

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ, О. М. ДЖИГИТ и А. В. КИСЕЛЕВ

**КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ И СТРУКТУРА ПОР
АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 XII 1952)

Исследование структуры активных углей встречает большие затруднения вследствие того, что в тонких их порах происходит заметное усиление адсорбционного потенциала по отношению ко многим адсорбирующимся веществам, в результате чего эти поры плотно заполняются уже в первичном адсорбционном процессе до начала капиллярной конденсации (1, 2).

В связи с этим для обычных активных углей нельзя определить величину удельной поверхности по уравнению полимолекулярной адсорбции паров, несмотря на формальную его применимость, так как для активных углей третьего структурного типа (3) нет оснований ожидать правильного последующего накопления адсорбированных молекул на стенках тонких пор. По механизму капиллярной конденсации поры углей этого типа заполняются, возможно, лишь в случае адсорбции паров воды. Однако адсорбция паров воды углями протекает столь своеобразно, что до последнего времени высказываются сомнения в возможности применить в этом случае представления теории капиллярной конденсации (4).

Для того чтобы выяснить эти вопросы, необходимо, с одной стороны, изучить адсорбцию паров на крупнопористых активных углях, где капиллярная конденсация играет существенную роль при заполнении пор не только водой, но и другими веществами, и, с другой стороны, изучить адсорбцию воды и этих веществ на непористых активных углях, например на саже. В настоящее время мы уже располагаем некоторыми данными в обоих этих направлениях.

Выполненное нами совместно с М. М. Дубининым (5) исследование адсорбции паров ряда органических веществ и воды на углях разной структуры показало, что для крупнопо-

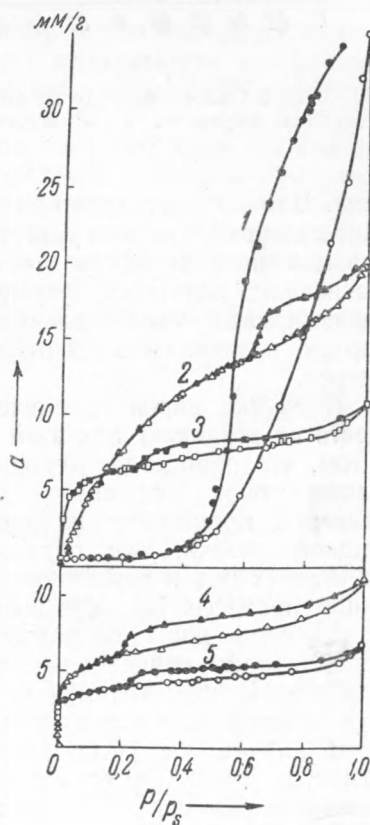


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды (1), метилового (2) и бутилового (3) спиртов, бензола (4) и гептана (5) на кровяном угле. Черные точки — десорбция. Адсорбция выражена в миллимолях на грамм

ристого угля роль капиллярной конденсации органических паров в заполнении пор близка к ее роли в случае адсорбции паров воды. Сопоставление изотерм адсорбции паров воды и азота для крупнопористых углей показало (6), что обработка десорбционных ветвей этих изотерм по методу капиллярной конденсации в интервале значений эффективных диаметров пор свыше 40 Å, в которых протекает капиллярная конденсация не только паров воды но и азота, приводит к весьма близким результатам.

Выполненное нами исследование изотерм адсорбции различных паров на саже (7) позволяет теперь провести анализ изотерм адсорбции паров воды и других веществ на активных углях более подробно.

Для исследования мы выбрали кровяной уголь от Мерка, промытый соляной кислотой. На рис. 1 и 2 показаны полученные на этом угле изотермы адсорбции паров воды, метилового и бутилового спиртов, бензола и гептана.

Для исследования мы выбрали кровяной уголь от Мерка, промытый соляной кислотой. На рис. 1 и 2 показаны полученные на этом угле изотермы адсорбции паров воды, метилового и бутилового спиртов, бензола и гептана.

Для всех этих изотерм характерна обширная область капиллярно-конденсационного гистерезиса с крутым падением десорбционной ветви, указывающим на однородность пор. По этим десорбционным ветвям мы вычислили, пользуясь формулой Томсона, кривые распределения объема пор по величинам эффективных диаметров.

В случае паров органических веществ не возникает при этом сомнений в том, что происходит хорошее смачивание стенок пор; капиллярная конденсация происходит на поверхности жидкой пленки, уже образовавшейся на стенках пор в первичном адсорбционном процессе. По мере роста молярного объема лишь сокращается доля капиллярной конденсации в общем, приблизительно постоянном объеме пор, заполняемом при насыщении.

В случае адсорбции паров воды возникает сомнение относительно возможности применения обычных представлений о капиллярной конденсации. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина (8) считают, что капиллярной конденсации паров воды в порах угля должна предшествовать двумерная конденсация на их поверхности в смысле фазового перехода первого рода. Исследование адсорбции паров воды на саже (7) приводит к выводу о том, что на поверхности углей должно происходить образование мономолекулярного слоя молекул воды, связанных между собою водородными связями.

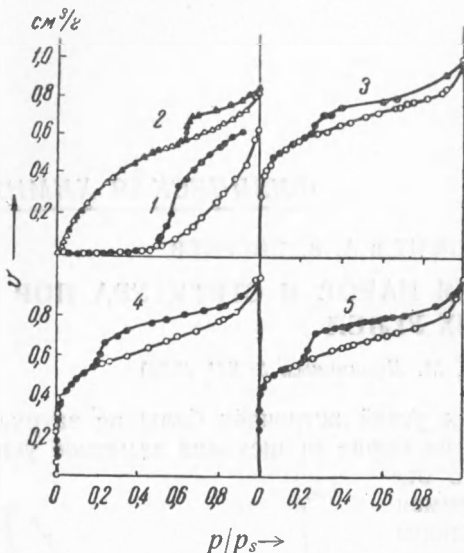


Рис. 2. Те же изотермы, что на рис. 1, но адсорбция выражена в cm^3 жидкости на грамм

Для всех этих изотерм характерна обширная область капиллярно-конденсационного гистерезиса с крутым падением десорбционной ветви, указывающим на однородность пор. По этим десорбционным ветвям мы вычислили, пользуясь формулой Томсона, кривые распределения объема пор по величинам эффективных диаметров.

В случае паров органических веществ не возникает при этом сомнений в том, что происходит хорошее смачивание стенок пор; капиллярная конденсация происходит на поверхности жидкой пленки, уже образовавшейся на стенках пор в первичном адсорбционном процессе. По мере роста молярного объема лишь сокращается доля капиллярной конденсации в общем, приблизительно постоянном объеме пор, заполняемом при насыщении.

В случае адсорбции паров воды возникает сомнение относительно возможности применения обычных представлений о капиллярной конденсации. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина (8) считают, что капиллярной конденсации паров воды в порах угля должна предшествовать двумерная конденсация на их поверхности в смысле фазового перехода первого рода. Исследование адсорбции паров воды на саже (7) приводит к выводу о том, что на поверхности углей должно происходить образование мономолекулярного слоя молекул воды, связанных между собою водородными связями.

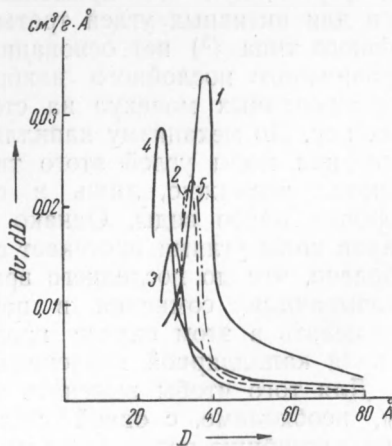


Рис. 3 Кривые распределения объема пор кровяного угля по величинам эффективных диаметров, вычисленные из десорбционных ветвей изотерм, приведенных на рис. 1. Номера у кривых соответствуют рис. 1

На этом слое вполне возможна «объемная» капиллярная конденсация паров воды, приводящая к заполнению остального объема пор. Поэтому мы сочли возможным и в этом случае применить формулу Томсона для десорбционной ветви, форма которой отражает оба эти процесса. Последовательность этих процессов становится видной в случае однородно-крупнопористых углей (с порами еще больших размеров), когда изотерма десорбции паров воды оказывается двуступенчатой⁽⁶⁾, причем первая ступень, повидимому, соответствует образованию слоя связанных водородными связями молекул воды, а вторая — капиллярной конденсации на этом слое.

На рис. 3 показаны кривые распределения объема пор кровяного угля по величинам их эффективных диаметров, вычисленные из десорбционных ветвей изотерм, приведенных на рис. 1, без поправки на толщину предварительно адсорбированного слоя, которая больше у органических молекул и наименьшая у воды. Из рис. 3 видно, что кривые распределения для всех паров, в том числе и для паров воды, имеют близкую форму: все они проходят через максимум в интервале значений D от 26 до 37 Å. Внесение поправки на толщину адсорбированного слоя еще более сужает этот интервал и приводит к близкому положению максимумов около $D = 40$ Å.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что адсорбционно-десорбционные изотермы паров воды следует использовать для раскрытия структуры активных углей* при помощи представлений теории капиллярной конденсации.

Это обосновывает также попытку оценить величину удельной поверхности скелета угля s через величину s' — удельной поверхности пленки, исчезающей при капиллярной конденсации паров воды, при помощи общего термодинамического метода⁽⁹⁾. Впервые такой расчет был сделан в 1945 г. для образца обеззоленного березового угля из изотерм, снятых в нашей лаборатории В. П. Древингом⁽⁹⁾.

Авторы выражают благодарность акад. М. М. Дубинину за предоставление образца угля и поддержку этой работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, 45, 310 (1945).
² О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова, К. Д. Щербакова, ЖФХ, 22, 107 (1948). ³ А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). ⁴ C. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem., 54, 784, 795 (1950). ⁵ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, ДАН, 79, 451 (1951).
⁶ A. J. Juholta, A. J. Palumbo, S. B. Smith, J. Am. Chem. Soc., 74, 61 (1952).
⁷ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95 (1952).
⁸ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 57 (1949). ⁹ А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945).

* Не содержащих, конечно, особо активных по отношению к воде примесей.