

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ
НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ**

Согласно предложенной нами гипотезе о природе сорбции водяных паров на активных углях (^{1,2}), до области резкого подъема S-образной изотермы происходит мономолекулярная адсорбция паров воды. Образование конденсированной адсорбционной пленки создает условия смачивания и вызывает заполнение микропор угля в результате капиллярной конденсации. Равновесное давление p^* в объеме, соответствующее двумерному давлению насыщенного пара для адсорбционной пленки, зависит от дифференциальной теплоты адсорбции и понижается для более активных участков поверхности — мелких пор угля. Неоднородность поверхности угля для физической адсорбции приводит к последовательному заполнению микропор угля с возрастающими размерами в относительно узком интервале давлений.

Возрастание размеров пор в результате прогрессирующего активирования угля вызывает уменьшение дифференциальных теплот адсорбции. Это сказывается на повышении давлений p^* для всех пор угля, приводящем к смещению области крутого подъема изотерм сорбции в сторону более высоких относительных давлений. Напротив, окисление угля с образованием кислых поверхностных окислов повышает значения дифференциальных теплот адсорбции, уменьшает величины p^* и вызывает смещение изотерм в сторону более малых относительных давлений (²).

Эффект, качественно аналогичный прогрессирующему активированию угля, можно получить путем введения в уголь небольших количеств хорошо адсорбирующихся паров, заполняющих наиболее активные участки поверхности угля, т. е. часть объема наиболее мелких пор. Отравление (блокировка) самых активных участков поверхности должно привести к снижению дифференциальных теплот адсорбции водяных паров и к смещению изотерм в область более высоких относительных давлений.

Первая серия опытов была проведена с бензолом и беззольным углем А11, полученным активированием сахарного кокса углекислым газом при 1000°С до обгара в 50,6% во вращающейся кварцевой реторте. На нормально эвакуированных навесках углей в чашечках сорбционных весов при 450° после термостатирования при 20° производилась адсорбция паров бензола в различных количествах, которые определялись тем, чтобы равновесное давление было мало (порядка 10^{-4} — 10^{-3} мм рт. ст.). При этих условиях бензол удерживается углем столь прочно, что чрезвычайно медленно десорбируется даже в высоком вакууме при 20°. На подготовленных таким образом навесках угля измерялись изотермы сорбции и десорбции паров воды

по методу сорбционных весов. Ветви сорбции изотерм изображены на рис. 1, где кривая 1 отвечает чистому углю, кривая 2 углю с содержанием бензола 0,535 мМ/г, 3 — 0,935 мМ/г и 4 — 1,96 мМ/г. Величины сорбции водяных паров относились к навескам исходных чистых углей, не содержащих паров бензола.

Все измеренные изотермы сорбции и десорбции водяных паров имели типичную S-образную форму и характеризовались гистерезисом. Введение возрастающих количеств бензола в уголь вызывает смещение изотерм в область более высоких относительных давлений

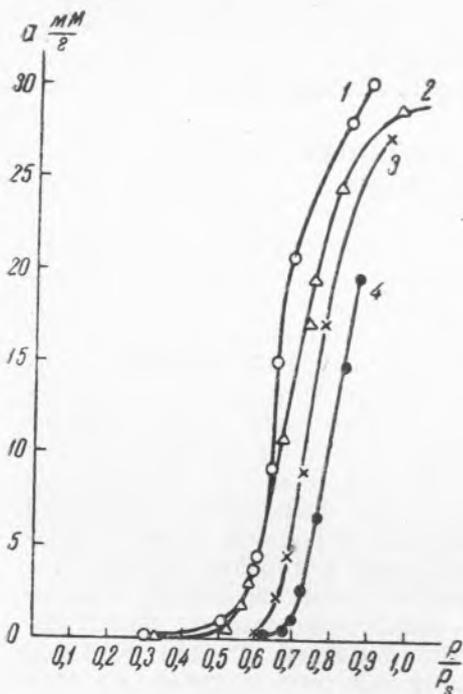


Рис. 1. Изотермы сорбции водяных паров при 20° на активном угле из сахара с различным содержанием предварительно адсорбированных паров бензола

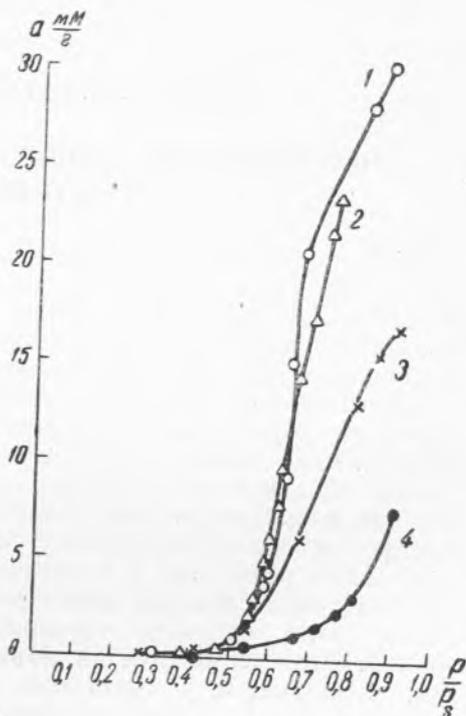


Рис. 2. Изотермы сорбции водяных паров при 20° на активном угле из сахара с различным содержанием предварительно адсорбированных паров дибутилфталата

без существенного изменения форм кривых. Параллельно наблюдается возрастание по площади и ширине области гистерезиса. В начальных участках изотерм десорбционная ветвь совпадает с ветвью сорбции, и эвакуирование при 20° приводит к полному удалению сорбированных паров воды. Только при весьма длительном эвакуировании при 20° наблюдается заметная десорбция паров бензола; эвакуирование при 450° сопровождается количественной десорбцией паров бензола, и вес угля в чашечке сорбционных весов становится точно равным исходной навеске чистого угля.

Во второй серии опытов аналогичным путем на навесках угля А11 предварительно адсорбировались пары дибутилфталата при 110°. В связи с малой упругостью паров вещества время насыщения доходило до 14 суток. На рис. 2 изображены измеренные при 20° ветви сорбции изотерм водяных паров. Кривая 1 относится к чистому углю; содержание дибутилфталата в угле для кривых 2, 3, 4, соответственно, составляет 0,221, 0,568 и 1,675 мМ/г.

Относительное расположение изотерм в данном случае несколько различно. Типичное смещение наблюдается только для кривой 4; для

остальных кривых главным образом изменяется угол наклона почти прямолинейных участков. Начальные участки изотерм 1—3 не слишком существенно отличаются друг от друга. Ранее мы показали (2), что адсорбция и капиллярная конденсация водяных паров в основном происходят в микропорах угля. Недоступность наиболее мелких пор этой разновидности, благодаря эффекту ультрапористости, для крупных молекул дибутилфталата ($M=278$) служит объяснением относительно малого влияния адсорбированного дибутилфталата в начальной области изотерм сорбции водяных паров.

Таким образом, в соответствии с гипотезой о природе сорбции водяных паров, отравление активных участков поверхности угля и заполнение части объема микропор приводит в общем случае к изменению наклона практически прямолинейных участков изотерм и к смещению изотерм в сторону более высоких относительных давлений. Напротив, образование в угле дополнительного количества мелких пор из разновидности микропор должно сопровождаться смещением изотерм в область более низких относительных давлений.

Этому случаю соответствует обеззоливание технических углей, когда в результате удаления золы из угля образуются новые достаточно мелкие микропоры. Для наших опытов мы получили в лабораторных условиях два образца гранулированного антрацитового угля, активированного водяным паром при 850° до обгаров около 50% . В соответствии с различной зольностью исходного антрацита, для угля 1 содержание золы составляло $10,11\%$

и для угля 2 $26,11\%$. Уголь 3 был получен по сернисто-кальцевому методу и содержал $10,08\%$ золы. После двукратной обработки углей плавиковой и соляной кислотами, промывания и высушивания содержание золы в углях, соответственно, составляло: для 1— $0,26\%$, 2— $0,89\%$ и 3— $0,36\%$. На рис. 3 изображены в качестве примера изотермы сорбции и десорбции водяных паров для угля 1 до обеззоливания (кривая 1) и после удаления золы (кривая 2).

Обеззоливание угля привело к существенному возрастанию предельной величины сорбции водяного пара и к смещению ветвей сорбции и десорбции изотерм в область более низких относительных давлений. Аналогичное изменение изотерм наблюдается для углей 2 и 3. В табл. 1 сравниваются объемы микропор углей $v_{мп}$ см³/г (3,4) и предельные объемы сорбированных водяных паров W_s см³/г, рассматриваемые в виде жидкой воды с нормальной плотностью.

Предельные объемы сорбированных водяных паров для всех изученных образцов практически совпадают с объемами микропор углей. Поэтому общее возрастание сорбции водяных паров в результате

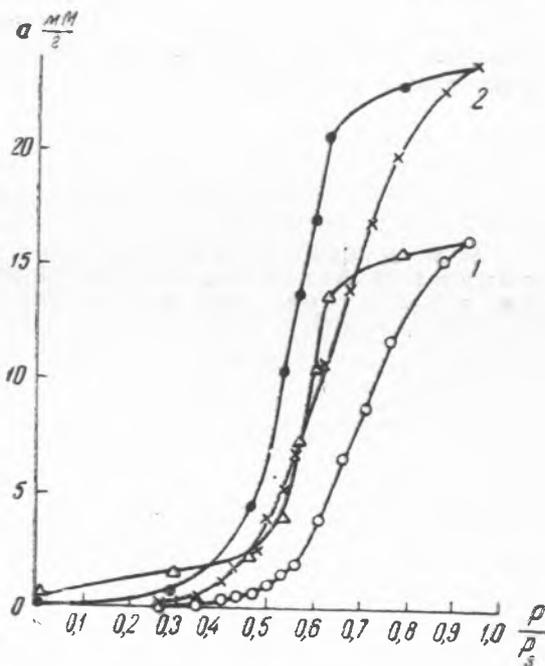


Рис. 3. Изотермы сорбции и десорбции водяных паров при 20° на зольном гранулированном угле (1) и том же угле после обеззоливания (2)

удаления золы из углей является следствием увеличения объемов микропор. Опытные данные табл. 1 еще раз подтверждают наш вывод о том, что процесс сорбции водяных паров сводится к заполнению объема микропор угля охлажденным паром (2).

Таблица 1

Уголь	$V_{мп}$ см ³ /г	W_s см ³ /г
1	0,30	0,29
1 обработ.	0,43	0,43
2	0,18	0,17
2 обработ.	0,22	0,23
3	0,45	0,42
3 обработ.	0,75	0,74
All	0,61	0,60

Тот факт, что адсорбция и капиллярная конденсация водяных паров происходят в объеме микропор угля, обычно заполняющихся в результате адсорбции органических паров, например метилового спирта, бензола и т. п. (3), имеет важное значение для изучения структуры

микропор. Это различие обязано малому размеру молекул воды по сравнению с молекулами органических веществ.

Поступило
5 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН, **56**, 715 (1947). ² М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, **21**, 1373 (1947). ³ А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН, **46**, 310 (1945). ⁴ М. М. Дубинин, Юбил. сб. АН СССР, ч. 1, 1947, стр. 562.