратимого процесса адсорбции. Поэтому ветви адсорбции и десорбции изотерм точно совпадают.

Адсорбированное на однородной поверхности парообразное вещество при достаточно малых равновесных давлениях ведет себя как двумерный газ (пар), характеризующийся определенной величиной поверхностного давления π . При достижении двумерного давления насыщенного пара π_s путем увеличения адсорбции в результате возрастания равновесного давления пара в сосуде до величины p^* происходит образование двумерной мономолекулярной конденсированной пленки при постоянном давлении π_s' (фазовый переход первого рода), связанное со скачкообразным увеличением адсорбции при постоянном давлении p^* в объемной фазе. В общем случае величина p^* зависит от дифференциальной теплоты адсорбции Q и температуры. Семенов показал, что при применении схемы адсорбции по Ленгмюру давление p^* приближенно экспоненциально зависит от Q и T (5). При более высоких давлениях возможно образование последующих адсорбированных слоев.

Как для паров металлов, так и для адсорбции паров воды на угле π_s и соответствующая началу образованию конденсированной пленки величина адсорбции относительно малы. С возрастанием теплоты адсорбции Q величина p^* резко уменьшается. Поэтому при адсорбции органических паров на угле, когда теплоты адсорбции значительны, образование конденсированной пленки будет происходить при весьма малых равновесных давлениях. Для водяных паров Q мало отличается от теплоты конденсации, и давление p^* может достигать относительно большой величины. Следовательно для однородной поверхности

угля величина адсорбции должна скачкообразно возрастать при постоянном давлении p^* (практически вертикальный подъем изотермы).

Поверхность активного угля, на которой происходит физическая адсорбция водяных паров, неоднородна в энергетическом отношении. Более активные ее участки принадлежат порам и трещинам с размерами порядка молекулярных, где адсорбционные потенциалы и, следовательно, теплоты адсорбции повышены. Возрастание значений Q в мелких порах приводит к соответствующему уменьшению p^* . Таким образом, на неоднородной реальной поверхности угля будет наблюдаться более постепенный подъем изотермы для области резкого возрастания величин адсорбции водяного пара.

Образование в более крупных порах угля мономолекулярной конденсированной пленки создает условия смачивания поверхности пор и заполнение их объема в результате капиллярной конденсации. Специфические особенности сорбции водяных паров на активных углях заключаются в том, что для каждой разновидности пор, в которых физически возможна капиллярная конденсация, давление p^* обычно выше соответствующего давления p по уравнению Томсона, при котором в свободном пространстве пор данного радиуса должна происходить капиллярная конденсация. Поэтому образование конденсированной пленки на поверхности пор ведет к заполнению их объема в результате вынужденного процесса капиллярной конденсации. Дальнейшее возрастание давления в сосуде сопровождается заполнением пор рассмотренной схеме более крупных пор и т. д. Интервал давлений p^* для всей совокупности участков поверхности угля лежит в сравнительно узком интервале относительных давлений p/p_s , что и обуславливает практически всю сорбцию именно в узких пределах давлений, т. е. резкий подъем ветви изотермы сорбции.

Как только при десорбции достигается давление, меньшее величины p^* для наименее активных участков поверхности, происходит превращение жидкой двумерной пленки над менисками в наиболее крупных порах в двумерную парообразную. Это исключает условия смачивания и вызывает испарение жидкости из менисков в порах. При дальнейшем понижении давления этот процесс повторяется для нескольких более активных участков, т. е. более мелких пор, и т. д. Мы предполагаем, что все структурные моменты, обуславливающие явление гистерезиса при сорбции органических паров, например на гелях, сохраняют свое значение и в рассматриваемом случае.

Уголь „СО“ практически не обладает порами тех размеров, в которых в изученных образцах активных углей происходит капиллярная конденсация. Поэтому для него наблюдается только адсорбция, характеризующаяся обратимостью равновесия, т. е. отсутствием явления гистерезиса.

Изложенные представления о сорбции водяных паров активными углями позволяют объяснить ряд основных экспериментальных фактов—смещение ветвей сорбции в область более высоких относительных давлений по мере прогрессирующего активирования угля и противоположный эффект при образовании кислых поверхностных окислов и т. д.

Военная академия химической защиты

Поступило
7 IV 1947

и
Лаборатория сорбционных процессов
Института физической химии
Академии Наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, ЖРХО, 62, 1829 (1930); Z. physik Chem., Abt. A, 150, 145, (1930). ² М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta physicochim. URSS, 4, 647 (1936). ³ S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938). ⁴ А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310 (1945). ⁵ Н. Н. Семенов, Z. physik Chem., Abt. B, 7, 471 (1930).